



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947962 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201180031620. 6

(22) 申请日 2011. 05. 12

(30) 优先权数据

1008095. 0 2010. 05. 14 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/000737 2011. 05. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/141714 EN 2011. 11. 17

(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 A · 斯特伍德 R · 欧沃阿雷

(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 杨勇

(51) Int. Cl.

H01L 51/00(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006/043681 A1, 2006. 06. 27,

CN 1743406 A, 2006. 03. 08,

GB 2463077 A, 2010. 03. 03,

GB GB2456298 A, 2009. 07. 15,

CN 1846320 A, 2006. 10. 11,

US 6268072 B1, 2001. 07. 31,

审查员 李想

权利要求书2页 说明书44页 附图1页

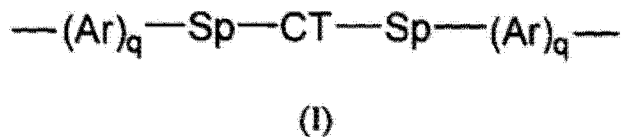
(54) 发明名称

有机发光聚合物和器件

(57) 摘要

发光和 / 或电荷传输聚合物、其制造方法以及包含所述聚合物的有机发光器件, 该聚合物包含式(I) 的重复单元, 其中 CT 表示共轭的电荷传输基团, 各个 Ar 独立地表示任选地取代的芳基或杂芳基, q 为至少 1, 并且各个 Sp 独立地表示在 Ar 和 CT 之间形成共轭中断的间隔基团。-(Ar)_q-Sp-CT-Sp-(Ar)_q- (I)。

1. 包含聚合物以及至少一种磷光发光掺杂剂的组合物,所述聚合物包含式 (I) 的重复单元:



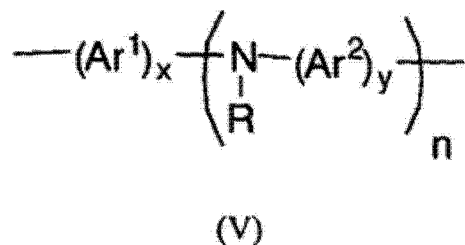
其中 CT 表示共轭的电荷传输基团;各个 Ar 独立地表示任选地取代的芳基或杂芳基;q 为至少 1;并且各个 Sp 独立地表示在 Ar 和 CT 之间形成共轭中断的间隔基团。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中 CT 表示空穴传输基团。

3. 根据权利要求 1 的组合物,其中 CT 表示具有 2.9eV 或更低的电子亲合性以及 5.8eV 或更低的电离势的空穴传输基团。

4. 根据权利要求 2 的组合物,其中 CT 表示任选地取代的芳基胺基团。

5. 根据权利要求 4 的组合物,其中 CT 表示任选地取代的重复单元 V:



其中 Ar¹和 Ar²各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基,n 大于或等于 1,各个 R 相同或不同并且为 H 或取代基,x 和 y 各自独立地为 1、2 或 3,并且任何 Ar¹、Ar²和 R 可以通过直接键或二价连接基团连接。

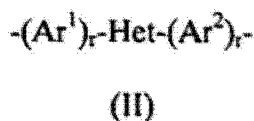
6. 根据权利要求 5 的组合物,其中 n 为 1 或 2,并且 R 为取代基。

7. 根据权利要求 1 的组合物,其中 CT 表示电子传输基团。

8. 根据权利要求 1 的组合物,其中 CT 表示具有 3.0eV 或更高的电子亲合性以及 5.8eV 或更高的电离势的电子传输基团。

9. 根据权利要求 7 的组合物,其中 CT 包含杂芳基。

10. 根据权利要求 9 的组合物,其中 CT 表示式 (II) 的化合物:



其中 Ar¹和 Ar²各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基;r 为至少 1,并且 Het 表示具有高电子亲合性和高电离势的任选地取代的杂芳基基团。

11. 根据权利要求 10 的组合物,其中 r 为 1-3。

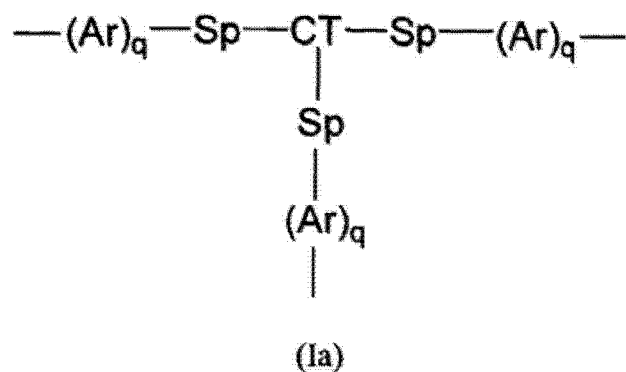
12. 根据权利要求 10 的组合物,其中 Het 表示三嗪或噁二唑。

13. 根据权利要求 1 的组合物,其中各个 Sp 独立地表示烷基链,其中一个或多个非相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)- 代替,并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 代替,并且其中该烷基链中的一个或多个非末端的碳原子可以被任选地取代的亚芳基或亚杂芳基代替。

14. 根据权利要求 1 的组合物,其中各个 (Ar)_q 独立地表示任选地取代的亚苯基、苄或

吡啶。

15. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物包含式 (Ia) 的重复单元:



16. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物包含具有至少三个连接位置的重复单元,该重复单元不是根据式 (I) 的重复单元。

17. 根据权利要求 1 的组合物,其中该至少一种磷光发光掺杂剂化学键合到该聚合物上。

18. 根据权利要求 1 的组合物,其中该至少一种磷光发光掺杂剂结合到聚合物的主链中,或者结合为聚合物的侧基或端基。

19. 组合物,其包含溶剂以及根据权利要求 1 的组合物。

20. 有机发光器件,其包含阳极、阴极以及阳极和阴极之间的发光层,其中该发光层包含根据权利要求 1 的组合物。

21. 有机发光器件,其包含阳极、阴极、阳极和阴极之间的发光层,以及阳极和阴极之间的至少一个电荷传输层,其中该至少一个电荷传输层包含根据权利要求 1 的组合物。

22. 形成有机发光器件的方法,所述有机发光器件包含阳极、阴极、阳极和阴极之间的发光层,以及阳极和阴极之间的至少一个电荷传输层,其中该至少一个电荷传输层包含根据权利要求 1 的组合物,该方法包括沉积所述组合物以及蒸发溶剂的步骤。

有机发光聚合物和器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光和 / 或电荷传输聚合物、其制造方法以及包含所述聚合物的有机发光器件。

背景技术

[0002] 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。

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 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”)。

[0006] W0 99/54385 公开了包含三苯基胺重复单元和茈重复单元的聚合物。

[0007] US 2005/187411 公开了含胺的电荷传输材料。

[0008] 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

[0009] 在第一方面,本发明提供包含式(I)的重复单元的聚合物:

[0010]
$$-(Ar)_q-Sp-CT-Sp-(Ar)_q-$$

[0011] (I)

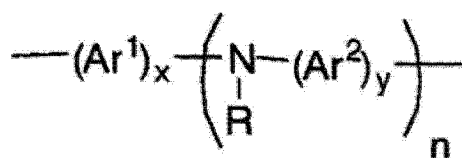
[0012] 其中 CT 表示共轭的电荷传输基团;各个 Ar 独立地表示任选地取代的芳基或杂芳基;各个 q 独立地为至少 1;并且各个 Sp 独立地表示在 Ar 和 CT 之间形成共轭中断的间隔基团。

[0013] 任选地,CT 表示空穴传输基团。

[0014] 任选地,CT 表示任选地取代的芳基胺基团。

[0015] 任选地,CT 表示式(V)的任选地取代的重复单元:

[0016]



(V)

[0017] 其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地选自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 各自独立地选自 H 或取代基, 优选取代基, x 和 y 各自独立地为 1、2 或 3, 并且任何 Ar^1 、 Ar^2 和 R 可以通过直接键或二价连接基团连接。

[0018] 任选地, CT 表示电子传输基团。

[0019] 任选地, CT 包含具有高电子亲合性(特别是 3eV 或更高, 优选 3.2eV 或更高)和高电离势(特别是 5.8eV 或更高)的杂芳基基团。

[0020] 任选地, CT 表示式(II)的化合物: 式(II):



[0022] (II)

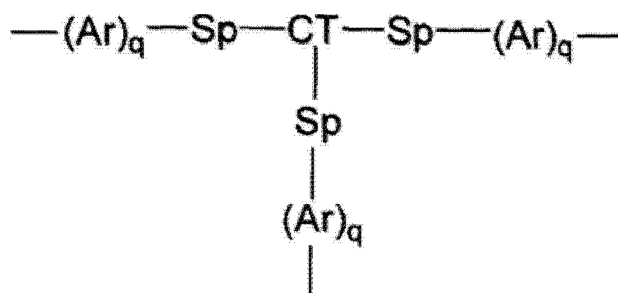
[0023] 其中 Ar^1 和 Ar^2 相同或者不同并且如以上所述; 各个 r 独立地为至少 1, 优选 1-3, 并且 Het 表示具有高电子亲合性和高电离势的任选地取代的杂芳基基团, 优选三嗪或噁二唑。

[0024] 任选地, 各个 Sp 独立地表示烷基链, 其中一个或多个非相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)- 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 代替, 并且其中该烷基链中的一个或多个非末端的碳原子可以被任选地取代的亚芳基或亚杂芳基代替。

[0025] 任选地, 各个 Ar 独立地表示任选地取代的亚苯基、茱或吡啶。

[0026] 任选地, 该聚合物包含式(Ia)的重复单元:

[0027]



(Ia)

[0028] 任选地, 该聚合物包含具有至少三个连接位置的重复单元, 该重复单元不是根据式(I)的重复单元。

[0029] 在第二方面, 本发明提供包含根据第一方面的聚合物和至少一种发光掺杂剂的组合物。

[0030] 在一种配置中, 该至少一种发光掺杂剂可以化学键合到聚合物上。

[0031] 在另一种配置中, 该至少一种发光掺杂剂可以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。

[0032] 在第三方面, 本发明提供一种组合物, 该组合物包含溶剂以及根据第一方面的聚

合物或根据第二方面的聚合物组合物。

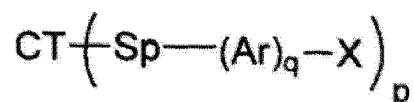
[0033] 在第四方面,本发明提供有机发光器件,该器件包含阳极、阴极以及阳极和阴极之间的发光层,其中发光层包含根据第二方面的组合物。

[0034] 在第五方面,本发明提供有机发光器件,该器件包含阳极、阴极以及阳极和阴极之间的发光层,以及阳极和阴极之间的至少一个电荷传输层,其中该至少一个电荷传输层包含根据第一方面的聚合物。

[0035] 在第六方面,本发明提供根据第四或第五方面的有机发光器件的形成方法,该方法包括沉积根据第三方面的组合物以及蒸发溶剂的步骤。

[0036] 在第七方面,本发明提供式(Ib)的单体:

[0037]



(Ib)

[0038] 其中 CT 表示共轭的电荷传输基团;各个 Ar 独立地表示任选地取代的芳基或者杂芳基;各个 q 独立地为至少 1;p 为至少 2;各个 X 独立地表示适合金属插入反应的基团;并且各个 Sp 表示在 Ar 和 CT 之间形成共轭中断的间隔基团。

[0039] 任选地,根据第七方面,各个 X 独立地选自卤素、硼酸、任选地取代的硼酸酯和任选地取代的磺酸酯。

[0040] 任选地,根据第七方面,结合至 X 的末端 Ar 基团是被取代的。

[0041] 在第八方面,本发明提供根据第一方面的聚合物的形成方法,所述方法包括将根据第七方面的单体聚合的步骤。

[0042] 任选地,该方法包括将两种式(Ib)单体聚合的步骤,其中 CT、Sp 和 (Ar)_q 的至少一个在两种单体之间是不同的。

[0043] 任选地,CT 在两种单体之间是不同的。

[0044] 任选地,将单体与任选地取代的亚芳基或亚杂芳基共聚单体聚合,所述共聚单体优选是包含被一个或多个烷基取代的苯基的共聚单体。

[0045] 本文中使用的“芳基”或“杂芳基”分别包括耦合的和未耦合的芳基和杂芳基两者。

附图说明

[0046] 图 1 示出根据本发明一种实施方案的有机发光器件;并且

[0047] 图 2 示出两种发蓝光磷光材料的光致发光光谱。

具体实施方式

[0048] 图 1 示出根据本发明的一种实施方案的 OLED 的结构。OLED 包含透明的玻璃或塑料基板 1、阳极 2、阴极 4 以及提供于阳极 2 与阴极 4 之间的发光层 3。其它层可以位于阳极 2 和阴极之间,例如电荷传输、电荷注入或电荷阻挡层。

[0049] 发光层 3 可以是图案化或未图案化的。包含未图案化层的器件可以用作例如照明源。发白光器件特别适合于该目的。包含图案化层的器件可以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,图案化的发光层通常与图案化的阳极层和未图案化的阴极结合使用。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,并且电致发光材料和阴极材料的平行条垂直于阳极材料布置,其中电致发光材料和阴极材料的条通常被光刻形成的绝缘材料的条(“阴极隔离物”)分离。

[0050] 本发明的聚合物可以提供于发光层 3 中。作为补充或者作为替代,可以提供本发明的聚合物作为器件的空穴传输层中的空穴传输聚合物或者作为器件的电子传输层中的电子传输聚合物。将会理解,聚合物用于空穴或电子传输层中的适合性将取决于聚合物的性质,特别是其电荷传输单元。

[0051] 如果将聚合物提供于发光层 3 中,那么它自身可以发光,或者它可以与荧光或磷光发光掺杂剂结合使用。

[0052] 在聚合物是空穴传输聚合物的情况下,它优选具有与发光材料的最高已占分子轨道(HOMO)能级相同或负性更高的 HOMO 能级。任选地,在这种情况下,聚合物具有大于 5.1eV 或者大于 5.3eV 的 HOMO 能级。

[0053] 在聚合物是电子传输聚合物的情况下,它优选具有与发光材料的最低未占分子轨道(LUMO)能级相同或负性更低的 LUMO 能级。任选地,在这种情况下,聚合物具有大于 3eV 的 LUMO 能级。HOMO 和 LUMO 能级可以通过循环伏安法(CV)测量。工作电极电势随着时间线性变化。当循环伏安法达到设定电势时,工作电极的电势变化反向。该反向可在单个实验过程中发生多次。将工作电极的电流相对于施加的电压作关系图,得到循环伏安轨迹线。

[0054] 通过 CV 测量 HOMO 或 LUMO 能级的装置可以包含一个槽,该槽中含有高氯酸叔丁基铵 / 或六氟磷酸叔丁基铵在乙腈中的溶液,其中将样品作为膜涂布的玻璃碳工作电极,铂反电极(电子的供体或受体)以及参比玻璃电极无泄漏(no leak) Ag/AgCl。为了计算的目的,在实验结束时将二茂铁加入槽中。(测量 Ag/AgCl/ 二茂铁和样品 / 二茂铁之间的电势差)。

[0055] 方法和设置:

[0056] 3mm 直径玻璃碳工作电极

[0057] Ag/AgCl/ 无泄漏参比电极

[0058] Pt 丝辅助电极

[0059] 0.1M 六氟磷酸四丁基铵,于乙腈中

[0060] LUMO=4.8- 二茂铁(峰至峰最大平均)+ 起始

[0061] 样品:1 滴 5mg/mL 于甲苯中,以 3000rpm 旋涂。LUMO(还原)测量:

[0062] 对于在 200mV/s 和 -2.5V 的切换电势测量的厚膜,通常观察到良好的可逆还原事件。应当测量这些还原事件并在 10 个周期进行比较,通常在第 3 个周期进行测量。在还原事件的最陡部分处的最佳拟合线和基线的交叉点取起始。

[0063] 包含共轭的电荷传输基团的单体与其它共轭基团的共聚,例如 W099/54385 中公开的三苯基胺单体与茚的聚合,导致电荷传输基团与共轭的共重复单元的共轭,这通常导致与单独的电荷传输基团相比聚合物的激发态单线态能级(S_1)与激发态三线态能级(T_1)两者的降低。在聚合物用作发光聚合物的情况下,这具有使聚合物的发光颜色红移的效果。在聚合物作为电荷传输主体与发光掺杂剂结合使用的情况下,这具有限制可使用的掺杂剂的范围的效果;在荧光掺杂剂的情况下,主体的 S_1 能级必须高于掺杂剂的,而在磷光掺杂剂

的情况下,主体的 T_1 能级必须高于掺杂剂的。例如,为了用作磷光发射体的主体,对于绿色磷光,聚合物 T_1 能级必须 $> 2.4\text{eV}$, 对于蓝色磷光必须 $> 2.7\text{eV}$ 。

[0064] 通过根据本发明将提供共轭中断的间隔基纳入,电荷传输单元与聚合物链中存在的其它共轭单元隔离,从而防止聚合物的 S_1 和 T_1 能级降低。

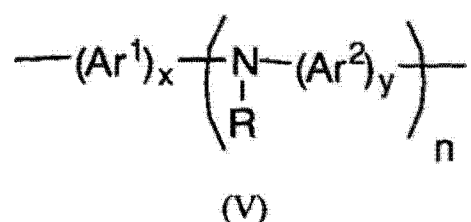
[0065] 电荷传输基团

[0066] 合适的空穴传输基团是具有低的电离势以及低的电子亲合性的材料。通常,空穴传输材料具有 2.9eV 或更低的电子亲合性以及 5.8eV 或更低、优选 5.7eV 或更低的电离势。

[0067] 合适的电荷传输基团包括公开于例如 Shirota 和 Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010 中的基团,并且包括例如芳基胺,特别是三芳基胺;以及杂芳族化合物,包括稠合的以及低聚的杂芳族化合物,例如低聚噻吩或稠合噻吩。

[0068] 优选的空穴传输基团包括芳基胺重复单元,特别是式(V)的重复单元:

[0069]



[0070] 其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基基团, n 大于或等于 1, 优选 1 或 2, R 为 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。

[0071] R 优选为烷基、 Ar^3 、或者 Ar^3 基团的支化或线性链, 例如 $-(\text{Ar}^3)_r$, 其中 Ar^3 各自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。

[0072] 任何 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 可以独立地被一个或多个取代基取代。优选的取代基选自基团 R^3 , 其包括:

[0073] 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 $-\text{COO}-$ 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 R^4 任选地取代的芳基或杂芳基,

