



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154191 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201180049611. X

H01L 51/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

1017467. 0 2010. 10. 15 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/001480 2011. 10. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/049462 EN 2012. 04. 19

(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 N·M·J·康韦 J·皮洛 T·庞兹

F·庞兹 C·B·尼尔森

(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 王海宁

US 2007244295 A1, 2007. 10. 18,

CN 101600752 A, 2009. 12. 09,

CN 1264715 A, 2000. 08. 30,

JP 2004269698 A, 2004. 09. 30,

US 2009066238 A1, 2009. 03. 12,

US 2005033015 A1, 2005. 02. 10,

US 2004260047 A1, 2004. 12. 23,

WO 2006060435 A2, 2006. 06. 08,

WO 2005013386 A2, 2005. 02. 10,

CN 1846320 A, 2006. 10. 11,

WO 0129115 A1, 2001. 04. 26,

CN 101054515 A, 2007. 10. 17,

Stefan Becker. optimization of

polyfluorenes for light emitting

applications. 《Synthetic Metals》. 2001, 第
125 卷第 73-80 页.

审查员 张亚平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H05B 33/14(2006. 01)

H05B 33/20(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

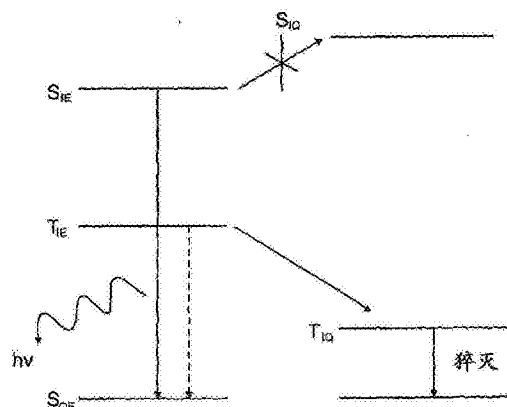
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

聚合物及有机发光器件

(57) 摘要

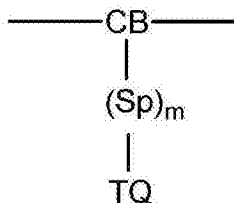
公开了发光组合物和包括其的器件, 该组合物包括荧光发光材料以及在聚合物主链中具有共轭重复单元和非共轭重复单元的聚合物, 并且其中共轭重复单元在与其连接的重复单元之间提供至少一个共轭路径; 与其中不存在非共轭重复单元的聚合物相比, 所述非共轭重复单元降低聚合物的共轭; 并且所述发光材料的三重态激发态能级高于所述非共轭重复单元的三重态激发态能级。



1. 一种发光聚合物, 该聚合物在聚合物主链中包含荧光发光重复单元和共轭亚芳基重复单元和非共轭重复单元, 所述共轭亚芳基重复单元可以是取代的或未取代的, 其中:

所述共轭亚芳基重复单元在与其连接的重复单元之间提供至少一个共轭路径;

所述非共轭重复单元具有式(II), 并且与其中不存在所述非共轭重复单元的聚合物相比, 所述非共轭重复单元降低聚合物的共轭;



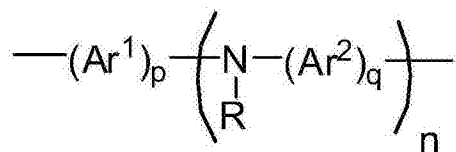
(II)

其中CB是共轭中断单元, 该共轭中断单元包含非共轭地连接到邻近的重复单元的芳族或杂芳族基团, 使得CB在与该共轭中断单元连接的重复单元之间不提供任何交替的饱和键与不饱和键的路径; Sp是烷基间隔基团, TQ是三重态猝灭基团, 该三重态猝灭基团的三重态激发态能级低于所述荧光发光重复单元的三重态激发态能级; 并且m是0或1;

所述非共轭重复单元占所述聚合物中的重复单元总数的至少5摩尔%; 和

所述共轭重复单元占所述聚合物中的重复单元总数的50-95摩尔%。

2. 根据权利要求1的发光聚合物, 其中所述聚合物的荧光发光重复单元包含式(V)的重复单元:



(V)

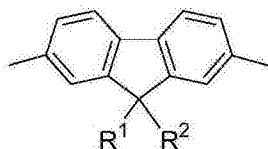
其中Ar¹和Ar²在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, n大于或等于1, R为H或取代基, p和q各独立地为1、2或3, 并且式(V)的重复单元的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价基团彼此连接。

3. 根据权利要求2的发光聚合物, 其中n为1或2。

4. 根据权利要求2的发光聚合物, 其中R是-(Ar³)_r, 其中各Ar³独立地表示任选取代的芳基或杂芳基并且r至少为1。

5. 根据权利要求1的发光聚合物, 其中所述非共轭重复单元在与该非共轭重复单元连接的重复单元之间的至少一个路径中包含至少一个sp³杂化碳原子。

6. 根据权利要求1的发光聚合物, 其中所述共轭重复单元包含式(IV)的重复单元:



