

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380105763.2

[51] Int. Cl.

C08G 61/02 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年1月25日

[11] 公开号 CN 1726243A

[22] 申请日 2003.11.4

[21] 申请号 200380105763.2

[30] 优先权

[32] 2002.11.6 [33] GB [31] 0225869.7

[86] 国际申请 PCT/GB2003/004753 2003.11.4

[87] 国际公布 WO2004/041902 英 2004.5.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.10

[71] 申请人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

[72] 发明人 J·伯勒斯 R·弗兰德 C·福登

[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
代理人 任宗华

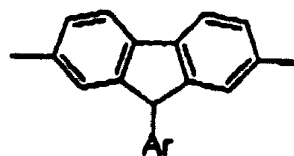
权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

9-芳基和双芳基取代的聚芴

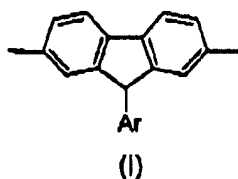
[57] 摘要

一种包含任选地经取代的以式(I)表示的第一重复单元的聚合物: 式中 Ar 选自(a)经至少一个吸电子基团取代的芳烃或(b)吸电子杂芳基。该聚合物可用于场致发光器件中。



(I)

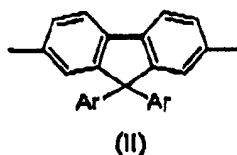
1. 一种聚合物，包含任选地经取代的以式 (I) 表示的第一重复单元



式中 Ar 选自：

- (a) 经至少一个吸电子基团取代的芳族烃或
- (b) 吸电子杂芳基。

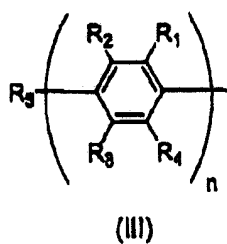
2. 根据权利要求 1 的聚合物，包含以式 (II) 表示的重复单元：



式中每个 Ar 各自选自：

- (c) 经至少一个吸电子基团取代的芳族烃，或
- (d) 吸电子杂芳基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物，其中每个 Ar 各自选自以式 (III) 表示的单元：



式中 n 为 1-3, R₁-R₅ 各自选自：

氢；

选自烷基、烷氧基、芳基烷基和杂芳基烷基的增溶基；以及
吸电子基团

以使 R₁-R₅ 至少一个为吸电子基团。

4. 根据前述任一项权利要求的聚合物, 其中 Ar 是经至少一个吸电子基团取代的苯基或低聚苯基, 该至少一个吸电子基团选自: 含氟、氟基或硝基的基团。

5. 根据权利要求 4 的聚合物, 其中至少一个吸电子基团选自氟原子、氟代烷基、氟代芳基和氟代杂芳基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物, 其中 Ar 是选自任选地经取代的吡啶和三嗪的吸电子杂芳基团。

7. 根据前述任一项权利要求的聚合物, 包含第二重复单元。

8. 根据权利要求 7 的聚合物, 其中第二重复单元选自三芳基胺和杂芳族化合物。

9. 根据前述任一项权利要求的聚合物, 能够传递电子。

10. 根据权利要求 9 的聚合物, 包含至少一种能传递和/或发射空穴的链段。

11. 一种包含根据权利要求 1-10 中任一项聚合物的光学器件。

12. 根据权利要求 11 的光学器件, 是一种场致发光器件。

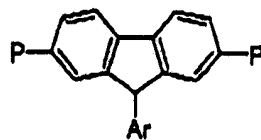
13. 一种场致发光器件, 该器件包含:

注入第一类型电荷载流子的第一电极;

注入第二类型电荷载流子的第二电极; 以及

置在第一电极与第二电极之间的包含根据权利要求 1-8 任一项聚合物的发射层。

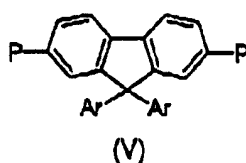
14. 一种单体, 包含任选地经取代的式 (IV) 化合物:



(IV)

式中每个 P 各自代表可聚合基团, Ar 的定义与权利要求 1-6 任一项规定相同。

15. 根据权利要求 14 的单体, 包含任选地经取代的式 (V) 化合物:



式中每个 P 各自代表可聚合基团。

16. 根据权利要求 14 或 15 的单体，其中每个 P 各自是选自硼酸基团、硼酸酯基团和硼烷基团的活性硼衍生物基团以及活性卤化物基团。

17. 一种制备聚合物的方法，该方法包括使权利要求 14-16 中任一项规定的第一单体与可与第一单体相同或不相同的第二单体在一定条件下进行反应以使单体聚合的步骤。