[0074] 被一个或多个基团 R^4 任选地取代的芳基或杂芳基,

[0075] NR^5 , OR^5 , SR^5 ,

[0076] 氟、硝基和氰基;

[0077] 其中各个 R^4 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 $-\text{COO}-$ 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 R^5 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。

[0078] R 可以包含可交联基团, 例如包含可交联的双键的基团, 例如乙烯基或者丙烯酸酯基, 或者苯并环丁烷基团。

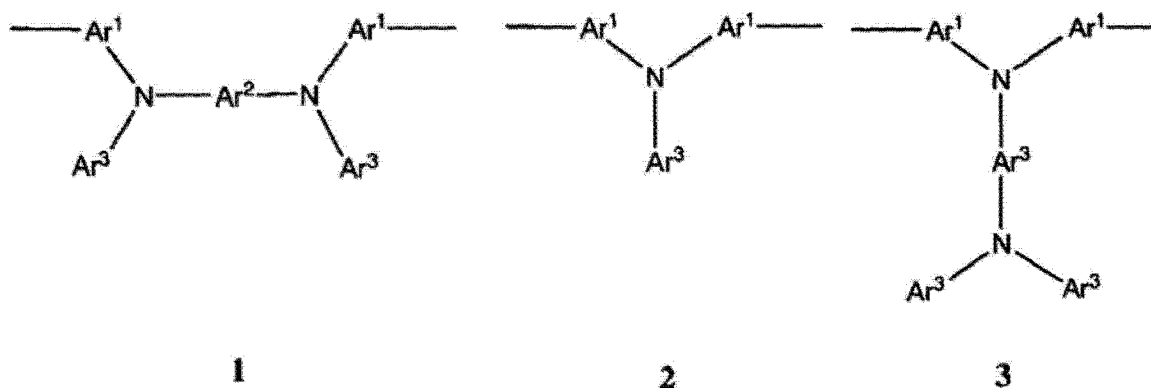
[0079] 式(V)的重复单元中的任何芳基或杂芳基可以通过直接键或者二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括 O、S; 取代的 N; 以及取代的 C。

[0080] 当存在时, R^3 、 R^4 或者二价连接基团的取代的 N 或取代的 C 可以各自独立地分别为 NR^6 或 CR^6 , 其中 R^6 为烷基或者任选地取代的芳基或杂芳基。芳基或杂芳基 R^6 的任选取代基可以选自 R^4 或 R^5 。

[0081] 在一种优选的配置中, R 为 Ar^3 , 并且 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 各自独立地且任选地被一个或多个 C_{1-20} 烷基取代。

[0082] 满足式 1 的特别优选的单元包括式 1-3 的单元:

[0083]



[0084] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如以上所定义; 并且 Ar^3 是任选地取代的芳基或杂芳基。在存在的情况下, Ar^3 的优选取代基包括针对 Ar^1 和 Ar^2 所述的取代基, 特别是烷基和烷氧基。

[0085] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 优选地为苯基, 其各自可以独立地被一个或多个如上所述的取代基取代。

[0086] 在另一种优选的配置中, 式(V)的芳基或杂芳基为苯基, 各个苯基被一个或多个烷基任选地取代。

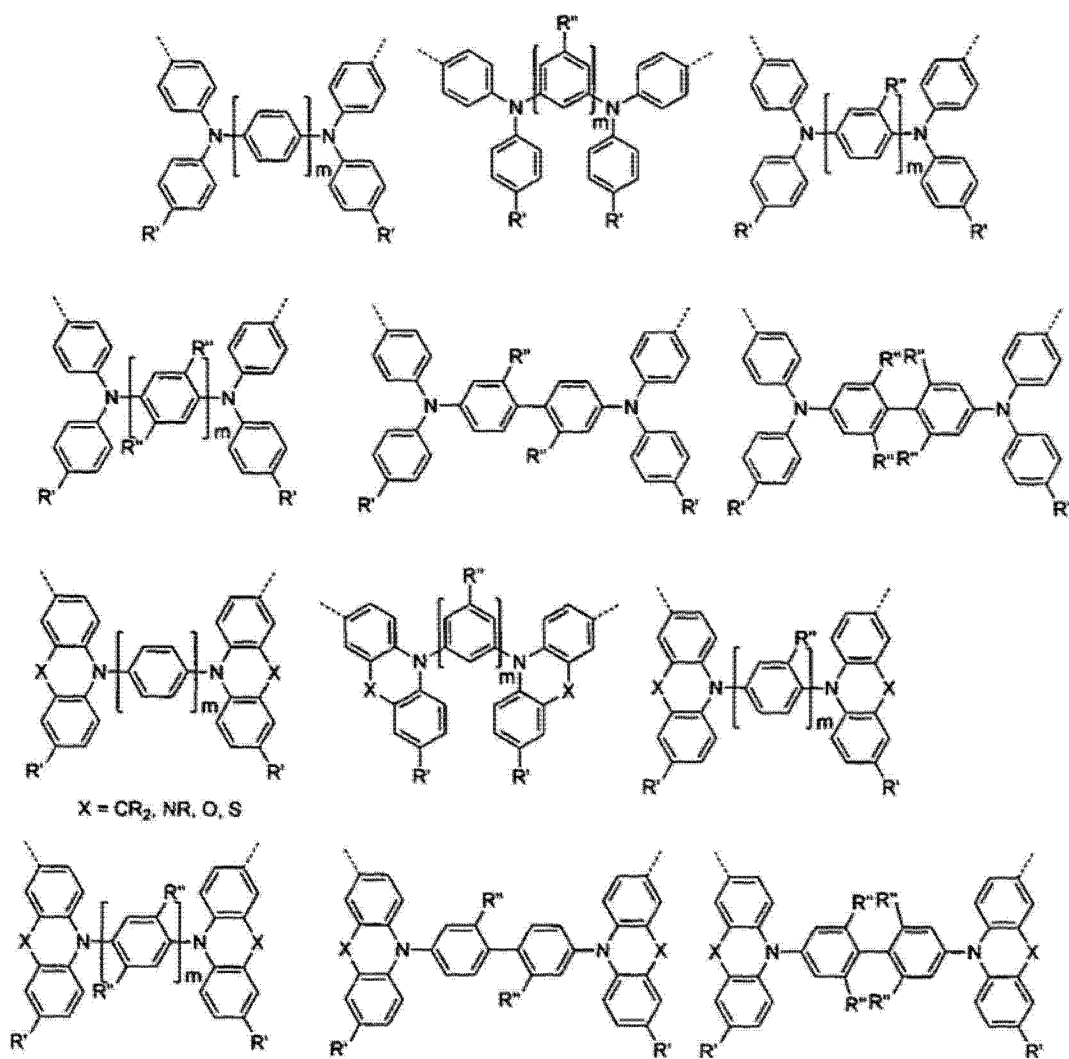
[0087] 在另一种优选的配置中, Ar^1 、 Ar^2 或 Ar^3 为苯基, 并且其各自可以被一个或多个 C_{1-20} 烷基取代, 并且 $r=1$ 。

[0088] 在另一种优选的配置中, Ar^1 和 Ar^2 为苯基, 其各自可以被一个或多个 C_{1-20} 烷基取代, 并且 R 为 3, 5-二苯基苯, 其中各个苯基可以被一个或多个烷基取代。

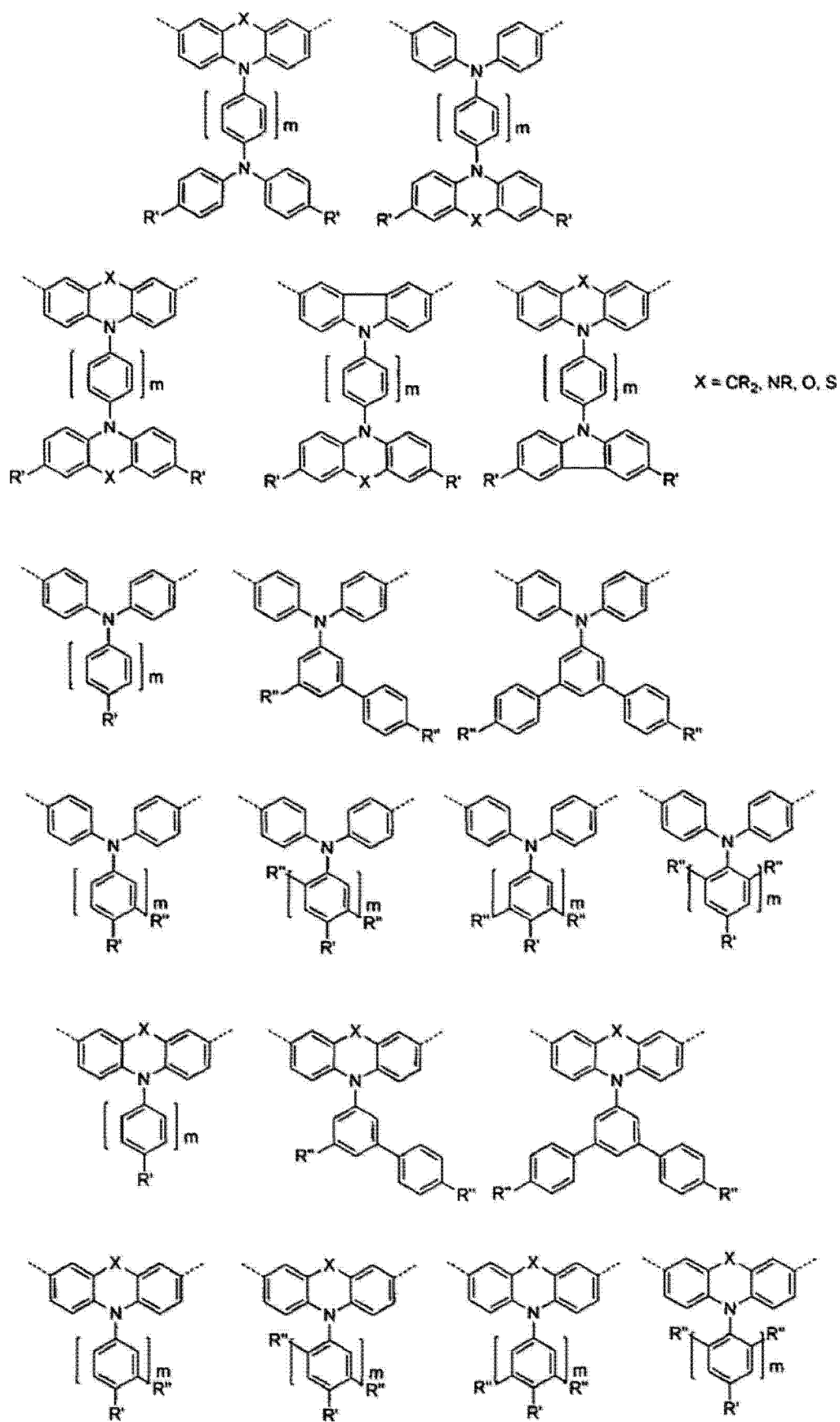
[0089] 在再一种优选的配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为苯基, 其各自可以被一个或多个 C_{1-20} 烷基取代, $r=1$, 并且 Ar^1 和 Ar^2 通过 O 或 S 原子连接。

[0090] 具体的空穴传输单元包括:

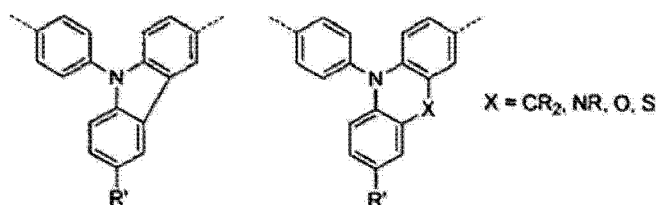
[0091]



[0092]



[0094]



[0095] 其中 R' 和 R'' 各自独立地表示被一个或多个取代基任选地取代的芳基或杂芳基；或者烷基，其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)- 代替，并且 m 为 1 或 2。在 R' 或 R'' 为芳基或杂芳基的情况下，优选的任选取代基为烷基。

[0096] 合适的电子传输材料是具有高的电子亲合性以及高的电离势的材料。通常，电子传输材料具有 3eV 或更高、优选 3.2eV 或更高的电子亲合性以及 5.8eV 或更高的电离势。

[0097] 合适的电子传输基团包括公开于例如 Shirota 和 Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010 中的基团。

[0098] 电子传输基团包括包含式 (II) 的基团：

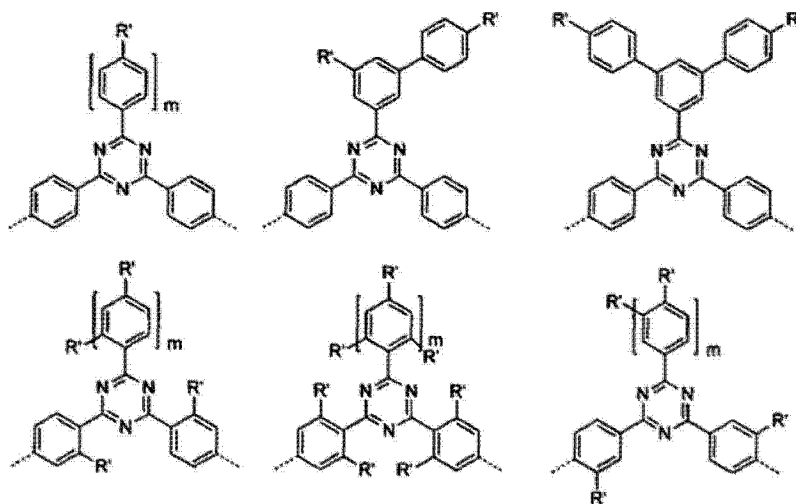


[0100] (II)

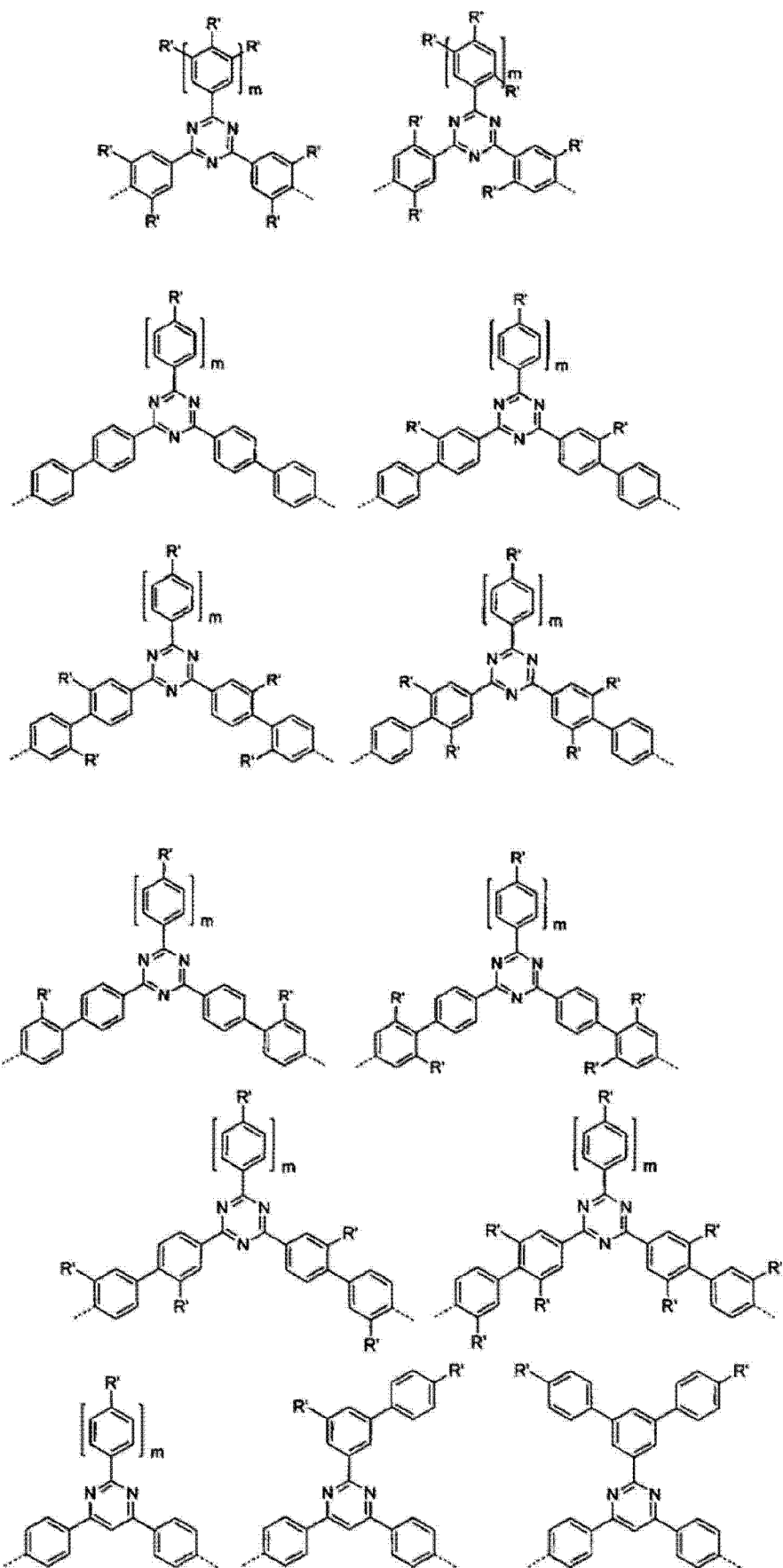
[0101] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如以上所定义； r 为至少 1，优选 1-3，并且 Het 表示具有高电子亲合性的任选地取代的杂芳基。Het 的任选取代基如以上针对 R 所述。在 Het 被芳基或杂芳基取代的情况下，这可以是如上所述的基团 $-(Ar^3)_r$ 。

