



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102959758 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201180031602. 8

(72) 发明人 J·皮洛 T·宾纳格尔 M·平塔尼
C·尼尔森

(22) 申请日 2011. 06. 24

(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

(30) 优先权数据

1010745. 6 2010. 06. 25 GB

1010743. 1 2010. 06. 25 GB

1010742. 3 2010. 06. 25 GB

1010741. 5 2010. 06. 25 GB

1101642. 5 2011. 01. 31 GB

代理人 杨勇

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

C08G 61/02 (2006. 01)

C08G 73/02 (2006. 01)

C08L 65/00 (2006. 01)

C08L 79/02 (2006. 01)

C07C 15/52 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2011/000950 2011. 06. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02011/161417 EN 2011. 12. 29

(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

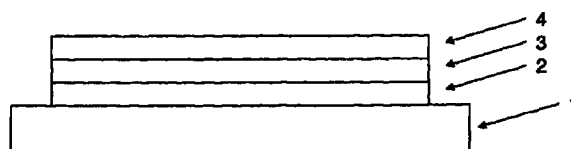
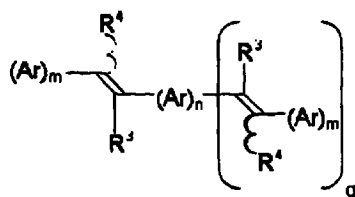
权利要求书 5 页 说明书 34 页 附图 9 页

(54) 发明名称

有机发光材料、器件和方法

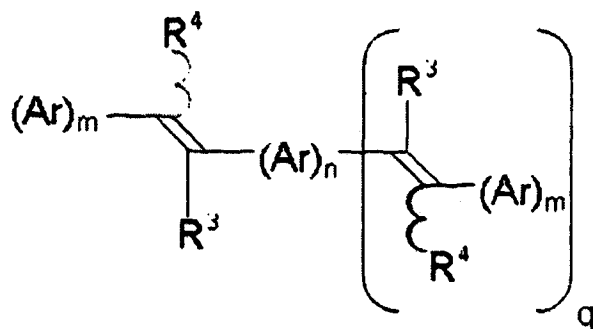
(57) 摘要

具有有机半导体材料和式 (I) 的三线态接受材料的组合物, 所述三线态接受材料具有比该有机半导体材料的三线态能级低的三线态能级, 其中每个 Ar 为任选地取代的芳基或杂芳基, n 为 1-3, m 为 1-5, q 为 0 或 1, 每个 R³ 为 H 或取代基, 并且每个 R⁴ 为 H 或取代基。在 R⁴ 不是 H 的情况下, 结合到相同碳原子上的 R⁴ 和 (Ar)_m 可以通过直接键或者二价基团连接。在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二价基团连接。在 q = 0 的情况下, R³ 不是 H 并且通过直接键或者二价

基团连接至 (Ar)_n。

(I)

1. 包含有机半导体材料和式 (I) 的三线态接受材料的组合物, 所述三线态接受材料具有比该有机半导体材料的三线态能级低的三线态能级:



(I)

其中每个 Ar 独立地表示任选地取代的芳基或杂芳基; n 为 1-3; 每个 m 独立地为 1-5; q 为 0 或 1; 每个 R³ 独立地选自 H 或取代基; 每个 R⁴ 独立地选自 H 或取代基; 在 R⁴ 不是 H 的情况下, 结合到相同碳原子上的 R⁴ 和 (Ar)_m 可以通过直接键或者二价基团连接; 在 R³ 不是 H 的情况下, R³ 独立地各自和 (Ar)_n 可以通过直接键或者二价基团连接; 并且在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二价基团连接, 条件是, 在 q = 0 的情况下, R³ 不是 H 并且通过直接键或者二价基团连接至 (Ar)_n。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中有机半导体材料选自荧光发光材料; 空穴传输材料; 电子传输材料; 空穴阻挡材料; 以及电子阻挡材料。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中有机半导体材料为聚合物, 任选地为包含荧光发光重复单元的发光聚合物。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 的组合物, 其中该组合物包含有机半导体材料和三线态接受材料的共混物。

5. 根据权利要求 1、2 或 3 的组合物, 其中三线态接受材料化学键合到有机半导体材料上, 或者存在时的组合物另一组分上。

6. 根据权利要求 3 和 5 的组合物, 其中三线态接受材料结合到聚合物的主链中, 或者结合为聚合物的侧基或端基。

7. 根据以上权利要求任一项的组合物, 其中 q = 1。

8. 根据权利要求 7 的组合物, 其中各个 R³ 为 H。

9. 根据以上权利要求 7 或 8 任一项的组合物, 其中各个 R⁴ 为 H 或 -(Ar)_m。

10. 根据权利要求 1-6 任一项的组合物, 其中 q = 0。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 其中 R³ 为 (Ar)_n。

12. 根据以上权利要求任一项的组合物, 其中 n 为 1 或 2。

13. 根据以上权利要求任一项的组合物, 其中连接任何相邻的 Ar 基团、R⁴ 和 (Ar)_m 以及 R³ 和 (Ar)_n 的二价连接基团选自 -(CR⁵R⁶)_p-, -(SiR⁵R⁶)_p-, O-, NR⁵ 和 PR⁵, 其中 R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自 H 或取代基, 并且 p 为 1-5, 优选 1 或 2。

14. 根据以上权利要求任一项的化合物, 其中至少一个 Ar 基团, 优选全部 Ar 基团, 为苯基。

15. 根据权利要求 14 的组合物, 其中 R³ 和 / 或 R⁴ 为苯基。

16. 根据权利要求 15 的组合物, 其中 $q = 0$, $n = 1$, R^3 为苯基, 并且 R^3 和 $(Ar)_n$ 通过直接键连接。

17. 根据权利要求 16 的组合物, 其中 R^3 和 $(Ar)_n$ 连接形成任选地取代的苄。

18. 根据权利要求 14 的组合物, 其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自 H 或取代基, 所述取代基选自:

烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -COO- 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 代替; 或者

芳基、杂芳基、芳基烷基或者杂芳基烷基, 其各自可以任选地被卤素、氰基或者烷基取代, 所述烷基中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -COO- 代替。

19. 根据以上权利要求任一项的组合物, 其中至少一个 Ar 基团被选自以下的至少一个取代基取代: 卤素; 氰基; 烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -COO- 代替; 以及 $-(Ar^4)_z$, 其中 Ar^4 各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基, 并且 z 为至少 1, 任选地为 1、2 或 3, 并且其中在 z 大于 1 的情况下多个 Ar^4 可以连接形成 Ar^4 基团的直链或支化的链。

20. 根据权利要求 14 的组合物, 其中至少一个末端 Ar 基团的至少一个间位被根据权利要求 19 的取代基取代。

21. 根据以上权利要求任一项的组合物, 其中该有机半导体材料包含胺。

22. 根据权利要求 3 和 15 的组合物, 其中该有机半导体材料是包含胺重复单元的聚合物。

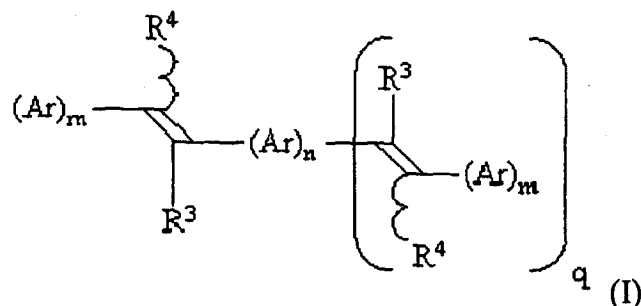
23. 根据以上权利要求任一项的组合物, 其中相对于有机半导体材料, 三线态接受材料以至少 0.05mol%、任选地 0.1mol% 的量存在。

24. 溶液, 其包含溶剂和根据以上权利要求任一项的组合物。

25. 有机发光器件, 其包含阳极、阴极、阳极和阴极之间的发光层, 以及任选地选自以下的一个或多个层: 阳极和阴极之间的电荷传输和电荷阻挡层, 其中该发光层和该一个或多个任选的层中的至少一个包含根据权利要求 1-23 任一项的组合物。

26. 形成根据权利要求 25 的有机发光器件的方法, 该方法包括将根据权利要求 24 的组合物沉积以及将溶剂蒸发的步骤。

27. 式 (I) 的任选地取代的材料用于在包含三线态接受单元和发光材料的组合物中接受有机半导体材料产生的三线态激子的用途:



其中 Ar、n、m、q、 R^3 和 R^4 如权利要求 1 和 6-20 任一项中所定义; 在 R^4 不是 H 的情况下, R^4 和 $(Ar)_m$ 可以通过直接键或者二价基团连接; 在 R^3 不是 H 的情况下, R^3 和 $(Ar)_n$ 可以通过直接键或者二价基团连接; 并且在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二

价基团连接,条件是,在 $q = 0$ 的情况下, R^3 不是 H 并且连接至 $(Ar)_n$ 。

28. 根据权利要求 27 的用途,其中该组合物包含有机半导体材料和式 (I) 的材料的物理混合物。

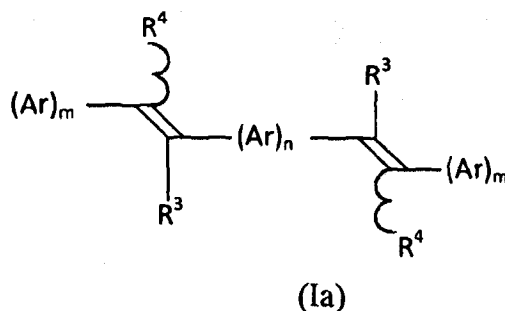
29. 根据权利要求 27 的用途,其中式 (I) 的材料化学键合到有机半导体材料上。

30. 根据权利要求 29 的用途,其中有机半导体材料是聚合物,并且式 (I) 的材料结合到聚合物的主链中,或者结合为聚合物的侧基或者端基。

31. 根据权利要求 27-30 任一项的用途,其中式 (I) 的材料将有机半导体材料产生的三线态激子猝灭。

32. 根据权利要求 27-31 任一项的用途,其中式 (I) 的材料介导从有机半导体材料转移到三线态接受单元的三线态激子的三线态-三线态湮灭。

33. 包含聚合物和式 (Ia) 的发光单元的发光组合物:



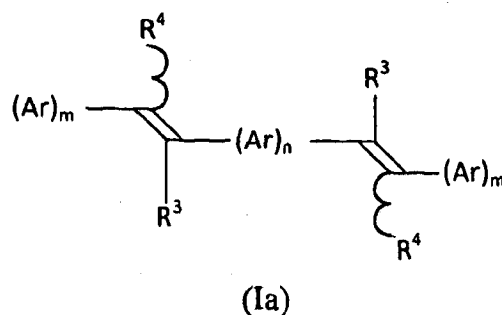
其中 Ar、n、m、 R^3 和 R^4 如权利要求 1 和 6-13 任一项中所定义,并且在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二价基团连接。

34. 根据权利要求 33 的发光组合物,其中该组合物包含该聚合物和式 (I) 的材料的共混物。

35. 根据权利要求 33 的组合物,其中式 (I) 的材料结合到聚合物的主链中,或者结合为聚合物的侧基或者端基。

36. 有机发光器件,其包含根据权利要求 33-35 任一项的发光组合物。

37. 式 (I) 的化合物:

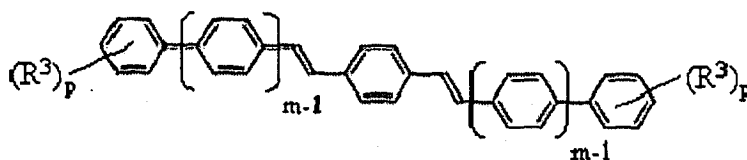


其中 Ar、n、m、 R^3 和 R^4 如权利要求 1 和 6-13 任一项中所定义,并且在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二价基团连接,并且其中至少一个末端芳基被增溶取代基取代。

38. 根据权利要求 37 的化合物,其中该化合物具有在甲苯中的至少 10mg/ml 的溶解度。

39. 根据权利要求 37 或 38 的化合物,其中至少一个末端芳基是苯基,并且至少一个所述增溶取代基位于该苯基的间位上。

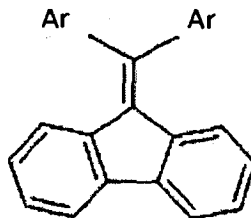
40. 根据权利要求 37、38 或 39 的化合物,化合物具有式 (II):



(II)

其中至少一个 R^3 是直链或支化的烷基或烷氧基, 优选烷基。

41. 式 (VI) 的化合物:



(VI)

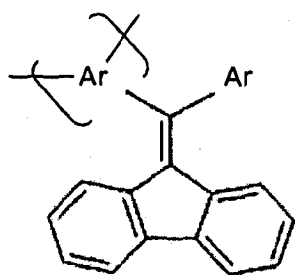
其中各个 Ar 独立地表示芳基或杂芳基, 并且其中该化合物可以任选地被一个或多个取代基取代。

42. 根据权利要求 41 的化合物, 其中该一个或多个取代基各自独立地选自: 烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -COO- 代替, 并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 代替; 以及 $-(Ar^4)_z$, 其中 Ar^4 各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基, 并且 z 为至少 1, 任选地为 1、2 或 3, 并且其中在 z 大于 1 的情况下多个 Ar^4 基团可以连接形成 Ar^4 基团的直链或支化的链。

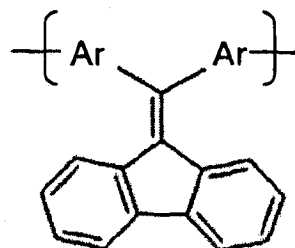
43. 根据权利要求 41 或 42 的化合物, 其中各个 Ar 是任选地取代的苯基。

44. 包含重复单元的聚合物, 所述重复单元包含根据权利要求 41-43 任一项的化合物。

45. 根据权利要求 44 的聚合物, 其中该重复单元包含式 (VIIa) 或 (VIIb):



(VIIa)

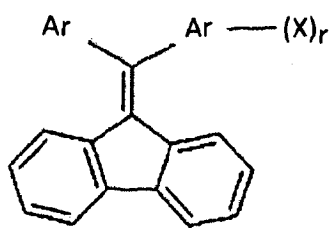


(VIIb)

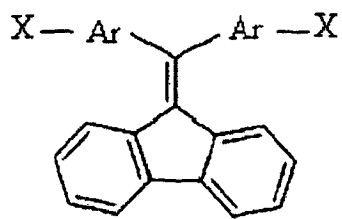
46. 根据权利要求 41-43 任一项的式 (VI) 化合物, 其被能够参与金属催化的交叉偶联的至少一个取代基取代。

47. 根据权利要求 46 的化合物, 其中该取代基选自硼酸及其酯、磺酸酯以及卤素, 优选溴或碘。

48. 根据权利要求 46 或 47 的化合物, 其具有式 (VIIIa) 或 (VIIIb):



(VIIIa)



(VIIIb)

其中各个 X 独立地表示所述能够参与金属催化的交叉偶联的至少一个取代基, 并且 r 为 1 或 2。

49. 形成根据权利要求 44 或 45 的聚合物的方法, 该方法包括将根据权利要求 48 的其中 r 为 2 的式 (VIIIa) 化合物或者式 (VIIIb) 化合物在金属催化剂的存在下聚合的步骤。

有机发光材料、器件和方法

[0001] 本申请要求 2010 年 6 月 25 日提交的英国专利申请 no. 1010741.5、2010 年 6 月 25 日提交的英国专利申请 no. 1010742.3、2010 年 6 月 25 日提交的英国专利申请 no. 1010745.6、2010 年 6 月 25 日提交的英国专利申请 no. 1010743.1 和 2011 年 1 月 31 日提交的英国专利申请 no. 1101642.5 的优先权。各个上述优先权形成申请的内容在此通过引用全部纳入本文。

技术领域

[0002] 本发明涉及有机发光组合物、含有该组合物的器件、制造所述器件的方法以及用于其的有机化合物。

背景技术

[0003] 包含活性有机材料的电子器件在诸如有机发光二极管、有机光伏器件、有机光电传感器、有机晶体管和存储器阵列器件的器件中的使用越来越引人注意。包含有机材料的器件提供诸如低重量、低能耗和柔性的益处。此外，可溶的有机材料的使用使得可以在器件制造中使用溶液处理，例如喷墨印刷或旋转涂布。

[0004] 典型的有机发光器件（“OLED”）制造于玻璃或塑料基板上，所述基板用透明阳极例如氧化铟锡（“ITO”）涂布。将至少一种电致发光有机材料的薄膜层提供于该第一电极上方。最后，在电致发光有机材料层的上方提供阴极。可以将电荷传输、电荷注入或电荷阻挡层提供于阳极和发光层之间和 / 或阴极和发光层之间。

[0005] 在操作中，空穴通过阳极注入器件，并且电子通过阴极注入器件。空穴和电子在有机发光层中结合以形成激子，该激子然后发生辐射衰变以发光。

[0006] 在 W090/13148 中，有机发光材料是共轭聚合物，例如聚（亚苯基亚乙烯基）。在 US 4,539,507 中，有机发光材料是已知为小分子材料的一类材料，例如三（8-羟基喹啉）铝（“Alq₃”）。这些材料通过单线态激子的辐射衰变进行电致发光（荧光），然而自旋统计表明最高达 75% 的激子是三线态激子，它发生非辐射衰变，即对于荧光 OLED，量子效率可低至 25%，参见例如 Chem. Phys. Lett., 1993, 210, 61, Nature (London), 2001, 409, 494, Synth. Met., 2002, 125, 55 及其中的参考文献。

[0007] 已假定了可具有相对较长寿命的三线态激发态的三线态激子的存在由于三线态 - 三线态或三线态 - 单线态相互作用而对 OLED 寿命有害（在 OLED 寿命的语境中，本文中使用的“寿命”指的是在恒定电流下 OLED 的亮度从初始亮度值下降选定的百分比（例如 10% 或 50%）所花的时间长度，并且在三线态激发态的寿命的语境中，本文中使用的“寿命”指的是三线态激子的半衰期）。US 2007/145886 公开了包含三线态猝灭材料的 OLED 以防止或减少三线态 - 三线态或三线态 - 单线态相互作用。

[0008] US 5121029 公开了包含发光材料的电致发光器件，该发光材料包括二苯乙烯基苯。

[0009] US 2005/208322 公开了包含发光层的 OLED，发光来自 4,4'-双（2,2'-二苯基乙烯

基)-1,1'-联苯(DPVBi)。

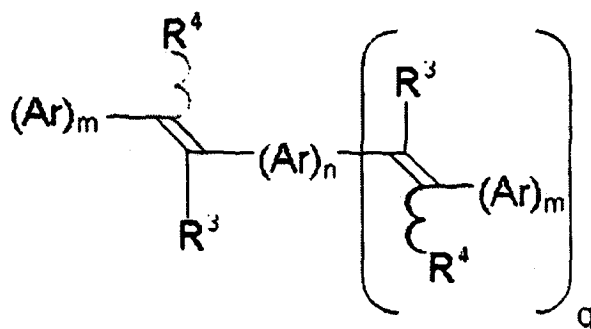
[0010] Polymer(韩国)2002,26(4),543-550公开了与作为发射体的DPVBi共混的聚合物主体。OLED具有在显示器和照明应用中的很大潜力。然而,仍然需要改善这些器件的性能。

发明内容

[0011] 本发明人已发现在OLED中提供有效的三线态接受和猝灭的化合物。

[0012] 在第一方面,本发明提供了包含有机半导体材料和式(I)的三线态接受材料的组合物,所述三线态接受材料具有比该有机半导体材料的三线态能级低的三线态能级:

[0013]



(I)

[0014] 其中每个Ar独立地表示任选地取代的芳基或杂芳基;n为1-3;每个m独立地为1-5;q为0或1;每个R³独立地选自H或取代基;每个R⁴独立地选自H或取代基;在R⁴不是H的情况下,结合到相同碳原子上的R⁴和(Ar)_m可以通过直接键或者二价基团连接;在R³不是H的情况下,R³独立地各自和(Ar)_n可以通过直接键或者二价基团连接;并且在n或m为至少2的情况下相邻的Ar基团可以通过二价基团连接,条件是,在q=0的情况下,R³不是H并且通过直接键或者二价基团连接至(Ar)_n。