(IV)

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 可连接形成环。

7. 根据权利要求1或2的发光聚合物, 其中所述非共轭重复单元不包含二萘嵌苯。

8. 根据权利要求1或2的发光聚合物, 其中所述聚合物包含至少两种不同的共轭重复单元。

9. 根据权利要求1或2的发光聚合物, 其中所述聚合物包含至少两种不同的非共轭重复单元。

10. 有机发光器件, 该有机发光器件包含阳极、阴极以及介于阳极与阴极之间的发光层, 其中该发光层包含根据权利要求1-9任一项所述的发光聚合物。

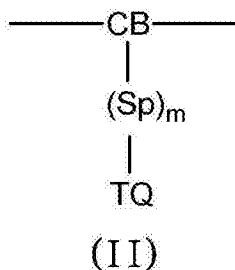
11. 一种形成根据权利要求1-9任一项所述的发光聚合物的方法, 该方法包括使包括以下单体的聚合混合物聚合的步骤: 含共轭单元的单体、含非共轭单元的单体以及含发光单元的单体。

12. 根据权利要求11的方法, 其中所述聚合是金属嵌插聚合, 其中各单体包含能够参与金属嵌插聚合的至少两个离去基团。

13. 根据权利要求12的方法, 其中各离去基团独立地选自卤素; 硼酸或其酯; 和磺酸或其衍生物。

14. 根据权利要求13的方法, 其中所述卤素是溴或碘。

15. 式(II)的非共轭的三重态猝灭重复单元在聚合物中的用途, 用以使三重态激子猝灭以及与其中不存在该非共轭重复单元的聚合物相比而言降低聚合物的共轭, 该发光聚合物在主链中包括荧光发光重复单元和共轭重复单元和所述非共轭的三重态猝灭重复单元,



其中CB是共轭中断单元, 该共轭中断单元包含非共轭地连接到邻近的重复单元的芳族或杂芳族基团, 使得CB在与该共轭中断单元连接的重复单元之间不提供任何交替的饱和键与不饱和键的路径; Sp是烷基间隔基团, TQ是三重态猝灭基团, 该三重态猝灭基团的三重态激发态能级低于所述荧光发光重复单元的三重态激发态能级; 并且m是0或1;

其中:

所述共轭重复单元在与其连接的重复单元之间提供至少一个共轭路径;

所述非共轭重复单元占所述聚合物中的重复单元总数的至少5摩尔%; 和

所述共轭重复单元占所述聚合物中的重复单元总数的50-95摩尔%。

聚合物及有机发光器件

发明领域

[0001] 本发明涉及电荷传输以及发光的聚合物,特别用于有机发光器件中。

[0002] 发明背景

[0003] 对于在诸如有机发光二极管、有机光响应器件(特别是有机光伏器件和有机光传感器)、有机晶体管和存储器阵列器件的器件中的应用,包含活性有机材料的电子器件正引起越来越多的关注。包含有机材料的器件提供诸如低重量、低功率消耗和柔性的益处。此外,可溶有机材料的使用允许在器件制造中使用溶液加工,例如喷墨打印或旋涂。

[0004] 参考图1,有机发光器件(OLED)可包含带有阳极2的基底1、阴极4以及介于阳极与阴极之间的含发光材料的有机发光层3。

[0005] 在操作中,在器件工作期间,空穴通过阳极2注入器件并且通过阴极4注入电子。空穴和电子在发光层中结合从而形成激子,所述激子以光的形式释放其能量。从器件发出的光的颜色至少部分取决于发光材料的HOMO-LUMO带隙(即,最高占据分子轨道-最低未占分子轨道带隙)。

[0006] 适合的发光材料包括小分子、聚合物和树枝状分子(dendrimeric)材料。在层3中使用的适合的发光聚合物包括共轭聚合物(即,其中聚合物主链中的邻近重复单元是共轭在一起的聚合物),例如聚(亚芳基亚乙烯基)例如聚(对亚苯基亚乙烯基)和聚亚芳基例如聚芴类。

[0007] 作为替代或补充,发光层可包含半导体主体材料和发光掺杂剂,其中能量从主体材料转移到发光掺杂剂。例如,J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989公开了用荧光发光掺杂剂掺杂的主体材料(即,其中通过单重态激子的衰变发出光的发光材料)以及Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904公开了用磷光发光掺杂剂掺杂的主体材料(即,其中通过三重态激子的衰变发出光的发光材料)。为了有效地起到主体的功能,需要主体材料的相关激发态能级高于主体要与之一起使用的发光掺杂剂的激发态能级(例如,荧光发射体的单重态激发态能级 S_1 和磷光发射体的三重态激发态能级 T_1)。