18. 根据权利要求 17 的制备聚合物的方法，该方法包括使下列反应混合物聚合：

(a) 根据权利要求 16 的单体，其中每个 P 是选自硼酸基团、硼酸酯基团和硼烷基团的硼衍生物官能基，与具有至少两个活性卤化物官能基团的芳族单体；或

(b) 根据权利要求 16 的单体，其中每个 P 是活性卤化物官能基团，与具有至少两个选自硼酸基团、硼酸酯基团及硼烷基团的硼衍生物官能基团的芳族单体；或

(c) 根据权利要求 16 的单体，其中一个 P 是活性卤化物官能基团，一个 P 是选自硼酸基团、硼酸酯基团和硼烷基团的硼衍生物官能基团，

其中反应混合物包含催化量的适用于催化芳族单体聚合的催化剂和足量的以使硼衍生物官能基团转变为硼酸根阴离子基团的碱。

9-芳基和双芳基取代的聚芴

技术领域

本发明涉及半导体聚合物、半导体聚合物的合成及其在光学器件中的应用。

背景技术

电化学活性聚合物常用于诸如 WO 90/13148 中公开的聚合物发光二极管 (“PLED”)、WO 90/16449 中公开的光电器件以及 US 5523555 中公开的光检测器等许多种光学器件中。

通常的 PLED 包括在阳极与阴极之间置有一层有机场致发光层。在运作时，空穴经阳极注入到器件中，电子经阴极注入到器件中。空穴进入场致发光聚合物的最高占据分子轨道 (“HOMO”)，而电子进入最低未占据分子轨道 (“LUMO”)，然后复合成经辐射衰变而发光的激子。从场致发光聚合物发射的光颜色决定于 HOMO-LUMO 的带隙。

电子传递材料通常用来帮助电子从阴极传递到场致发光聚合物的 LUMO，从而提高器件的效率。适用的电子传递材料是那些 LUMO 能级处于场致发光聚合物的 LUMO 能级与阴极逸出功之间的物质。同样，通常采用的空穴传递材料是那些 HOMO 能级处于阳极逸出功与发射材料的 HOMO 能级之间的物质。例如，WO 99/48160 公开了一种空穴传递聚合物、电子传递聚合物和场致发光聚合物的共混物。另一方面，如 WO 00/55927 所述，可通过嵌段共聚物的不同嵌段来获得电子的传递功能和发射功能。

PLED 领域的研究焦点已集中于对全色显示器件的研制，因而需要研制发射红光、绿光和蓝光的场致发光聚合物，例如参见 Synthetic Metals 111-112 (2000), 125-128。为此，根据 PAL 标准 1931 CIE 参数的规定，已发表了大量关于发射红、绿和蓝光的三种颜色中每种色光的场致发光聚合物的研制报告。

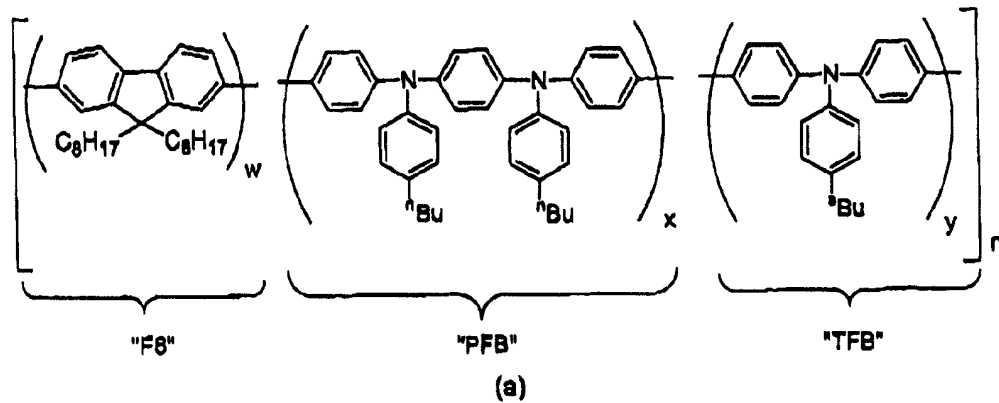
发射蓝光的场致发光聚合物所面临的困难是它们的使用寿命（在一定电流下，从指定的起始亮度至减半时所经历的时间）往往较相应的发射红光或绿光的物质的使用寿命短。已提出了关于发射蓝光材料衰减较快的因素之一是该材料的 LUMO 能级并由此引起的电子注入 LUMO 后的荷电状态的能级往往没有相应的发射红光或绿光的材料深。因此，可能是由于这些具体较低的电子亲合力的材料的电化学稳定性较低，从而更易于衰减。

为简使起见，对于所有发射三种色光的场致发光材料来说，全色显示器会优选配置相同的阴极材料，但这样做会产生另一个问题：由于通常发射蓝光的场致发光聚合物的 LOMO 与阴极的逸出功之间的能带宽度大于通常发射红光或绿光的场致发光聚合物的 LUMO-与阴极逸出功之间的能带宽度，因而可能会导致器件的效率下降。