[0015] 任选地,有机半导体材料选自荧光发光材料;空穴传输材料;电子传输材料;空穴阻挡材料;以及电子阻挡材料。

[0016] 任选地,有机半导体材料为聚合物,任选地为包含荧光发光重复单元的发光聚合物。

[0017] 在一种任选的设置中,该组合物包含有机半导体材料和三线态接受材料的共混物。

[0018] 在另一种任选的设置中,三线态接受材料化学键合到有机半导体材料上,或者组合物的另一组分上,如果后者存在。

[0019] 任选地,三线态接受材料结合到聚合物的主链中,或者作为聚合物的侧基或端基结合。

[0020] 任选地,q=1。

[0021] 任选地,各个R³为H。

[0022] 任选地,各个R⁴为H或-(Ar)_m。

[0023] 任选地,q=0。

[0024] 任选地, R^3 为 $(Ar)_n$ 。

[0025] 任选地, n 为 1 或 2。

[0026] 任选地, 连接任何相邻的 Ar 基团、 R^4 和 $(Ar)_m$ 以及 R^3 和 $(Ar)_n$ 的二价连接基团选自 $-(CR^5R^6)_p-$ 、 $-(SiR^5R^6)_p-$ 、 O 、 NR^5 和 PR^5 , 其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自 H 或取代基, 并且 p 为 1-5, 优选 1 或 2。

[0027] 任选地, 至少一个 Ar 基团, 优选全部 Ar 基团, 为苯基。

[0028] 任选地, R^3 和 / 或 R^4 为苯基。

[0029] 任选地, $q = 0$, $n = 1$, R^3 为苯基, 并且 R^3 和 $(Ar)_n$ 通过直接键连接。

[0030] 任选地, R^3 和 $(Ar)_n$ 连接形成任选地取代的茱。

[0031] 任选地, R^5 和 R^6 各自独立地选自 H 或取代基, 所述取代基选自:

[0032] 烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O 、 S 、取代的 N 、 $C=O$ 和 $-COO-$ 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 代替; 或者

[0033] 芳基、杂芳基、芳基烷基或者杂芳基烷基, 其各自可以任选地被卤素、氰基或者烷基取代, 所述烷基中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O 、 S 、取代的 N 、 $C=O$ 和 $-COO-$ 代替。

[0034] 任选地, 至少一个 Ar 基团被选自以下的至少一个取代基取代: 卤素; 氰基; 烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O 、 S 、取代的 N 、 $C=O$ 和 $-COO-$ 代替; 以及 $-(Ar^4)_z$, 其中 Ar^4 各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基, 并且 z 为至少 1, 任选地为 1、2 或 3, 并且其中在 z 大于 1 的情况下多个 Ar^4 可以连接形成 Ar^4 基团的直链或支化的链。任选地, 至少一个末端 Ar 基团的至少一个间位被至少一个取代基取代。

[0035] 任选地, 该有机半导体材料包含胺。

[0036] 任选地, 该有机半导体材料是包含胺重复单元的聚合物。

[0037] 任选地, 相对于有机半导体材料, 三线态接受材料以至少 0.05mol%、任选地 0.1mol% 的量存在。

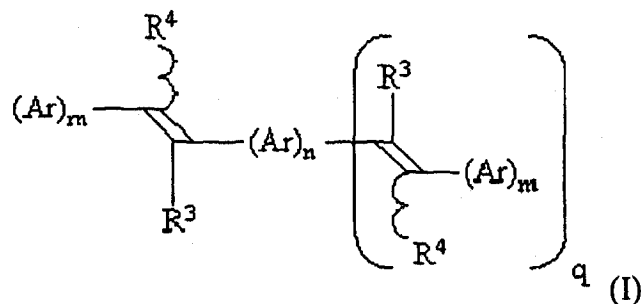
[0038] 在第二方面, 本发明提供了包含溶剂和根据本发明第一方面的组合物的溶液。

[0039] 在第三方面, 本发明提供了有机发光器件, 该器件包含阳极、阴极、阳极和阴极之间的发光层, 以及任选地选自以下的一个或多个层: 阳极和阴极之间的电荷传输和电荷阻挡层, 其中该发光层和该一个或多个任选的层中的至少一个包含根据第一方面的组合物。

[0040] 在第四方面, 本发明提供了形成根据第三方面的有机发光器件的方法, 该方法包括将根据第二方面的组合物沉积以及将溶剂蒸发的步骤。

[0041] 在第五方面, 本发明提供了式 (I) 的任选地取代的材料用于在包含三线态接受单元和发光材料的组合物中接受有机半导体材料产生的三线态激子的用途:

[0042]



[0043] 其中 Ar、n、m、q、 R^3 和 R^4 如上所述；在 R^4 不是 H 的情况下， R^4 和 $(Ar)_m$ 可以通过直接键或者二价基团连接；在 R^3 不是 H 的情况下， R^3 和 $(Ar)_n$ 可以通过直接键或者二价基团连接；并且在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二价基团连接，条件是，在 $q = 0$ 的情况下， R^3 不是 H 并且连接至 $(Ar)_n$ 。

[0044] 第五方面的材料可以如本发明的第一方面所述的那样，并且可以在如本发明的第一方面所述的具有有机半导体材料的组合物中用作三线态吸收材料。

[0045] 任选地，根据第五方面，该组合物包含有机半导体材料和式 (I) 的材料的物理混合物。

[0046] 任选地，根据第五方面，式 (I) 的材料化学键合到有机半导体材料上。

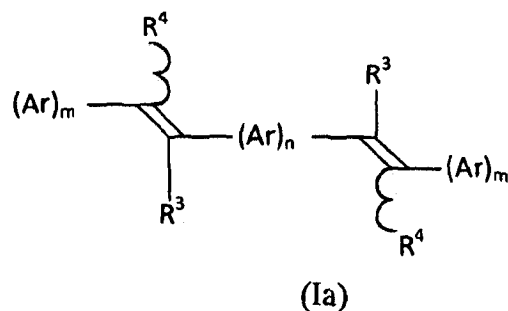
[0047] 任选地，根据第五方面，有机半导体材料是聚合物，并且式 (I) 的材料结合到聚合物的主链中，或者作为聚合物的侧基或者端基结合。

[0048] 任选地，根据第五方面，式 (I) 的材料将有机半导体材料产生的三线态激子猝灭。

[0049] 任选地，根据第五方面，式 (I) 的材料介导从有机半导体材料转移到三线态接受单元的三线态激子的三线态-三线态湮灭。

[0050] 在第六方面，本发明提供包含聚合物和式 (Ia) 的发光单元的发光组合物：

[0051]



[0052] 其中 Ar、n、m、 R^3 和 R^4 如以上所述，并且在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二价基团连接。

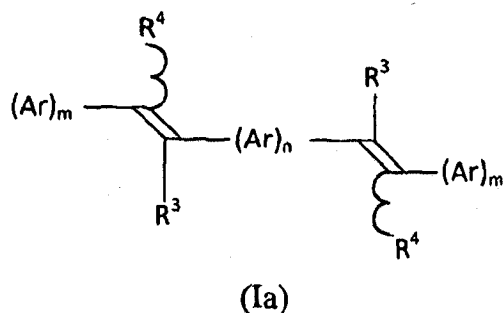
[0053] 任选地，根据第六方面，该组合物包含聚合物和式 (I) 的材料的共混物。

[0054] 任选地，根据第六方面，式 (I) 的材料结合到聚合物的主链中，或者作为聚合物的侧基或者端基结合。

[0055] 在第七方面，本发明提供了包含根据第六方面的发光组合物的有机发光器件。

[0056] 在第八方面，本发明提供了式 (Ia) 的化合物：

[0057]



[0058] 其中 Ar、n、m、 R^3 和 R^4 如权利要求 1 和 6-13 任一项中所定义，并且在 n 或 m 为至少 2 的情况下相邻的 Ar 基团可以通过二价基团连接，并且其中至少一个末端芳基被增溶取

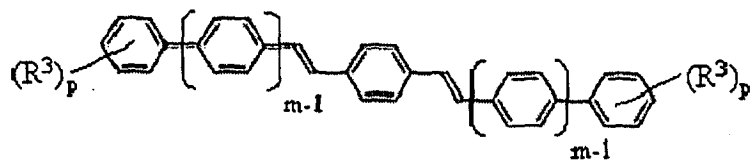
代基取代。

[0059] 任选地,根据第八方面,该化合物具有在甲苯中的至少 10mg/ml 的溶解度。

[0060] 任选地,根据第八方面,至少一个末端芳基是苯基,并且至少一个所述增溶取代基位于该苯基的间位上。

[0061] 任选地,根据第八方面,该化合物具有式 (II) :

[0062]

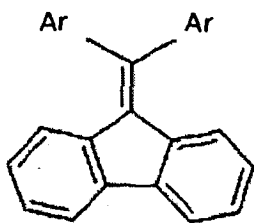


(II)

[0063] 其中至少一个 R^3 是直链或支化的烷基或烷氧基,优选烷基。

[0064] 在第九方面,本发明提供式 (VI) 的化合物 :

[0065]



(VI)

[0066] 其中各个 Ar 独立地表示芳基或杂芳基,并且其中该化合物可以任选地被一个或多个取代基取代。

[0067] 任选地,第九方面的材料可以在如第一方面所述的具有有机半导体材料的组合物中用作三线态吸收材料。

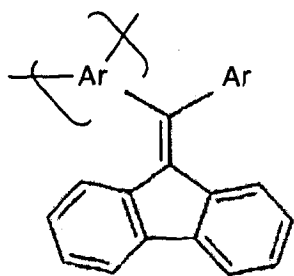
[0068] 任选地,根据第九方面,该一个或多个取代基各自独立地选自:烷基,其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -COO- 代替,并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 代替;以及 $-(Ar^4)_z$, 其中 Ar^4 各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基,并且 z 为至少 1, 任选地为 1、2 或 3, 并且其中在 z 大于 1 的情况下多个 Ar^4 基团可以连接形成 Ar^4 基团的直链或支化的链。

[0069] 任选地,根据第九方面,各个 Ar 是任选地取代的苯基。

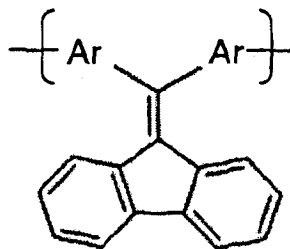
[0070] 在第十方面,本发明提供了包含重复单元的聚合物,所述重复单元包含根据第九方面的化合物。

[0071] 任选地,根据第十方面,该重复单元包含式 (VIIa) 或 (VIIb) :

[0072]



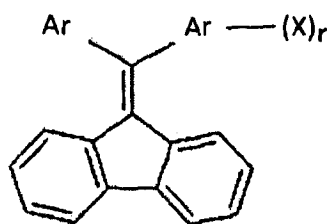
(VIIa)



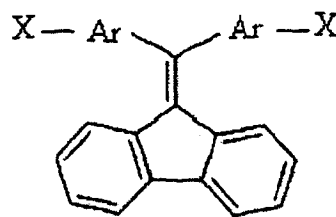
(VIIb)

[0073] 任选地,第九方面的化合物被能够参与金属催化的交叉偶联的至少一个取代基取代。任选地,该取代基选自硼酸及其酯、磺酸酯以及卤素,优选溴或碘。任选地,该取代的化合物具有式 (VIIIa) 或 (VIIIb) :

[0074]



(VIIIa)



(VIIIb)

[0075] 其中各个 X 独立地表示所述能够参与金属催化的交叉偶联的至少一个取代基,并且 r 为 1 或 2。

[0076] 在第十一方面,本发明提供了形成根据第十方面的聚合物的方法,该方法包括将其中 r 为 2 的式 (VIIIa) 化合物或者式 (VIIIb) 化合物在金属催化剂的存在下聚合的步骤。

[0077] 将会理解,本发明在其第一方面涉及一种组合物,其中式 (I) 的三线态接受单元基本上不发光。发光材料的激发的单线态能级 (S^1) 不高于并且优选地低于三线态接受单元的相应能级,以防止从发光材料的 S^1 能级向三线态接受材料的 S^1 能级的任何显著的单线态激子转移。

[0078] 相反的是本发明的第二方面的情况,其中式 (I) 的单元是发光材料。

[0079] 本文中使用的“芳基”和“杂芳基”分别包括稠合的和未稠合的芳基和杂芳基两者。

[0080] 本文中使用的“三线态接受单元”指的是能够从发光单元接受三线态激子的单元。为了有效地起作用,三线态接受单元具有能量比发光单元低的三线态激发态能级 T^1 。

[0081] 在式 (I) 化合物中结合到双键的相对端的 R^3 和 R^4 可以各自独立地为顺式或反式布置,如式 (I) 的波浪线所示。

附图说明

[0082] 图 1 是通过式 (I) 化合物进行的三线态猝灭的示意图;

[0083] 图 2 是涉及式 (I) 化合物的第一种三线态-三线态湮灭机理的示意图;

[0084] 图 3 示出涉及式 (I) 化合物的第二种三线态-三线态湮灭机理;

[0085] 图 4 示出根据本发明的一种实施方案的有机发光器件。

[0086] 图 5 示于本发明的示例性 OLED 的电致发光光谱与对比器件的电致发光光谱相比

较；

- [0087] 图 6 示出本发明的 4 个示例性 OLED 的寿命与对比器件相比较；
- [0088] 图 7 示出本发明的示例性 OLED 的电流密度 - 电压关系与对比器件相比较；
- [0089] 图 8 示出本发明的示例性 OLED 的外量子效率 - 电压关系与对比器件相比较；
- [0090] 图 9 是示例性器件和对比器件的外量子效率 - 电压关系图；
- [0091] 图 10 是表示示例性器件和对比器件的三线态密度的图；
- [0092] 图 11 是示例性器件的时间分辨电致发光的图；
- [0093] 图 12 是示例性器件和对比器件的外量子效率 - 时间关系图；
- [0094] 图 13 是两个示例性器件和一个对比器件的电致发光的图；
- [0095] 图 14 是图 13 的示例性器件和对比器件的电流密度 - 电压关系图；
- [0096] 图 15 是图 13 和 14 的示例性器件和对比器件的外量子效率 - 电压关系图；
- [0097] 图 16 是示出图 13、14 和 15 的示例性器件和对比器件的寿命的图；并且
- [0098] 图 17 示出本发明的示例性组合物的光致发光光谱。

具体实施方式

[0099] 下面将针对 (A) 其中式 (I) 化合物是三线态接受材料的组合物和 (B) 其中式 (I) 化合物是发光材料的组合物详细说明本发明。

[0100] A. 式 (I) 化合物的三线态接受

[0101] 本发明人已发现了多种途径,通过这些途径可以导致三线态激子发生衰变,以降低或消除通过导致器件寿命降低的途径的衰变。这包括其中三线态激子通过猝灭过程的非辐射地衰变的途径,以及其中其中三线态激子发生三线态 - 三线态湮灭的途径,导致延迟的荧光,所述延迟的荧光可以提供与非辐射猝灭途径相比更好的器件效率。

[0102] 不希望受限于理论,据信发生三线态猝灭和延迟荧光的机理如下所述。

[0103] 三线态猝灭

[0104] 图 1 示出了针对示例性 OLED 的第一种能量转移机理。为了避免任何疑问,本文中的包括图 1 在内的能级图不是按比例绘制的。图 1 示出具备发光材料的 OLED 的能量转移,该发光材料具有单线态激发态能级 S_{1E} 和单线态基极能级 S_{0E} 。具有能量 S_{1E} 的单线态激子通过发射荧光 $h\nu$ 而衰变,如图 1 中的 S_{1E} 和 S_{0E} 之间的实线箭头所示。三线态 - 三线态激子相互作用或者三线态 - 单线态激子相互作用可以在发光材料上形成“超激发”态。不希望受限于理论,据信这些高能的“超激发”态在发光材料上的形成可对材料的工作寿命有害。然而,通过提供具有比 T_{1E} 低的激发三线态能级 T_{1A} 的三线态接受单元,三线态激子可以转移到三线态接受单元以用于猝灭,图 1 中虚线所示的从 T_{1E} 到 S_{0E} 的作为替代的辐射衰变是自旋禁阻过程。

[0105] S_1 和 T_1 能级可以分别由荧光和磷光光谱测量。

[0106] 三线态接受单元具有比单线态激发态能级 S_{1E} 高的三线态激发态能级 S_{1A} ,以便基本上或者完全防止单线态激子从 S_{1E} 向 S_{1A} 的转移。优选地, S_{1A} 的能量比 S_{1E} 高至少 kT ,以便防止激子的任何显著的反向转移。类似地, T_{1E} 的能量优选地比 T_{1A} 高至少 kT 。

[0107] 三线态 - 三线态湮灭

[0108] 图 2 示出针对示例性 OLED 的第二种能量转移机理。

[0109] 根据该实施方案,两个三线态接受单元之间的相互作用导致的三线态-三线态湮灭(TTA)得到具有最高达 $2 \times T_{1A}$ 的能量的三线态-三线态湮灭的单线态激子,其中 T_{1A} 表示三线态接受材料的三线态激发态能级。形成于两个三线态接受单元的第二个上的该单线态激子具有能量比 S_{1A} 和 S_{1E} 高的能级 S_{nA} ,因此它可以转移至 S_{1A} ,然后转移至 S_{1E} ,由此可以发出光 $h\nu$ 作为衰变的荧光。这两个三线态接受单元的第二个上的三线态激子可以衰变至基态 T_{0A} 。

[0110] 起初,在 T_{1E} 形成的三线态激子转移至 T_{1A} 。通过提供具有比 T_{1E} 低的能级 T_{1A} 的三线态接受材料,可以发生激子从 T_{1E} 向 T_{1A} 的转速转移。该转移与图 1 中的虚线箭头所示的做为自旋禁阻过程的三线态激子从 T_{1E} 向 S_{0E} 衰变的速率相比较快。 T_{1E} 和 T_{1A} 之间的能隙优选大于 kT ,以便避免激子从 T_{1A} 向 T_{1E} 的反向转移。类似地, S_{1A} 和 S_{1E} 之间的能隙优选大于 kT ,以便避免激子从 S_{1E} 向 S_{1A} 的反向转移。

[0111] T_{1A} 上的三线态激子的一种与三线态-三线态湮灭竞争的衰变途径是向 S_{0A} 的非辐射(猝灭)途径,如以上参照图 1 所述。已采取多种措施将 TTA 而不是衰变至 S_{0A} 的几率最小化,特别是:

[0112] i) 可以选择三线态吸收材料以使得 T_{1A} 上的三线态激子具有相对较长的寿命 τ_{1A} 。相对较长的寿命不仅意味着向 S_{0A} 的衰变速率相对较慢,而且意味着 TTA 的可能性相对较高。

[0113] ii) 发光层中的三线态吸收材料的浓度可以相对较高,例如大于 1mol%,例如在 0.1-10mol% 范围内,或者在 1-10mol% 范围内。

[0114] iii) 可以在近距离上提供两个或更多个三线态接受材料,例如下面参照式 (II) 的单元所述。

[0115] 这些措施中的每一种可以单独使用或者组合使用。

[0116] 图 3 示出了针对示例性 OLED 的第三种能量转移机理。

[0117] 在这种情况下,在位于三线态接受单元上的能量 T_{1A} 的三线态激子和位于发光材料上的能量 T_{1E} 的三线态激子之间发生三线态-三线态湮灭。将会理解,这导致具有最高达 $T_{1E}+T_{1A}$ 的能量的三线态-三线态湮灭的单线态激子(TTAS)。该单线态激子的 S_{nA} 能级高于 S_{1E} 能级,因此它可以将其能量转移至 S_{1A} ,并由此转移至 S_{1E} ,从而可以发出光 $h\nu$ 作为衰变的荧光。

[0118] 通过避免 OLED 驱动过程中形成的猝灭位点导致的三线态猝灭,可以改善器件的寿命。此外,通过利用 TTA 以产生稳定的衰变荧光,与其中所有三线态激子均猝灭的器件(如图 1 所示)相比,或者与其中不存在三线态接受单元、其中衰变荧光的强度在初始的 OLED 驱动后急剧降低的器件相比,可以改善效率。