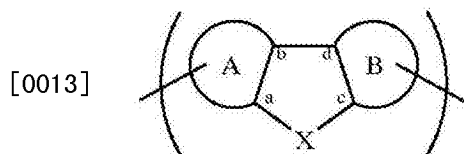
[0008] 使用共轭聚合物作为发光材料或者作为主体材料,可提供许多有利的性能,例如聚合物溶解性,使得该材料能够通过溶液涂覆或印刷技术例如旋涂或喷墨打印而沉积,以及高的传导性。

[0009] 然而,与这些重复单元所衍生自的单体的激发态能级相比,共轭聚合物的邻近重复单元之间的共轭具有降低聚合物的激发态能级的效果;例如,使多个芴单元共轭在一起产生具有比单独的重复单元更低的激发态能级的共轭链。因此,沿聚合物主链存在广延共轭可限制利用该聚合物可达到的发射的颜色,特别是在可见光谱的短波长(蓝色)端,和/或聚合物可用作其主体的发光掺杂剂的范围。

[0010] W02005/013386公开了包含主体聚合物材料和发光金属络合物的有机发光器件,其中该聚合物材料可包含部分或全部非共轭的重复单元。

[0011] W002/066537公开了包含重复单元的共轭聚合物,所述重复单元扭转至聚合物主链的平面之外,以减少聚合物链之间的叠加以及降低聚合物的共轭。

[0012] W002/26856公开了包含式(I)的重复单元的聚合物:



[0014] 其中X是这样的:关于键b-d而言,键a-b和键c-d之间存在至少5°的扭转角。

[0015] 单独地,据推测可具有相对长寿命三重态激发态的三重态激子的存在可对OLED寿命不利,由于三重态-三重态或三重态-单重态的相互作用(本文使用的OLED寿命是指OLED在恒定电流下的亮度从初始亮度值下降50%所经历的时间长度)。

[0016] US2007/145886公开了一种OLED,该OLED包含三重态-猝灭材料以便防止或减少三重态-三重态或三重态-单重态的相互作用。

[0017] 发明概述

[0018] 在第一方面,本发明提供一种包括荧光发光材料并且包含聚合物的发光组合物,该聚合物在聚合物主链中包含共轭重复单元和非共轭重复单元,其中:

[0019] 共轭重复单元在与其连接的重复单元之间提供至少一个共轭路径;

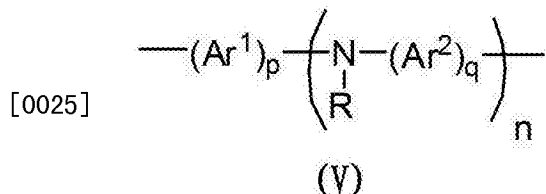
[0020] 与其中不存在非共轭重复单元的聚合物相比,非共轭重复单元降低聚合物的共轭;和

[0021] 发光材料的三重态激发态能级高于非共轭重复单元的三重态激发态能级。

[0022] 任选地,非共轭重复单元在与其连接的重复单元之间不提供任何共轭路径。

[0023] 任选地,荧光发光材料是所述聚合物的重复单元。

[0024] 任选地,聚合物的荧光发光重复单元包含式(V)的重复单元:



[0026] 其中在每次出现时Ar¹和Ar²独立地选自任选取代的芳基或杂芳基,n大于或等于1,优选1或2,R为H或取代基,优选为取代基,p和q各独立地为1、2或3,并且式(V)的重复单元的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价基团彼此连接。

[0027] 任选地,R是-(Ar³)_r,其中各Ar³独立地表示任选取代的芳基或杂芳基并且r至少为1。

[0028] 任选地,非共轭重复单元与邻近的重复单元连接使得在邻近的重复单元之间不存在交替的饱和键与不饱和键的共轭路径。

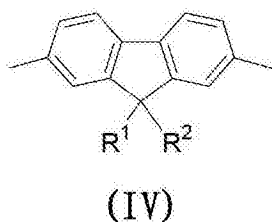
[0029] 任选地,非共轭重复单元在与该非共轭重复单元连接的重复单元之间的至少一个路径中包含至少一个sp³杂化碳原子。

[0030] 任选地,非共轭重复单元扭转至少一个邻近重复单元的平面之外。

[0031] 任选地,共轭重复单元包含任选取代的亚芳基重复单元。

[0032] 任选地,共轭重复单元包含式(IV)的重复单元:

[0033]