显然，希望有一种有助于使电子注入到发射蓝光的场致发光聚合物的电子传递材料，然而电子传递材料的选择会受发射材料的最小带隙的限制。这一限制尤其会影响到采用发射蓝光的场致发光聚合物的情况，因为发射蓝光所需带隙在发射红光、绿光和蓝光的带隙中是最大的。

芴重复单元的链如包含二烷基芴重复单元的均聚物或嵌段共聚物可用作电子传递材料。除了电子传递性质外，聚芴还具有可溶于常规有机溶剂和优良的成膜性的优点。此外，芴单体还适合于 Yamamoto 聚合或 Suzuki 聚合，这种聚合作用能高度地对所得聚合物的区域规整度进行控制。

聚芴基聚合物的一个实例是在 WO 00/55927 中公开的以式 (a) 表示的发射蓝光的场致发光聚合物：

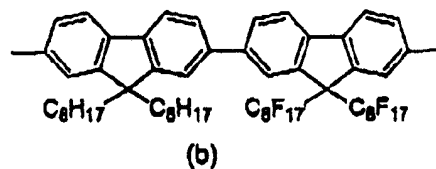


式中 $w+x+y=1$, $w \geq 0.5$, $0 \leq x+y \leq 0.5$ 和 $n \geq 2$ 。

在该聚合物中，二辛基芴链以 F8 表示，起电子传递材料的作用，三苯基胺以 TFB 表示，起空穴传递材料的作用，双（二苯基氨基）苯衍生物以 PFB 表示，起发射材料的作用。

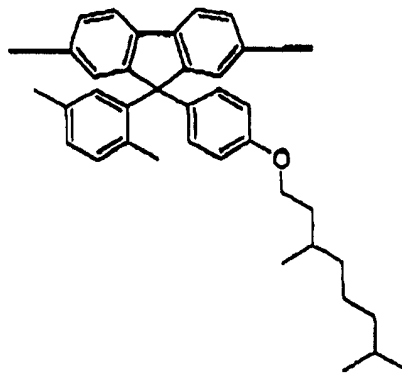
WO 94/29883 公开了吸电子基团，特别是腈基团作为场致发光聚合物的取代基在降低高逸出功电极与场致发光聚合物之间的电子注入势方面的用途。该专利只介绍了这类取代基在聚（亚芳基 1,2-亚乙烯基）上的用途。

J. Poly. Sci. part A: Polym. Chem. Vol. 39 (2001) 公开了一种以式 (b) 为重复单元的聚合物：



该公开内容介绍了氟化的侧链具有降低链间相互作用的用途，据报导，这种链间相互作用会引起聚芴发生聚集，但该文并没有论及这类缺电子取代基能提高电子亲合力的用途。据报导，该聚合物无光致发光作用。

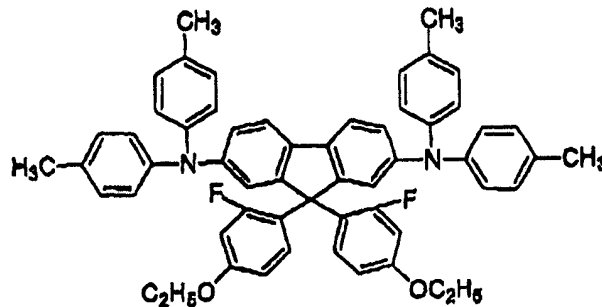
已公开了其中苯基基团带有取代基的二苯基芴，然而这些取代基以 Hammett σ 常数量度是呈给电子的。例如，WO 00/22026 公开的一种包含式 (c) 重复单元的均聚物：



(c)

该文还公开了式(c)与二烷基茆重复单元、三芳胺重复单元的共聚物。介绍了茆9位上的不对称取代基可用来避免聚合物发生聚集,但该文没有论及茆9位取代基可用来提高茆主链的电子注入。同样,WO99/20675公开了9,9-二正辛基茆与9,9-二(4-甲氧苯基)茆的1:1共聚物,WO 01/62822公开了包含三芳胺9-取代基的聚茆。

JP10095972公开了以式(e)表示的分子:



(e)

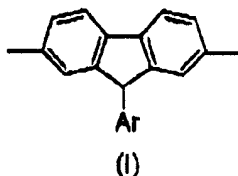
该文公开了一类称为“小分子”而不是如前所述的聚合物的发射材料。这类分子是与另外的电子传递分子一起使用的。该文没有论及苯基环上氟取代基具有提高茆环电子亲合力的作用,氟取代基只是文中所述的苯基环上许多可能的取代基之一。

本发明的目的是提供一种具有高电子亲合力的、能作为发射蓝光的场致发光材料的电子传递材料。根据上述说明,这类材料也应能作为发射红光、绿光的场致发光材料的电子传递材料。此外,由于这类材料具有大的HOMO-LUMO带隙,因而也可用作发射蓝光的场致发光材料。