[0102] 具有高电子亲合性的合适的杂芳包括三嗪、嘧啶、噁二唑、吡啶、三唑、三芳基硼烷、亚砷和硅杂环戊二烯(silole)。示例性的电子传输基团包括：

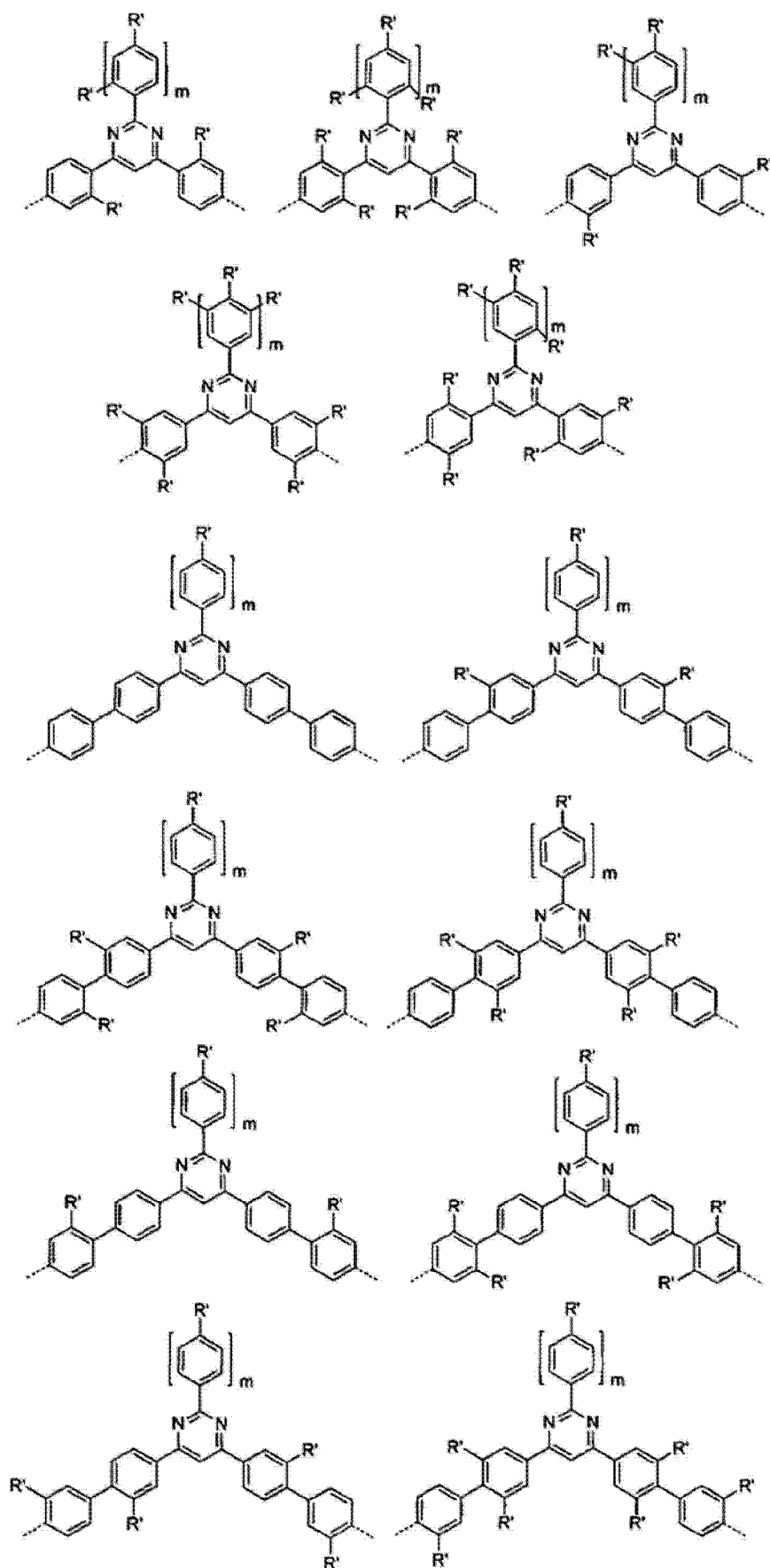
[0103]



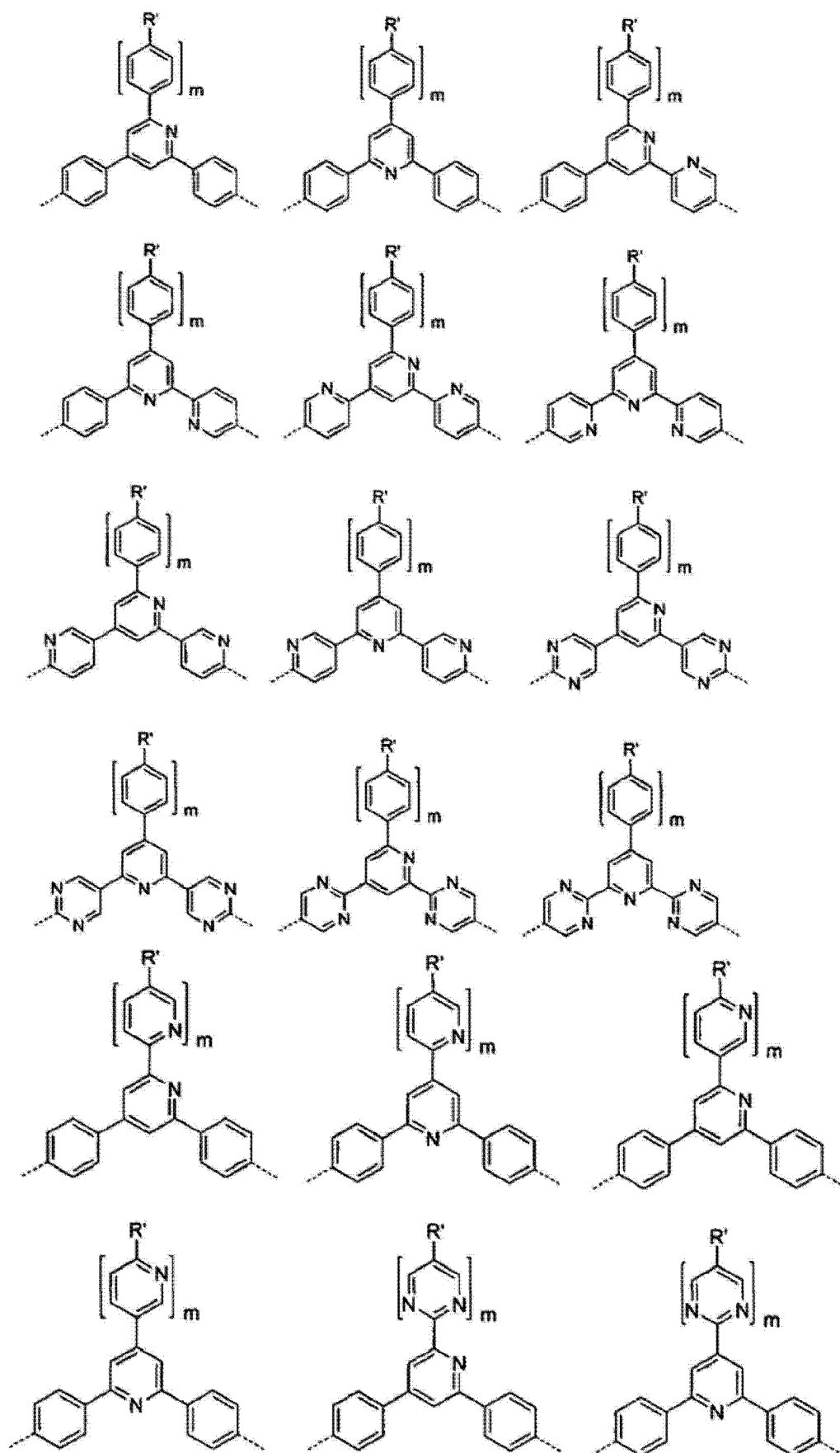
[0104]



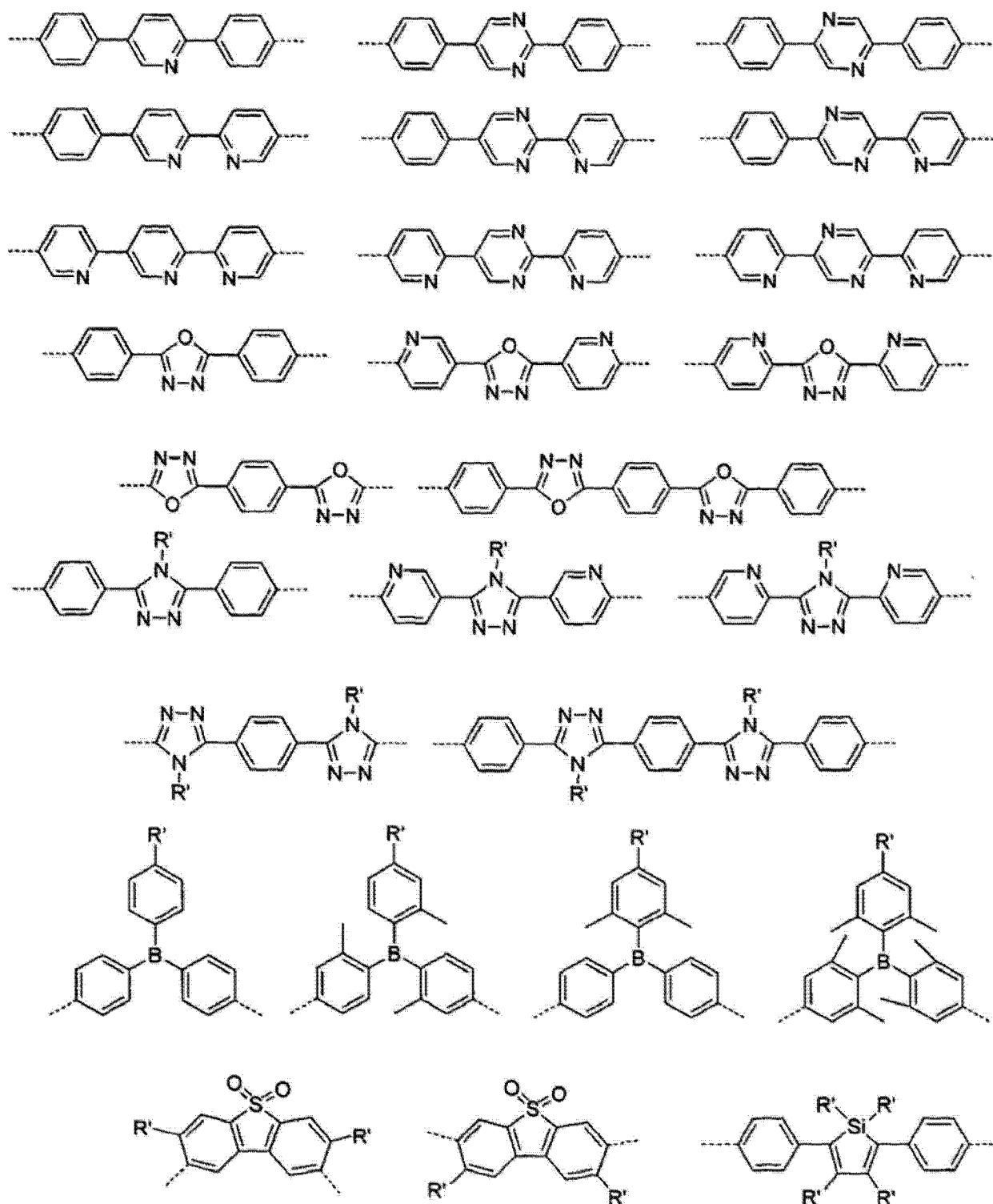
[0105]



[0106]



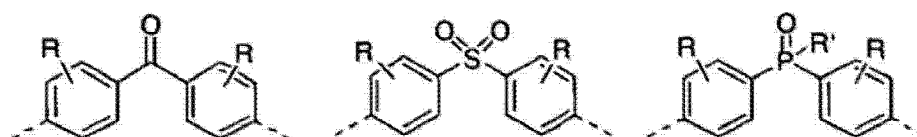
[0107]



[0108] 其中 R' 如以上所述。

[0109] 其它合适的电子传输材料包括酮、二芳基亚砷和磷氧化物,例如:

[0110]



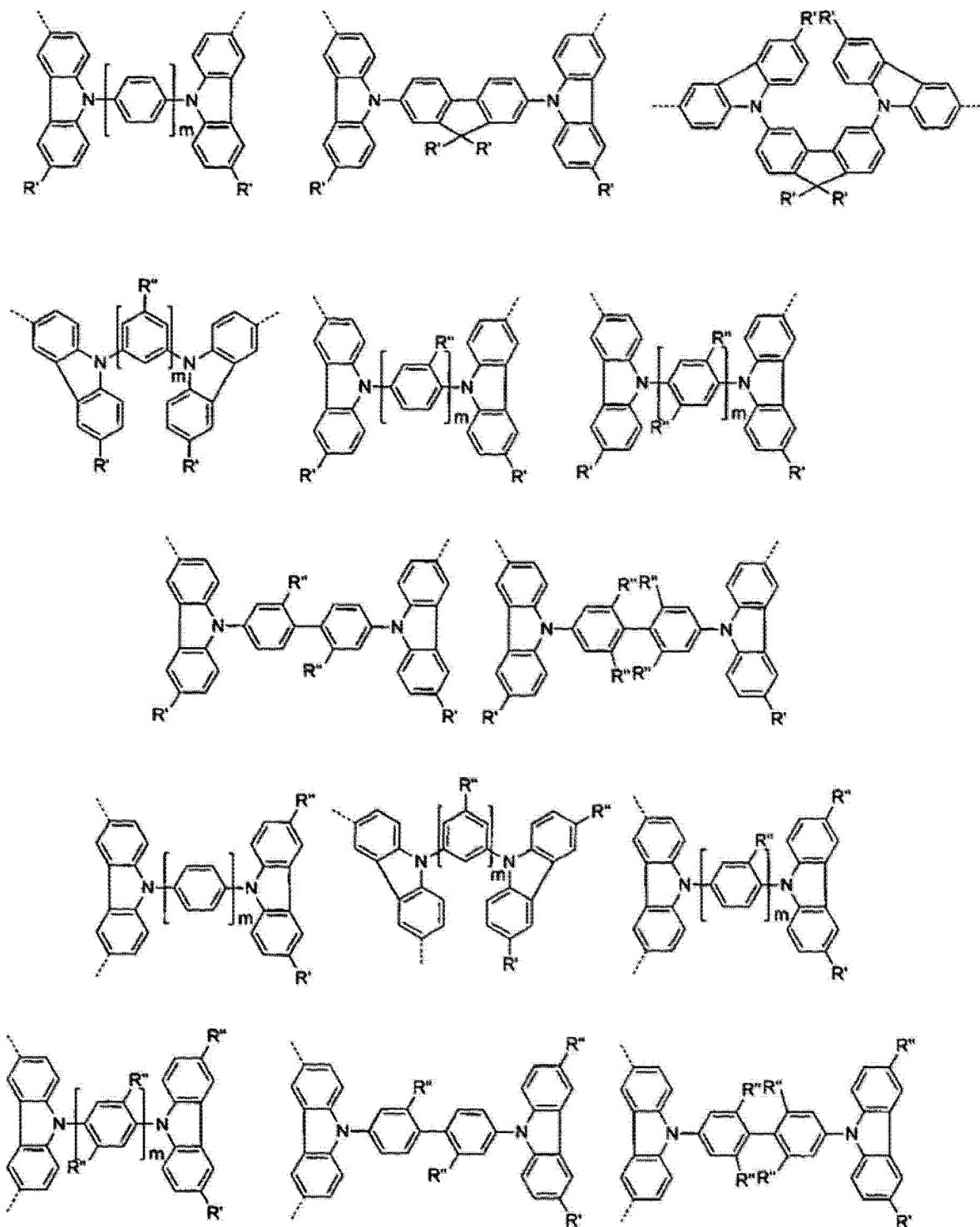
[0111] 其中各个 R 为 H 或取代基,优选 H 或烷基或芳基。

[0112] 某些基团可以既充当空穴传输基团又充当电子传输基团。这些是所谓的双极性基

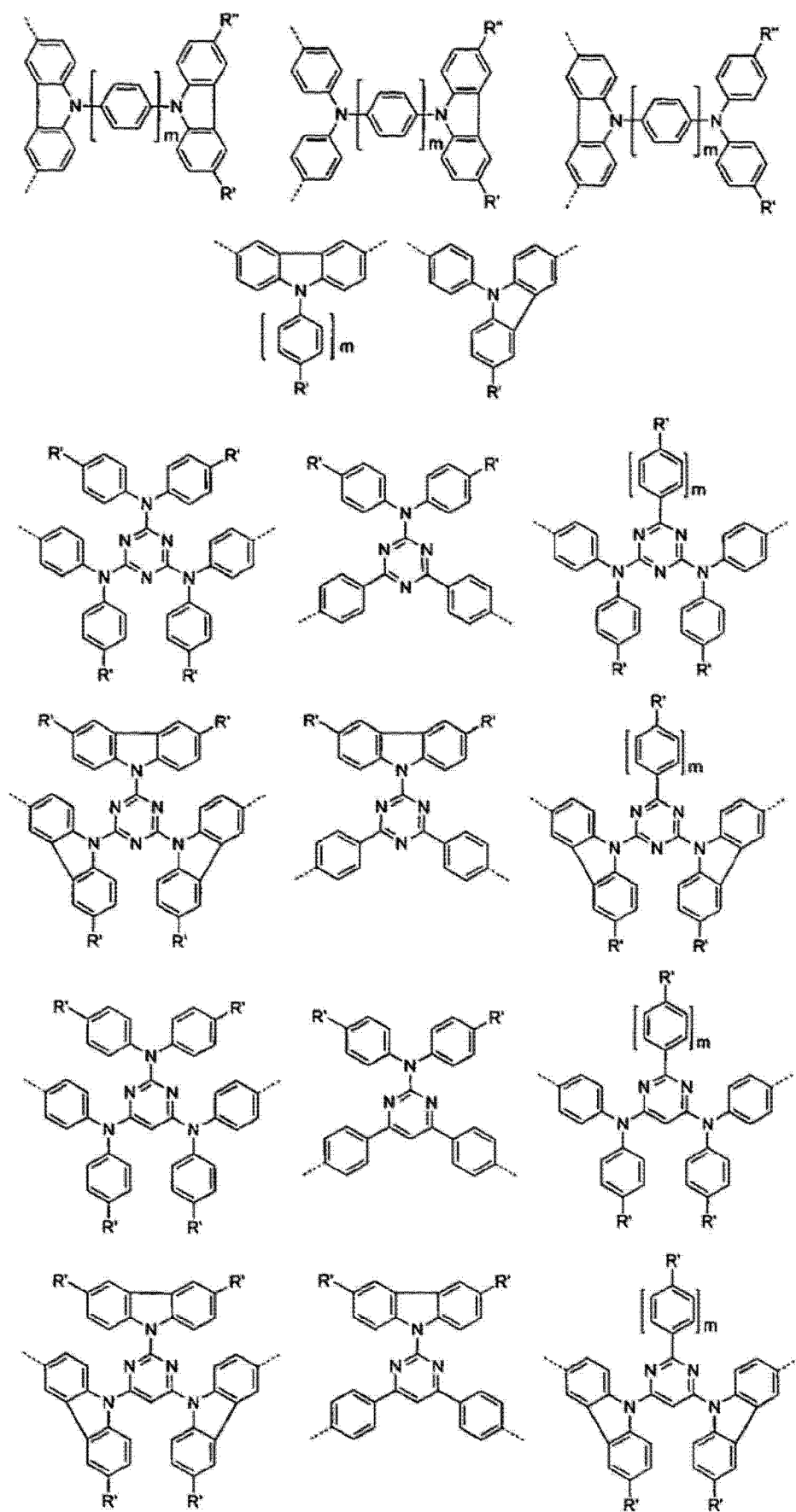
团,包括咪唑,特别是其中 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的两个是被直接的 C-C 键连接的苯基的式 1、2 或 3 的基团。双极性基团通常具有约 3eV 的电子亲和性和约 5.8eV 的电离势。