[0119] 将会理解,以上所述的两种或全部三种三线态猝灭机理以及两种 TTA 机理可以在同一器件中发生,并且来自两种 TTA 机理中每一种的衰变荧光的量将取决于诸如以下的因素:发光材料的浓度,三线态接受单元的浓度,以及发光单元和三线态接受单元上的三线态激子的激发态寿命。

[0120] 尽管存在于三线态接受单元的三线态激子的长寿命可以用于提高 TTA 发生的概率,这或者通过与存在于另一三线态接受单元的三线态激子的湮灭,或者通过与存在于发光材料的三线态激子的湮灭,但是也可以使用其它措施来更进一步提高 TTA 的可能性。

[0121] 例如,可以在近距离上提供三线态接受单元,所述三线态接受单元任选地通过间隔基分离,以便提高 TTA 的可能性。

[0122] 作为替代或者作为补充,可以以高浓度提供三线态接受单元以提高 TTA 的可能性。

[0123] 可以选择三线态激子从发光材料向三线态接受材料转移的速率常数以便比三线态激子猝灭转移的速率常数大。

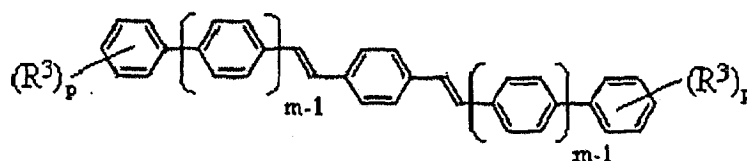
[0124] 作为在 OLED 的发光层中使用三线态接受材料的补充或者替代,可以在电荷传输或者电荷阻挡 OLED 层中提供式 (I) 的三线态接受材料。例如,三线态激子可以形成于或者迁移到空穴传输层中,并导致空穴传输层的空穴传输材料的降解。可以在空穴传输材料中提供式 (I) 的三线态接受材料以用于猝灭这些三线态激子。为举例说明的目的,下面更详细地说明包含式 (I) 的三线态接受材料和发光材料的组合物,然而三线态接受材料同样可以与用于 OLED 中时不发光的电荷传输材料(例如空穴传输或者电子传输材料)结合使用。

[0125] 三线态接受材料

[0126] 三线态接受材料可以是与发光材料未化学结合但是物理混合的化合物,并且发光组合物可以包含一种或多种其它组分,例如一种或多种电荷传输材料,特别是一种或多种空穴传输或电子传输材料。或者,三线态接受材料可以结合到发光材料上,或者结合到存在时的上述其它组分上。

[0127] 在三线态接受材料与发光材料混合的情况下,它优选用增溶基团取代。示例性的三线态接受化合物包括具有以下通式 (II) 的化合物:

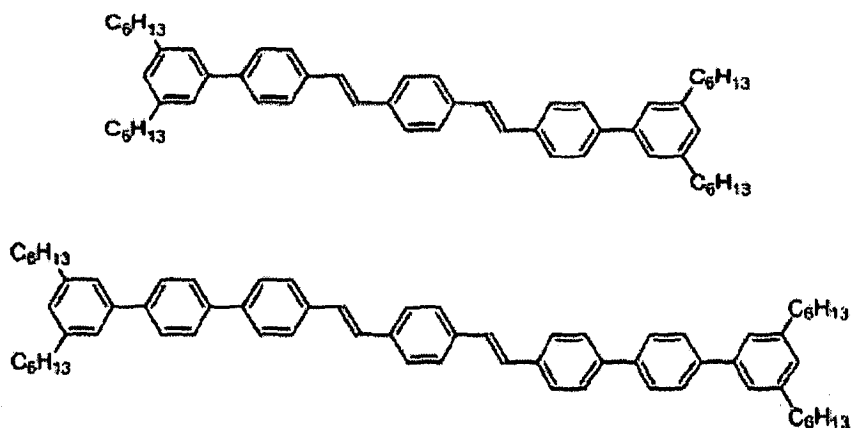
[0128]



(II)

[0129] 其中 m 如以上所述;p 为 1-5,优选 1 或 2;并且 R³ 各自独立地为 H 或增溶取代基,条件是至少一个 R³ 为增溶取代基。优选的增溶取代基为直链或支化的烷基或烷氧基,优选烷基。下面示出这样的化合物的两个具体实例:

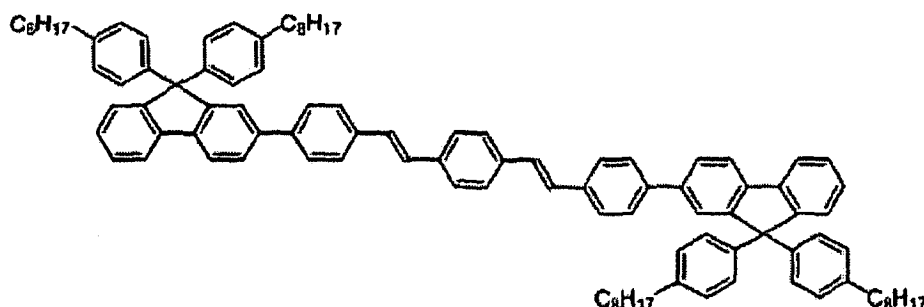
[0130]



[0131] 在末端芳基的间位的增溶取代基对于改善的稳定性会是特别有利的。

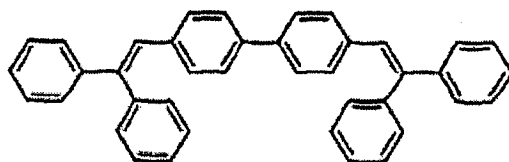
[0132] 相邻的芳基可以连接,如下面的实例中所示,其中相邻的苯基连接形成茱单元。可以为茱单元的桥联碳原子提供取代基以调整化合物的溶解度、玻璃化转变温度或其它性质。

[0133]



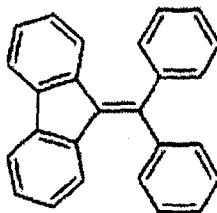
[0134] 在以上实例中,双键的每个碳原子仅带有一个取代基。然而,这些碳原子中的一个或者两个可以带有两个取代基,如以下化合物 4,4'-双(2,2'-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯(DPVBi)中所示。

[0135]



[0136] 在式(I)的q为0的情况下,一种示例性的三线态接受化合物具有下式:

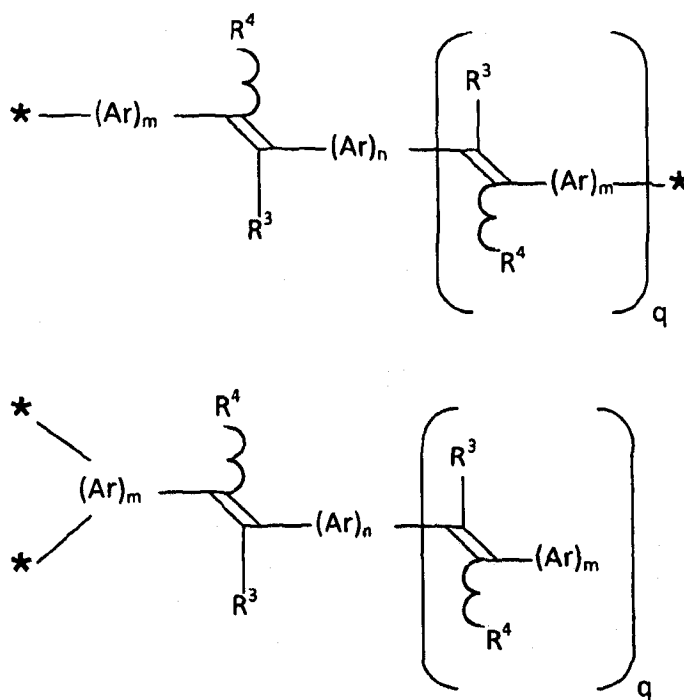
[0137]



[0138] 该化合物可以任选地被一个或多个取代基取代,例如上述的取代基 R^5 ,特别是一个或多个增溶取代基例如烷基。

[0139] 在发光材料是聚合物的情况下,式(I)的单元可以以聚合物主链中的重复单元的形式提供,例如以下面所示的任选地取代的重复单元之一的形式:

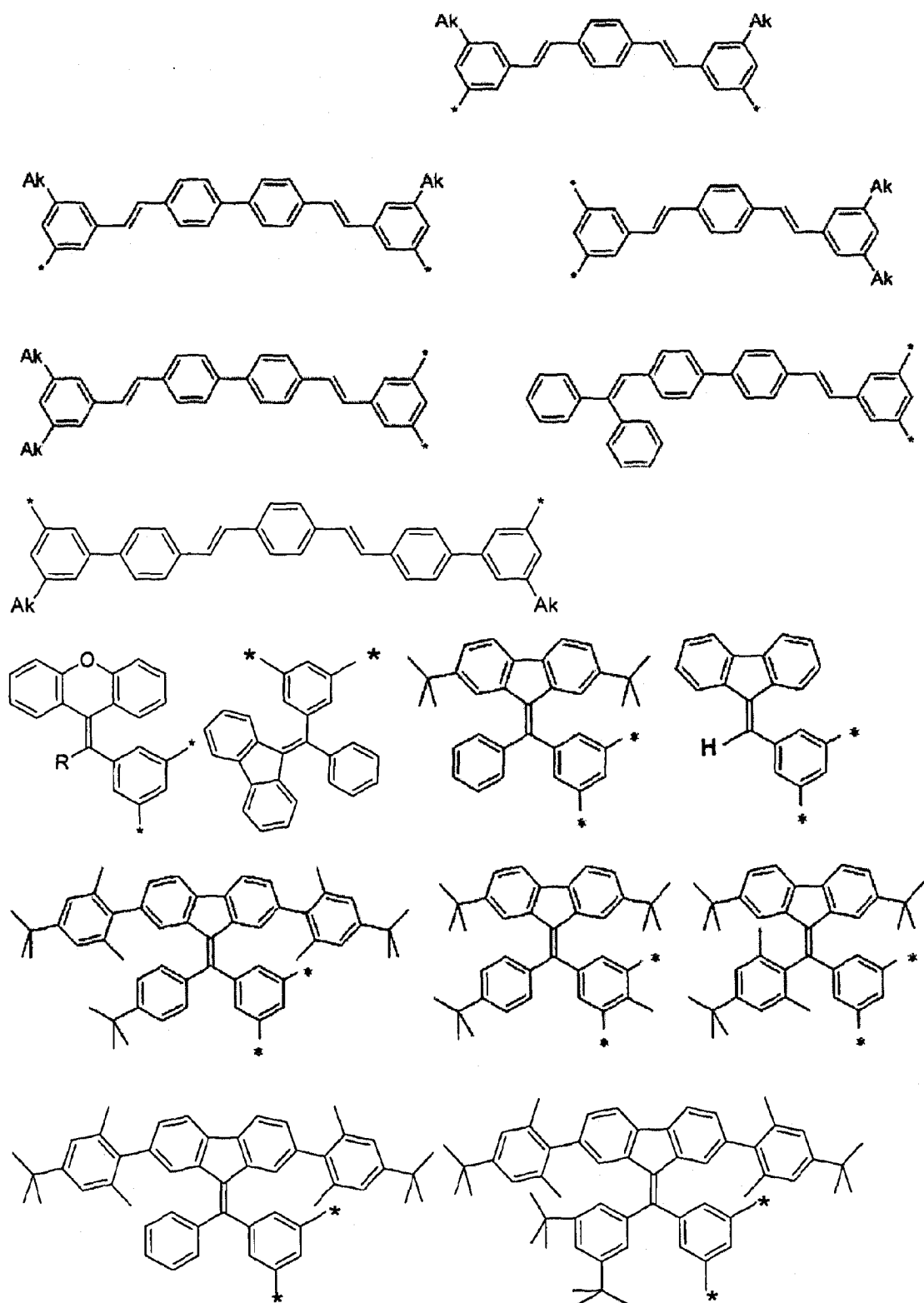
[0140]



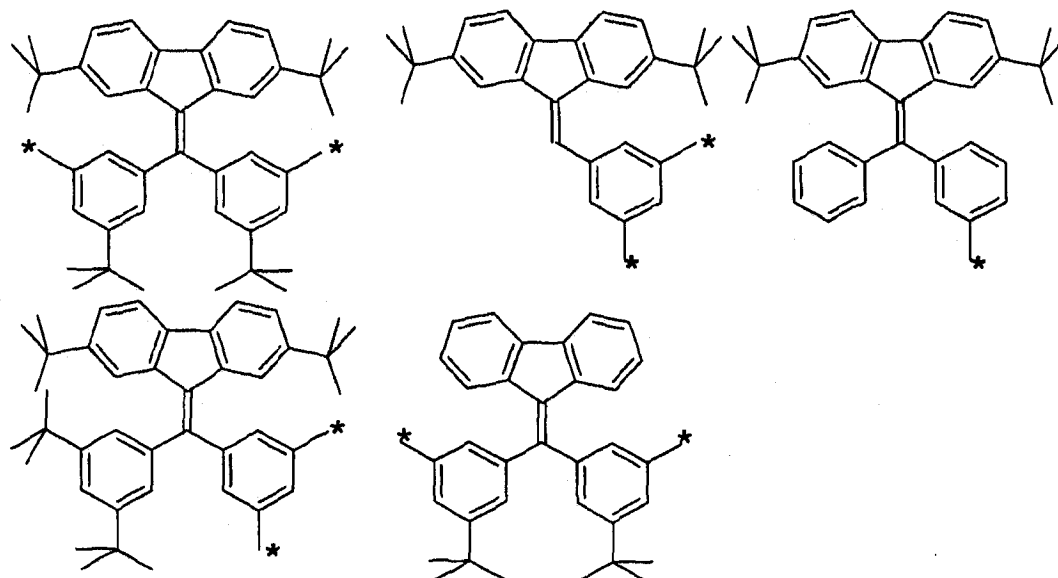
[0141] 其中 * 表示用于将重复单元连接到聚合物链中的连接点。

[0142] 示例性的重复单元包括下面的：

[0143]



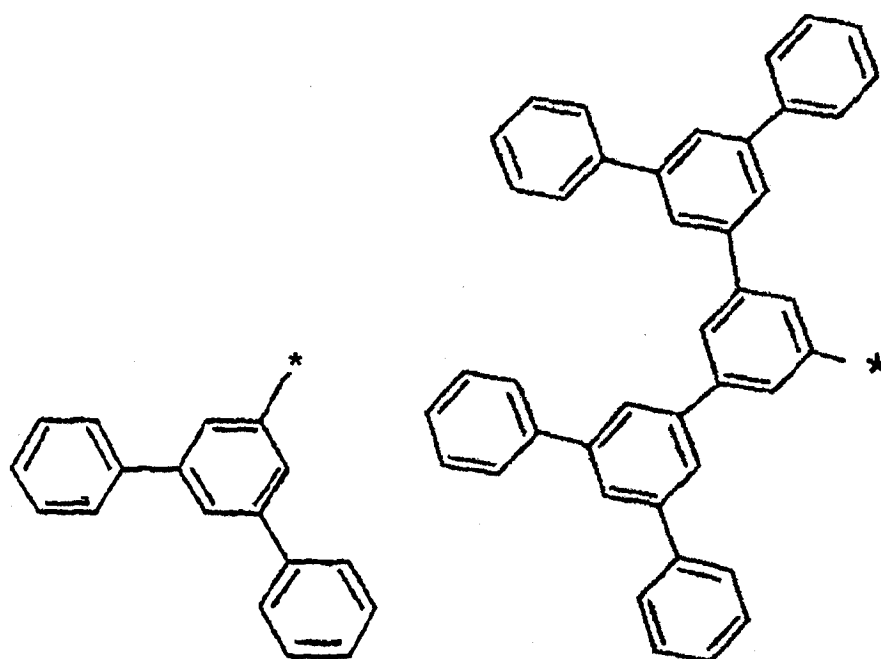
[0144]



[0145] 其中 * 表示用于将重复单元连接到聚合物链中的连接点, 并且 Ak 为烷基, 特别是支化或直链的 C_{1-10} 烷基。特别优选的烷基为正丁基、叔丁基、正己基和正辛基。R 为 H 或取代基, 任选地为烷基或者任选地取代的芳基或杂芳基, 例如被一个或多个烷基取代的苯基。

[0146] 作为补充或者作为替代, 三线态接受材料可以被一个或多个芳基或杂芳基取代, 例如一个或多个苯基。多个芳基或杂芳基可以连接形成亚芳基或亚杂芳基的直链或者支化的链, 例如树枝状基团。示例性的树枝状基团包括下面的, 它们的每一个可以被一个或多个取代基取代, 所述取代基为例如一个或多个 C_{1-20} 烷基或者 C_{1-20} 烷氧基:

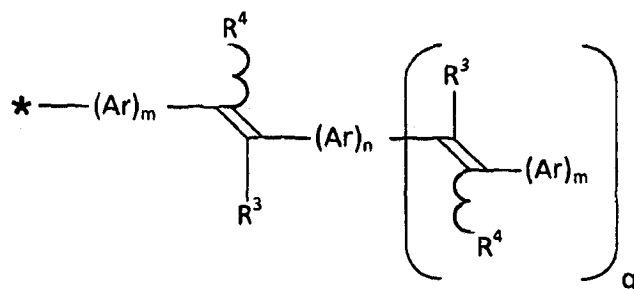
[0147]



[0148] 三线态接受单元可以通过将包含以上所示的重复单元的单体聚合而结合到发光聚合物的主链中, 所述单体被能够参与金属催化的交叉偶联反应的离去基团取代。示例性的离去基团包括用于 Suzuki 或 Yamamoto 聚合反应的卤素和硼酸或酯基团。下面更详细地说明这些反应。

[0149] 作为替代或者作为补充,在发光材料是聚合物的情况下,三线态接受单元可以以聚合物端基或者侧挂于聚合物主链的侧基的形式提供,例如以如下所示的任选地取代的侧基或者端基的形式:

[0150]

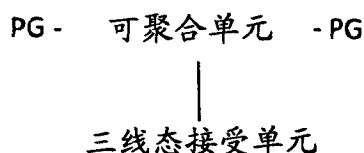


[0151] 其中 * 表示用于将三线态接受侧基或端基连接到聚合物中的连接点。

[0152] 侧基或者端基可以通过使在 * 处被合适的离去基团取代的化合物与聚合物上的离去基团反应而形成,所述合适的离去基团能够参与金属催化的交叉偶联反应,例如为卤素或硼酸或酯。

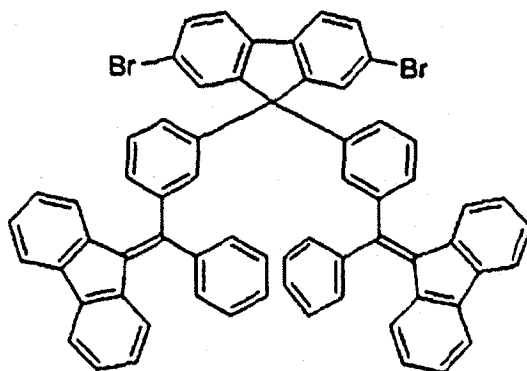
[0153] 或者,侧基可以通过如下所示将其提供为单体的取代基而纳入发光聚合物中:

[0154]



[0155] 其中 PG 表示可聚合基团,例如上述的离去基团,或者可聚合的双键。间隔基团例如亚烷基链可以将可聚合单元与三线态接受单元分开。示例性的可聚合单元包括任选地取代的亚芳基,例如:聚苄,特别是 2,7-连接的 9,9-二烷基聚苄或者 2,7-连接的 9,9-二芳基聚苄;聚螺苄,特别是 2,7-连接的聚-9,9-螺苄;聚茚并苄,特别是 2,7-连接的聚茚并苄;聚亚苯基,特别是烷基或烷氧基取代的聚 1,4-亚苯基。用于形成包含三线态接受侧基的聚合物的示例性单体具有下式:

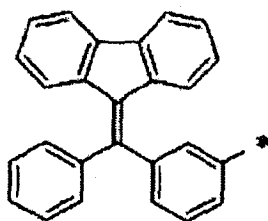
[0156]



[0157] 在该实例中,为苄单体提供有两个三线态接受单元,然而将会理解,苄单元也可以被仅一个三线态接受单元在苄的 9 位取代,另一个 9 位为 H 或者取代基,例如下述的 R¹。

[0158] 示例性的封端单元具有下式:

[0159]



[0160] 为了如上所述提高 TTA 和延迟荧光的概率,可以近距离提供多个三线态接受单元。例如,可以在具有通式 (III) 的任选地取代的单元中提供两个这样的单元:

[0161] TAU- 间隔基 -TAU

[0162] (III)

[0163] 其中“TAU”表示式 (I) 的三线态接受单元,并且间隔基为共轭或非共轭的间隔基团。间隔基团将两个三线态接受 TAU 基团分开,并且优选地将它们的电子特性(例如 HOMO 和 LUMO) 分开。根据共轭和轨道重叠的确切性质,Sp 可以任选地包含一个或多个亚芳基或者亚杂芳基,例如取代的苯基、联苯或茱。或者, Sp 可以任选地包含非共轭连接基,例如烷基,或者不在 TAU 基团之间提供共轭路径的另一分子连接体。

[0164] 式 (II) 的单元可以是与发光材料物理混合的独立化合物,或者它可以结合到发光材料上。在发光材料是聚合物的情况下,式 (II) 的单元可以如上所述作为主链重复单元、侧基或者端基结合。

[0165] 作为替代或者作为补充,三线态接受单元可以为低聚物或聚合物,或者低聚物或聚合物的组分,其包含式 (IIb) 的重复结构:

[0166] (TAU- 间隔基)_m

[0167] (IIb)

[0168] 其中 m 为至少 2。该低聚物或聚合物可以与发光材料混合,或者可以提供于聚合物骨架中。

[0169] 尽管上文说明了将三线态接受单元结合到发光聚合物上,将会理解,三线态接受单元可以以相同的方式结合到存在时的组合物的任何其它组分上。

[0170] 可以选择式 (I) 的三线态接受单元的 LUMO 能级以提供电子陷阱。例如,如果将三线态接受单元与电子传输材料或者包含电子传输功能的发光材料结合使用,那么三线态接受单元可以具有比发光材料或电子传输材料的 LUMO 能级低至少 0.1eV 的 LUMO 能级。示例性的电子传输材料包括亚芳基重复单元的链,例如下面详细说明了的茱重复单元的链。

[0171] 式 (I) 的三线态接受单元的浓度任选地为至少 0.05mol%, 任选地为 0.1mol%, 或者至少 1mol%, 例如在 0.1-10mol% 或者 1-10mol% 范围内,相对于发光材料。三线态接受材料的较高的浓度提高 TTA 的概率。为了提高 TTA 的概率,存在于三线态接受材料的激发态三线态的寿命任选地为至少 1 微秒。三线态激子的寿命是其半衰期,它可以如 Handbook of Photochemistry (光化学手册) 第二版, Steven L Murov, Ian Carmichael 和 Gordon L Hug 及其参考文献中所述通过闪光光解法测量单分子三线态寿命来测量,该文献的内容通过引用纳入本文。

[0172] 将会理解,与磷光掺杂剂不同的是,三线态接受材料不为吸收的三线态提供能量有利的途径来发生辐射衰变,结果被三线态接受材料吸收的三线态激子的能量基本上没有来自三线态接受材料的发光的形式从三线态接受材料损失掉。

[0173] 在发光材料上、例如在共轭发光聚合物的聚合物骨架上的三线态激子的密度可以使用准连续波 (quasi-cw) 激发态吸收来测量,如下面所更详细地说明。

[0174] 图 4 表示根据本发明的一种实施方案的 OLED 的结构。OLED 包含透明玻璃或塑料基板 1、阳极 2、阴极 4 和提供于阳极 2 与阴极 4 之间的发光层 3。其它层 (未示出) 可以位于阳极 2 和阴极之间,例如电荷传输、电荷注入或电荷阻挡层。

[0175] 有机半导体材料

[0176] 合适的有机半导体材料,特别是电荷传输和 / 或发光材料,包括小分子、聚合物材料和树枝状材料,及其组合物。用于层 3 中的合适的发光聚合物或者电荷传输聚合物包括聚 (亚芳基亚乙烯基) 例如聚 (对亚苯基亚乙烯基),以及聚亚芳基例如:聚芴,特别是 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,特别是 2,7 连接的聚-9,9-螺芴;聚茇并芴,特别是 2,7 连接的聚茇并芴;聚亚苯基,特别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 及其参考文献中。

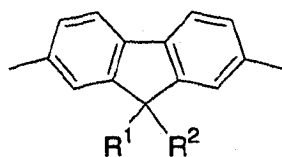
[0177] 合适的发光聚合物可以是包含发光重复单元的发光均聚物,或者它可以是包含发光重复单元和其它重复单元例如空穴传输和 / 或电子传输重复单元的共聚物,如例如 W000/55927 中所公开。各个重复单元可以提供于聚合物的主链或侧链中。

[0178] 根据本发明的用作电荷传输和 / 或发光材料的聚合物优选包含选自例如 Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750 及其参考文献中公开的亚芳基重复单元的重复单元。

[0179] 示例性的第一重复单元包括:公开于 J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 中的 1,4-亚苯基重复单元;公开于 EP 0842208 中的茇重复单元;公开于例如 Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 中的茇并芴重复单元;以及公开于例如 EP 0707020 中的螺芴重复单元。这些重复单元中的每一个任选地被取代。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;以及用于提高聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 的取代基。

[0180] 特别优选的聚合物包括任选取代的 2,7-联芴,最优选式 IV 的重复单元:

[0181]



(IV)

[0182] 其中 R¹ 和 R² 独立地为 H 或取代基,并且其中 R¹ 和 R² 可以连接以形成环。R¹ 和 R² 优选地选自:氢;任选地取代的烷基,例如 C_{1-20} 烷基,其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -COO- 代替;任选地取代的芳基或杂芳基,例如苯基,或者芳基或杂芳基例如苯基的线性或支化的链,其各个基团可以独立地被取代,例如下述的式 (Ar³)_v 的基团;以及任选地取代的芳烷基或杂芳烷基。更优选地, R¹ 和 R² 的至少之一包含任选地取代的 C_4-C_{20} 烷基或芳基,特别是苯基。

[0183] 各个 Ar³ 独立地选自芳基或杂芳基,并且 r 为至少 1,任选地为 1、2 或 3。

[0184] 在 R¹ 或 R² 包含一个或多个芳基或杂芳基的情况下,这些芳基或杂芳基可以被选自基团 R³ 的一个或多个取代基取代,该基团 R³ 包括:

[0185] 烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C = O 和 -COO- 代替, 并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 代替, 或者被一个或多个基团 R⁴ 任选地取代的芳基或杂芳基,

[0186] 被一个或多个基团 R⁴ 任选地取代的芳基或杂芳基,

[0187] NR⁵, OR⁵, SR⁵,

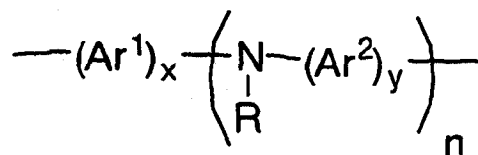
[0188] 氟、硝基和氰基;

[0189] 其中各个 R⁴ 独立地为烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C = O 和 -COO- 代替, 并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 代替, 并且各个 R⁵ 独立地选自烷基以及任选地被一个或多个烷基取代的芳基或杂芳基。

[0190] 在 R¹ 或 R² 为芳基或杂芳基的情况下, 优选的任选取代基包括烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C = O 和 -COO- 代替。

[0191] 用于芴单元的除取代基 R¹ 和 R² 以外的任选取代基优选地选自: 烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C = O 和 -COO- 代替; 任选地取代的芳基, 任选地取代的杂芳基, 烷氧基, 烷硫基, 氟, 氰基和芳基烷基。优选地, 该聚合物包含上述亚芳基重复单元和芳基胺重复单元, 特别是重复单元 V:

[0192]



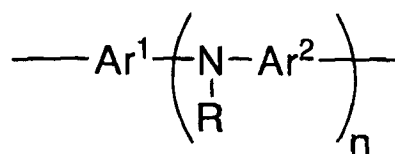
(V)

[0193] 其中 Ar¹ 和 Ar² 是任选地取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选 1 或 2, R 是 H 或取代基, 优选取代基; 并且 x 和 y 各自独立地为 1、2 或 3。R 可以为 -(Ar³)_v, 其中各个 Ar³ 独立地选自芳基或杂芳基, 并且 v 为至少 1, 任选地为 1、2 或 3。在 v 大于 1 的情况下, -(Ar³)_v 可以形成 Ar³ 基团的直链或支化的链。R 优选是烷基或芳基或杂芳基, 最优选芳基或杂芳基。式 1 的单元中的任何芳基或杂芳基可以是取代的, 包括其中 R 包含一个或多个芳基或杂芳基的情况。优选的取代基选自其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C = O 和 -COO- 代替的烷基, 任选地取代的芳基, 任选地取代的杂芳基, 烷氧基, 烷硫基, 氟, 氰基和芳烷基。优选的取代基包括烷基和烷氧基。式 1 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可以通过直接键或者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; 以及取代的 C。

[0194] Ar¹、Ar² 和 Ar³ 各自优选地为苯基, 并且各个苯基可以独立地被上述的一个或多个取代基取代。示例性的取代基为烷基, 例如 C₁₋₂₀ 烷基。

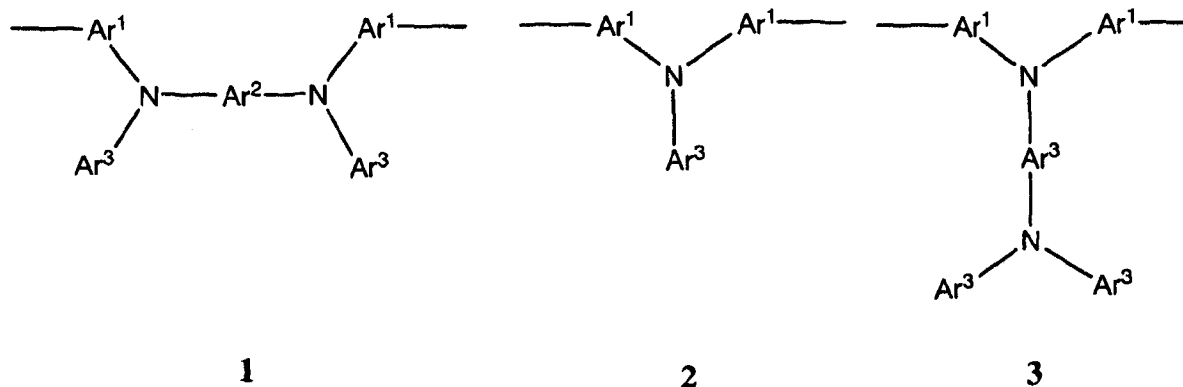
[0195] 式 (V) 的重复单元可以具有下式, 其中 x 和 y 均为 1:

[0196]



[0197] 满足式 1 的特别优选的单元包括式 1-3 的单元:

[0198]



[0199] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上定义；并且 Ar^3 是任选地取代的芳基或杂芳基。如果存在， Ar^3 的优选取代基包括烷基和烷氧基。

[0200] 包含式 (V) 的重复单元的聚合物可以在 OLED 的层 3 中用作发光材料，或者作为 OLED 的层 3 中或空穴传输层中使用的空穴传输材料。

[0201] 聚合物可以包含一种、两种或者更多种不同的式 (V) 重复单元。例如，聚合物可以包含一种式 (V) 重复单元以提供空穴传输以及另一种式 (V) 重复单元以提供发光。

[0202] 芳基胺重复单元优选以最高达 30mol% 的量存在，优选最高达 20mol%。在使用多于一种类型的式 V 重复单元的情况下，这些百分比也适用于聚合物中存在的芳基胺单元的总数。

[0203] 聚合物可以包含用于电荷传输或发光的亚杂芳基重复单元。

[0204] 将三线态接受单元结合到电荷传输或发光材料上可以得到与将三线态接受材料与电荷传输或发光材料混合的情况相比更有效的三线态接受，因为该结合可以提供相应的混合体系得不到的分子内三线态接受路径。在使用电荷传输和 / 或发光聚合物的情况下，三线态接受单元可以结合到聚合物的任何重复单元上。例如，在发光聚合物的情况下，三线态接受单元可以结合到聚合物的发光重复单元上和 / 或结合到聚合物的可存在的其它重复单元上，例如电子传输重复单元和 / 或空穴传输重复单元。

[0205] 此外，结合由于加工方面的原因而会是有利的。例如，如果式 (I) 的化合物具有低溶解度，那么将其结合到可溶的电荷传输或发光材料上，特别是可溶的电荷传输或发光聚合物上，使得三线态接受单元可以在溶液中由电荷传输或发光材料携带，使得可以使用溶液处理技术进行器件制造。此外，如果三线态接受材料是有较高挥发性的材料，那么消除了三线态接受材料在器件制造过程中蒸发的风险。在使用溶液处理方法形成的 OLED 的情况下尤其如此，因为通过溶液的沉积形成的电荷传输和发光层通常作为器件制造工艺的一部分进行加热（例如为了蒸发溶剂），这提高挥发性的三线态接受单元蒸发的可能性。最后，将三线态接受单元结合到电荷传输或发光材料上可以防止溶液处理的器件中的相分离效应，所述相分离效应可对器件性能有害。

[0206] 在发光材料是包含发光重复单元和其它重复单元、例如式 (V) 的胺发光重复单元和式 (IV) 茈重复单元的共轭聚合物的情况下，三线态接受单元向聚合物主链中的共轭（例如通过与茈重复单元的共轭）可以降低三线态接受单元的 T_1 能级，从而提高从发射体单元向三线态接受单元的三线态激子传递的能量有利性。三线态接受单元的 T_1 能级的降低也可以实现该三线态接受单元与具有 T_1 能级的发光材料的共同使用，所述 T_1 能级对于与未以

这种方式共轭的三线态接受单元的共同使用而言太低。

[0207] 用于制备共轭的电荷传输和发光聚合物的优选方法包括“金属插入”，其中金属配合物催化剂的金属原子插入单体的芳基或杂芳基和离去基团之间。示例性的金属插入方法为记载于例如 WO 00/53656 中的 Suzuki 聚合以及记载于例如 T. Yamamoto “Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes”, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205 中的 Yamamoto 聚合。在 Yamamoto 聚合的情况下，使用镍配合物催化剂；在 Suzuki 聚合的情况下，使用钯配合物催化剂。

[0208] 例如，在通过 Yamamoto 聚合的线性聚合物的合成中，使用具有两个反应性卤素基团的单体。类似地，根据 Suzuki 聚合方法，至少一个反应性基团是硼衍生基团例如硼酸或硼酸酯，另一个反应性基团是卤素。优选的卤素是氯、溴和碘，最优选溴。

[0209] 因此，将会理解，在整个本申请中所说明的重复单元可以衍生自带有合适的离去基团的单体。类似地，端基或侧基可以通过合适的离去基团的反应结合到聚合物上。

[0210] Suzuki 聚合可以用于制备区域规整 (regioregular)、嵌段和无规共聚物。特别是，当一个反应性基团是卤素且另一个反应性基团是硼衍生基团时，可以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均为硼并且第二单体的两个反应性基团均为卤素时，可以制备嵌段或区域规整（特别是 AB）共聚物。

[0211] 作为卤素的替代，能够参与金属插入的其它离去基团包括甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

[0212] 发光层 3 可以单独由发光聚合物和三线态接受单元组成，或者可以与一种或多种其它材料组合地包含这些材料。特别是，发光聚合物可以与空穴和 / 或电子传输材料共混，或者可以共价结合到空穴和 / 或电子传输材料上，如例如 W099/48160 中所公开。

[0213] 发光共聚物可以包含发光区域，以及空穴传输区域和电子传输区域的至少之一，如例如 WO 00/55927 和 US 6353083 中所公开。如果仅提供了空穴传输区域和电子传输区域之一，那么电致发光区域也可以提供空穴传输和电子传输功能中的另一个，例如上述的胺单元可以提供空穴传输和发光功能两者。包含发光重复单元以及空穴传输重复单元和电子传输重复单元之一或两者的发光共聚物可以在聚合物主链中提供所述单元，如 US6353083 中所述，或者在侧挂于聚合物骨架上的聚合物侧基中提供所述单元。

[0214] 发光聚合物可以发射任何颜色的光，条件是其 S_1 和 T_1 能级相对于三线态接受单元为以上所述那样，然而发光聚合物优选为发蓝光聚合物，特别是光致发光的峰值波长在 400 至 500nm、优选 430 至 500nm 范围内的材料。

[0215] 发光层 3 可以是图案化或非图案化的。包含非图案化层的器件可以用作例如照明光源。白光发射器件特别适合于该目的。包含图案化层的器件可以为例如源矩阵显示器或者无源矩阵显示器。在有源矩阵显示器的情况下，图案化发光层通常与图案化阳极层和非图案化阴极组合使用。在无源矩阵显示器的情况下，阳极层由阳极材料的平行条形成，电致发光材料和阴极材料的平行条与阳极材料垂直布置，其中电致发光材料和阴极材料的条通常由光刻形成的绝缘材料的条分隔（“阴极隔离物”）。

[0216] B. 发光

[0217] 在将式 (I) 单元用作发光材料的情况下，该单元可以与主体材料例如聚合物主体

材料结合使用,它从该该主体材料可以接受单线态激子,其中式(I)单元的 S_1 能级低于或者至少不高于主体的。

[0218] 式(I)单元可以是与其主体材料物理混合而非化学键合的化合物。或者,式(I)单元可以化学键合到其主体材料上。在聚合物主体材料的情况下,式(I)单元可以作为聚合物主链中的重复单元提供,或者作为侧基或端基结合到聚合物上。合适的式(I)的发光化合物、重复单元、侧基和端基如以上针对三线态接受材料所述。

[0219] 在这种情况下,合适的主体材料包括均聚物或者包含茱单元和具有比式(I)单元高的 S_1 能级的一种或多种共重复单元的共聚物。

[0220] 下面更详细地记载 OLED 中的示例性材料、工艺和器件结构。将会理解,这些材料、工艺和器件结构适用于包含式(I)单元的任何 OLED,无论该单元充当发射体单元还是基本上不发光的三线态接受单元。

[0221] 空穴注入层

[0222] 可以在阳极 2 和发光层 3 之间提供由导电有机或无机材料形成的导电空穴注入层,以帮助从阳极向一个或多个半导体聚合物层的空穴注入。掺杂的有机空穴注入材料的例子包括任选地取代的、掺杂的聚(亚乙基二氧噻吩)(PEDT),特别是掺杂有电荷平衡多元酸——如 EP 0901176 和 EP0947123 中公开的聚苯乙烯磺酸盐(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸例如 **Nafion®**——的 PEDT;如 US 5723873 和 US 5798170 中公开的聚苯胺;和任选地取代的聚噻吩或聚(噻吩并噻吩)。导电无机材料的例子包括过渡金属氧化物如 Journal of Physics D:Applied Physics(1996),29(11),2750-2753 中公开的 VO_x 、 MoO_x 和 RuO_x 。

[0223] 电荷传输层

[0224] 可以在阳极和发光层之间提供空穴传输层。同样,可以在阴极和发光层之间提供电子传输层。

[0225] 类似地,可以在阳极和发光层之间提供电子阻挡层,并且可以在阴极和发光层之间提供空穴阻挡层。传输层和阻挡层可以结合使用。根据其 HOMO 和 LUMO 能级,单一的层可以既传输空穴和电子之一又阻挡空穴和电子中的另一个。

[0226] 如果存在,位于阳极 2 和发光层 3 之间的空穴传输层优选具有小于或等于 5.5eV 的 HOMO 能级,更优选约 4.8-5.5eV。HOMO 能级可以通过例如循环伏安法测量。