发明内容

本发明者已确信，可通过提高已知聚芴的电子亲合力来增加电子注入并从而提高 PLED 的性能。

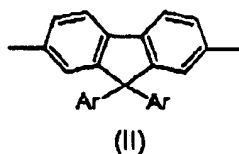
因此，本发明的第一方面提供了一种包含任选地经取代的以式(I)表示的第一重复单元的聚合物：



式中 Ar 选自：

- (a) 经至少一个吸电子基团取代的芳烃，或
- (b) 吸电子杂芳基。

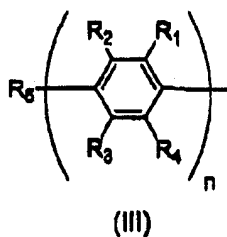
优选的是该聚合物包含以式(II)表示的重复单元：



式中每个 Ar 各自选自：

- (a) 经至少一个吸电子基团取代的芳烃，或
- (b) 吸电子杂芳基。

根据 (a) 优选的 Ar 基团是独立地选自以式(III)表示的单元：



式中 n 为 1-3，R₁-R₅ 分别选自：

氢；

选自烷基、烷氧基、芳基烷基和杂芳基烷基的增溶基；以及

吸电子基团

以便 R₁-R₅ 中至少一个 R 为吸电子基团。最优选为 n=1，即 Ar 是苯基。

根据(a)的另一组优选的Ar基团是稠合的芳烃如萘和蒽。

优选的是,吸电子基团选自:含氟、氰基、硝基、羧基、酰胺、酮、磷酸基、磷酸酯、砜和酯的基团。更优选的是至少一个吸电子基团选自氟原子、氟代烷基、氟代芳基和氟代杂芳基。

根据(b)优选的吸电子杂芳基是任选地经取代的含氮杂芳基。特别是任选地经取代的吡啶,更特别是吡啶-4-基、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪,最特别地是1,3,5-三嗪-2-基和噁二唑。吸电子杂芳基可经如上所述的吸电子基团取代,以进一步提高吸电子效应。

优选的是,根据本发明的聚合物包含第二重复单元。更优选的是该第二重复单元选自三芳基胺和杂芳烃。

优选的是,根据本发明的聚合物是能传递电子的。此外,聚合物还优选具有至少一个能传递空穴和/或发射空穴的链段。同一链段可提供空穴、电子的传递和发射的两种或多种功能。尤其是单一链段既可起电子传递器的作用,又可起发射器的作用。

本发明的第二方面提供了一种光学器件,优选为包含如上所述的聚合物的场致发光器件。

在第二方面的一个实施方案中提供了一种场致发光器件,该场致发光器件包含:

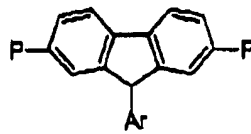
注入第一类型电荷载流子的第一电极;

注入第二类型电荷载流子的第二电极;以及

置在第一电极与第二电极之间的包含根据本发明第一方面的聚合物的发射层。

发射层内的发射材料可以是根据本发明第一方面的聚合物或是别的材料,优选为另一种聚合物与根据本发明第一方面的聚合物的共混物。优选的是,根据本发明第一方面的聚合物是能在该器件中传递电子的。

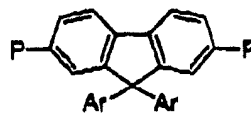
本发明的第三方面提供了一种包含任选地经取代的式(IV)化合物的单体:



(IV)

式中每个 P 各自代表可聚合的基团，Ar 的定义同上。

优选的是，该单体包含任选地经取代的式 (V) 化合物：



(V)