[0113] 示例性的双极性基团包括:

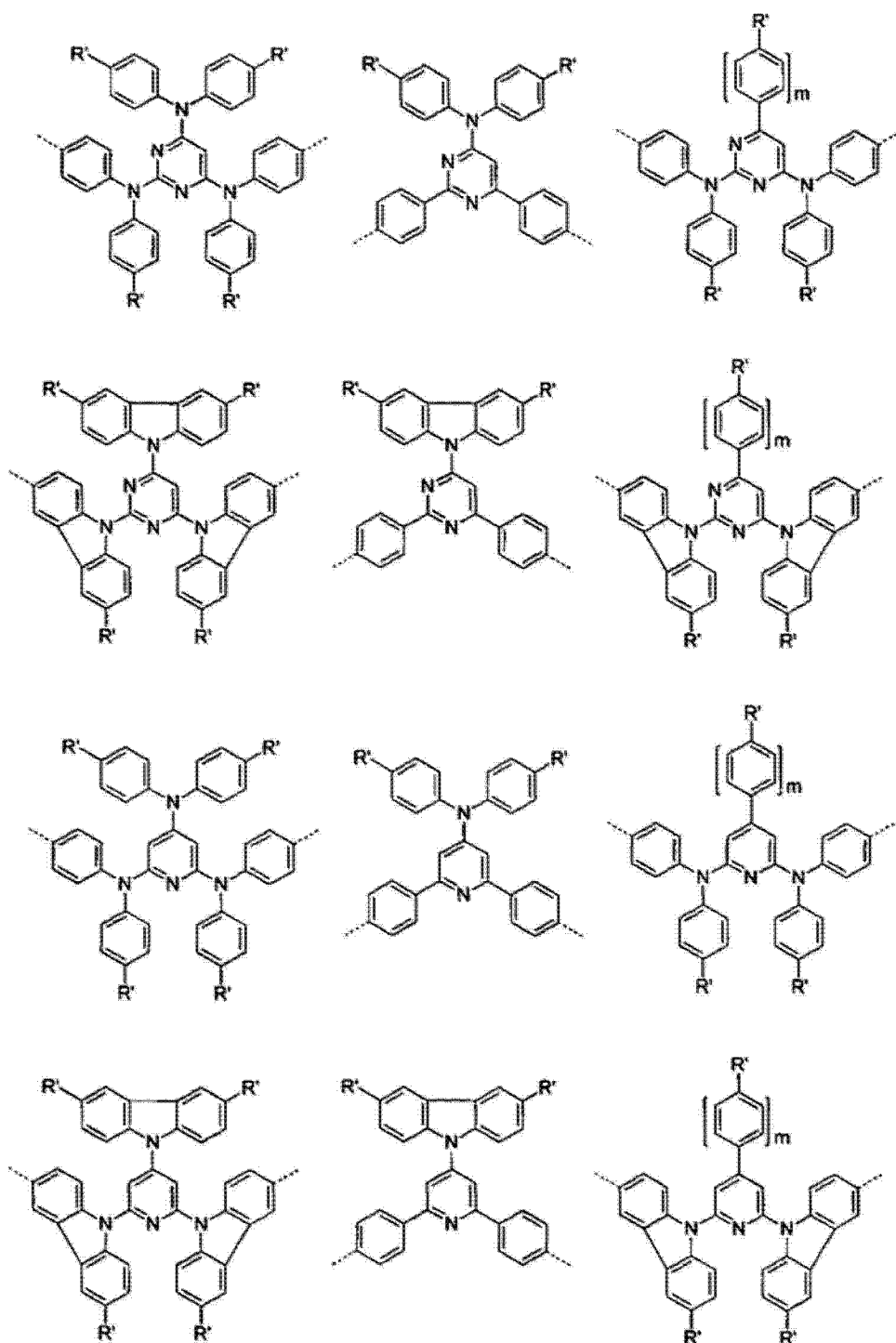
[0114]



[0115]



[0116]

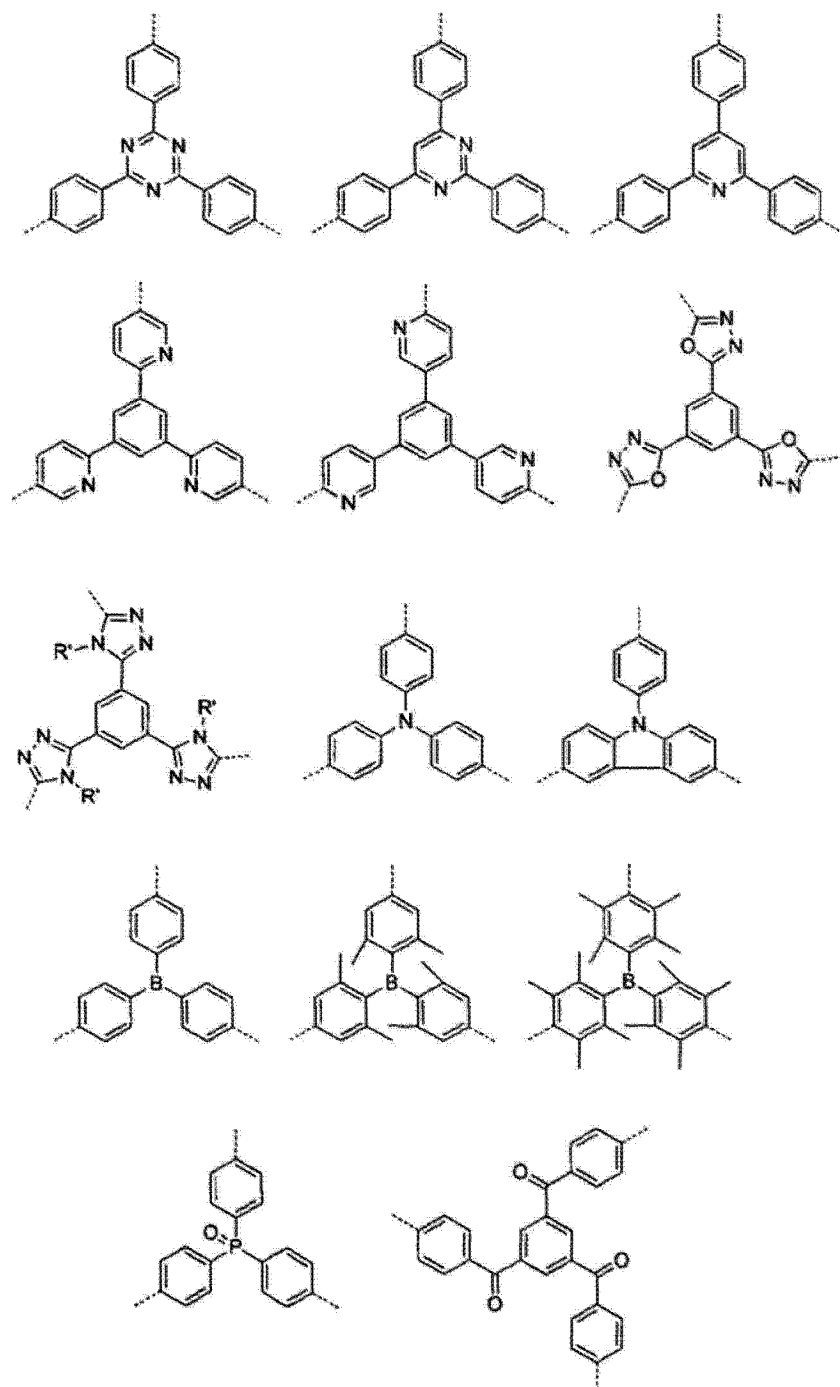


[0117] 其中 R' 和 m 如以上所述。

[0118] 本文中所述的示例性的重复单元记载了式(I)的重复单元通过 2 个位置连接的情况。在这种情况下,式(I)的重复单元在聚合物链中形成线性连接。然而,将会理解,可以容易地修改这些实例中的任何一个以提供这样的重复单元:其中式(I)的重复单元包含多于两个连接位置。在重复单元包含三个连接位置的情况下,式(I)的重复单元可提供支化点以形成支化的聚合物,特别是树枝状或“星放射状”的聚合物,其包含核心以及从核心放射的分支。

[0119] 用于形成这样的星放射状聚合物的示例性 CT 基团包括:

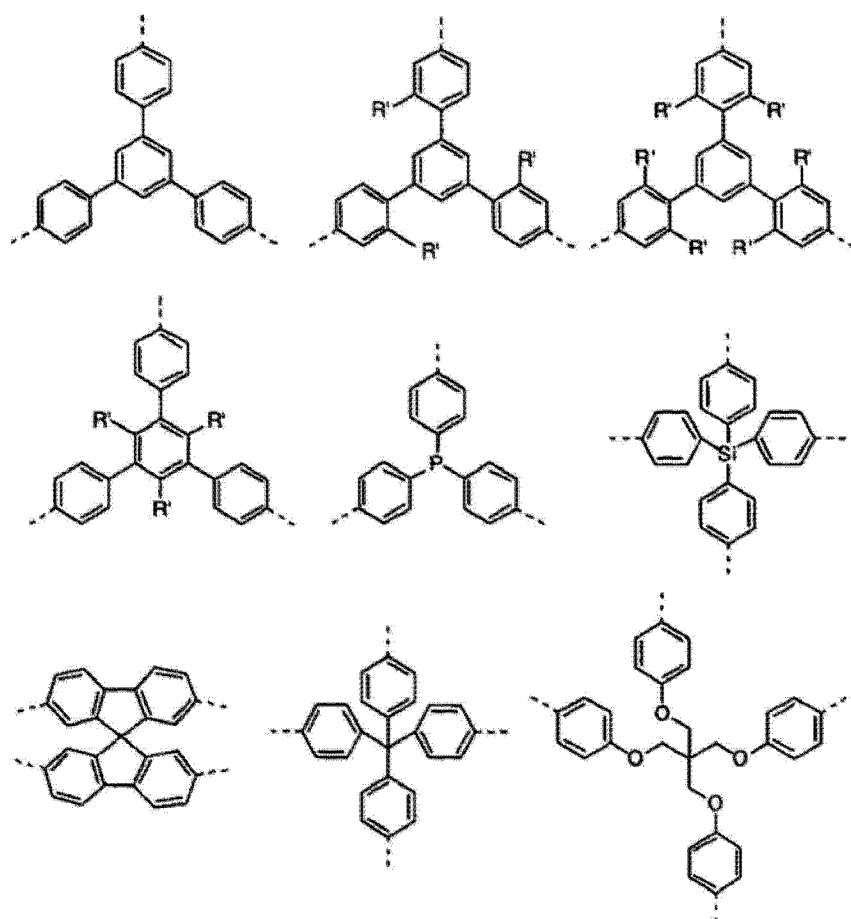
[0120]



[0121] 聚合物可以既包括具有两个连接位置的式(I)重复单元,也包括具有多于2个、例如3个连接位置的式(I)重复单元。

[0122] 可以在星放射状聚合物的核心或分支中提供电荷传输基团。下面提供的是可以与星放射状聚合物的分支中的式(I)重复单元结合使用的星放射状核心:

[0123]



[0124] 间隔基团

[0125] 间隔基团可以是在电荷传输基团和 Ar 基团之间提供共轭中断的任何基团,并且可以是完全或部分饱和的。

[0126] 间隔基团的实例包括支化的或直链的烷基,例如式 $-(CH_2)_v-$ 的基团,其中 v 为 1-10,优选 2-4。

[0127] 另一种示例性的间隔基团具有式 $(CH_2CH_2O)_w$, 其中 w 为 1-5,优选 1-3。

[0128] 烷基间隔链还可以用于提高聚合物在常用有机溶剂中的溶解度。

[0129] 间隔基团可以含有共轭基团。例如,间隔基团可以含有任选地取代的芳基或杂芳基,例如任选地取代的苯基。然而,与 CT 相邻的间隔基原子和与 Ar 相邻的间隔基原子不是共轭体系的一部分,使得间隔基中的任何这样的共轭基团不与 CT 或 Ar 基团共轭。

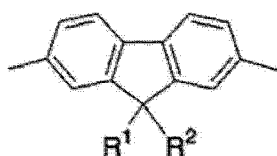
[0130] Ar 基团

[0131] 在聚合物通过形成直接的 Ar-Ar 键而由单体形成的情况下,来自相邻的重复单元的 Ar 基团可以连接形成 Ar 基团的共轭链。如果 q 为 1,那么存在 2 个 Ar 基团的链。如果 q 为 2,那么存在 4 个 Ar 基团的链。

[0132] 如果聚合物用作掺杂剂的主体,那么 T_1 或 S_1 能级(根据情况适用)必须保持在比掺杂剂更高的能级,因此共轭的 Ar 基团的链必须具有合适地高的 T_1 和 / 或 S_1 能级。

[0133] 各个 Ar 基团可以是稠合或未稠合的芳族或杂芳族基团。示例性的 Ar 基团包括任选地取代的亚苯基和茱。示例性的茱 Ar 基团包括任选地取代的式 IV 基团:

[0134]



(IV)

[0135] 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H 或取代基, 并且其中 R^1 和 R^2 可以连接形成环。 R^1 和 R^2 优选地选自氢; 任选地取代的烷基, 其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -COO- 代替; 任选地取代的芳基或杂芳基; 以及任选地取代的芳烷基或杂芳烷基。更优选地, R_1 和 R_2 的至少之一包括任选地取代的 C_4 - C_{20} 烷基或芳基, 优选苯基。

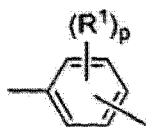
[0136] 在 R^1 或 R^2 为芳基或杂芳基的情况下, 优选的任选取代基包括其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -COO- 代替的烷基。

[0137] R^1 和 / 或 R^2 可以包含可交联基团, 例如包含可聚合双键的基团, 例如乙烯基或丙烯酸酯基, 或者苯并环丁烷基团。

[0138] 芴单元的除取代基 R^1 和 R^2 以外的任选取代基优选地选自其中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、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。

[0139] 示例性的亚苯基 Ar 基团具有式 (VI):

[0140]



(VI)

[0141] 其中 R^1 如以上针对式 (IV) 所述, 并且 p 为 1、2、3 或 4, 任选地为 1 或 2。在一种配置中, 式 (VI) 的 Ar 基团为 1, 4- 亚苯基重复单元。通过选择单体的被取代的末端 Ar 基团, 可以沿着聚合后形成的 Ar 链产生扭转, 这是由于相邻的 Ar 基团之间的空间位阻, 这降低链中的共轭程度。

[0142] 单体和聚合

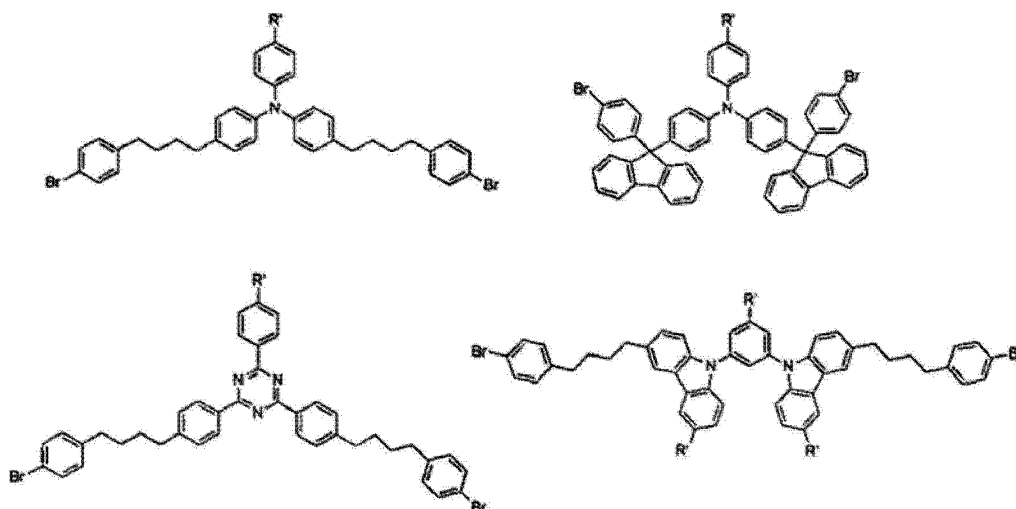
[0143] 用于制备这些聚合物的优选方法包括单体的“金属插入”反应, 所述单体包含结合到式 (I) 单元的末端 Ar 基团上的反应性离去基团。示例性的金属插入方法为记载于例如 WO 00/53656 中的 Suzuki 聚合以及记载于例如 T. Yamamoto “Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly (arylene)s Prepared by Organometallic Processes”, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205 中的 Yamamoto 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。

[0144] 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。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。

[0145] 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。示例性单体包括:

[0146]