[0227] 如果存在,位于发光层 3 和阴极 4 之间的电子传输层优选具有约 3-3.5eV 的 LUMO 能级。例如,在发光层 3 和层 4 之间提供具有 0.2-2nm 范围内的厚度的一氧化硅或二氧化硅层或其它薄的介电层。

[0228] 用作电荷传输材料的聚合物可以包含亚芳基单元,例如式(IV)的茱单元以及上述的其它单元。

[0229] 空穴传输聚合物可以包含芳基胺重复单元,特别是式(V)的重复单元,例如上述式 1-3 的重复单元。该聚合物可以是均聚物,或者它可以是包含最高达 95mol%、优选最高达 70mol% 的量的亚芳基重复单元的共聚物。在使用多于一种式(V)的重复单元的情况下,这些百分比适用于聚合物中存在的芳基胺单元的总数。

[0230] 可以在聚合物主链或聚合物侧链中提供电荷传输单元。

[0231] 在存在的情况下,电荷传输层可以按照以上所述类似的设置包含电荷传输材料和三线态吸收材料,在这种情况下发光层 3 可以包含或不包含三线态接受单元。

[0232] 阴极

[0233] 阴极 4 选自具有使电子可以注入电致发光层的功函数的材料。其它因素也影响阴极的选择,例如阴极和电致发光材料之间的不利相互作用的可能性。阴极可以由单一材料例如铝层组成。或者,它可以包含多种金属,例如低功函数材料和高功函数材料的双层,例如 WO 98/10621 中公开的钙和铝;WO 98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 和 WO 02/84759 中公开的单质钡;或者金属化合物的薄层,特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物,以帮助电子注入,例如 WO 00/48258 中公开的氟化锂;Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001 中公开的氟化钡;以及氧化钡。为了提供电子向器件中的有效注入,阴极优选具有小于 3.5eV、更优选小于 3.2eV、最优选小于 3eV 的功函数。金属的功函数可以见于例如 Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977 中。

[0234] 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特别有利,因为在这种器件中通过透明阳极的发光至少部分地被位于发光像素之下的驱动电路阻挡。透明阴极将包含电子注入材料层,该层足够薄以至于透明。通常,该层的横向电导率 (lateral conductivity) 将由于它薄而变得低。在这种情况下,电子注入材料层与透明导电材料例如氧化铟锡的较厚的层组合使用。

[0235] 将会理解,透明阴极器件不需要具有透明阳极(当然,除非希望得到完全透明的器件),因此用于底部发光器件的透明阳极可以用反射材料层例如铝层代替或补充。透明阴极器件的实例公开于例如 GB 2348316 中。

[0236] 封装

[0237] OLED 往往对水分和氧气敏感。因此,基板优选具有良好的阻隔性能以防止水分和氧气进入器件中。基板通常是玻璃,然而可以使用替代的基板,特别是在需要器件的柔性的情况下。例如,基板可以包含塑料,例如在 US6268695 中,其中公开了塑料与阻隔层交替的基板,或者包含 EP 0949850 中公开的薄玻璃和塑料的叠层。

[0238] 器件优选使用密封物(未示出)封装以防止水分和氧气进入。合适的密封物包括玻璃片,具有合适的阻隔性能的膜例如二氧化硅、一氧化硅或例如 WO 01/81649 中公开的聚合物和电介质的交替叠层,或者例如 W001/19142 中公开的密封容器。在透明阴极器件的情况下,可以将透明封装层例如一氧化硅或二氧化硅沉积至微米级的厚度,但是在一种优选实施方案中该层的厚度在 20–300nm 范围内。可以在基板和密封物之间设置吸气材料,该材料用于吸收可渗透过基板或密封物的任何大气水分和 / 或氧气。

[0239] 溶液处理

[0240] 可以通过任何方法,包括真空蒸发和沉积,从溶剂中的溶液沉积发光层 3。在发光层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烷基苯或多烷基苯,例如甲苯和二甲苯。特别优选的溶液沉积技术包括印刷和涂布技术,优选旋涂和喷墨印刷。

[0241] 旋涂特别适合于其中不需要电致发光材料的图案化的器件——例如用于照明应用或者简单的单色分段显示器。

[0242] 喷墨印刷特别适合于高信息含量的显示器,特别是全色显示器。可以通过在第一电极上提供图案化层并限定阱而喷墨印刷器件,所述阱用于印刷一种颜色(在单色器件的情况下)或者多种颜色(在多色、特别是全色器件的情况下)。图案化层通常为光致抗蚀剂层,其被图案化以限定阱,如例如 EP 0880303 中所述。

[0243] 作为阱的替代,可以将墨印刷到限定于图案化层中的沟道中。特别是,可以将光致抗蚀剂图案化以形成沟道,与阱不同的是,该沟道延伸过多个像素并且它可以在沟道末端是封闭的或开放的。

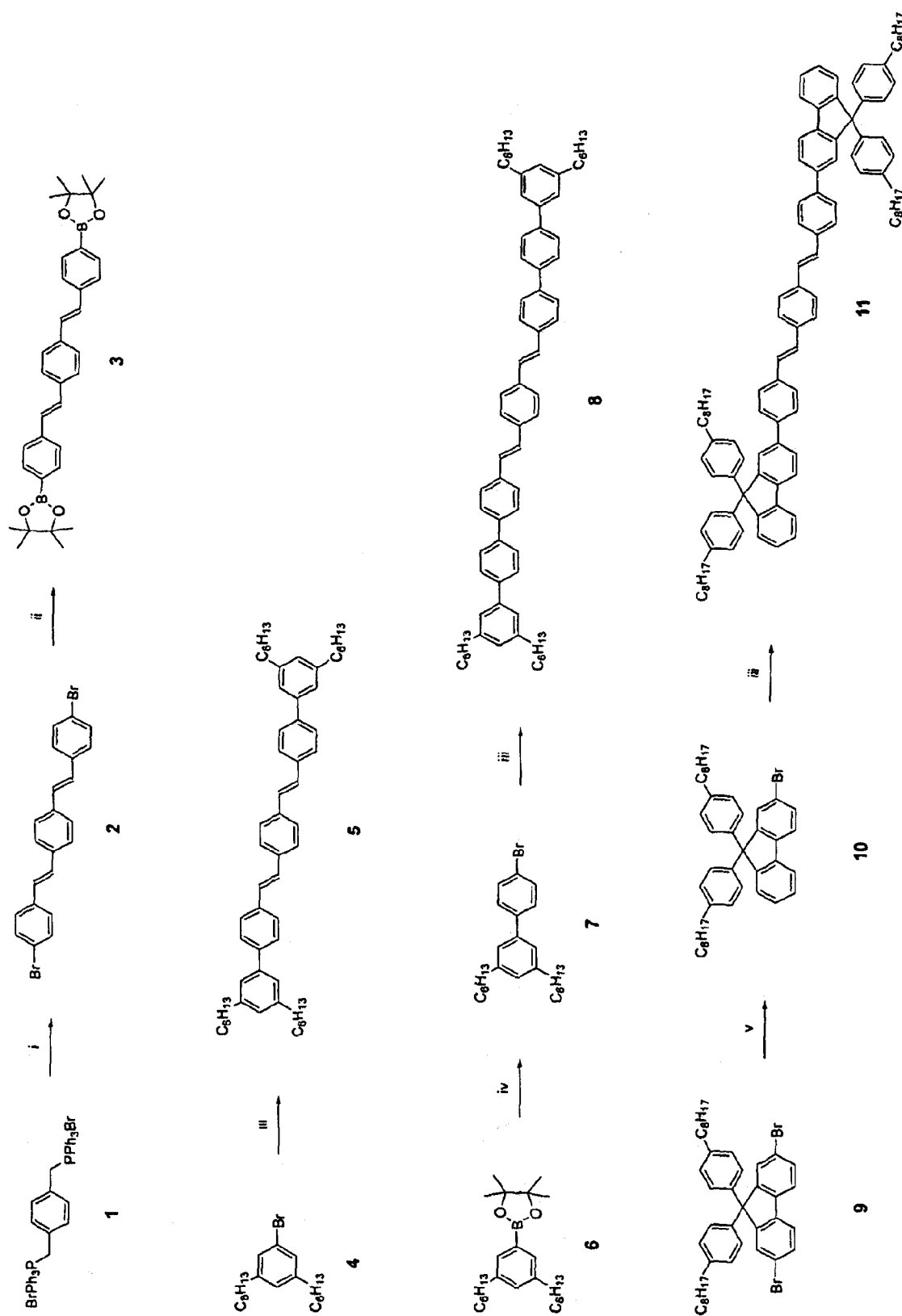
[0244] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0245] 如果通过溶液处理形成 OLED 的多个层,那么本领域技术人员将会知晓防止相邻的层混杂的技术,例如通过在沉积下一层之前将本层交联,或者选择相邻的层的材料以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。

[0246] 材料实施例

[0247] 根据以下合成方法制备式 (I) 的化合物:

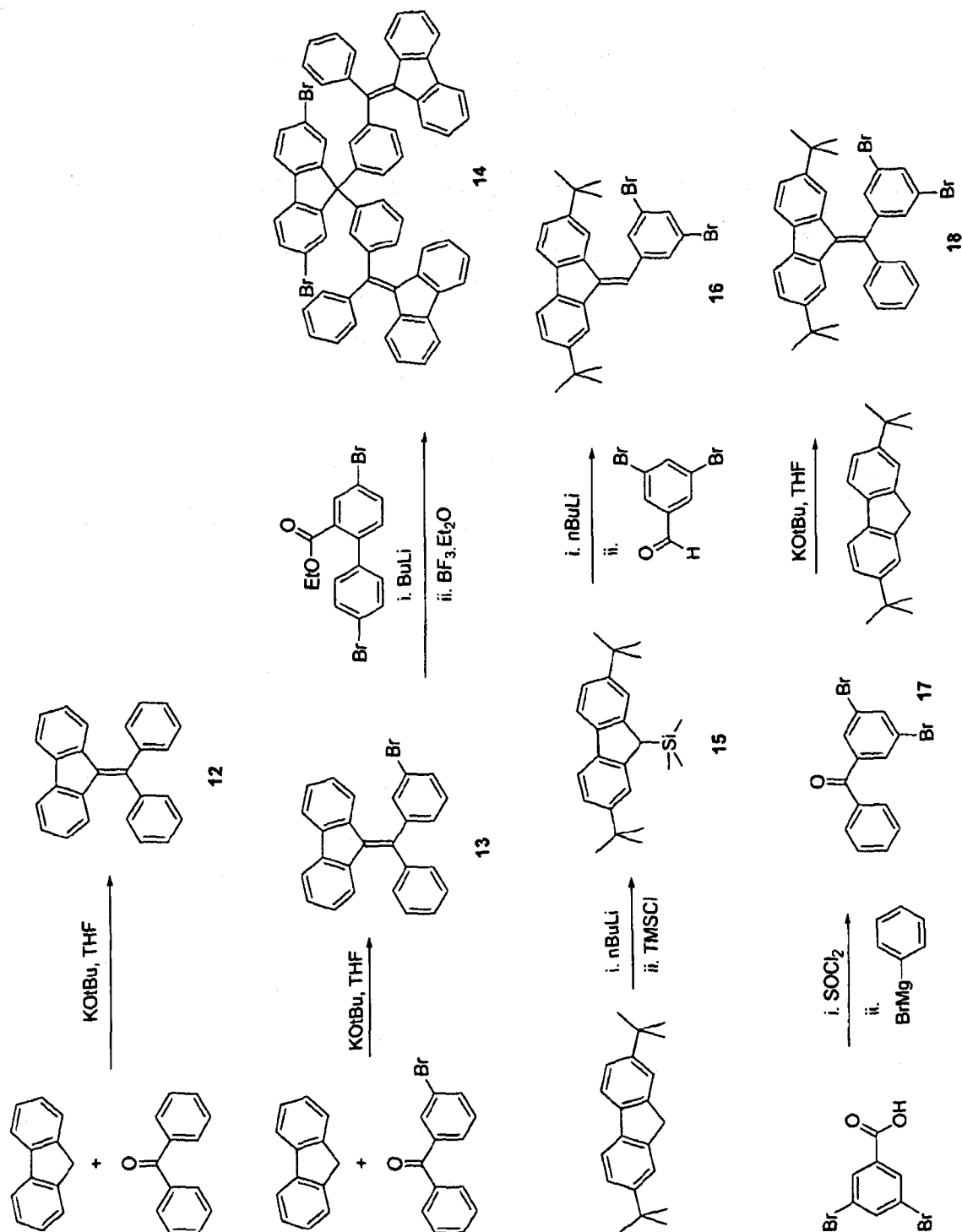
[0248]



[0249] i. 4-溴苯甲醛, NaO^tBu , THF, ii. BuLi, IPB, THF, iii. 3, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Et₄NOH, 甲苯, iv. 1-溴-4-碘苯, Pd(PPh₃)₄, Ag₂CO₃, THF, v. BuLi, H₂O, THF

[0250] 根据以下方法制备三线态接受材料 12、用于形成聚合物的三线态猝灭端基或侧基的反应性化合物 13 以及用于形成三线态猝灭重复单元的单体 14、16 和 18：

[0251]



[0252] 化合物 2

[0253] 向对亚二甲苯基双(三苯基溴化磷鎓)(81.3g, 103mmol) 和对溴苯甲醛(38.3g, 207mmol) 在无水四氢呋喃(1000ml) 中的冰冷溶液中加入叔丁醇钠(22.0g, 229mmol), 并使反应混合物在搅拌过夜的情况下升温至室温。在水性后处理以及在回流的甲苯中用碘处理后, 以黄色固体的形式分离标题化合物(20.3g, 46mmol)。

[0254] 化合物 3

[0255] 向化合物 2 (4.40g, 10mmol) 在无水四氢呋喃 (200ml) 中的冷却至 -78°C 的溶液中加入正丁基锂 (2.5M 于己烷中, 12ml, 30mmol), 随后加入异丙氧基硼酸频那醇酯 (5.60g, 30mmol)。使反应混合物升温至室温并用酸骤停。通过柱色谱 (二氧化硅, 甲苯) 得到黄色固体状的标题化合物 (2.95g, 5.5mmol)。

[0256] 化合物 5

[0257] 将化合物 3 (1.21g, 2.3mmol)、化合物 4 (1.80g, 5.5mmol) 和双 (三苯基膦) 二氯化钯 (II) (0.088g, 0.13mmol) 在甲苯 (75ml) 和氢氧化四乙基铵 (20wt% 于水中, 15ml, 20mmol) 中的溶液在回流下搅拌过夜。在水性后处理后, 通过柱色谱 (二氧化硅, 己烷 / 甲苯) 和重结晶得到黄色固体状的标题化合物 (0.44g, 0.6mmol)。

[0258] 化合物 7

[0259] 将化合物 6 (10.0g, 27mmol) 和 1-溴-4-碘苯 (11.4g, 40mmol)、碳酸银 (14.8g, 54mmol) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) (3.11g, 2.7mmol) 在无水四氢呋喃 (200ml) 中的溶液回流过夜。通过柱色谱 (二氧化硅, 己烷) 得到无色油状的标题化合物 (4.07g, 10mmol)。

[0260] 化合物 8

[0261] 根据针对化合物 5 的流程, 使用化合物 3 (2.47g, 4.6mmol) 和化合物 7 (4.05g, 10mmol), 获得黄色固体状的标题化合物 (2.0g, 2.2mmol)。

[0262] 化合物 10

[0263] 向化合物 9 (20.0g, 29mmol) 在无水四氢呋喃 (300ml) 中的冷却至 -78°C 的溶液中加入正丁基锂 (2.5M 于己烷中, 11.5ml, 29mmol), 随后加入水 (10ml, 555mmol)。使反应混合物升温至室温。通过柱色谱 (二氧化硅, 己烷 / 甲苯) 得到无色油状的标题化合物 (6.0g, 9.7mmol)。

[0264] 化合物 11

[0265] 根据针对化合物 5 的流程, 使用化合物 3 (1.84g, 3.4mmol) 和化合物 10 (4.67g, 7.1mmol), 获得黄色固体状的标题化合物 (0.84g, 0.6mmol)。

[0266] 化合物 12

[0267] 将干燥的四氢呋喃 (500ml) 在氮气下加入芴 (10.00g, 60.16mmol) 和叔丁醇钾 (7.43g, 66.18mmol) 的混合物中, 并在室温下搅拌 5 分钟。然后将固体二苯甲酮 (10.96g, 60.16mmol) 加入, 并将反应混合物在氮气下在室温下再搅拌 20 小时。然后加入氯化铵水溶液 (饱和, 200ml) 并搅拌, 直到颜色褪去。加入二乙醚 (100ml), 将水层分离并用二乙醚 (2 \times 100ml) 萃取。将合并的有机层用水 (3 \times 200ml) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 并蒸发。将粗产物 (16.0g) 用二氯甲烷: 己烷 (100 : 200ml) 然后用二氯甲烷: 乙腈 (100 : 200ml) 重结晶两次, 然后在真空下干燥, 得到 9-(二苯基亚甲基)-9H-芴的白色晶体 (7.34g)。

[0268] 化合物 13

[0269] 根据针对化合物 12 所述的流程, 使用芴 (31.83g, 191.5mmol) 和 3-溴二苯甲酮 (50.00g, 191.5mmol), 然后按照用二氯甲烷: 己烷的重结晶, 获得灰白色结晶固体状的标题化合物 (62.11g, 162mmol)。

[0270] 化合物 14

[0271] 将化合物 13 (30.00g, 73.29mmol) 在干燥的四氢呋喃 (200ml) 中的溶液在氮

气下在丙酮 / 干冰浴中冷却至 -70°C 以下, 然后滴加正丁基锂 (2.5M 于己烷中, 28.0ml, 70.1mmol)。将反应混合物在 -70°C 以下搅拌 90 分钟, 然后滴加 4,4'-二溴联苯-2-羧酸乙酯 (11.79g, 31.9mmol) 在干燥的四氢呋喃 (40ml) 中的溶液, 并将反应混合物再搅拌 40 小时, 同时使其升温至室温。然后加入氯化铵水溶液 (饱和, 50ml) 并搅拌 20 分钟。然后加入二乙醚 (200ml), 将有机层分离并用二乙醚 ($2 \times 50\text{ml}$) 萃取。将合并的有机层用水洗涤 ($3 \times 100\text{ml}$), 用无水硫酸镁干燥, 然后蒸发。将粗中间体在氮气下溶解于干燥的二氯甲烷 (200ml), 然后在氯化钠 / 冰浴中冷却。滴加三氟化硼醚化物 (38ml), 并将暗色的溶液搅拌过夜, 使其升温至室温。然后将反应混合物倒到冰 / 水 (500ml) 上, 并加入磷酸钾水溶液 (20g 于 200ml 中), 并搅拌 1 小时。将水层分离, 并用二氯甲烷 ($2 \times 50\text{ml}$) 萃取, 并将合并的有机层用水洗涤 ($2 \times 100\text{ml}$), 用无水硫酸镁干燥, 然后蒸发得到橙色油。将其用己烷研磨两次, 然后由甲苯: 乙腈重结晶, 得到标题化合物 (20.5g, 20.9mmol)。

[0272] 化合物 15

[0273] 在氮气下, 在冰浴中, 将正丁基锂 (95ml, 2.5M 于己烷中, 238mmol) 滴加到 2,7-二叔丁基芴 (66.3g, 238mmol) 在干燥的二乙醚 (1.4L) 中的溶液中, 然后搅拌 20 分钟。加入氯三甲基硅烷 (40ml, 过量) 并搅拌 6 小时, 逐渐升温至室温。加入水 (500ml), 并将有机层分离、用水洗涤 ($3 \times 100\text{ml}$)、用无水硫酸镁干燥并蒸发, 得到橙色固体。由热的己烷重结晶得到标题化合物 (60.7g, 73%)。