[0034] 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 可连接形成环。

[0035] 任选地,非共轭重复单元不包含二萘嵌苯。

[0036] 任选地,非共轭重复单元包含荧光发光材料。

[0037] 任选地,荧光发光材料包含式(V)的重复单元以及其中R包含三重态猝灭基团。

[0038] 任选地,非共轭重复单元占聚合物中重复单元总数的至少5摩尔%,优选至少10摩尔%。

[0039] 任选地,所述聚合物包含至少两种不同的共轭重复单元。

[0040] 任选地,所述聚合物包含至少两种不同的非共轭重复单元。

[0041] 在第二方面,本发明提供一种有机发光器件,该有机发光器件包含阳极,阴极以及介于阳极与阴极之间的发光层,其中该发光层包含根据第一方面的发光组合物。

[0042] 在第三方面,本发明提供一种形成根据第一方面的发光组合物的方法,该方法包括步骤:使包括含共轭单元的单体和含非共轭单元的单体的聚合混合物聚合。

[0043] 任选地,聚合混合物包括含发光单元的单体。

[0044] 任选地,所述聚合是金属嵌插聚合,其中各单体包含能够参与金属嵌插聚合的至少两个离去基团。

[0045] 任选地,各离去基团独立地选自卤素,优选溴或碘;硼酸或其酯;和磺酸或其衍生物。

[0046] 在第四方面,本发明提供一种非共轭的三重态猝灭重复单元在聚合物中的用途,用以使发光组合物中的三重态激子猝灭以及与其中不存在该非共轭重复单元的聚合物相比而言降低聚合物的共轭,该发光组合物包括荧光发光材料并且包含这样的聚合物,在该聚合物的主链中包含共轭重复单元和所述非共轭的三重态猝灭重复单元,其中:

[0047] 所述共轭重复单元在与其连接的重复单元之间提供至少一个共轭路径;和

[0048] 所述发光材料的三重态激发态能级高于所述非共轭的三重态猝灭重复单元的三重态激发态能级。

附图说明

[0049] 现在将参考附图更详细地描述本发明,其中

[0050] 图1示意说明了一种有机发光器件;

[0051] 图2是说明从荧光OLED的光发射以及三重态激子猝灭的能量转移图;

[0052] 图3说明对比器件的寿命;

[0053] 图4说明对比器件的三重态密度;

[0054] 图5说明来自对比器件的衰变的荧光;和

[0055] 图6说明来自对比器件的使用脱阱(de-trapping)脉冲衰变的荧光。

[0056] 发明详述

[0057] 图2说明了包含发光聚合物(即,包含发光重复单元的聚合物)的OLED的能量转移机理,其中该发光聚合物具有单重态激发态能级 S_{1E} 和单重态基态能级 S_{0E} 。为了避免任何疑惑,能级未以任何比例绘制。

[0058] 具有能量 S_{1E} 的单重态激子通过发射荧光 $h\nu$ 而衰变,由图1中 S_{1E} 和 S_{0E} 之间的实箭头表示,然而具有能量 T_{1E} 的三重态激子可能不以辐射方式衰变至 S_{0E} ,因为该过程是自旋-禁戒的。因此,三重态激子可累积并且三重态-三重态激子相互作用或三重态-单重态激子相互作用可在发光聚合物上产生“超级激发”状态。不希望受任何理论束缚,据认为,在发光聚合物上形成这些高能超级激发态可能对OLED的寿命有害。通过提供具有低于 T_{1E} 的激发三重态能级 T_{1Q} 的三重态猝灭单元,可使待转移的三重态激子猝灭到三重态接受单元。

[0059] 然而,本发明人已发现:与不具有非共轭单元的发光聚合物相比,即使发光聚合物与三重态猝灭材料共混时,包括含共轭单元和非共轭单元的聚合物的荧光OLED组合物的寿命显著降低。

[0060] 此外,本发明人已发现:与包含不具有所述非共轭单元的发光聚合物的OLED相比,包含具有非共轭单元的聚合物的OLED具有相对高的三重态激子密度。

[0061] 不希望受任何理论束缚,据认为三重态激子能够沿着共轭聚合物链相对自由地移动(三重态激子扩散受Dexter转移控制),但是当达到共轭的中断处(break)时被捕获(trap)在聚合物链上。因此,与包含不具有非共轭单元的聚合物的OLED相比,将三重态猝灭材料与包含非共轭单元的聚合物共混在增加OLED寿命方面不是那么有效,因为在包含非共轭单元的聚合物上的三重态激子具有较慢的扩散速率并且因此不太可能遇到三重态猝灭材料。

[0062] 为了增加三重态激子遇到三重态猝灭材料的可能性,本发明提供了一种包含如下重复单元的共轭聚合物,该重复单元不但使沿着聚合物主链的共轭降低或中断,而且提供三重态激子猝灭位点。不希望受任何理论束缚,据认为在聚合物的非共轭位点提供三重态猝灭单元用于使三重态激子猝灭,否则由于三重态激子在这些位点处的降低的迁移性而将积聚在非共轭位点。