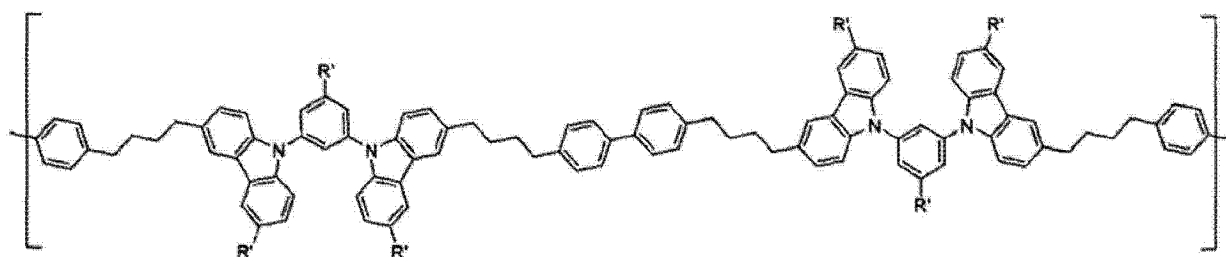
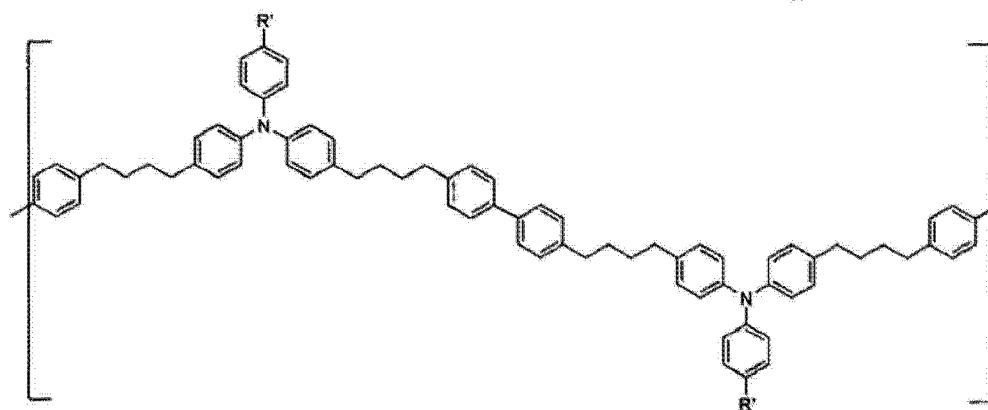
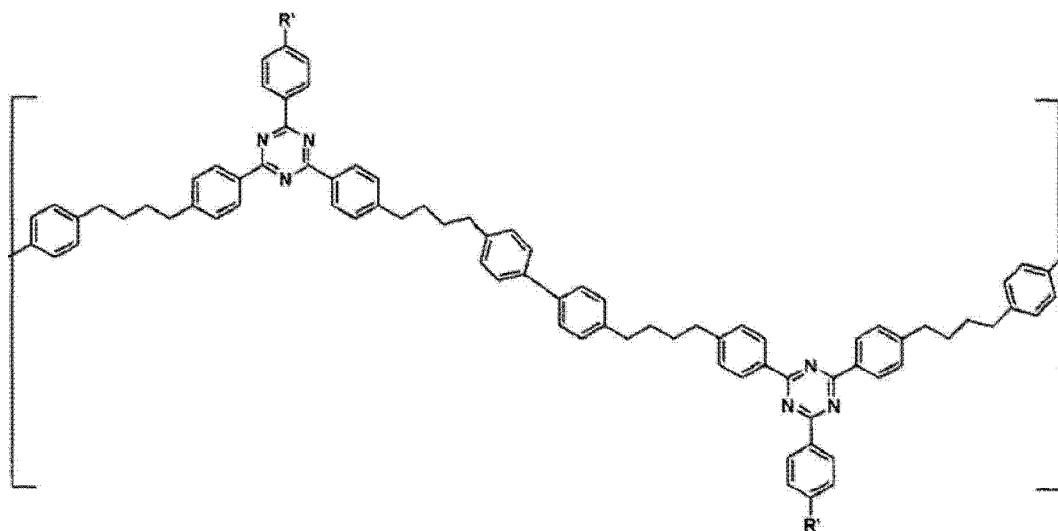


[0147] 其中 R' 如以上所述。

[0148] 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物基团时,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。

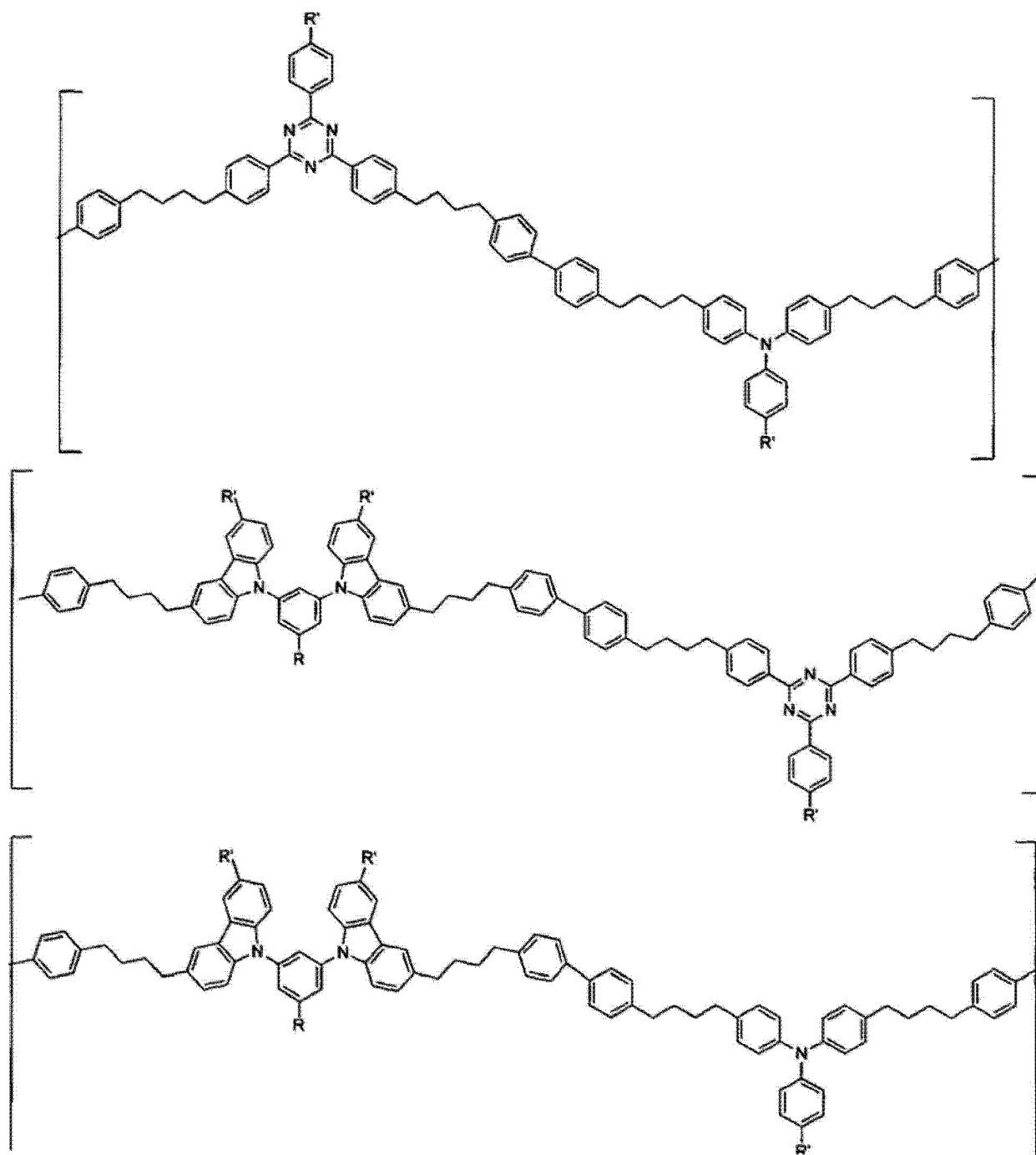
[0149] 通过这些单体的聚合形成的示例性聚合物包括均聚物,例如下列均聚物,其中示出了两个相邻的式(I) 重复单元:

[0150]



[0151] 共聚物可以含有两种或更多种重复单元。例如,可以将两种电荷传输单体共聚:

[0152]



[0153] 其它共重复单元包括任选地取代的亚(杂)芳基,特别是被一个或多个 R' 基团、特别是一个或多个烷基取代的亚苯基重复单元。共重复单元在与重复单元的至少一个连接原子相邻的环碳原子上带有取代基。亚(杂)芳基共重复单元可以通过任何位置连接。例如,亚苯基重复单元可以对位(1,4)连接、间位(1,3)连接或者邻位(1,2)连接。连接位置的选择可影响共重复单元向相邻的重复单元的共轭程度。

[0154] 式(I)的(Ar)_q重复单元和任选地取代的亚苯基共重复单元的示例性组合包括:

[0155]

(Ar)q	共聚单体

[0156]

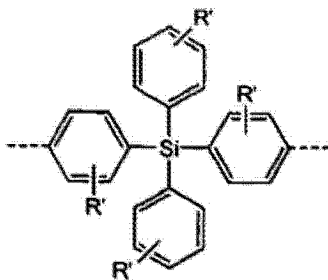
共聚单体	(Ar)q

[0157] 取代基 R' 在共重复单元上的存在,特别是在与共重复单元的连接原子相邻的共重复单元的一个或多个原子上的存在,可用于与相邻的重复单元形成空间位阻,得到沿着聚合物骨架的扭转,该扭转通过降低不在同一平面内的相邻重复单元之间的 π 轨道重叠量而降低沿着骨架的共轭。这可以用于防止(Ar)_q 和共重复单元之间的扩展的共轭,从而避免该扩展共轭造成的激发态能级的降低。

[0158] 同样,式(I)的重复单元的(Ar)_q 基团的末端 Ar 可以被一个或多个取代基 R' 取代,以在包含该重复单元的均聚物或共聚物中形成扭转。

[0159] 适合与任何上述基团 Ar(q) 结合使用的其它共重复单元包括:

[0160]

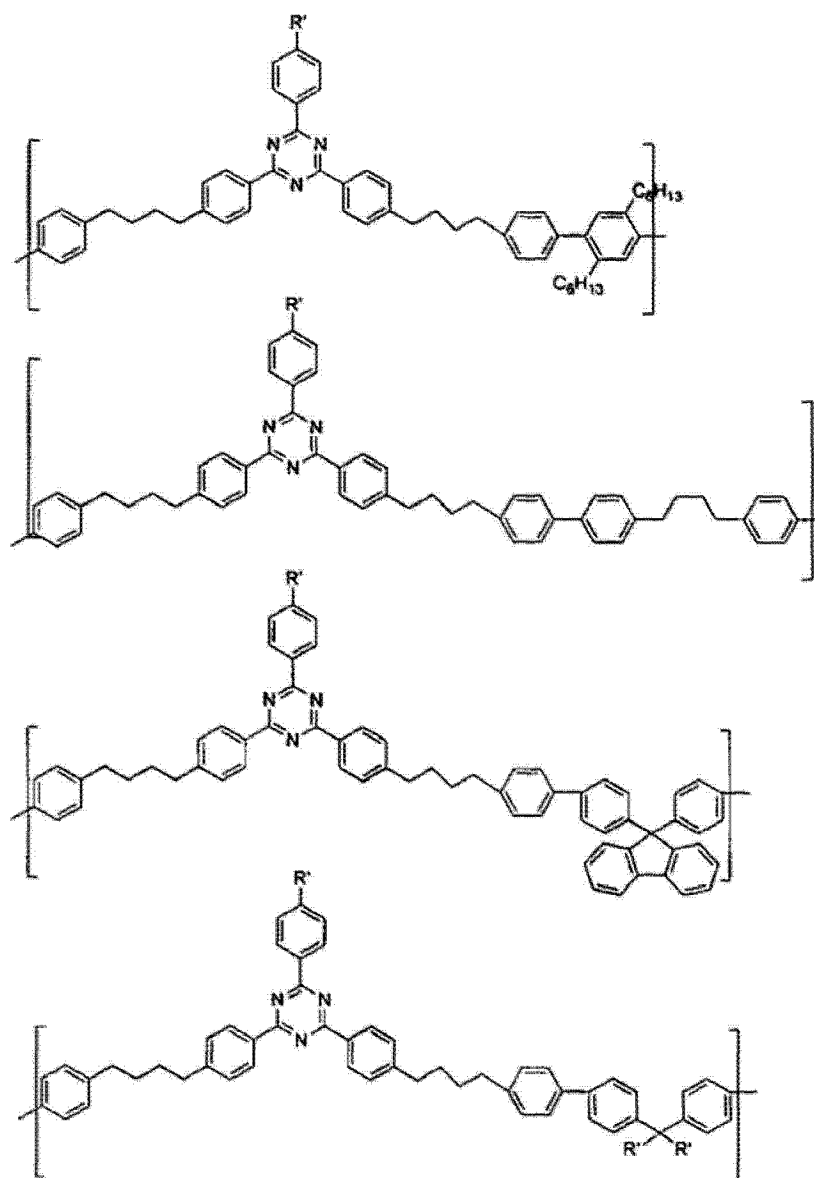


[0161] 其中 R' 如以上所述。在该情况下, Si 原子将跨越重复单元的共轭中断可以类似地使用在聚合物骨架中包含共轭中断原子的其它重复单元。

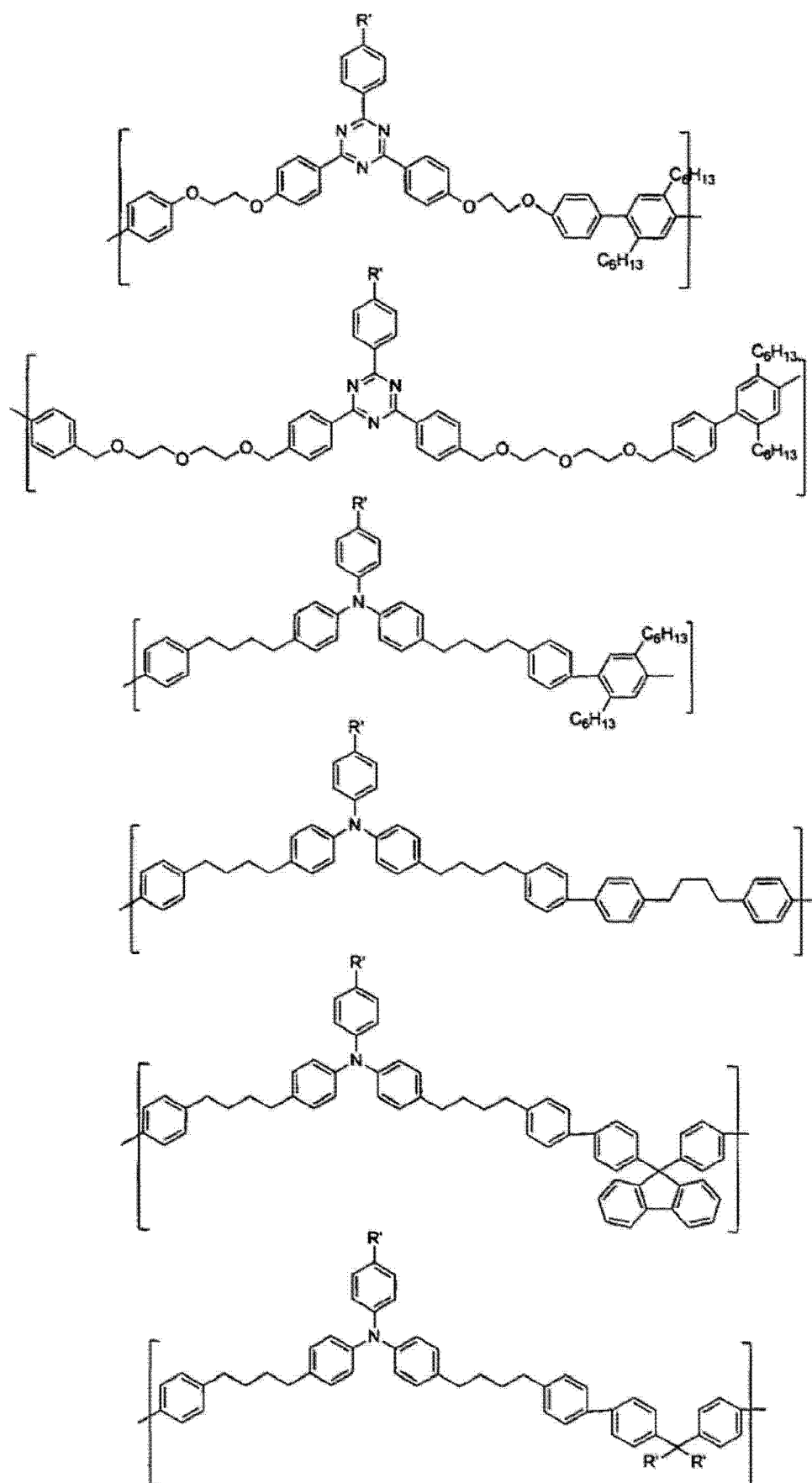
[0162] 尽管以上说明了(Ar)_q 基团和共重复单元的具体组合,但是将会理解,可以使用任何组合,只要得到的聚合物具有为了与它所用于的 OLED 中的其它材料一起使用而需要的性质,特别是 T₁和 / 或 S₁能级。