[0274] 化合物 16

[0275] 在氮气下在 0°C 将正丁基锂 (7.4ml, 2.5M 于己烷中, 18mmol) 缓慢加入到 2,7-二叔丁基-9-三甲基甲硅烷基芴 (7.11g, 20.2mmol) 在干燥的二乙醚 (100ml) 中的溶液中, 并搅拌 15 分钟。加入二溴苯甲醛 (4.87g, 18.4mmol) 并将反应在室温下搅拌 2 小时。加入水 (50ml), 并将有机层分离、用水洗涤 ($3 \times 30\text{ml}$)、用无水硫酸镁干燥并蒸发, 得到橙色油。由己烷、乙腈和丙-2-醇重结晶得到标题化合物。

[0276] 化合物 17

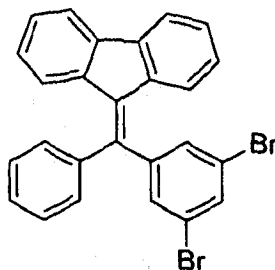
[0277] 将亚硫酸氯 (100ml) 加入 3,5-二溴苯甲酸 (50.0g, 178mmol) 中并加热回流 6 小时。然后将过量的亚硫酸氯通过蒸馏除去, 并将剩余的褐色固体溶解于干燥的四氢呋喃 (1L) 中, 并在氮气下在丙酮 / 干冰浴中冷却至 -70°C 以下。向冷的反应混合物中滴加苯基溴化镁溶液 (179ml, 1M 于四氢呋喃中, 179mmol), 然后使温度升至室温, 同时搅拌 4 小时。小心地加入水 (200ml), 然后加入二乙醚 (200ml)。将水层分离并用二乙醚 ($2 \times 50\text{ml}$) 萃取, 然后将合并的有机层用水洗涤 ($3 \times 100\text{ml}$), 用硫酸镁干燥并蒸发。用甲醇研磨释放出白色固体, 其在由己烷重结晶后得到标题化合物 (23.66g)。

[0278] 化合物 18

[0279] 根据针对化合物 12 所述的流程, 使用 2,7-二叔丁基芴 (19.37g, 69.6mmol) 和 3,5-二溴二苯甲酮 (23.66g, 69.6mmol), 然后按照用己烷的重结晶、二氧化硅柱色谱 (用 5% 二氯甲烷: 己烷洗脱) 并进一步用二氯甲烷: 甲醇重结晶, 获得黄色固体状的标题化合物 (0.90g)。

[0280] 化合物 19

[0281]



[0282] 按照以上关于化合物 18 所述的方法,通过上述中间体 17 的下述反应制备化合物 19。

[0283] 在氮气下将叔丁醇钾 (39.16g, 342mmol) 加入茚 (58.0g, 342mmol) 在干燥的四氢呋喃 (400ml) 中的溶液中,并在室温下搅拌直到完全溶解。然后将反应混合物冷却至 -75°C ,并滴加 3,5-二溴二苯甲酮 (116.3g, 342mmol) 在干燥的四氢呋喃 (350ml) 中的溶液,保持温度在 -70°C 以下,然后搅拌过夜,同时使其升温至室温。然后将反应冷却,并加入氯化铵水溶液 (饱和, 250ml) 并在 0°C 搅拌 20 分钟,然后在真空下除去四氢呋喃。加入水 (1L) 并用二氯甲烷 ($3 \times 250\text{ml}$) 萃取,并将合并的有机级份用水 ($3 \times 300\text{ml}$) 洗涤、用硫酸镁干燥并蒸发,得到褐色油。通过柱色谱纯化 (己烷 + 渐增的二氯甲烷) 然后用己烷研磨并由二氯甲烷: 甲醇重结晶,得到浅黄色固体状的目标产物 (38.2g)。

[0284] 器件实施例 1- 三线态接受

[0285] 形成了具有下列结构的器件:

[0286] ITO/HIL/HTL/EL/MF/A1

[0287] 其中 ITO 表示氧化铟锡阳极;HIL 是由可从 Plextronics Inc 获得的空穴注入材料形成的空穴注入层;HTL 是聚合物的空穴传输层,所述聚合物包含式 (IV) 的茚重复单元和式 (V) 的胺重复单元;EL 是包含式 (IV) 的茚重复单元和式 (V) 的胺重复单元并用 0.25mol% 的 DPVBi 共混的发光层;MF 是金属氟化物;并且 MF/A1 双层形成器件的阴极。

[0288] 器件实施例 2-4- 三线态接受

[0289] 如以上制备另外三种器件,除了以 0.5、1 和 3mol% 的浓度提供 DPVBi (分别为器件 2、3 和 4)。

[0290] 如图 5 所示,器件 3 具有与其中不存在三线态接受化合物的对比器件 (A) 中基本相同的电致发光光谱 (B),表明三线态接受化合物的 S1 能级高于聚合物的发光单元的。

[0291] 如图 6 中所示,在所有情况下示例性器件 1-4 的 T_{90} 寿命 (即在恒定电流下器件亮度降至其初始亮度的 90% 所花的时间) 对比器件 (C) 长,并且寿命衰减曲线与对比器件 (C) 的曲线相比显著地更加平缓,在所述对比器件中亮度首先急剧降低然后变平。

[0292] 图 7 表明器件 3 (虚线) 和对比器件 (实线) 的电流密度 - 电压特性基本上相同。

[0293] 图 8 示出器件 3 (虚线, E) 与对比器件 (实线, F) 相比外量子效率的降低。这在该情况下是预料到的,其中三线态被猝灭,不导致存在于发光聚合物的三线态的三线态 - 三线态湮灭,然而可以通过如上所述引起三线态 - 三线态湮灭而恢复效率。

[0294] 器件实施例 5

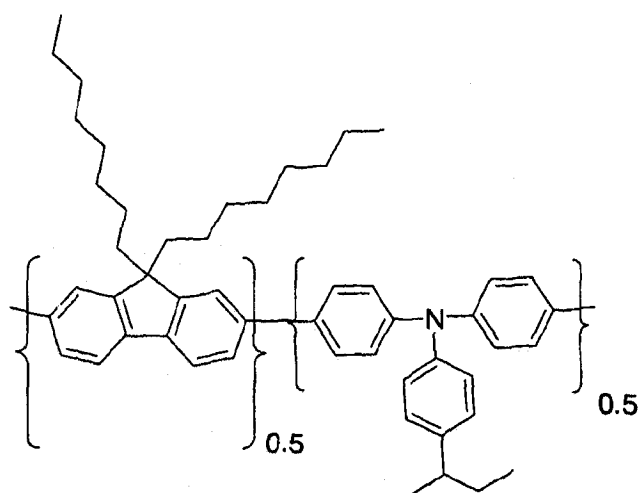
[0295] 按照器件实施例 1 形成了器件,其中 HTL 包含 50 : 50mol 共聚物 F8-TFB (聚-(9,9-二辛基茚-N-(4-(2-丁基)苯基)-二苯基胺)) 并且 EL 包含 95 : 5mol 共聚物 F8-PFB (聚-(9,9'-二辛基茚-共聚-双-N, N'-(4-丁基苯基)-双-N, N'-苯基-1,

4-亚苯基二胺)),该共聚物 F8-PFB 用三线态猝灭添加剂 DPVBi (4,4'-双(2,2'-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯)共混(1% mol 比例)。

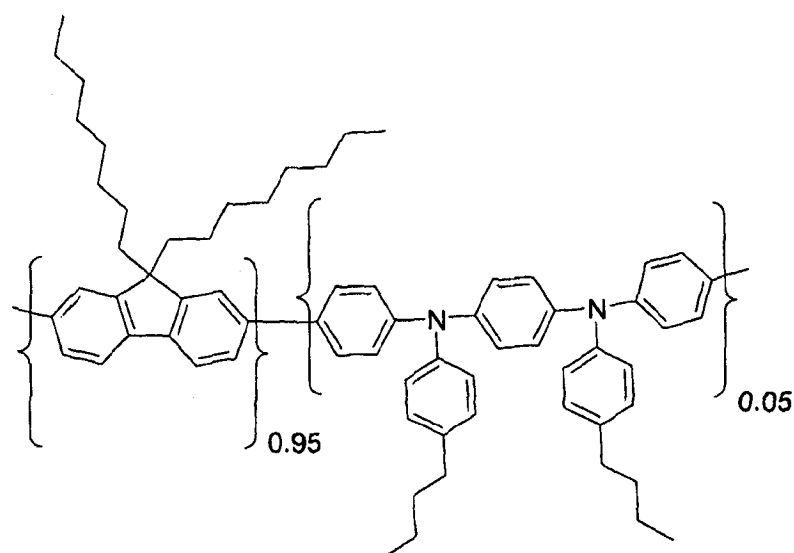
[0296] DPVBi 具有在光谱的红-绿部分的三线态能量(参见 Chen, P. et al. White organic light-emitting devices with a bipolar transport layer between blue fluorescent and orange phosphorescent emitting layers. Appl. Phys. Lett. 91, 023505-3(2007); Schwartz, G., Fehse, K., Pfeiffer, M., Walzer, K. & Leo, K. Highly efficient white organic light emitting diodes comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions. Applied Physics Letters 89, 083509(2006); 以及 Romanovskii, Y. V. et al. Phosphorescence of pi-conjugated oligomers and polymers. Phys. Rev. Lett. 84, 1027-1030(2000)。

[0297] DPVBi 与发光聚合物相比还具有高的单线态能量(3.2eV),因此该分子将接受聚合物三线态而不影响发光三线态,这通过观察到该小分子向聚合物中的纳入不影响器件光致发光的强度或光谱而得以证实。

[0298]



F8-TFB (1)



F8-PFB (2)

[0299] 使用时间分辨电致发光以及准 cw 和时间分辨激发态吸收研究了单线态和三线态激子的动力学。别处已记载了激发态吸收技术 (King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution. J. Chem. Phys. 121, 10803-10808 (2004), 以及 Dhoot, A. S., Ginger, D. S., Beljonne, D., Shuai, Z. & Greenham, N. C. Triplet formation and decay in conjugated polymer devices. Chemical Physics Letters 360, 195-201 (2002)), 并且已使用这些技术对聚芴的三线态进行了良好的表征, 将峰值在 780nm 的强的激发态吸收归结为三线态 (King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution. J. Chem. Phys. 121, 10803-10808 (2004), 以及 Rothe, C., King, S. M., Dias, F. & Monkman, A. P. Triplet exciton state and related phenomena in the beta-phase of poly(9,9-dioctyl)fluorene. Physical Review B 70, (2004))。聚芴三线态种群的探查在 780nm 进行, 并且本领域技术人员将理解如何基于其它发光材料的激发态

吸收特征来针对这些材料修改该探查。

[0300] 图 9 示出器件实施例 5 (菱形) 的外量子效率 (EQE), 以及对比器件的外量子效率, 在对比器件中不存在三线态猝灭添加剂 (方块)。具有三线态猝灭添加剂的器件在高电压下表现出峰值 EQE 的约 20% 的显著降低。在不存在器件的电致发光光谱的变化情况下发生效率的损失; 因此, 如从单线态能量所期望的那样, 该添加剂既不猝灭三线态激子也不参与器件的发光。不希望受限于任何理论, 据信效率的损失是由于来自发光聚合物的三线态的猝灭导致的 TTA 组分的除去。

[0301] 使用如上所概述的准 cw 激发态吸收来测量聚合物骨架上的三线态激子的密度。

[0302] 图 10 示出包括 (菱形, 圆形) 和不包括 (方块) 三线态猝灭剂的聚合物骨架上的三线态的密度, 在具有添加剂的器件中骨架上的三线态的密度降低约 10 倍, 因而该添加剂在所有的器件驱动电压下在猝灭来自聚合物的三线态方面非常有效。共轭聚合物中三线态激发态吸收的消光系数的文献值在 10^{-16} – 10^{-15} cm² 范围内, 这给出在标准器件中在 50 mA cm⁻² 的典型驱动电流下 10^{16} – 10^{17} cm⁻³ 的三线态密度, 并且衰变被它们的相互双分子湮灭所支配, 这导致发射性单线态激子的产生。

[0303] 图 11 示出在器件实施例 2 的断开过程中的时间分辨电致发光 (空心方块, 空心圆形), 与时间分辨瞬态三线态吸收 (实心方块) 及其平方 (实心圆形) 对比。虚线为相同的斜率。还示出了当在器件电流切断后将 -10 V 200 ns 时长的反向偏压脉冲施加于器件 250 ns 时对电致发光断开的影响。

[0304] 在电流断开后, 起初存在与器件的 RC 时间常数类似的时间尺度上的亮度快速衰减, 然后是占总的初始电致发光的约 30% 的 EL 中的残余信号以及几微秒内的衰减。通常, 将 OLED 中的慢的瞬态发光归结于来自深陷阱或者界面电荷层或 TTA 的电荷的复合 (参见 Kondakov, D. Y. Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. J. Appl. Phys. 102, 114504–5 (2007), Sinha, S., Rothe, C., Guentner, R., Scherf, U. & Monkman, A. P. Electrophosphorescence and Delayed Electroluminescence from Pristine Polyfluorene Thin Film Devices at Low Temperature. Physical Review Letters 90, 127402 (2003), 以及 Sinha, S., Monkman, A. P., Guentner, R. & Scherf, U. Space-charge-mediated delayed electroluminescence from polyfluorene thin films. Appl. Phys. Lett. 82, 4693–4695 (2003))。

[0305] 为了区分两种机理, 通过在器件电流断开后施加 10 V 的反向偏压脉冲 100 ns 测量了相同的瞬态电致发光轨迹, 该脉冲将除去或者至少显著地扰动俘获电荷对亮度衰减的任何贡献。数据表明, 尽管电场猝灭单线态激子而导致反向偏压脉冲过程中发光被轻微猝灭, 但是反向偏压脉冲后 EL 的衰减与标准衰减形状相比无变化。因此可以得出结论, 俘获电荷的复合不是残余亮度信号的显著贡献者 (Popovic, Z. D. & Aziz, H. Delayed electroluminescence in small-molecule-based organic light-emitting diodes: Evidence for triplet-triplet annihilation and recombination-center-mediated light-generation mechanism. J. Appl. Phys. 98, 013510–5 (2005))。此外, 将残余发光的形状与三线态密度相比 (示于图 11 中) 得到两个发现, 首先, 三线态衰变的时间尺度与 EL 的衰变类似, 但是更重要的是残余亮度的衰减的近似斜率与

三线态密度的平方的斜率非常相似。该发现有力证明了 EL 的残余衰减是由于得到发射性单线态激子的双分子三线态 - 三线态湮灭反应。有价值的是要注意到, 三线态激子密度不被 10V 反向偏压脉冲的施加显著地猝灭, 因为三线态比单线态对电场更加稳定得多, 这是由于它们的固有地更大的激子结合能 (Rothe, C., King, S. M. & Monkman, A. P. Electric-field-induced singlet and triplet exciton quenching in films of the conjugated polymer polyspirobifluorene. Phys. Rev. B 72, 085220 (2005) 以及 Deussen, M., Scheidler, M. & Bassler, H. Electric-Field-Induced Photoluminescence Quenching in Thin-Film Light-Emitting-Diodes Based on Poly(Phenyl-P-Phenylene Vinylene). Synth. Met. 73, 123-129 (1995))。

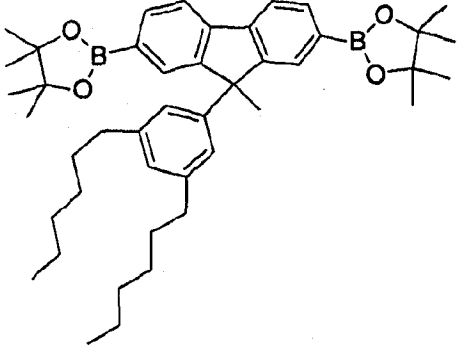
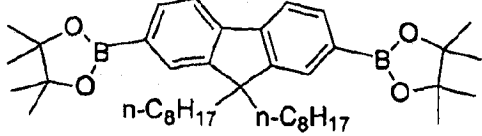
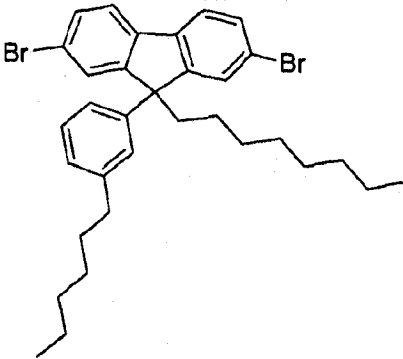
[0306] 图 12 示出具有 (虚线) 和不具有 (实线) 三线态猝灭添加剂的器件的电致发光衰减, 对寿命的影响是清楚的, T90 存在约 5 倍的改善, 最终器件寿命存在 > 3x 的改善。图 5 的下部示出寿命测试过程中器件的效率, 其清楚地表明来自 TTA 贡献的额外效率提升在寿命测试的早期损失掉, 此后两个器件的衰减显著地相似。

[0307] 寿命获益的代价是 EQE 下降 20%, TTA 的完全去除容易地被初始衰减的该稳定化所超过。在进一步的配置中, 通过使用上述稳定的 TTA 可以获得高的效率和寿命两者。

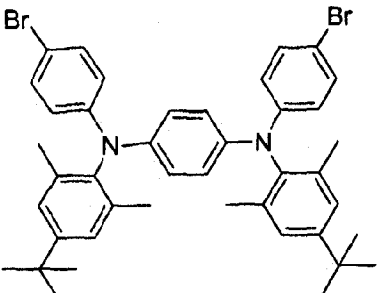
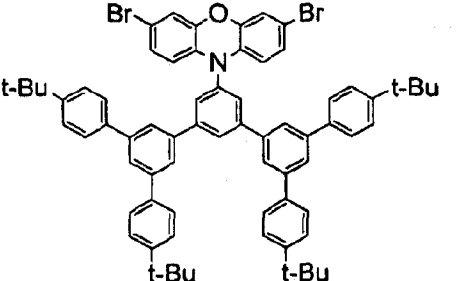
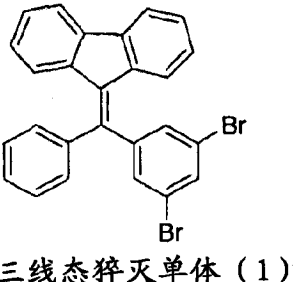
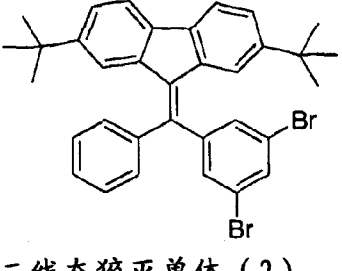
[0308] 器件实施例 6- 三线态接受

[0309] 使用 W000/53656 中所述的方法, 通过下列单体的 Suzuki 聚合制备蓝色发光聚合物:

[0310]

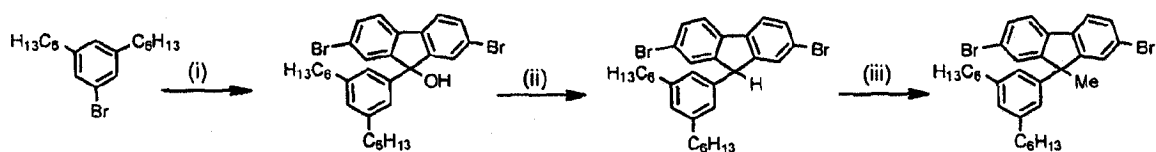
单体	对比聚合物 1 mol%	聚合物实施例 1 mol%	聚合物实施例 2 mol%
	36	36	36
	14	14	14
	44	43.65	43.65

[0311]