[0063] 发光组合物

[0064] 所述聚合物同时包含共轭重复单元和非共轭的三重态猝灭重复单元。该聚合物可提供发光、电子传输和/或空穴传输功能性中的一种或多种,并且可包含另外的重复单元以提供这些功能中的一种或多种。作为替代,可通过与该聚合物共混的材料来提供这些功能中的一种或多种。

[0065] 例如,该聚合物可包含选自空穴传输区域、电子传输区域和发射区域中的两种或更多种区域,如在例如W000/55927和美国专利US6,353,083中所公开的,并且可通过单一区域来执行多于一种的功能。特别地,单一区域可能同时实现电荷传输和发射。

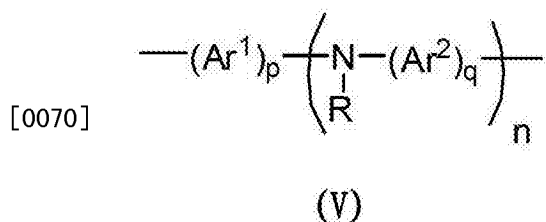
[0066] 每个区域可包含单一重复单元,例如三芳基胺重复单元可以是空穴传输区域。作为替代,每个区域可以是一串重复单元,例如一串聚芴单元作为电子传输区域。在此类聚合物内的各区域可独立地沿着聚合物主链而提供,如按照美国专利US6,353,083,或者按照W001/62869那样作为聚合物主链的侧基。

[0067] 发光材料

[0068] 发光材料可以是与所述包含共轭和非共轭重复单元的聚合物共混的单独材料。作

为替代,发光材料可作为该聚合物的重复单元而提供。

[0069] 示例性的发光重复单元包括式(V)的重复单元:



[0071] 其中在每次出现时 Ar^1 和 Ar^2 独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于1,优选1或2, R 为H或取代基,优选取代基,并且 p 和 q 各自独立地为1、2或3。

[0072] R 优选为烷基或 $-(\text{Ar}^3)_r$,其中 Ar^3 和 r 如上所述。

[0073] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的任一个可独立地取代有一个或多个取代基。优选的取代基选自如上所述的 R^3 。

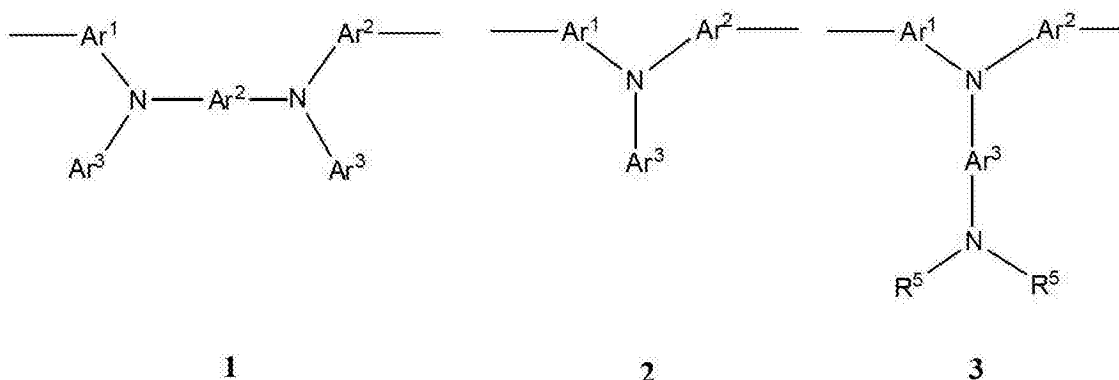
[0074] 式(V)的重复单元中的芳基或杂芳基中的任一个可通过直接键或二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括O、S、取代的N和取代的C。

[0075] 如存在,在每次出现时所述二价连接基团的取代N或取代C可独立地为 $-\text{NR}^6$ 或 $-\text{CR}^6_{2-}$ 。

[0076] 在一个优选的配置中, R 为 Ar^3 并且 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 各自独立地且任选取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0077] 满足式1的优选单元包括式1-3的单元:

[0078]



[0079] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上所定义;并且 Ar^3 为任选取代的芳基或杂芳基而且其中各 R^5 独立地选自烷基和任选地用一个或多个烷基取代的芳基或杂芳基。

[0080] 如存在,用于 Ar^3 的任选取代基可以是如上关于式(V)所述。

[0081] 在另一优选配置中,式(V)的芳基或杂芳基为苯基,每个苯基任选取代有一个或多个烷基。

[0082] 在另一优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为苯基,其各自可以取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基,并且 $r=1$ 。