优选的是，每个 P 各自选自活性硼衍生物基团和活性卤化物基团，其中硼衍生物基团选自硼酸基团、硼酸酯基团和硼烷基团。

本发明的第四方面提供了一种制备聚合物的方法，该方法包括使如上所述的第一单体与可以是与第一单体相同或不相同的第二单体在能使单体聚合的条件下进行反应的步骤。

优选的是，该方法包括使下列一种反应混合物聚合：

(a) 根据本发明第三方面的单体，其中每个 P 是选自硼酸基团、硼酸酯基团和硼烷基团的硼衍生物官能基团，与具有至少两个活性卤化物官能基团的芳族单体；或

(b) 根据本发明的第三方面的单体，其中每个 P 是活性卤化物官能基团，与具有至少两个选自硼酸基团、硼酸酯基团和硼烷基团的硼衍生物官能基团的芳族单体；或

(c) 根据本发明第三方面的单体，其中一个 P 是活性卤化物官能基团，一个 P 是选自硼酸基团、硼酸酯基团和硼烷基团的硼衍生物官能基团，

其中反应混合物包含催化量的适用于催化芳族单体聚合的催化剂和足量的以使硼衍生物官能基团转变为硼酸根阴离子基团的碱。

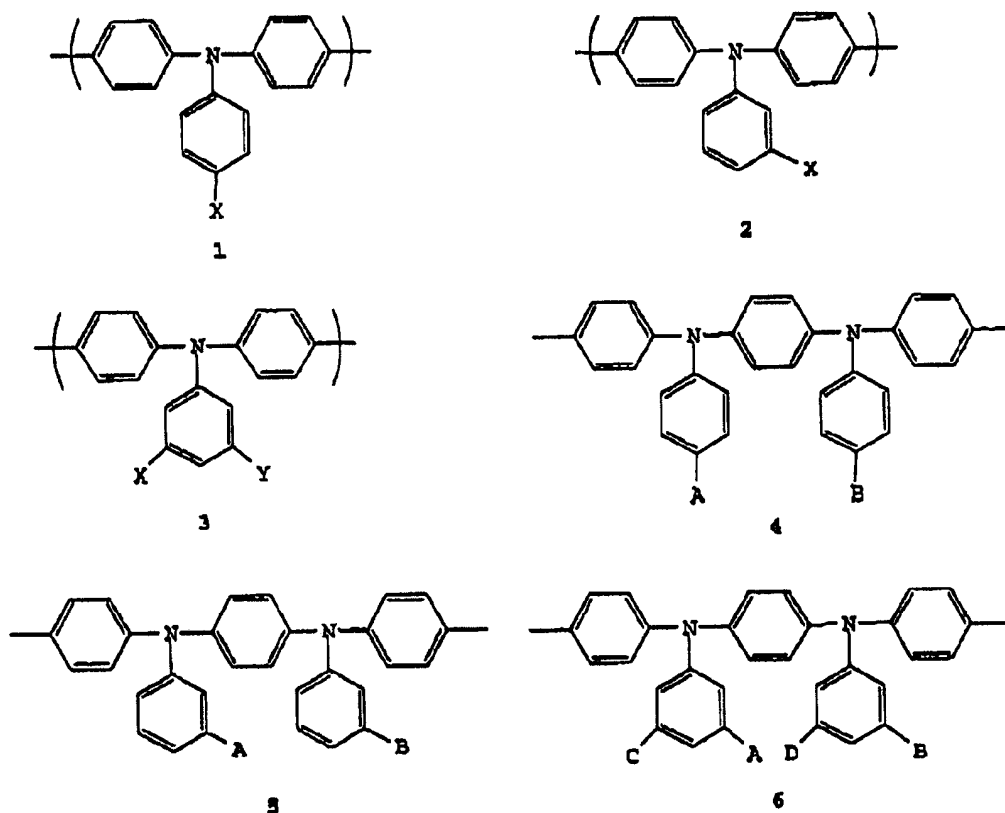
本发明者已发现，根据本发明的聚合物可用作发射红光、绿光或蓝光的场致发光聚合物的电子传递材料而不会对器件的性能产生不利的影响，如已发现的包含了 9-取代基为脂族吸电子基（如全氟烷基）

的体系。

具体实施方式

采用根据本发明单体制备的聚合物可以是均聚物或共聚物。技术熟练人员会很清楚地知道各种可与本发明单体进行聚合的共聚单体。共聚单体的实例包括公开在例如 W099/54385 中的三芳基胺和公开在例如 W000/46321 与 W000/55927 中的杂芳基单元。

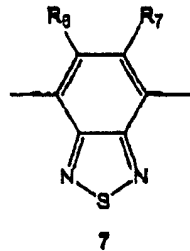
对这类共聚物来说，特别优选的三芳基胺重复单元包括以式 1-6 表示的单元：



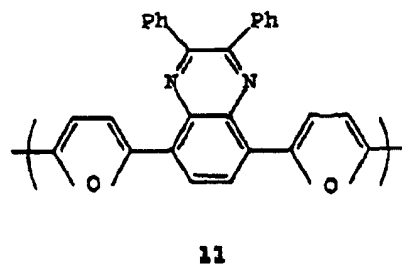
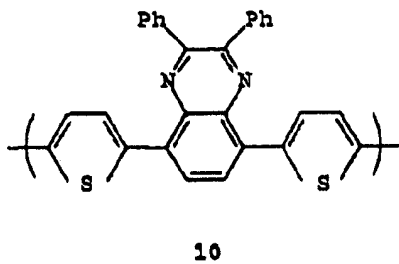
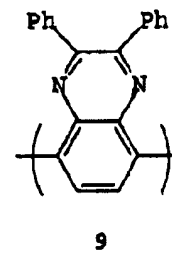
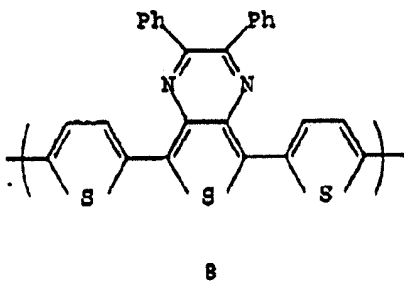
X 和 Y 可以是相同或不相同的取代基基团。A、B、C 和 D 可以是相同或不相同的取代基基团。X、Y、A、B、C 和 D 中的一个或多个基团各自选自烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基以及芳基烷基基团是优选的。X、Y、A、B、C 和 D 中的一个或多个基团也可以是氢。X、Y、A、B、C 和 D 中的一个或多个各自为未取代的异丁基基团、正烷基、正烷氧基或三氟甲基基团是优选的，因为这些基团适当有助于对 HOMO 能级的选择和/或对聚合物的溶解性