[0163] 包含式(I)的重复单元和共重复单元的示例性聚合物包括下面的。将会理解,该共聚物可以包含一种或多种其它共重复单元。

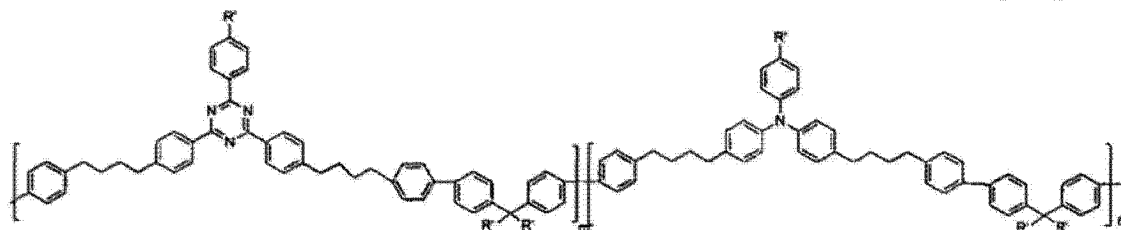
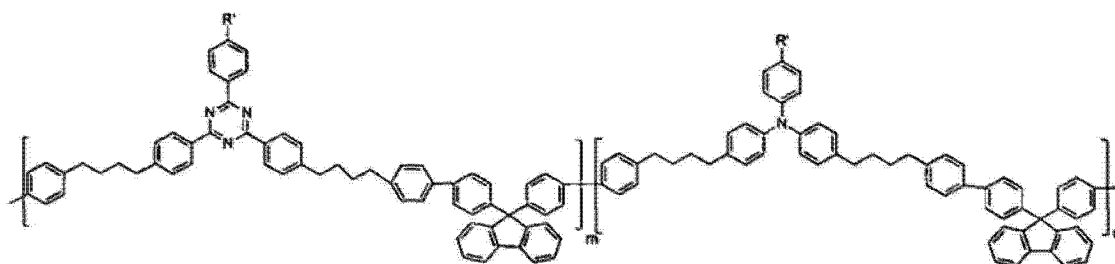
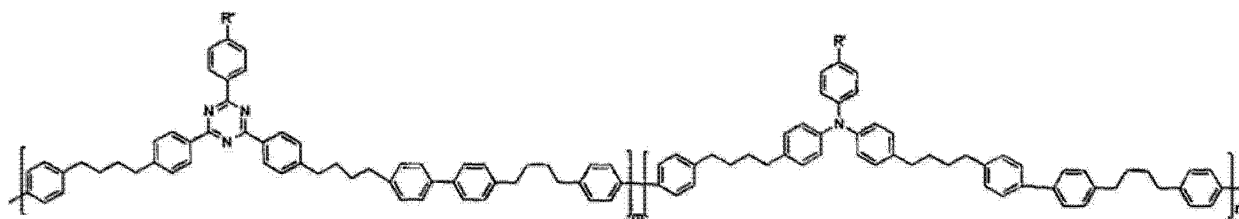
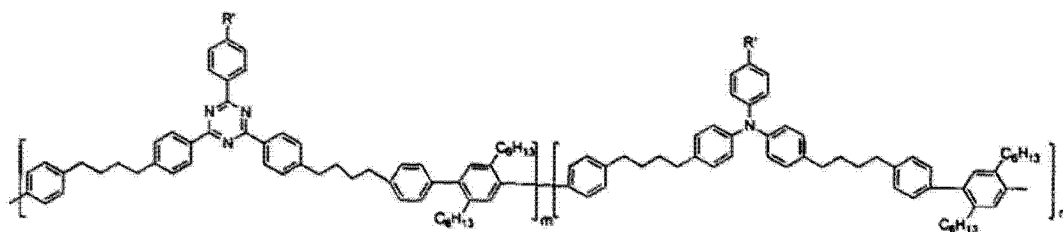
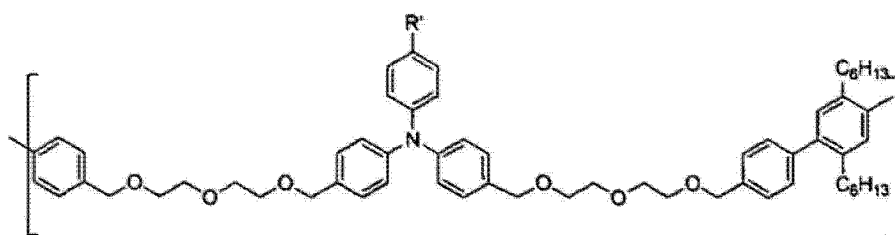
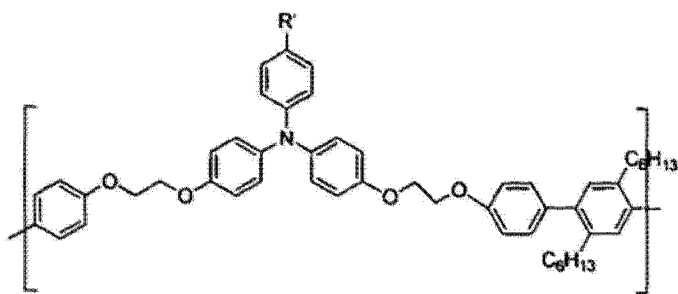
[0164]



[0165]



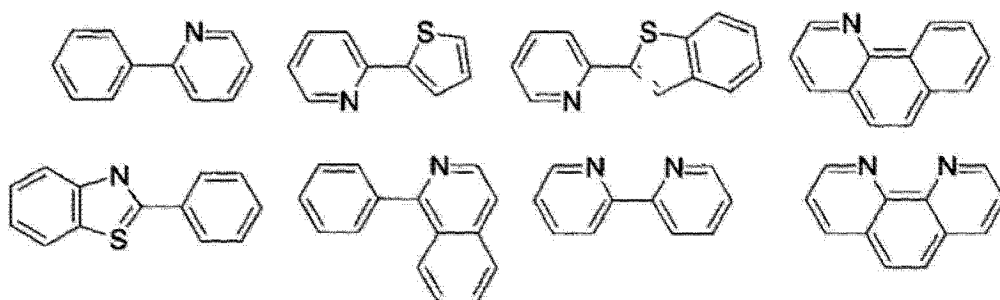
[0166]



[0167]

[0180] 下面给出双齿配体的实例：

[0181]



[0182] Ar^4 和 Ar^5 各自可以带有一个或多个取代基。这些取代基的两个或更多个可以连接以形成环,例如芳环。特别优选的取代基包括氟或三氟甲基,它们可用于配合物的发光的蓝移,如 WO 02/45466、WO 02/44189、US2002-117662 和 US 2002-182441 中所公开;JP 2002-324679 中公开的烷基或烷氧基;当配合物用作发光材料时可以帮助向配合物的空穴传输的咪唑,如 WO 02/81448 中所公开;可以用于将配体官能化以连接其它基团的溴、氯或碘,如 WO 02/68435 和 EP 1245659 中所公开;以及可用于获得或强化金属配合物的溶液处理性的枝状体(dendron),如 WO 02/66552 中所公开。

[0183] 发光树枝状化合物通常包含连接有一个或多个枝状体的发光核,其中各个枝状体包含分枝点和两个或更多个树枝状分枝。优选地,枝状体是至少部分共轭的,并且核和树枝状分枝的至少一个包含芳基或杂芳基。

[0184] 适合用于 d 区元素的其它配体包括二酮根,特别是乙酰丙酮根(acac);三芳基膦和吡啶,它们各自可以被取代。

[0185] 主族金属配合物表现出基于配体的发射或者电荷转移发射。对于这些配合物,发光颜色通过对配体以及金属的选择而确定。

[0186] 很多荧光低分子量金属配合物是已知的,并且在有机发光器件中进行了示范[参见例如 Macromol. Sym. 125(1997)1-48, US-A 5,150,006, US-A6,083,634 和 US-A 5,432,014]。用于二价或三价金属的合适的配体包括:类卟啉(oxinoid),例如具有氧-氮或氧-氧给体原子,通常是环氮原子和取代基氧原子,或者取代基氮原子或氧原子和取代基氧原子,例如 8-羟基喹啉根和羟基喹啉-10-羟基苯并(h)喹啉根(II),氮茛(III),席夫碱,氮杂吡啶,色酮衍生物,3-羟基黄酮,以及羧酸例如水杨酸根合氨基羧酸酯(salicylato amino carboxylate)和酯羧酸酯。任选的取代基包括(杂)芳环上的卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、氰基、氨基、酰氨基、磺酰基、羰基、芳基或杂芳基,它们可以改变发光颜色。

[0187] 本发明的聚合物和发光掺杂剂可以物理混合。或者,发光掺杂剂可以化学键合到聚合物上。发光掺杂剂可以作为连接到聚合物骨架上的取代基而进行化学键合,作为重复单元纳入聚合物骨架中,或者作为聚合物的端基提供,如例如 EP 1245659、WO 02/31896、WO 03/18653 和 WO 03/22908 中所公开。

[0188] 该结合可以得到激子从主体聚合物向发光掺杂剂的更有效的转移,因为它可以提供相应的混合体系得不到的分子内激子转移路径。

[0189] 此外,结合由于加工方面的原因而会是有利的。例如,如果发光掺杂剂具有低溶解度,那么将其结合到可溶的聚合物上使得发光掺杂剂可以在溶液中由电荷传输材料携带,

使得可以使用溶液处理技术进行器件制造。此外,将发光掺杂剂结合到聚合物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。

[0190] 可以使用多于一种发光掺杂剂。例如,可以使用红、绿和蓝色发光掺杂剂以获得白色发光。本发明的聚合物也可以发光,特别是蓝光,它可以与来自一种或多种其它掺杂剂的发光结合以获得白光。

[0191] 白色发光 OLED 可以具有与 2500–9000K 范围内的、任选地在 2700–4500K 范围内的温度下的黑体所发射的相当的 CIE x 坐标,以及与所述黑体发射的光的 CIE y 坐标相差 0.05 以内、任选地 0.025 以内的 CIE y 坐标。

[0192] 蓝光发射体可以具有峰值小于 480nm 的光致发光光谱,例如在 400nm 至小于 490nm 范围内。

[0193] 绿光发射体可以具有峰值在 490–560nm 范围内的光致发光光谱。

[0194] 红光发射体可以具有峰值在大于 560–610nm 范围内、任选地在 590–610nm 范围内的光致发光光谱。

[0195] 发光层

[0196] 在 OLED 包含根据本发明的空穴传输聚合物和 / 或根据本发明的电子传输层的情况下,发光层不一定是根据本发明的聚合物。在这种情况下,示例性的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:聚茱,特别是 2,7 连接的 9,9 二烷基聚茱或者 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,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。

[0197] 空穴注入层

[0198] 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。

[0199] 电荷传输层

[0200] 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。

[0201] 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。

[0202] 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 5.8eV 的 HOMO 能级,更优选约 4.8–5.6eV。HOMO 能级可以通过例如循环伏安法测量。

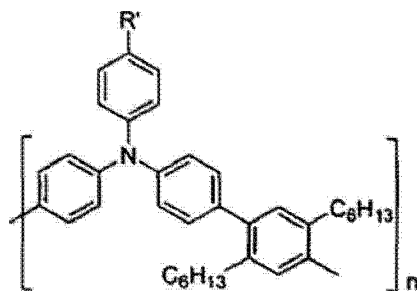
[0203] 如果存在,位于发光层 3 和阴极 4 之间的电子传输层优选具有约 3–2eV 的 LUMO 能级,更优选约 3–2.5eV。例如,在发光层 3 和层 4 之间提供具有 0.2–2nm 范围内的厚度的一

氧化硅或二氧化硅层或其它薄的介电层。

[0204] 空穴传输层可以含有包含式(I)的空穴传输重复单元的聚合物;同样,电子传输层可以含有包含式(I)的电子传输重复单元的聚合物。

[0205] 或者,如果聚合物不存在于电荷传输层中,那么具有合适地高的单线态或三线态能级的其它材料可以用于空穴和/或电子传输层中。特别合适的是包含高单线态或三线态能级骨架重复单元的空穴传输材料,例如烷基取代的亚苯基重复单元,特别是 2- 和 / 或 5- 烷基取代的 1,4- 亚苯基重复单元,例如公开于 Kreyenschmidt et al, Macromolecules 1998, 31, 1099-1103, 以及空穴传输单元,例如:

[0206]

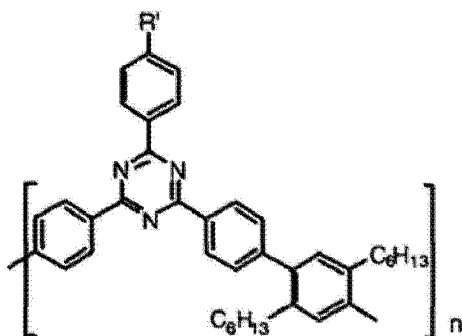


[0207] 对比实施例 1

[0208] 任选地,聚合物也可以含有一种或多种可交联基团,例如苯并环丁烷基团,或者公开于例如 WO 2005/049689 中的末端烯烃,或者氧杂环丁烷基团。可交联基团可以结合于聚合物的任何重复单元上,并且可以存在多于一种可交联基团。

[0209] 合适的小分子电子传输材料公开于 Shirota 和 Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010 及其参考文献中。聚合物电子传输材料优选包含高三线态能级骨架单体和电子传输单元,如例如 US 2010/013377 中所公开的,例如:

[0210]



[0211] 对比实施例 2

[0212] 阴极

[0213] 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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] 封装

[0217] 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。

[0218] 器件优选用密封物(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 WO01/19142 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。

[0219] 溶液处理

[0220] 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 和 / 或存在时的电荷传输层。在发光层包含亚芳基、特别是被烷基取代的亚芳基例如烷基亚苯基或烷基芴的情况下,用于溶液沉积的合适溶剂包括单烷基或多烷基、烷氧基和卤代苯,例如甲苯、二甲苯、苯甲醚、氯苯、二氯苯及类似物。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。

[0221] 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。

[0222] 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。

[0223] 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。

[0224] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0225] 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

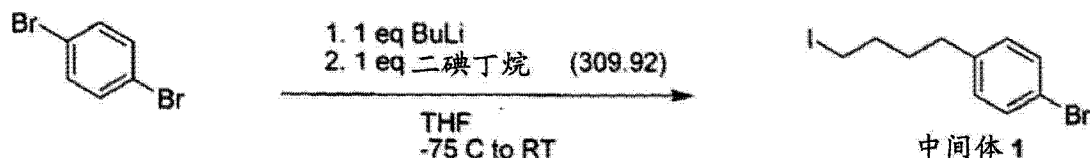
得形成这些层中的第一层的材料不溶于用于沉积第二层的溶剂。

[0226] 实施例

[0227] 单体实施例 1a

[0228] 根据下列方法制备中间体化合物 1：

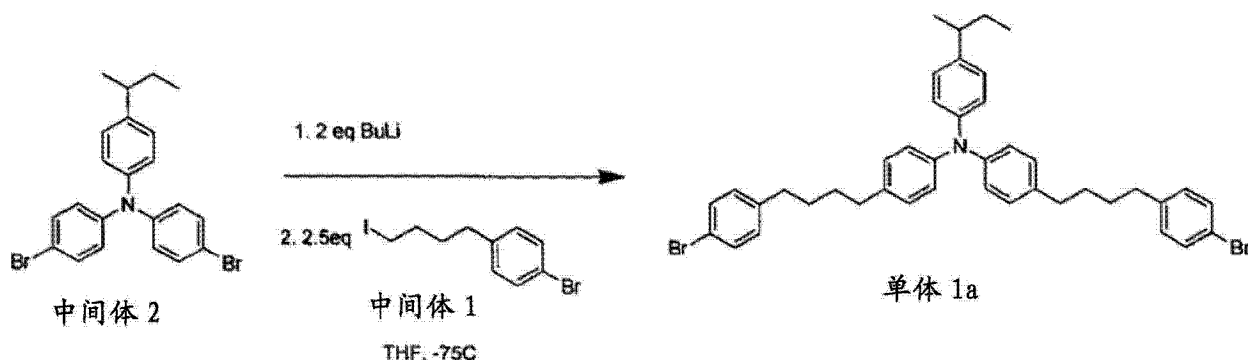
[0229]



[0230] 在氮气下,将 500ml 无水 THF 中的 38g(161mmol)1,4-二溴苯冷却至 $< -70^\circ\text{C}$ 。在 $< -70^\circ\text{C}$ 下滴加 64ml (161mmol)正丁基锂(2.5M 于己烷中)。将反应混合物在该温度下搅拌 4 小时。在 $< -70^\circ\text{C}$ 滴加 70ml 无水中的 50g(161mmol)1,4-二碘丁烷。使反应升温至室温过夜。在用 150ml 去离子水骤停后,在减压下除去所有挥发物。加入 500ml 己烷。在相分离后,将有机层用 MgSO_4 干燥,并在减压下除去所有挥发物,得到含有目标产物和二溴副产物的呈褐色液体。为将溴代转变为碘代基团,将 24g (161mmol)碘化钠溶解于 240ml 丙酮中。将粗的中间体 1 溶解于约 20ml 丙酮中并加入。在 65°C 加热 20 分钟后,将混合物冷却至室温,加入醚和水。在相分离后,将有机层用 MgSO_4 干燥,并在减压下除去所有挥发物。将粗产物通过柱色谱(二氧化硅,100% 己烷)纯化。在高真空蒸馏后,获得中间体 1,产率为 32%, 17.6g。

[0231] 单体 1a 根据下列方法制备：

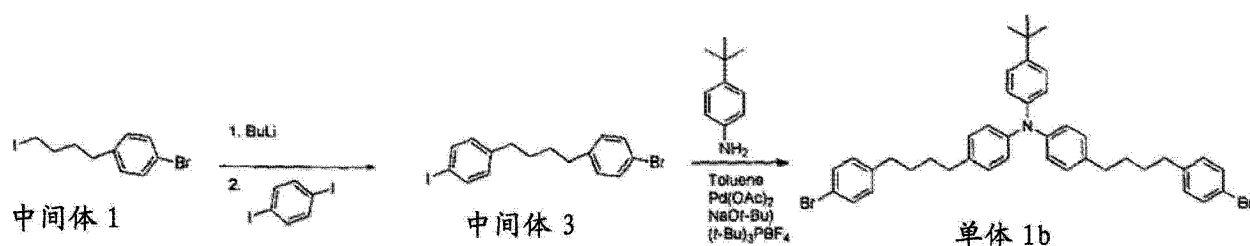
[0232]



[0233] 在氮气下,将 30ml 无水 THF 中的 2g (4.36mmol) 中间体 2 冷却至 $< -70^\circ\text{C}$ 。在 $< -70^\circ\text{C}$ 下滴加 3.7ml (9.15mmol)正丁基锂(2.5M 于己烷中)。在该温度下 4.5 小时后,滴加 15ml 无水 THF 中的中间体 1。使反应混合物升温至室温过夜。在用去离子水骤停后,在减压下除去所有挥发物。加入醚,并在相分离后将有机层用 MgSO_4 干燥。除去所有的挥发物,得到褐色油。重复的柱色谱(二氧化硅,甲苯 / 己烷 1:1)得到单体 1a, 0.6g, 通过 GCMS 表明是纯的。