[0083] 在又一优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为苯基,其各自可以取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基, $r=1$ 且 Ar^1 和 Ar^2 通过O或S原子连接。

[0084] 当用作发光材料时,式(V)的单元,芳基胺重复单元的比例可以为至多约30摩尔%。

[0085] 聚合物任选地为蓝光发射聚合物,任选地为CIE(y)值小于0.2的光致发光聚合物。

[0086] 非共轭的三重态猝灭重复单元

[0087] 与其中不存在该单元的聚合物相比,非共轭的三重态猝灭重复单元降低聚合物的共轭,并且可由下列的一个或多个提供:

[0088] i)通过重复单元的原子连接三重态猝灭重复单元使得不存在交替的饱和键与不饱和键的路径,特别是通过连接到非共轭重复单元的重复单元之间的交替的单键和双键,和

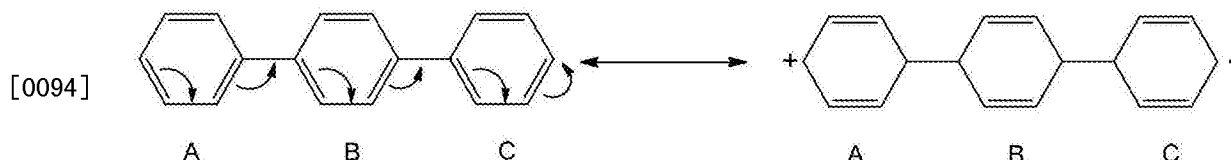
[0089] ii)在重复单元和至少一个邻近的重复单元之间形成扭转(twist)使得该重复单元和所述至少一个邻近的重复单元的 π 轨道不在相同的平面内,由此减少或消除邻近重复单元的 π 轨道的重叠。

[0090] 对于(i),这可通过如下方式实现:

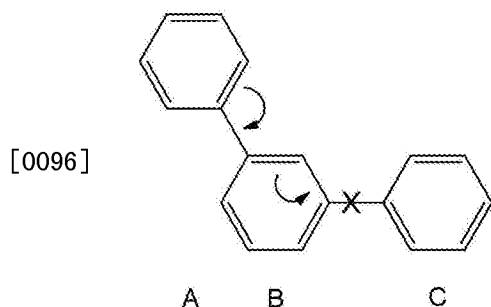
[0091] (a)提供一个或多个非共轭原子,例如在共轭路径中的一个或多个 sp^3 杂化碳原子,和/或

[0092] (b)选择重复单元通过其连接到邻近的重复单元的原子,使得连接到非共轭重复单元的重复单元之间不存在交替的饱和键与不饱和键的路径。

[0093] 对于(i)(b),选择重复单元的连接位置对邻近重复单元共轭的影响说明如下:



[0095] 在该情形中,苯基单元B的1,4联接在单元A和C之间提供共轭路径,并且可绘出3个单元的共振结构。然而,如果联接是通过1,3-位置,那么在单元A和C之间不存在交替的双键和单键的路径:



[0097] 因此,将意识到虽然重复单元可自身是内部共轭的,但是连接重复单元的位置可决定该重复单元是否是在与其连接的重复单元之间提供共轭路径的共轭重复单元。

[0098] 对于(ii),这可通过如下方式实现:在三重态猝灭重复单元上放置一个或多个取代基,从而在三重态猝灭单元与一个或多个邻近的重复单元之间产生空间位阻以引起扭转。特别地,位于与三重态猝灭单元的联接位置邻近的一个原子或多个原子上,的一个或多个取代基可在三重态猝灭单元与邻近的单元之间引起扭转。可在三重态猝灭单元或在邻近的单元上提供所述一个取代基或多个取代基。在一种配置中,一个取代基可以在与三重态猝灭单元的联接原子邻近的三重态猝灭单元的原子,并且一个取代基可以在与所述邻近单元的联接原子邻近的邻近单元的原子,以便在这两个取代基之间产生空间位阻。

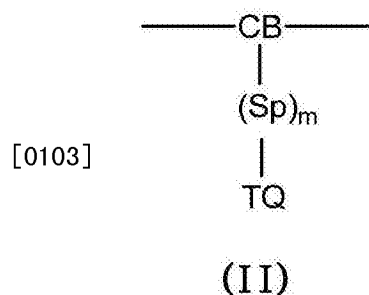
[0099] 与不含非共轭单元的聚合物相比,可通过下列变化中的任一种来证明引入非共轭单元时聚合物共轭的降低:来自该聚合物的峰值光致发光发射移向更短波长,任选地聚合