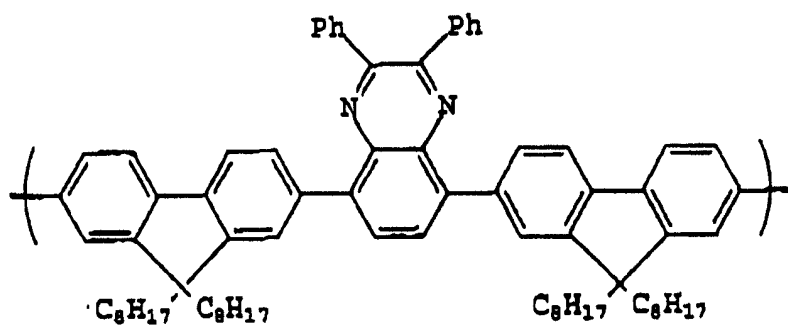
的改善。

对这类共聚物来说,特别优选的杂芳基重复单元包括以式 7-21 表示的单元:

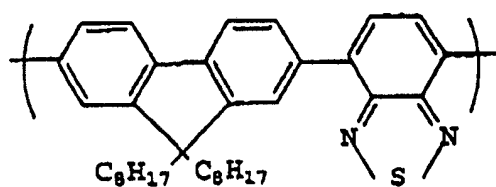


式中 R_6 和 R_7 是相同或不相同的,且各自为取代基基团。优选的是, R_6 和 R_7 中的一个或两者可选自氢、烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基。基于与上述讨论 X、Y、A、B、C 和 D 的相同理由,这些基团是优选的。优选的是,为了便于制造, R_6 和 R_7 最好是相同的。更优选的是,它们是相同的并都是苯基基团。