	5	5	5
	1	1	1
 <p>三线态猝灭单体 (1)</p>	0	0.35	0
 <p>三线态猝灭单体 (2)</p>	0	0	0.35

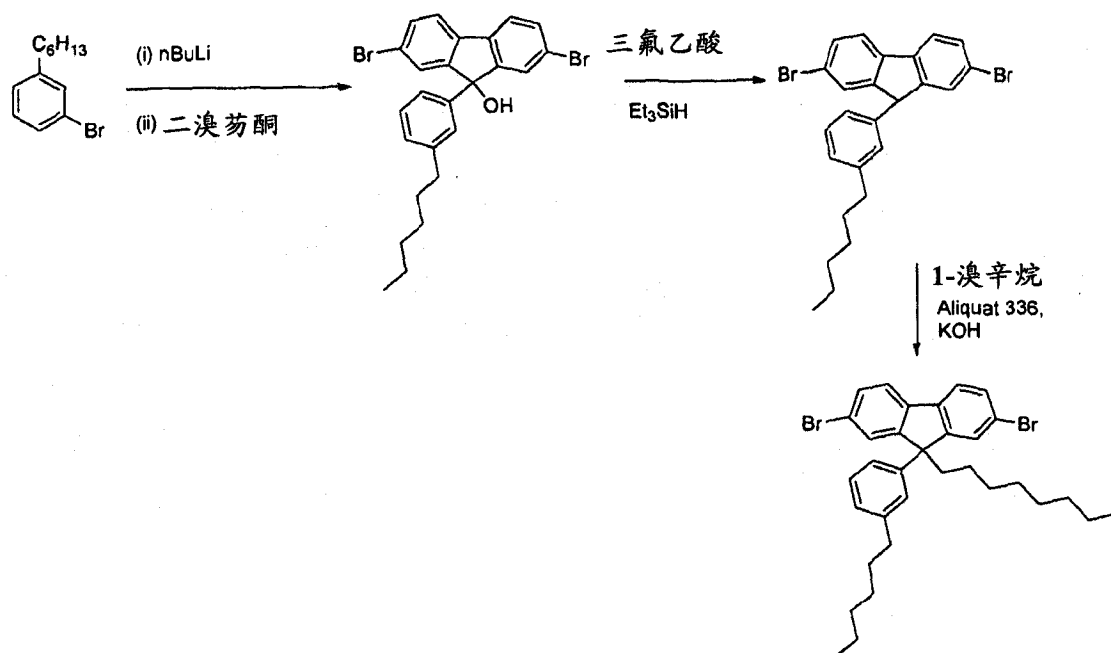
[0312] 根据下列方案制备非对称取代的含芴单体：

[0313]



[0314] (i) a) n-BuLi, THF, -76°C, b) 2,7-二溴芴酮, -76°C至室温 ; (ii) Et₃SiH, TFA, 己烷, 室温 ; (iii) MeI, KOH, DMSO/H₂O, 室温

[0315]



[0316] 根据 WO2010/001982 中所公开的方法制备吩噻嗪基单体。

[0317] 使用这些聚合物形成具有下列结构的器件：

[0318] ITO/HIL/HTL/LE/ 阴极

[0319] 其中 HIL 是包含空穴注入材料的空穴注入层, HTL 是通过将包含式 (IV) 的芴重复单元和式 (V) 的胺重复单元的发光聚合物旋涂形成的空穴传输层, LE 是通过将聚合物实施例 1、聚合物实施例 2 或对比聚合物 1 旋涂形成的发光层；阳极包含与发光层接触的金属氟化物层以及形成于金属氟化物层上方的铝层。

[0320] 参见图 13, 可以看出三线态猝灭重复单元 1 和 2 在聚合物实施例 1 (短线虚线) 和聚合物实施例 2 (点虚线) 中的存在与对比聚合物 1 (实线) 相比对聚合物的发光具有很少的影响或者没有影响, 表明三线态猝灭重复单元 1 和 2 是基本上非发光的。

[0321] 参见图 14, 对比聚合物 1、聚合物实施例 1 和聚合物实施例 2 的电流密度是类似的。

[0322] 参见图 15, 对于聚合物实施例 1 和聚合物实施例 2, 与对比聚合物 1 相比观察到外量子效率 (EQE) 的下降。这在该情况下是预料到的, 其中三线态被猝灭, 不导致存在于发光聚合物的三线态的三线态-三线态湮灭, 然而可以通过如上所述引起三线态-三线态湮灭而恢复效率。

[0323] 参见图 16, 测量了半衰期 (即在恒定电流下器件的亮度从初始亮度下降 50% 所花的时间)。含有聚合物实施例 1 和 2 的器件 (点虚线和短线虚线) 的半衰期为含有对比聚合物 1 的器件 (实线) 的约两倍或者大于两倍。

[0324] 来自式 (I) 化合物的发光

[0325] 图 17 示出单独的主体组合物 (实线) 和与 DPVBi 的组合物 (虚线) 的光致发光光谱。该组合物可以用于发光器件中, 其中发光材料是 DBVBi。

[0326] 尽管已针对具体的示例性实施方案说明了本发明, 但是应当理解, 在不偏离下列权利要求中所述的本发明范围的情况下, 本文中所公开的特征的多种修改、变更和 / 或组合对于本领域技术人员而言是显而易见的。

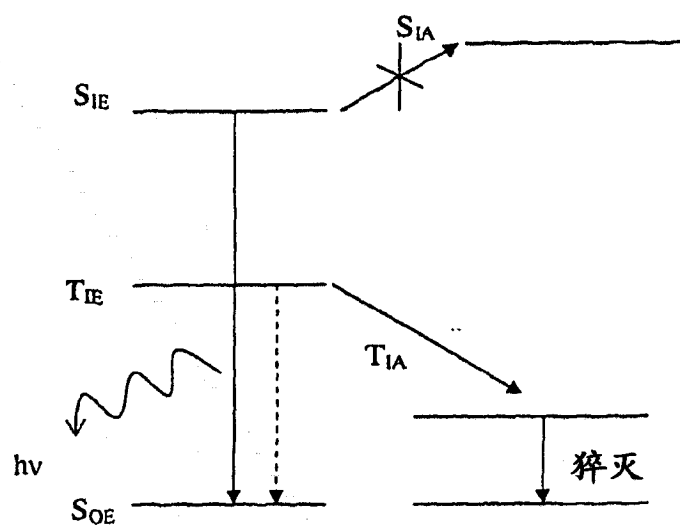


图 1

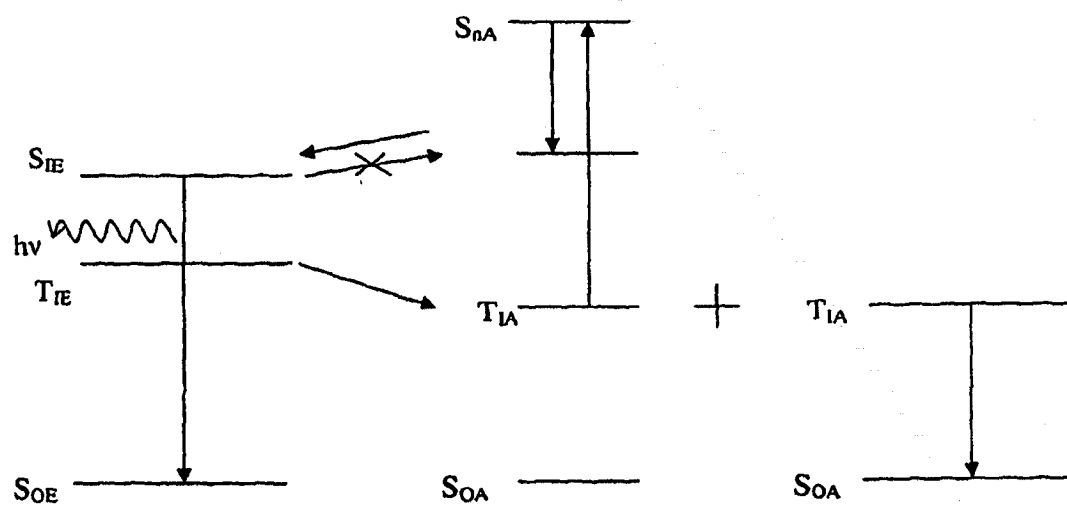


图 2

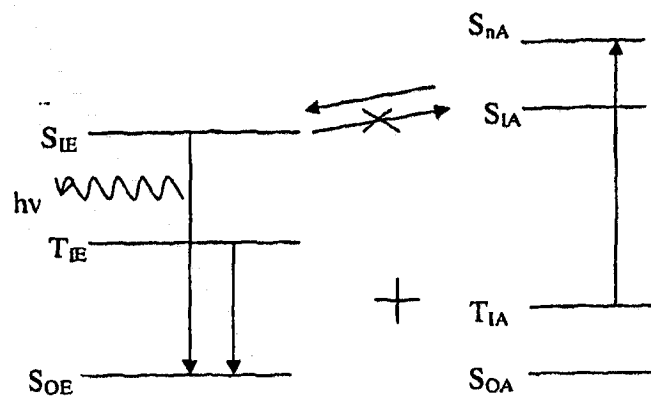


图 3

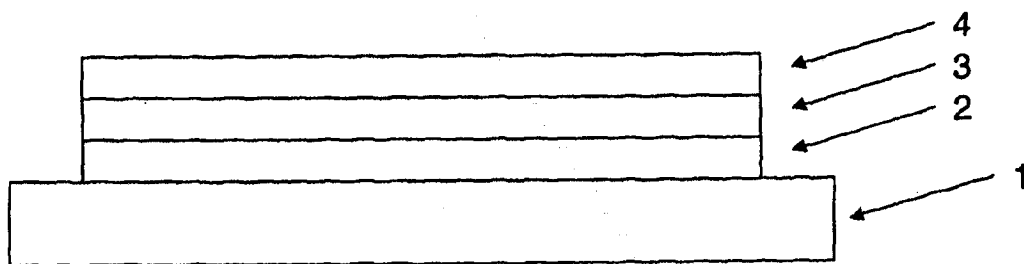


图 4

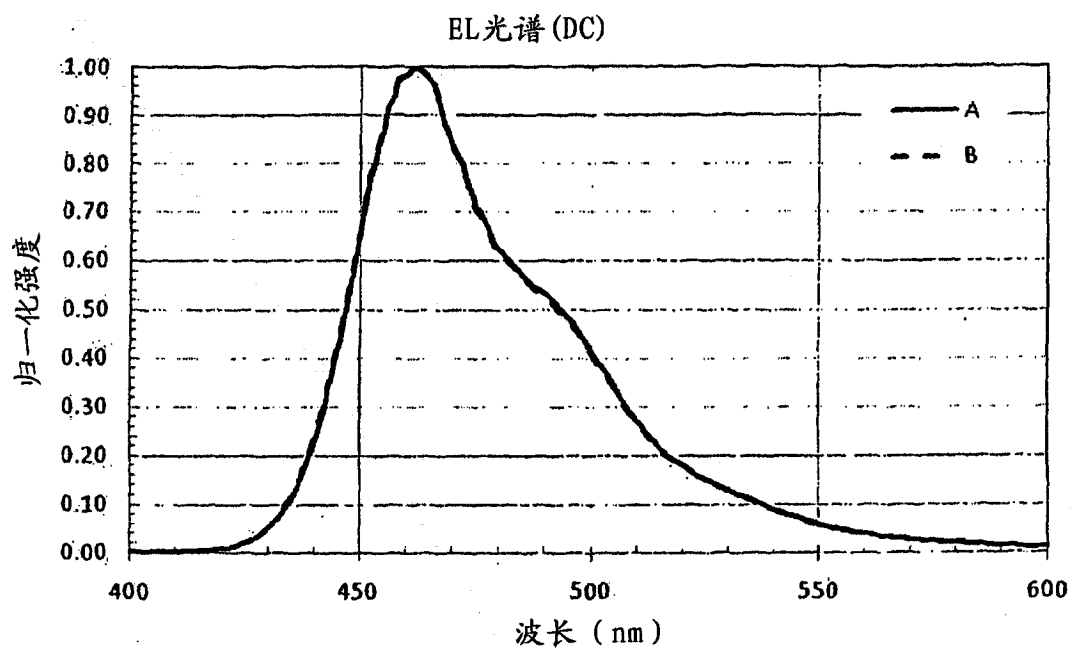


图 5

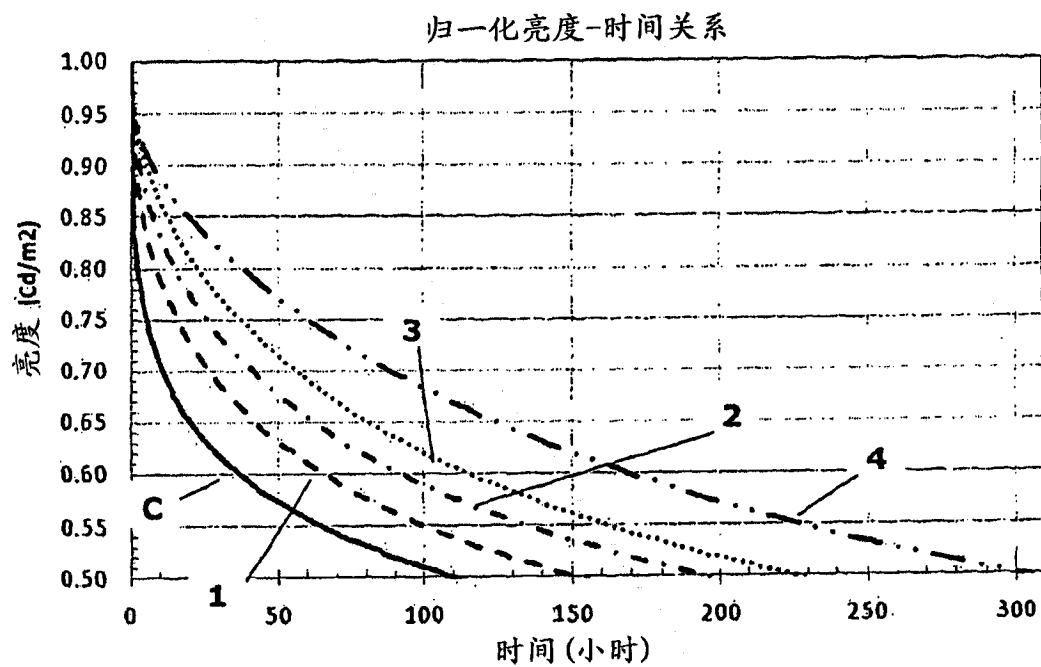


图 6

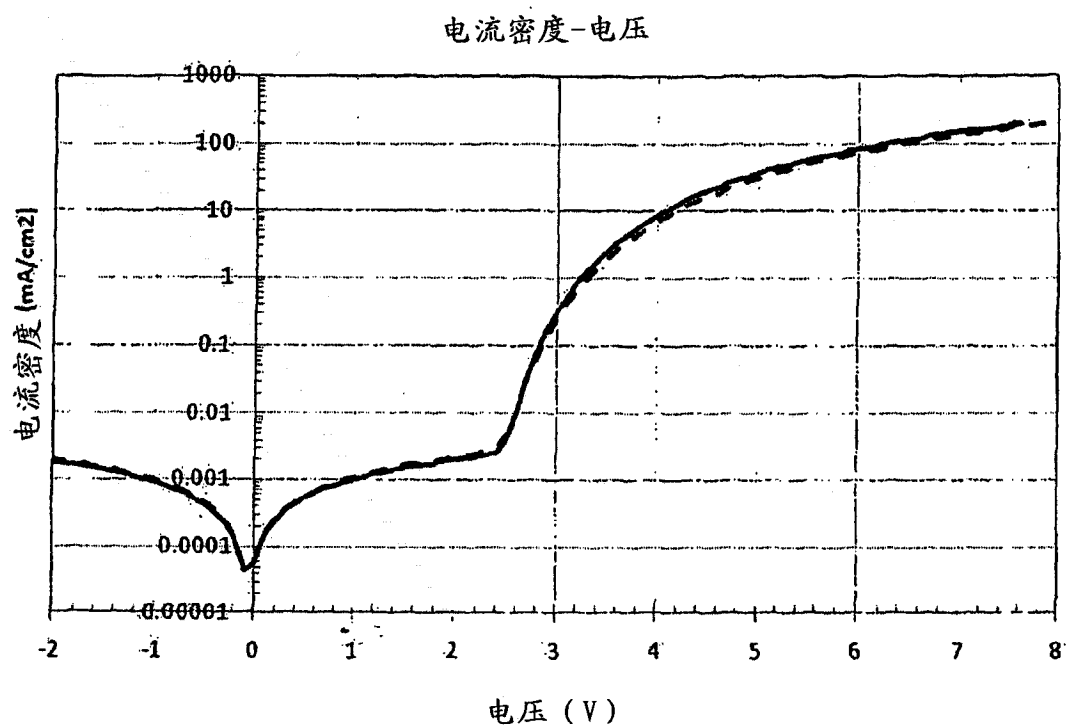


图 7

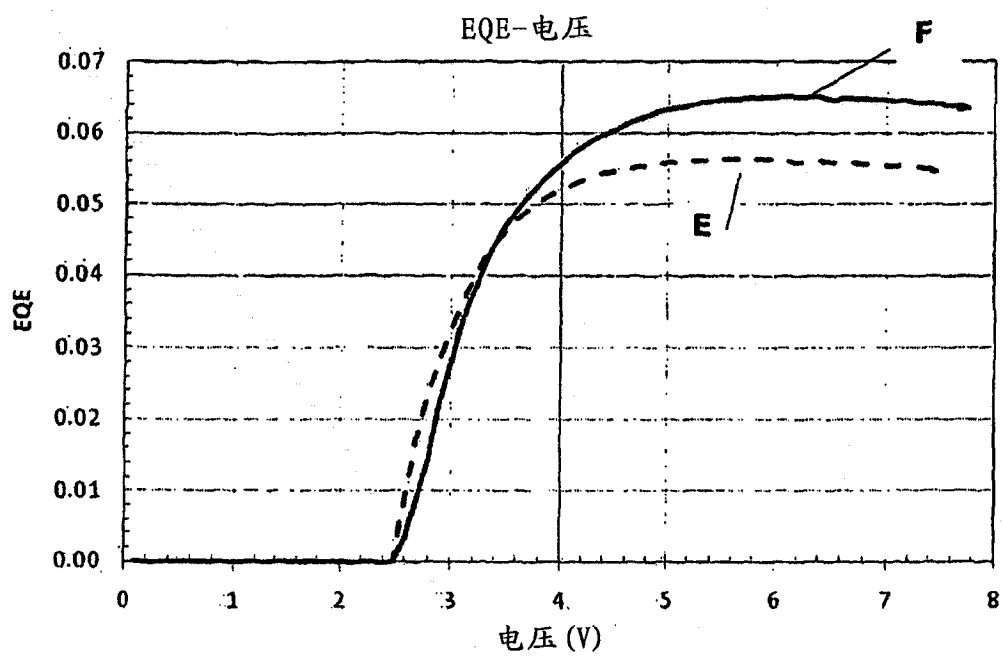


图 8

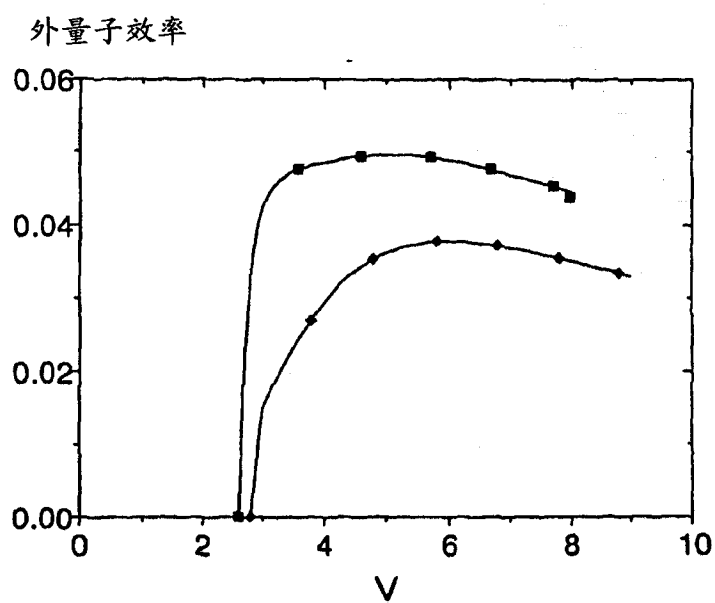


图 9

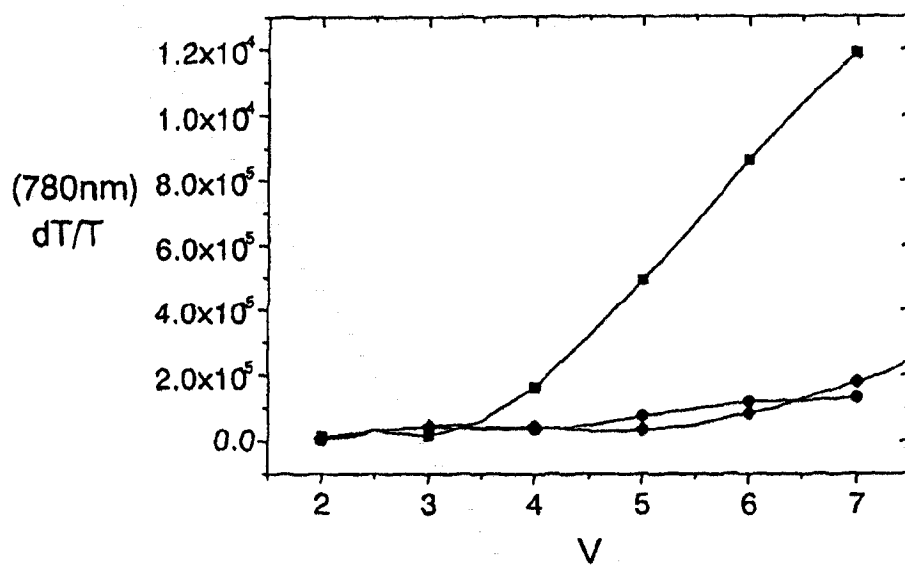


图 10

EL强度/dT/T (780nm) (归一化)