[0234] 单体 1 可以通过一种替代性的途径合成：

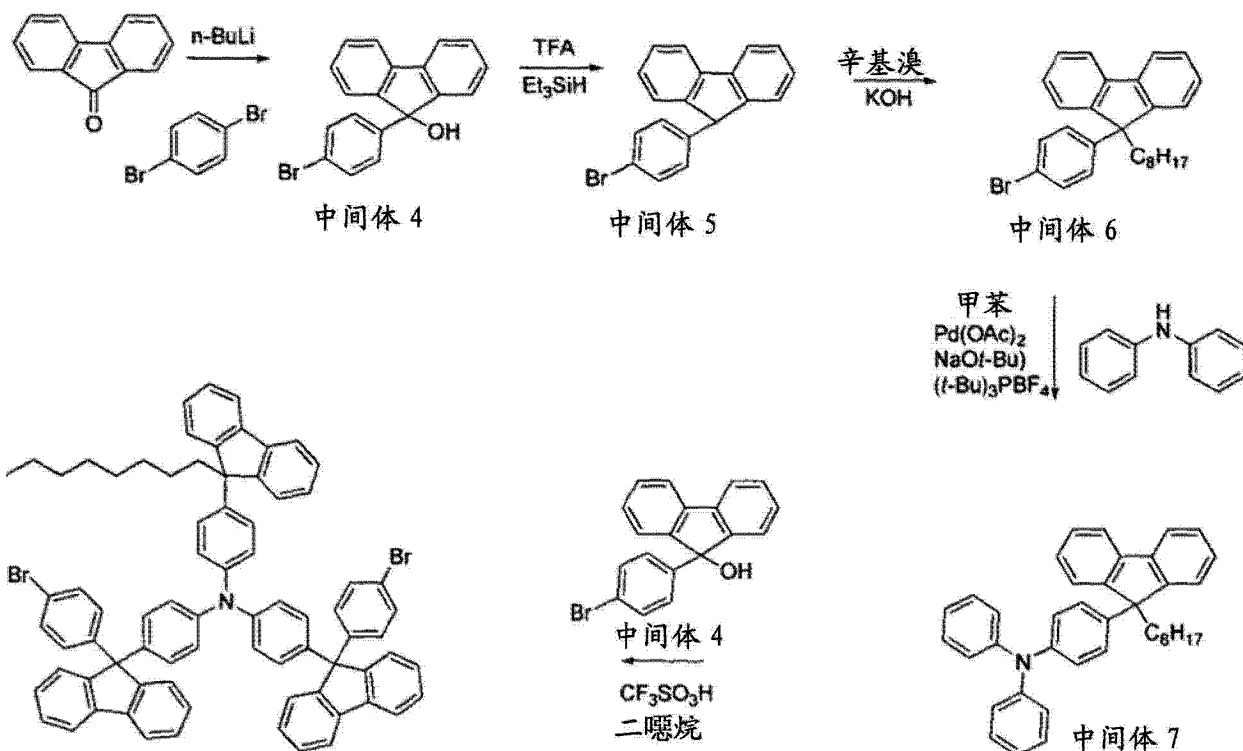
[0235]



[0236] 单体 2

[0237] 单体 2 根据下列方法制备：

[0238]



[0239] 单体 2

[0240] 中间体 4 的合成

[0241] 在 -78℃，在氮气下，向 1, 4-二溴苯 (100g, 424mmol) 在无水的 THF (2L) 中的搅拌的溶液中滴加正丁基锂 (2.5M, 170mL, 445mmol)。在 -78℃ 搅拌 4 小时后，分批加入茚酮 (76.4g, 424mmol)。使得到的混合物升温至室温过夜。将反应冷却至 0℃，然后用水 (250mL) 骤停，真空浓缩并用二乙醚 (150mL) 稀释。将水层用二乙醚 (3×150mL) 萃取。将合并的有机层用盐水洗涤，干燥 (MgSO₄) 并浓缩，得到浅褐色油。向该油中加入己烷 (50mL)，并在室温下搅拌 4 小时，此时已形成白色固体沉淀。将固体过滤，用更多的己烷洗涤并在真空下干燥，得到白色固体状的产物 (GCMS 表明 95% 的纯度, 104g)。

[0242] 中间体 5 的合成

[0243] 将中间体 4 (70.5g, 208mmol) 和三乙基硅烷 (73mL, 416mmol) 的混合物在 0℃ 在氮气下用三氟乙酸 (160mL) 处理。使混合物升温至室温过夜，然后用水 (500mL) 骤停。将固体沉淀过滤，并将水相用己烷 (3×100mL) 萃取。将合并的有机层用磷酸钾溶液 (10%wt, 2×300mL) 洗涤，干燥 (MgSO₄) 并在真空下浓缩。将浓缩的粗反应物滴加至二氯甲烷 (250mL)，得到固体沉淀。将得到的固体过滤并在真空下干燥，得到白色固体状的中间体 5

(48.3g, 72%)。

[0244] 中间体 6 的合成

[0245] 将中间体 5 (48g, 149mmol)、氢氧化钾(40%wt, 373mmol) 和 aliquant (0.60g, 1.5mmol) 的混合物在氮气下用溴辛烷(43.2g, 223.6mmol)处理。将得到的混合物在氮气下在搅拌下在 85℃加热 24 小时。通过加入水(150mL) 然后加入二氯甲烷(200mL) 将反应骤停。将水层用二氯甲烷萃取。将合并的有机层用盐水洗涤, 干燥(MgSO₄) 并浓缩, 以 93% 的产率得到黄色油状的中间体 6 (60g, GCMS 表明 90% 的纯度)。

[0246] 中间体 7 的合成

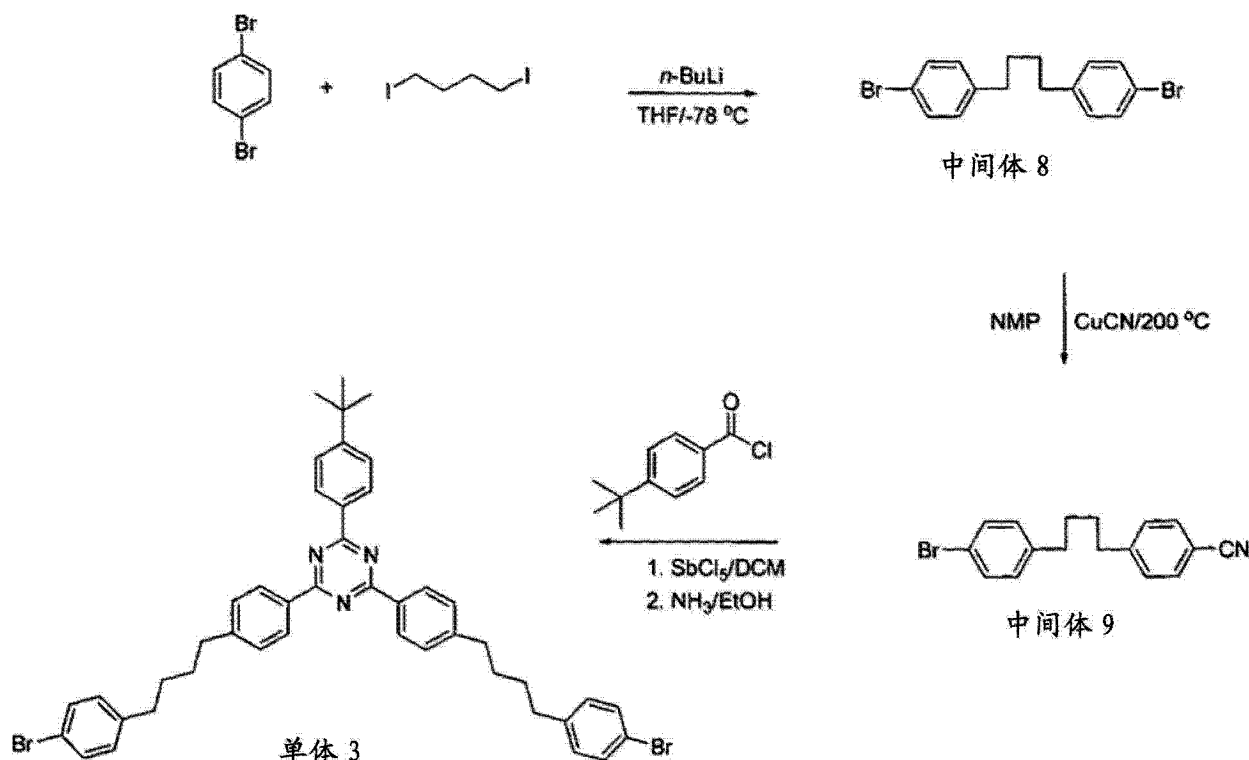
[0247] 将二苯基胺(27.6g, 163mmol) 和中间体 6 (70g, 162mmol) 溶解于甲苯(1.5L) 中, 并将氮气鼓泡通过该溶液 1 小时。向该溶液加入乙酸钡(0.73g, 0.32mmol) 和四氟硼酸三叔丁基磷(0.94g, 0.32mmol)。将混合物在氮气下搅拌 15 分钟, 然后加入叔丁醇钠(23.4g, 0.24mmol)。将得到的混合物回流 18 小时, 此时 tlc (8:1 己烷 / 乙酸乙酯) 分析表明反应已完成。将反应冷却至室温并加入水(500mL)。使粗反应物通过 C 盐(celite)(12cm 直径, 12cm C 盐), 用甲苯(2L)洗涤, 并将滤液真空浓缩得到油。将油溶解于己烷(500mL), 并通过二氧化硅短柱(12cm 直径烧结漏斗, 12cm 二氧化硅), 用己烷(2L) 然后用 10:1 己烷 / 乙酸乙酯(1L)洗脱。将滤液在真空中浓缩, 得到浅黄色油状的中间体 7, 产率 55% (47g, GCMS 表明 > 98% 的纯度)。

[0248] 单体 2 的合成

[0249] 向中间体 4 (16.7g, 49.4mmol) 和中间体 7 (12.9g, 24.7mmol) 在无水二噁烷(300mL)中的搅拌的溶液在氮气下滴加三氟甲磺酸(5.8mL, 66.1mmol)。将混合物在 80℃加热 3 小时, 然后冷却至室温, 然后滴加至甲醇(3L), 得到固体沉淀。将固体过滤, 用甲醇洗涤并在真空下干燥(HPLC 表明 91% 的纯度)。使用己烷中 20% 的二氯甲烷作为洗脱溶剂, 将固体通过柱色谱进一步纯化, 得到 15g 产物, HPLC 表明的纯度为 98%。在乙酸正丁酯(100mL) 中的重复重结晶将 HPLC 表明的纯度提高至 99%。通过在 10:1 的甲醇 / 二氯甲烷中的重结晶将痕量的乙酸正丁酯除去, 得到白色固体状的产物, 产率 20% (5.5g, HPLC 表明 99% 的纯度)。

[0250] 单体 3

[0251]



[0252] 中间体 8 的合成

[0253] 在 -78°C 下,在氮气下,向 1,4-二溴苯(506.7g,2.15mol)在四氢呋喃(3L)中的搅拌的溶液中滴加正丁基锂的溶液(2.5M,于己烷中)。使得到的混合物升温至室温过夜,并用水(300mL)骤停。将粗反应混合物真空浓缩,得到残余物,将残余物加入二乙醚/水中(3:1,400mL)。将水层用二乙醚(3×100)萃取,并将合并的有机萃取物用盐水洗涤,干燥(MgSO_4)并真空浓缩,得到油,该油固化一夜得到黄色晶体。将该固体用甲醇(200mL)研磨一夜,过滤并在真空中干燥。将固体通过真空升华(140°C ,10–3mbar)进一步纯化,得到白色固体状的产物(GCMS 表明 98% 的纯度,65g)。

[0254] 中间体 9 的合成

[0255] 将氮气鼓泡通过中间体 8(50.1g,136.1mmol)和氰化铜(12.2g,136.1mmol)在 N-甲基吡啶酮(N-methylpyrrolidinone)(135mL)中的混合物,进行 30 分钟。将得到的混合物在 200°C 加热 6 小时,然后冷却至室温。将反应物用二乙醚(200mL)和水(100mL)稀释。将褐色固体沉淀过滤并用二乙醚(200mL)洗涤。将合并的滤液转移到分液漏斗中,将有机层分离并将水层用醚($3\times 100\text{mL}$)萃取。将合并的有机层用盐水洗涤,干燥(MgSO_4)并真空浓缩,得到褐色固体,将该固体通过柱色谱纯化,用己烷中 5% 的乙酸乙酯洗脱,得到白色固体。将该物料在 180°C 下真空升华得到产物,GCMS 表明的纯度大于 99% (12.4g)。

[0256] 单体 3 的合成

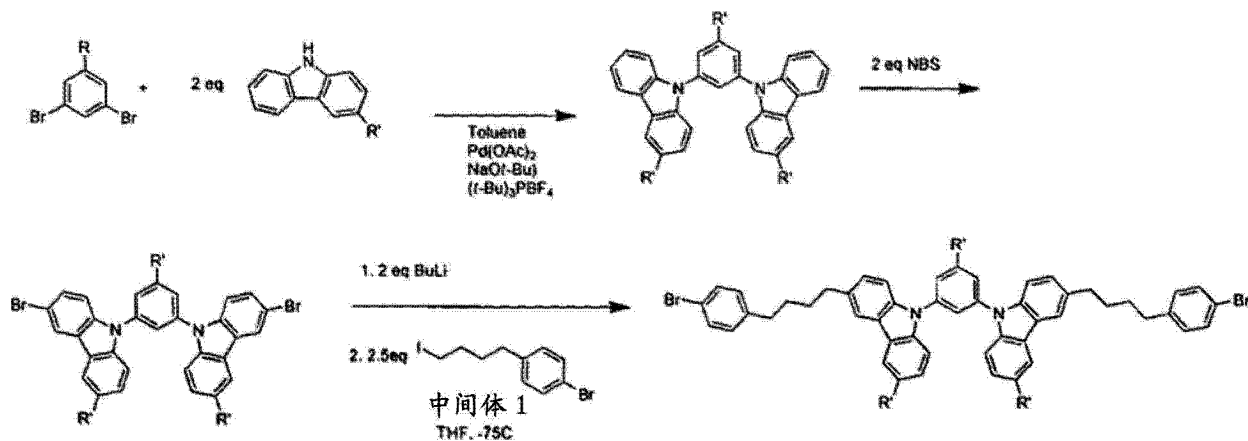
[0257] 在 0°C 下,在氮气下,向叔丁基苯甲酰氯(3.9g,19.6mmol)和中间体 9(12.3g,39.1mmol)在二氯甲烷(80mL)中的搅拌的溶液中滴加五氯化锑(5.9g,19.6mmol)。将得到的混合物在该温度下搅拌 30 分钟,然后在室温下搅拌 2 小时,最后在 45°C 下搅拌 9 小时。通过套管将反应物转移到滴液漏斗中,并在 0°C 下滴加到乙醇在氨中的溶液(2M)中。将粗反应物在真空下浓缩,得到固体,将该固体在己烷中进行过夜的索格斯利特提取。将己烷层浓缩得到固体,将该固体使用己烷/二氯甲烷(3:1)作为洗脱剂进行柱色谱纯化,得到白色

固体。将该物料由乙酸正丁酯 / 甲醇(1:1)进行四次重结晶,得到由 HPLC 表明为 98% 的纯度的产物(5.6g)。

[0258] 单体 4

[0259] 单体 4 可以根据下列方法制备:

[0260]

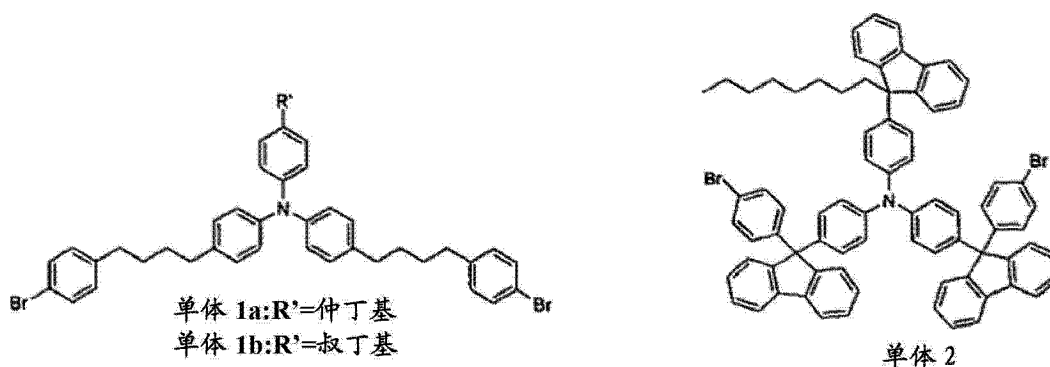


[0261] 聚合物实施例

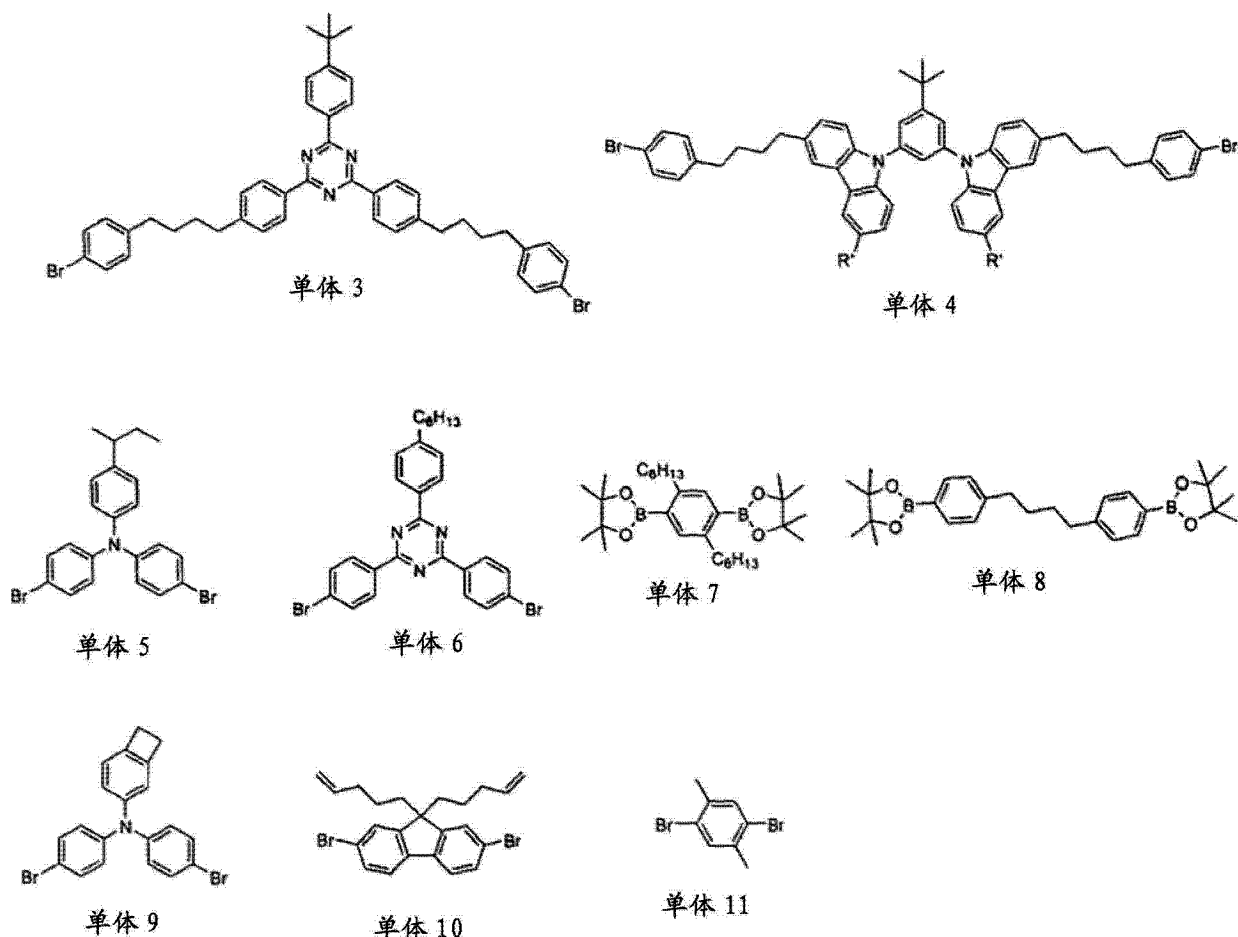
[0262] 聚合物通过单体 1-11 的聚合形成。

[0263] 单体

[0264]