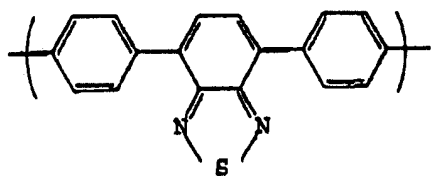




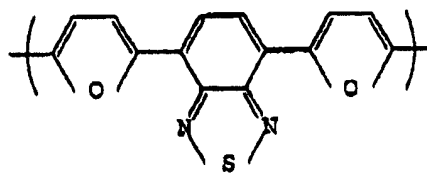
12



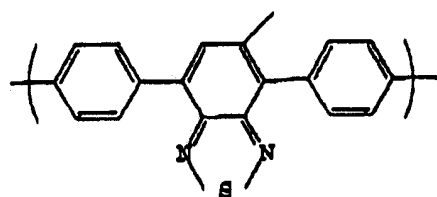
13



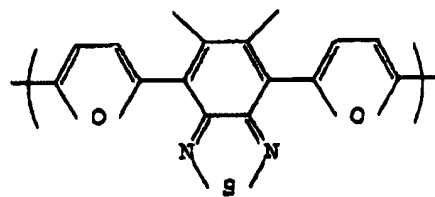
14



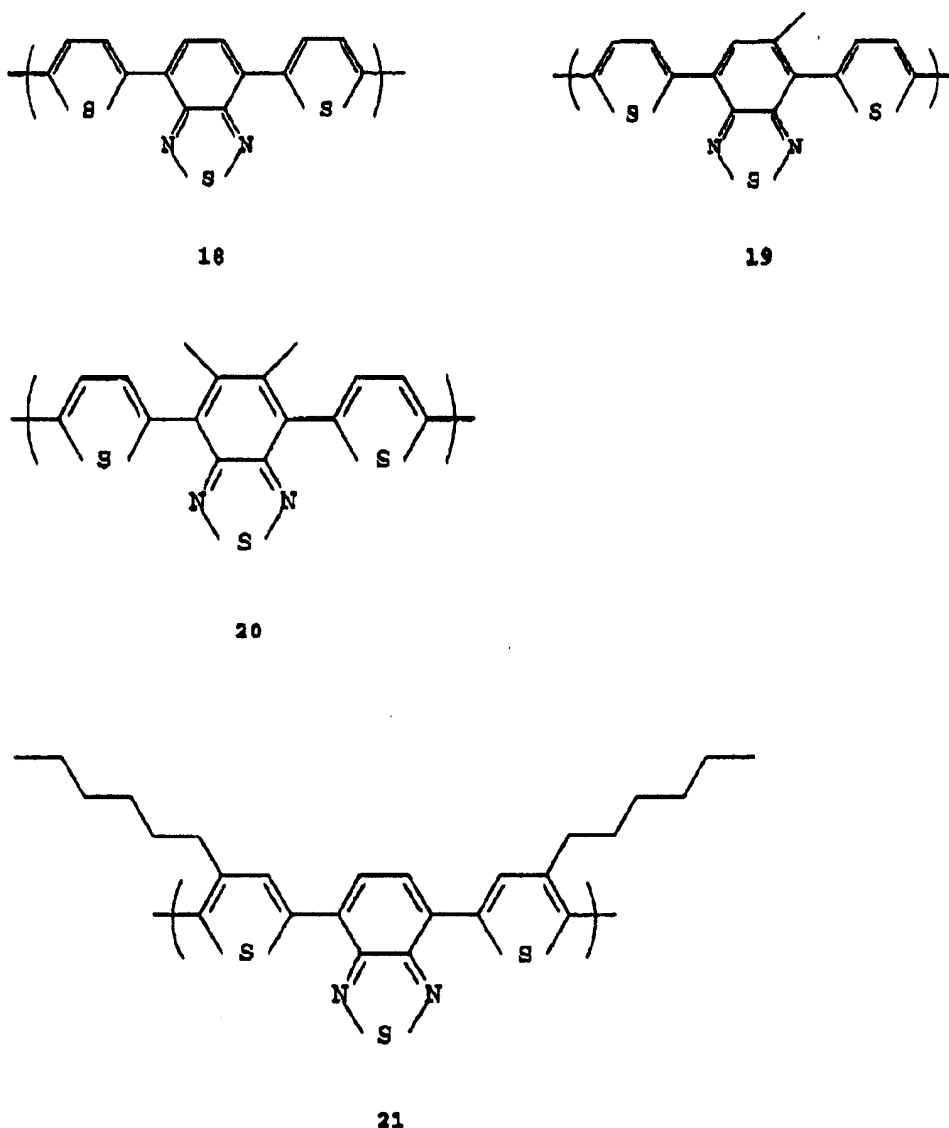
15



16



17



技术熟练人员会很清楚地知道各种根据本发明适用于式(I)单体和重复单元的吸电子基团/杂芳基。尤其是那些具有正 Hammett σ 常数的取代基/杂芳基都可能是适用的。吸电子基团/杂芳基应优先选自那些不会由于例如空间位阻而妨碍单体聚合的基团。

根据(a)或(b)的吸电子基团 Ar 可以是增溶基。特别优选的增溶基是任选地经取代基、支化的或线形 C₁₋₂₀烷基或烷氧基, 优选为 C₄₋₁₀烷基。

根据本发明的聚合物可以是均聚物或共聚物。对于共聚物来说, 可以是 1:1 共聚物、无规或嵌段共聚物。根据本发明的嵌段共聚物可

包含至少两个选自下述的区域:

空穴传递区域

电子传递区域

发射区域。

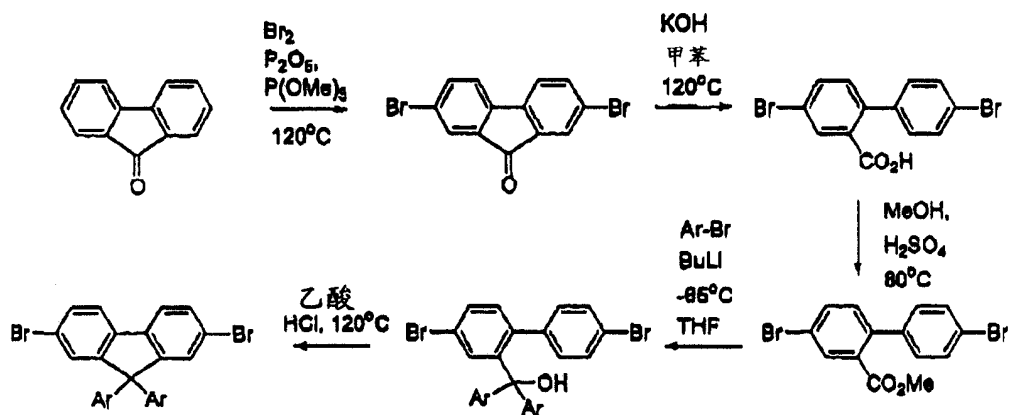
如 W000/55927 或 US6363083 中所述, 可通过不同部分的区域来提供电荷的传递和发射的功能, 这对技术熟练人员来说会是显而易见的。

根据本发明单体聚合的优选方法是如 W000/53656 中所述的 Suzuki 聚合和在如 Yamamoto “Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes”, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205 中所述的 Yamamoto 聚合。

实施例

单体实施例

根据本发明的单体可按下述流程制备:



模拟实施例

在 9,9-二苯基芴重复单元的苯基环上所带有的各种不同基团对其 HOMO 和 LUMO 能级的影响是通过采用 (1) AMPAC 软件包的 AM1 和 (2) Gaussian 软件包的 ZINDO 计算软件而算得的。

1) AM1 (Ampac 程序包)

Ampac 5.0 用户手册, ©1994 Semichem, 7128 Summit, Shawnee, KS66216

2) ZINDO (Gaussian 软件) :

Gaussian 98, A9 版,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery,

Jr.,

R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,
A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli,

C. Adamo,

S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,

J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul,

B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,

R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,

C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,

B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez,

M. Head-Gordon, E. S. Replogle 以及 J. A. Pople,

Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

结果汇于下表中

结构	名称	HOMO (eV)	LUMO (eV)
	FB	-7.84	0.04
	dpf	-7.79	-0.06
	pdpf	-8.16	-0.40
	mdpf	-8.08	-0.30
	dmdpf	-8.36	-0.72
	fldpf	-8.25	-1.10
	C1dpf	-7.70	-0.01
	C8dpf	-7.68	0.00
	badpf	-7.69	0.04

从这些实施例结果可以看到，以苯基置换辛基对 LUMO 能级的影响较小，只有以吸电子基团如氟或全氟烷基作为取代基时 LUMO 能级产生了大的改变。与未取代的二苯基芴相比较，可以看到，在对位上烷氧基取代基团如先有技术所述，不显示任何吸电子特性。这一结果与已知的这类取代基的吸电子性质相符合。特别是它们具有负的 Hammett σ 常数。

聚合物实施例

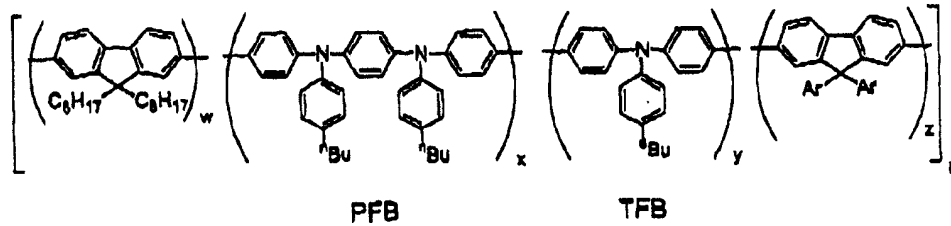
根据本发明式 P1 表示的聚合物可通过按 W000/53656 中所述的 Suzuki 聚合方法，使下述单体以下表所列的比率进行反应来制备：

2,7-二羧酸 (dioxala) 硼烷-9,9-二(正辛基)芴

2,7-二草酸硼烷-9,9-二(4-三氟甲基苯基)芴

N,N-二(4-溴苯基)-N-(4-仲丁基苯基)胺(为产生“TFB”重复单元,如下所示)

二[N-(4-溴苯基)-N-(4-正丁基苯基)]-亚苯基-1,4-二胺(为产生“PFB”重复单元,如下所示)



P1

式中 $w+x+y+z=1$, $w+z \geq 0.5$, $0 \leq x+y \leq 0.5$, $z > 0$ 和 $n \geq 2$

具体的实施方案如下

实施例	w	x	y	z
1	50	10	10	30
2	50	0	10	40
3	0	0	50	50
4	0	0	0	100
5	50	0	0	50

当聚合物含 TFB 和 PFB 如实施例 1 时, 该聚合物如 WO 00/55927 所示, 可用为发射蓝光的场致发光材料。

当聚合物含有 TFB 而不含 PFB 时, 该聚合物可以是具有空穴与电子传递链段的嵌段共聚物(实施例 2)或是 1:1 区域规整的空穴传递共聚物(实施例 3), 也可呈现发射蓝光的场致发光性。

当聚合物中 TFB 和 PFB 都不存在时, 该聚合物可用作发射红光、绿光或蓝光的场致发光材料的电子传递聚合物(实施例 4 和 5)。

器件实施例

根据本发明的器件是按下述步骤制造的:

1) 使聚(亚乙二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(PEDT/PSS)(购自 Bayer[®], 如 Baytron P[®])通过旋涂而淀积在载持在玻璃基体(购自 Applied Films, Colorado, USA)上的氧化铟锡阳极上面,

2) 使浓度为 2%重量/体积的聚合物 P1 二甲苯溶液通过旋涂而淀积在 PEDT/PSS 上面, 以及

3) 通过蒸发将包括钙第一层和铝第二层的阴极淀积在聚合物 P1 上。

虽然通过具体的实施方案已对本发明作了说明, 但在不违背下述权利要求书所规定的本发明精神和范围的前提下, 本发明还可以有各种变体、变化和/或各种特征的组合形式, 这对技术熟练人员来说是不言而喻的。