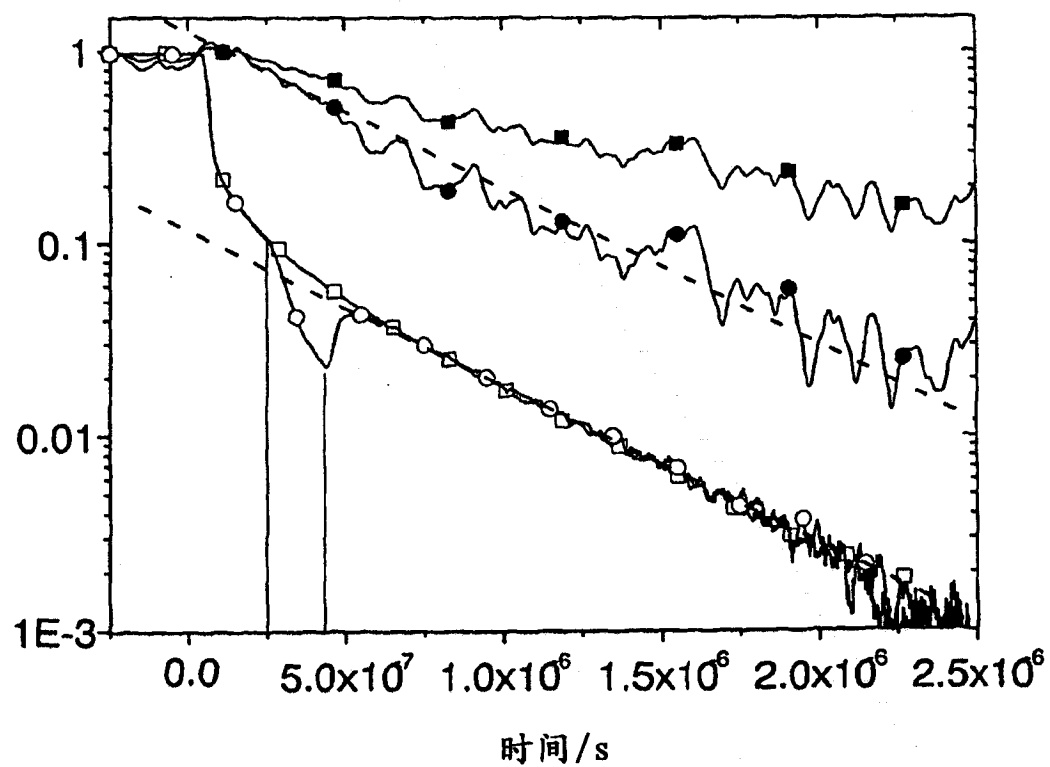


图 11

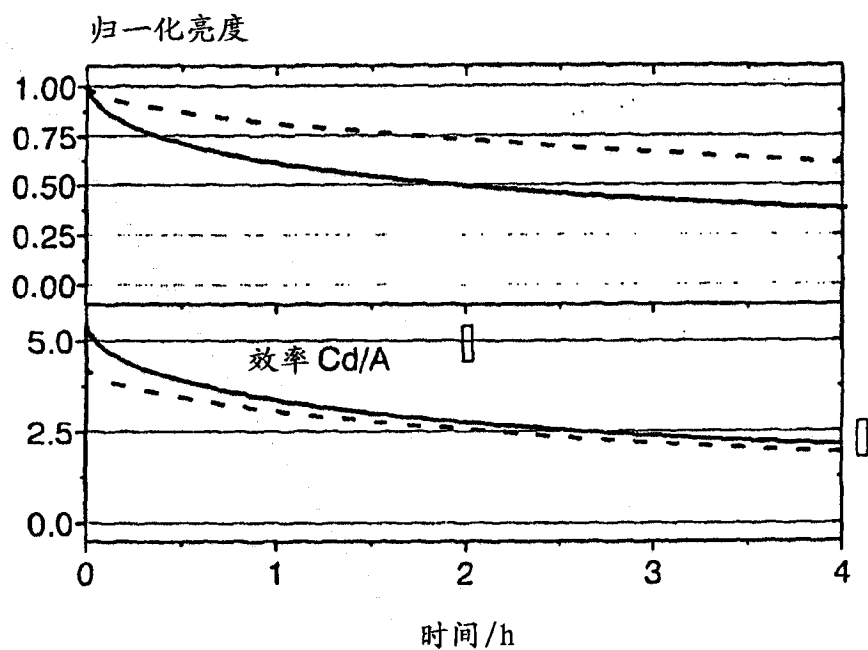


图 12

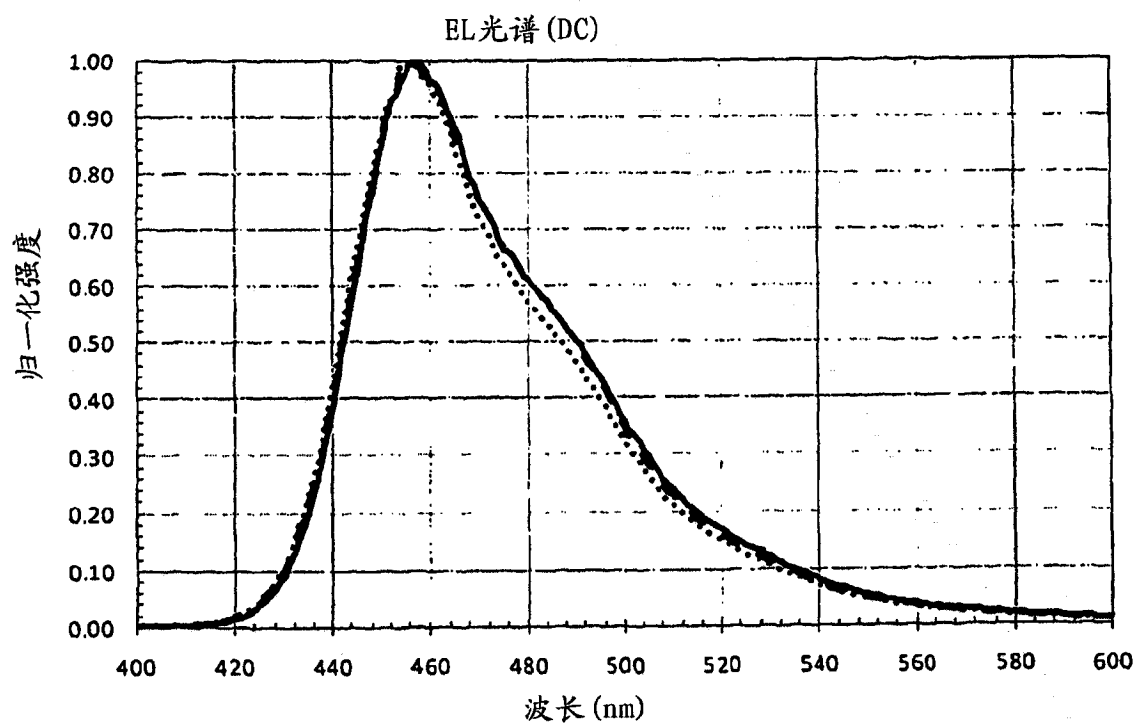


图 13

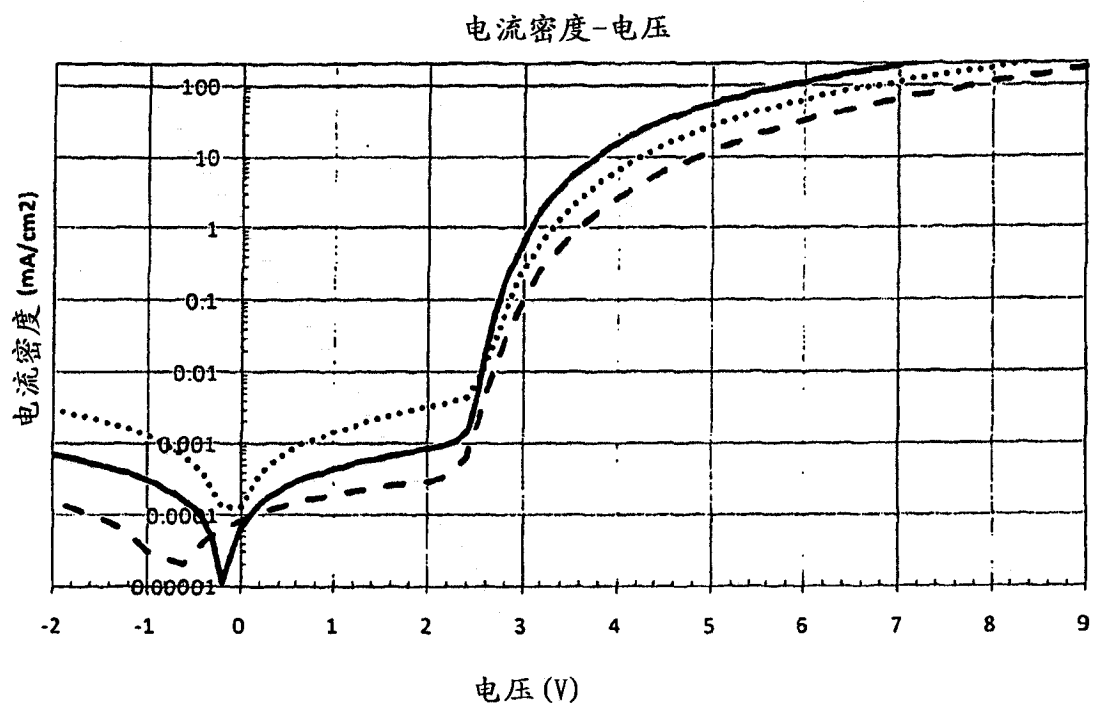


图 14

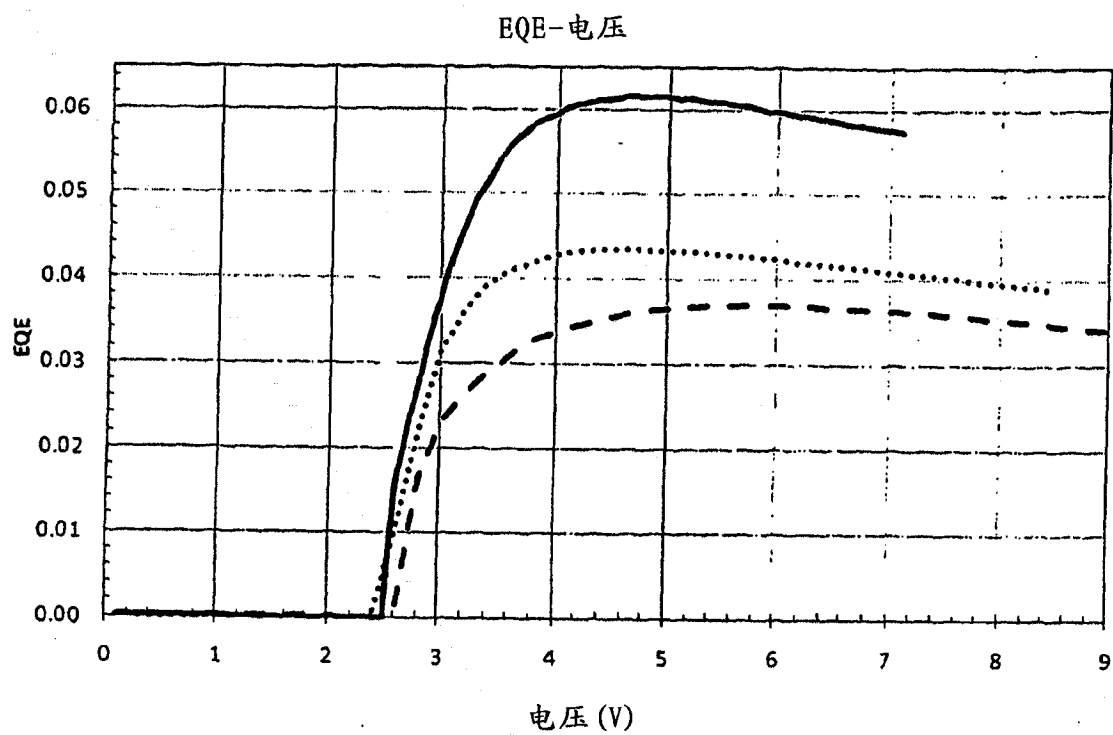


图 15

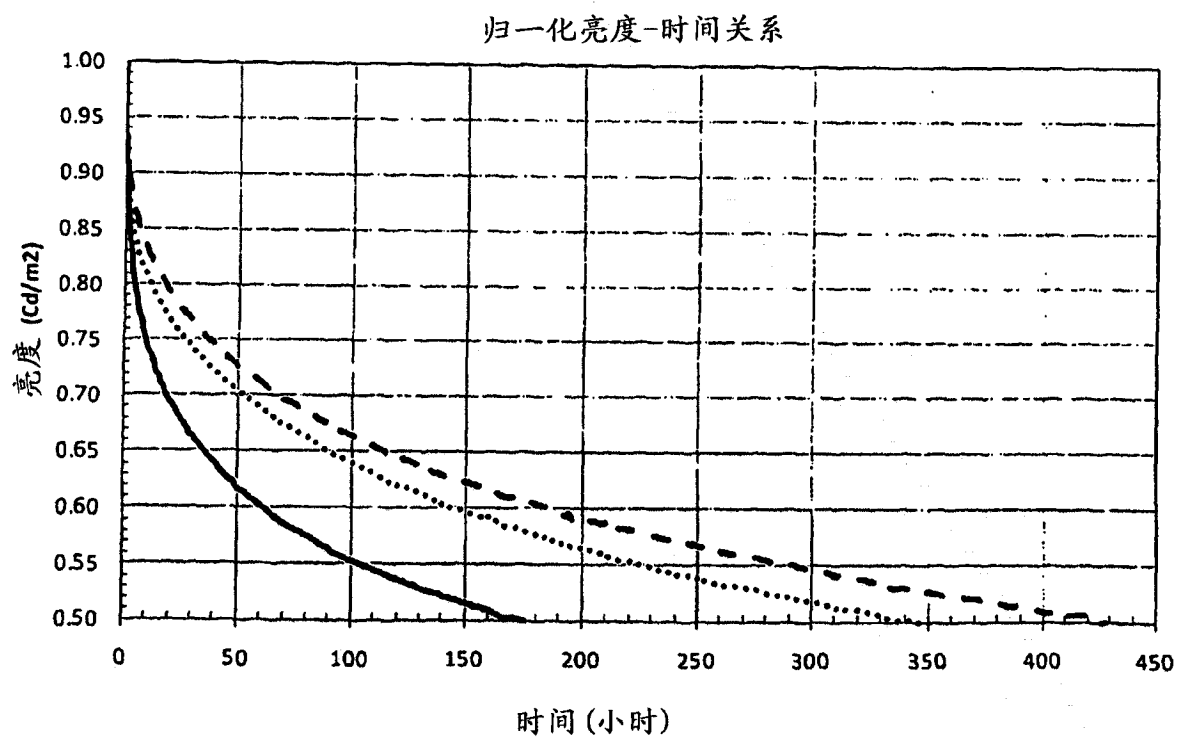


图 16

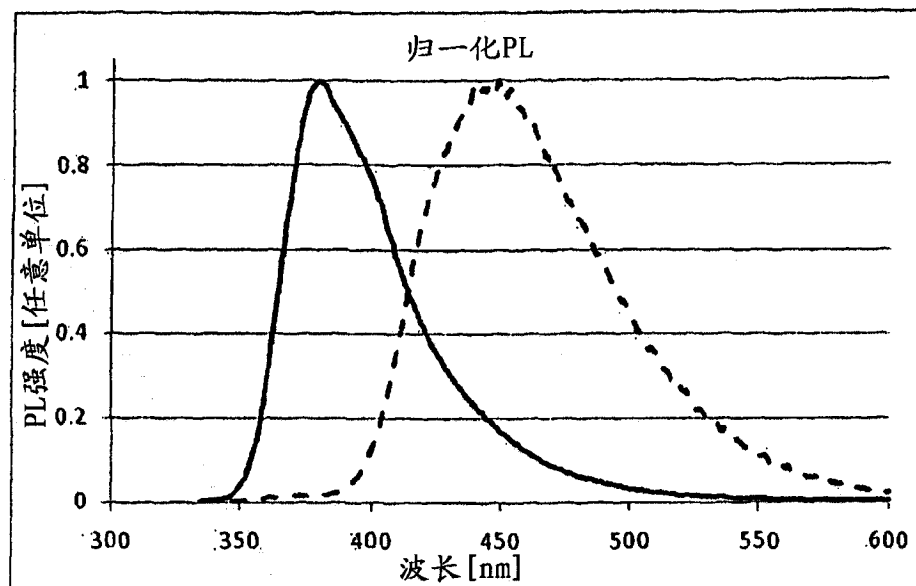


图 17

专利名称(译)	有机发光材料、器件和方法		
公开(公告)号	CN102959758A	公开(公告)日	2013-03-06
申请号	CN201180031602.8	申请日	2011-06-24
[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 T宾纳格尔 M平塔尼 C尼尔森		
发明人	J·皮洛 T·宾纳格尔 M·平塔尼 C·尼尔森		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/14 H01L51/00 C08G61/02 C08G73/02 C08L65/00 C08L79/02 C07C15/52		
CPC分类号	C07C15/52 C08L65/00 H01L51/005 C08G2261/1414 C08G2261/5222 C07C15/18 C08G2261/312 C08G2261/228 C08G2261/148 C09K2211/1416 C09K11/06 C08G2261/3245 C09K2211/1433 H01L51/ 5016 C09K2211/1425 C08G61/12 H01L51/0032 C08G2261/3162 C08G61/02 H01L51/56 C07C13/567 H05B33/14 C08G2261/3422 C08G2261/226 C08G2261/95 C07C2103/18 C08G61/122 C08L2205/02		
代理人(译)	杨勇		
优先权	2010010745 2010-06-25 GB 2010010743 2010-06-25 GB 2010010742 2010-06-25 GB 2010010741 2010-06-25 GB 2011001642 2011-01-31 GB		
其他公开文献	CN102959758B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

具有有机半导体材料和式(I)的三线态接受材料的组合物，所述三线态接受材料具有比该有机半导体材料的三线态能级低的三线态能级，其中每个Ar为任选地取代的芳基或杂芳基，n为1-3，m为1-5，q为0或1，每个R3为H或取代基，并且每个R4为H或取代基。在R4不是H的情况下，结合到相同碳原子上的R4和(Ar)m可以通过直接键或者二价基团连接。在n或m为至少2的情况下相邻的Ar基团可以通过二价基团连接。在q = 0的情况下，R3不是H并且通过直接键或者二价基团连接至(Ar)n。