[0265]



[0266] 根据 W000/53656 中所述的方法,通过 Suzuki 聚合将单体聚合。

[0267] 表 1 汇总了组成和分子量特征(GPC,相对于聚苯乙烯标准)。

[0268] 通过将 2mg 的聚合物溶解于 6ml GPC 级的 THF 中制备样品(用 250ppm 的 BHT 稳定化)。注射体积为 200 μ l (注射环),流速 1ml/min,炉温 35 $^{\circ}$ C。为了分离,使用 3 $\times$ 5 μ m Mixed B PLgel 300 $\times$ 7.5mm 柱和 5 μ m Guard 柱。所有的 GPC 数据是相对于窄的聚苯乙烯标准(按照从 Polymer Laboratories 收到的使用)。

[0269] 表 1 聚合物组成和 GPC 数据(相对于聚苯乙烯标准)

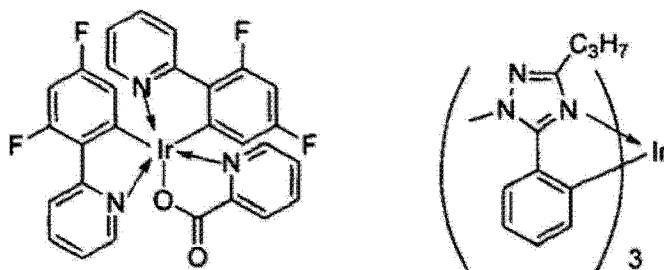
[0270]

名称	组成		GPC			
	单体 A	单体 B	Mw	Mp	Mn	Pd
对比实施例 1	50%单体 5	50%单体 7	315,000	327,000	45,000	7.03
聚合物 1	50%单体 2	50%单体 8	38,000	41,000	13,000	3.05
对比实施例 2	50%单体 6	50%单体 7	262,000	286,000	48,700	5.39
聚合物 2	50%单体 3	50%单体 7	73,100	73,400	15,500	4.72

[0271] 表 2 汇总了发射体在聚合物中的共混物(5%w/w 发射体)的 PLQY 数据。

[0272] 发射体

[0273]



[0274]

发射体 1

发射体 2

[0275] 发射体 2 具有比发射体 1 更深的蓝色(即更短的峰值波长),如图 2 的光致发光光谱所示,因此具有比发射体 1 更高的 T_1 能级。

[0276] 发射体 1 按照从 American Dye Source Ltd. 获得的使用,发射体 2 如 Shih-Chun Lo et al., Chem. Mater. 2006, 18, 5119-5129 中所述制备。

[0277] 为了进行 PLQY 测量,将膜由合适的溶剂(例如烷基苯、卤代苯、烷氧基苯)旋涂于石英圆盘上以获得 0.3-0.4 的透射值。在与 Hamamatsu C9920-02 相连的积分球中在氮气下进行测量,其具有水银灯 E7536 和用于选择精确波长的单色仪。

[0278] 可以看出,相对于对比实施例 1,对于聚合物 1 中的发射体 1 获得显著更高的 PL 效率,并且相对于对比实施例 2,对于聚合物 2 中的发射体 1 获得显著更高的 PL 效率。

[0279] 使用更深的蓝色发射体,即发射体 2,对于在聚合物 1 中而不是聚合物 2 中的共混物观察到猝灭,其具有比对比实施例 1 和 2 中更高的三线态能级。

[0280] 表 2 PLQY 数据(发射体在聚合物中的 5%w/w 的共混物)

[0281]

聚合物	发射体	激发	PLQY/%	CIE X	CIE Y
对比实施例 1	发射体 1	325	11	0.166	0.232
聚合物 1	发射体 1	310	62	0.160	0.355
对比实施例 2	发射体 1	330	13	0.170	0.314
聚合物 2	发射体 1	305	71	0.157	0.339
对比实施例 1	发射体 2	310	4	0.181	0.193
聚合物 1	发射体 2	310	17	0.164	0.246
对比实施例 2	发射体 2	330	5	0.287	0.416
聚合物 2	发射体 2	300	56	0.157	0.214

[0282] 一般器件结构

[0283] 形成具有下列结构的器件:

[0284] ITO/HIL/HTL/EL/MF/A1

[0285] 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 是空穴传输层,例如对比实施例 1 的那些或者式(I)的聚合物;

EL 是包含聚合物实施例中所所述的聚合物的发光层;MF 是金属氟化物;并且 MF/A1 双层形成器件的阴极。可以在该双层上方形成银层。

[0286] 一般器件工艺

[0287] 将带有 ITO 的基板使用 UV/ 臭氧清洁。通过将可从 Plextronics, Inc 获得的空穴注入材料的水性配制剂旋涂而形成空穴注入层。通过旋涂将空穴传输层 HT1 或 HT2 形成至 20nm 的厚度,并通过加热交联。通过由邻二甲苯溶液旋涂而将发光配制剂沉积至 75nm 的厚度,由此形成发光层。通过将第一层的金属氟化物蒸发至约 2nm 的厚度、将第二层的铝蒸发至约 200nm 的厚度并蒸发任选的第三层的银而形成阴极。

[0288] 表 3 汇总了组成,表 4 汇总了分子量特征(GPC,相对于聚苯乙烯标准)。

[0289] 表 3 聚合物组成

[0290]

名称	组成			
HT1 (对比)	50%单体 7	35%单体 5	10%单体 9	5%单体 10
HT2 (本发明)	50%单体 1b	35%单体 5	10%单体 9	5%单体 10
聚合物 2 (本发明)	50%单体 3	50%单体 7		
聚合物 3 (对比)	50%单体 7	28.5%单体 6	21.5%单体 11	

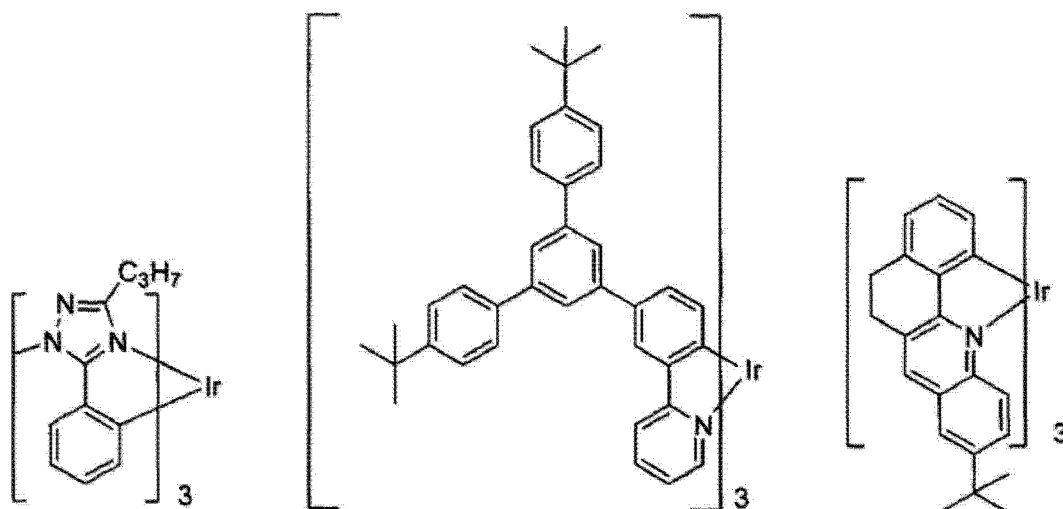
[0291] 表 4 GPC 数据(相对于聚苯乙烯标准)

[0292]

名称	GPC/道尔顿			
	Mw	Mp	Mn	Pd
HT1	205,000	166,000	43,000	4.78
HT2	147,000	118,000	15,000	10.08
聚合物 2	230,000	170,000	17,800	12.40
聚合物 3	343,000	319,000	78,000	4.42

[0293] 器件实施例中所使用的发射体:

[0294]



[0295] 发射体 2

发射体 3

发射体 4

[0296] 发射体 2 为蓝色发射体,发射体 3 为绿色发射体,发射体 4 为橙红色发射体。

[0297] 器件实施例 1

[0298] 如以上一般器件工艺所述制造蓝色发光 OLED。将 HT2 用作空穴传输层,并由聚合物 2 和发射体 2 的共混物形成发光层。为了比较,以相同的方式形成对比器件 1,除了将聚合物 2 用对比聚合物即聚合物 3 代替。器件实施例 1 和对比器件 1 的发光层的组成示于下表 5 中。

[0299] 表 5

[0300]

	发光层的组成 (wt%)		
	聚合物 3 (对比)	聚合物 2 (本发明)	发射体 2
对比器件 1	80		20
本发明器件实施例 1		80	20

[0301] 器件结果给于下表 6 中。可以看出,本发明的器件实施例 1 的外量子效率(EQE)、坎德拉每安培效率和流明每瓦效率均高于对比器件实施例 1。聚合物 2 的三线态能级更高,从而导致发射体 2 的磷光蓝色发光的较少的猝灭。

[0302] 表 6

[0303]

	在 1,000 cd/m ² 的器件性能				在 400 cd/m ²	
	EQE (%)	效率 (Cd/A)	效率 (Lm/W)	驱动电压 (V)	CIE (x, y)	LT50 (h)
对比器件实施例 1	3.1	7.4	3.3	7.2	0.209, 0.379	0.5
本发明器件实施例 1	13.0	19.6	7.4	8.3	0.151, 0.205	0.4

[0304] 器件实施例 2

[0305] 如以上一般器件工艺所述制造蓝色发光 OLED。通过将本发明的空穴传输聚合物 HT2 旋涂而形成空穴传输层。发光层的组成示于下表 7 中。为了比较,以相同的方式形成对比器件 2,除了将聚合物 HT2 用对比聚合物 HT1 代替。

[0306] 表 7

	发光层的组成 (wt%)	
	聚合物 2	发射体 2
对比器件 2	80	20
器件实施例 2	80	20

[0308] 器件结果给于下表 8 中。可以看出,器件实施例 2 的外量子效率(EQE)、坎德拉每安培效率和流明每瓦效率均高于对比器件 2。本发明聚合物 HT2 的三线态能级更高,从而导致磷光蓝色发光的较少的猝灭。

[0309] 表 8

[0310]

	在 1,000 cd/m ² 的器件性能				在 400 cd.m ²	
	EQE (%)	效率 (Cd/A)	效率 (Lm/W)	驱动电压 (V)	CIE (x, y)	LT50 (h)
对比器件 2	10.8	15.7	6.5	7.6	0.148, 0.199	0.8
本发明器件 实施例 2	12.2	18.4	6.9	8.3	0.150, 0.200	0.4

[0311] 器件实施例 3 和 4

[0312] 如以上一般器件工艺所述制造白色发光 OLED。空穴传输层和发光层的组成示于下表 9 中。为了比较, 以与器件实施例 4 相同的方式形成对比器件 3, 除了将本发明聚合物 HT2 用对比聚合物 HT1 代替。

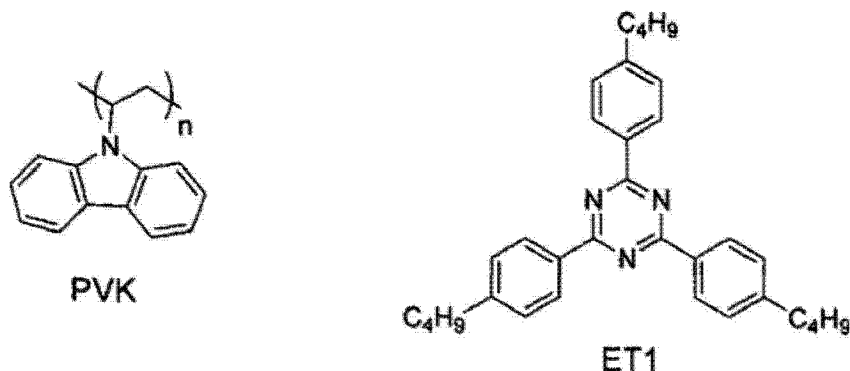
[0313] 表 9

[0314]

	空穴传输层	发光层的组成 (wt%)					
		PVK	ET1	聚合物 2	发射体 2	发射体 3	发射体 4
对比器件 3	HT1	68.3	20		10	0.9	0.8
器件实施例 3	HT2			78.2	20	1.0	0.8
器件实施例 4	HT1			78.2	20	1.0	0.8

[0315] PVK 和 ET1 如下所示：

[0316]



[0317] PVK (Sigma-Aldrich, Mw 1,734,000) 通过由氯苯沉淀到甲醇中而进一步纯化。ET1 按照 W02008/025997 中公开的一般流程合成。

[0318] 器件结果给予下表 10 中。可以看出, 本发明器件实施例 3 和 4 的外量子效率 (EQE)、坎德拉每安培效率和流明每瓦效率均高于对比器件实施例 3。

[0319] 包含聚合物 2 的器件的操作电压与现有技术相比明显更低, 导致流明每瓦效率的显著提高。

[0320] 表 10

[0321]

	在 1,000 cd/m ² 的器件性能					
	EQE (%)	效率 (Cd/A)	效率 (Lm/W)	驱动电压 (V)	CIE (x, y)	LT50 (h)
对比器件 3	13.1	30.9	11.0	8.8	0.460, 0.431	4.1
器件实施例 3	14.1	34.0	14.4	7.5	0.442, 0.423	1.0
器件实施例 4	15.2	37.0	17.4	6.6	0.462, 0.434	3.4

[0322] 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。

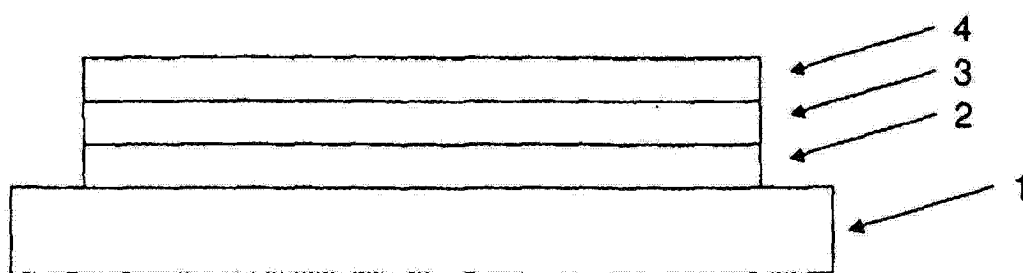


图 1

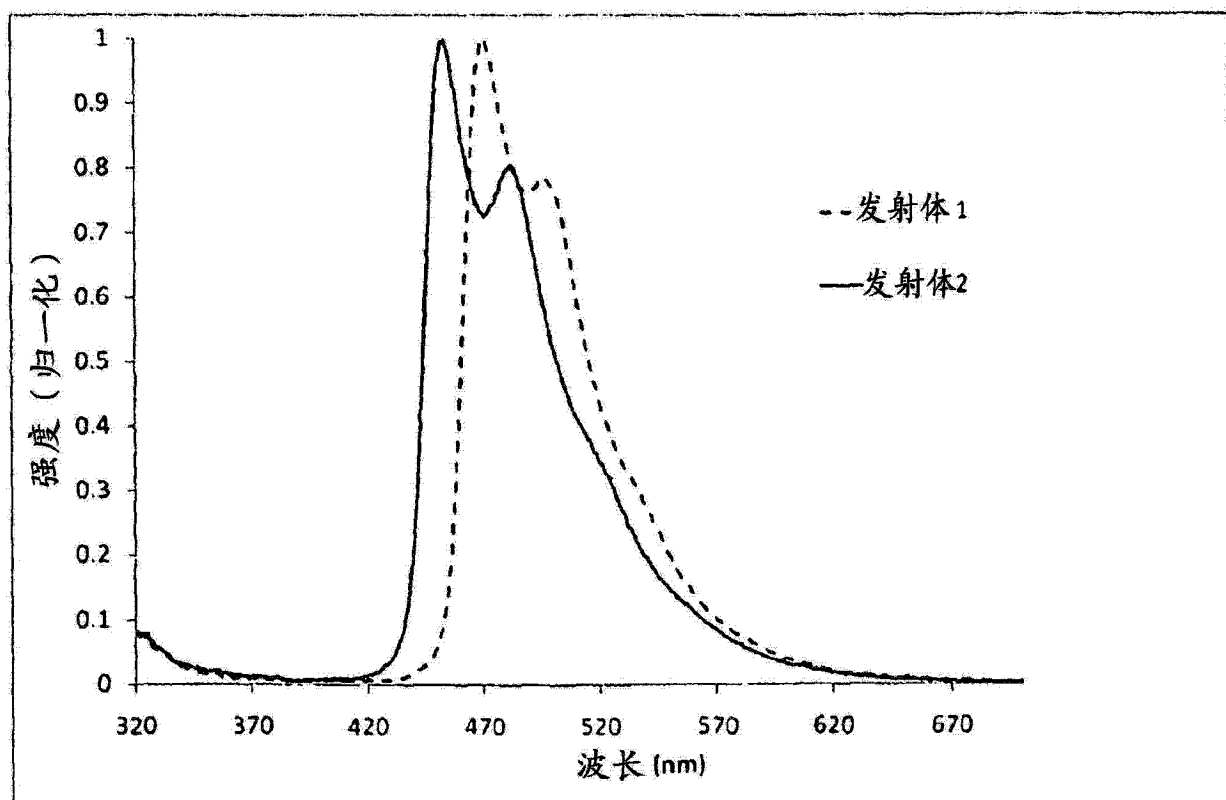


图 2