物的光致发光CIE(y)值降低至少0.01;或电子电流的降低,这可用仅-电子(electron-only)器件测量。

[0100] 示例性的非共轭三重态猝灭重复单元包括芳族或杂芳族化合物,该化合物包含非共轭地连接到邻近的重复单元的一个或多个单环或多环,并且任选地包括一个或多个烯基或炔基,例如聚芳族烃例如蒽和蒽嵌蒽以及它们的衍生物;联苯乙烯芳基类及其衍生物例如联苯乙烯基苯、均二苯乙烯(distyrylbenzene)、联苯乙烯二苯基、芪(stilbene)、富烯、二苯并富烯、线性多烯烃(2至6烯烃)包括环状多烯烃如环辛四烯,以及Handbook of Photochemistry,第2版,Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug中描述的其它材料,通过引用将其内容并入本文。每个所述重复单元可任选地被取代,例如用一个或多个基团R1取代,如下面参照重复单元(IV)所述。例如,每个所述非共轭三重态猝灭重复单元可取代有一个或多个烷基,例如一个或多个C₁₋₂₀烷基。

[0101] 将意识到用作三重态猝灭重复单元的任何给定重复单元的适用性(suitability)将取决于该单元的三重态激发态能级是否低于发射体的三重态激发态能级。

[0102] 提供三重态猝灭功能的基团本身可被插入到聚合物主链中,使得沿着聚合物主链形成共轭的中断。作为替代,三重态猝灭基团可悬挂于提供共轭中断的聚合物主链中的单元,例如在式(II)的重复单元中:

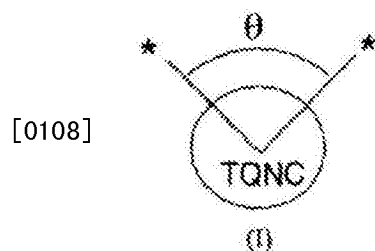


[0104] 其中CB是共轭中断单元;Sp是间隔基团,例如烷基,TQ是三重态猝灭基团;并且m是0或1。

[0105] 例如,式(V)的重复单元的一个或多个N原子在沿聚合物主链的共轭中形成中断,所以该单元可以用任何适合的三重态猝灭单元取代以形成非共轭的三重态猝灭单元。可提供取代基-(Sp)_m-TQ作为式(V)的取代基R或者Ar³的取代基。

[0106] 该三重态猝灭的非共轭重复单元可选地占聚合物中的重复单元的总摩尔数的至少5摩尔%,可选地至少10摩尔%。一个可选的范围是15-50摩尔%。

[0107] 该三重态猝灭的非共轭重复单元可具有式(I),其中TQNC是所述三重态猝灭的非共轭重复单元,*表示重复单元的连接键θ在120°-180°的范围内:



[0109] 共轭重复单元

[0110] 共轭重复单元在与其连接的重复单元之间提供至少一个共轭路径,使得与其连接

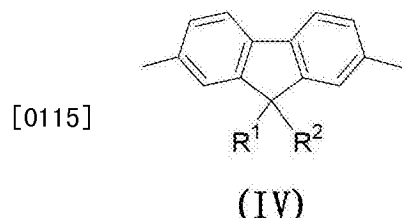
的重复单元共轭连接。更具体地,各共轭重复单元提供交替的双键和单键的路径,该路径能够使重复单元与邻近的重复单元的不饱和键共轭。

[0111] 共轭重复单元可提供空穴传输、电子传输和发光功能中的一种或多种。

[0112] 示例性的共轭重复单元包括任选取代的聚亚芳基或聚杂亚芳基,例如:任选取代的聚茱类,特别是包含2,7-连接的茱重复单元的聚合物;聚茱并茱,特别是2,7-连接的聚茱并茱;和聚亚苯基,特别是聚-1,4-亚苯基。另一类材料是亚芳基乙烯撑,例如亚苯基乙烯撑。此类聚合物公开于例如Adv.Mater.2000,12(23),1737-1750和其中的参考文献中。这些重复单元的示例性取代基包括烷基、烷氧基、烷硫基(alkylthio)、二烷基氨基、和任选取代的芳基和杂芳基。亚芳基重复单元的共轭链,例如茱重复单元的链,可提供电子传输功能。在聚合物中可提供一种或多种不同的共轭重复单元,例如包含相同的亚芳基主链单元但是具有不同的取代基和/或不同的共轭亚芳基主链单元的共轭重复单元。

[0113] 可以任选地提供共轭重复单元,其量在聚合物中的重复单元总数的50-95摩尔%的范围内,并且非共轭重复单元的引入百分数可取决于存在的共轭重复单元的百分数以及需要的共轭中断的程度。

[0114] 特别优选的共轭亚芳基重复单元包含任选取代的茱,例如式IV的重复单元:



[0116] 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 可连接形成环。

[0117] R^1 和 R^2 任选地选自由下述构成的组:氢;任选取代的烷基,其中可用O、S、取代的N、C=O和-COO-取代该烷基的一个或多个非-邻近C原子;和任选取代的 $(Ar)^3_r$,其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自芳基或杂芳基,并且r在每次出现时独立地为至少1,可选地为1、2或3。

[0118] 在 R^1 或 R^2 包含烷基的情形中,该烷基的任选取代基包括F、CN、硝基、和任选取代有一个或多个基团 R^4 的芳基或杂芳基,其中各 R^4 独立地为烷基,其中可用O、S、取代的N、C=O和-COO-来替代一个或多个非-邻近的C原子,并且可用F来取代该烷基的一个或多个H原子。

[0119] 在 R^1 或 R^2 包含芳基或杂芳基的情形中,各芳基或杂芳基可独立地被取代。所述芳基或杂芳基的优选的任选取代基包括由以下组成的一个或多个取代基 R^3 :

[0120] 烷基,其中可用O、S、取代的N、C=O和-COO-来替代一个或多个非-邻近的C原子,并且所述烷基的一个或多个H原子可用F或芳基或杂芳基替代,所述芳基或杂芳基任选取代有一个或多个基团 R^4 ,

[0121] 任选取代有一个或多个基团 R^4 的芳基或杂芳基,

[0122] NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 ,和

[0123] 氟、硝基和氰基;

[0124] 其中各 R^5 独立地选自烷基以及任选地用一个或多个烷基取代的芳基或杂芳基。

[0125] 如存在,式(IV)的重复单元中的取代的N在每次出现时可独立地为 NR^5 或 NR^6 ,其中 R^6 为烷基或任选取代的芳基或杂芳基。芳基或杂芳基 R^6 的任选的取代基可选自 R^4 或 R^5 。

[0126] 除取代基 R^1 和 R^2 以外,茱单元的任选取代基优选地选自由以下构成的组:烷基,其

中可用O、S、取代的N、C=O和-COO-来替代一个或多个非-邻近的C原子,任选取代的芳基,任选取代的杂芳基,氟,氰基和硝基。

[0127] 在一种优选的配置中, R^1 和 R^2 的至少一个包含任选取代的 C_1 - C_{20} 烷基或任选取代的芳基,特别是取代有一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基的苯基。

[0128] 其它重复单元

[0129] 可以在包含共轭重复单元以及三重态猝灭的非共轭重复单元的聚合物中提供其它重复单元,以便提供空穴传输、电子传输和发光功能中的一种或多种。

[0130] 适合于包括在所述聚合物中以提供空穴传输和/或光发射的其它 重复单元包括芳基胺重复单元,例如上述式(V)的未用任何三重态猝灭基团取代的重复单元。

[0131] 上述的非共轭重复单元、共轭重复单元以及其它重复单元均仅具有两个连接位置,当聚合在一起时它们形成线性聚合物。然而,将意识到可为任何这些重复单元提供大于两个的连接位置,例如以便形成星芒状(starburst)聚合物。单体连接位置的最大可能数目将对应于其所取代的可聚合离去基团的数目。

[0132] 相对能级和测量

[0133] 参照图2,将意识到为了使三重态激子从发光材料转移到非共轭三重态猝灭重复单元,发光材料的 T_1 能级高于与其一起使用的三重态猝灭非共轭重复单元的 T_1 能级。

[0134] 优选地,为了避免激子从非共轭三重态猝灭重复单元转移回到发光材料,所述发光材料的 T_1 能级比非共轭三重态猝灭重复单元的 T_1 能级高至少kT。

[0135] 同样,发光材料的 S_1 能级优选比三重态猝灭重复单元的 S_1 能级低至少kT。

[0136] 可以分别从单体的荧光和磷光光谱测量三重态猝灭单元的 T_1 能级和 S_1 能级。三重态猝灭单元的非共轭性质意味着在将该单元引入聚合物时,这些值将不会显著改变。同样地,聚合物的 T_1 能级和 S_1 能级可从它们的荧光和磷光光谱测量。测量技术是本领域技术人员所已知的,如描述于例如Y.V.Romaovskii等人的Physical Review Letters,2000,85(5),1027页和A.van Dijken等人的Journal of the American Chemical Society,2004,126,7718页。作为替代或补充,适合用作三重态猝灭单元的许多材料的三重态能级可在Handbook of Photochemistry,第2版,Steven L Murov,Ian Carmichael和Gordon L Hug中找到。

[0137] 聚合物合成

[0138] 聚合物的优选制备方法包括金属嵌插聚合,其中将金属络合物催化剂的金属原子插入在单体的芳基或杂芳基与离去基团之间,以便形成期望的重复单元。示例性的金属插入方法是Suzuki聚合,如在例如,W000/53656中所述和Yamamoto聚合,如例如以下文献中所述:T.Yamamoto,“Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes”,Progress in Polymer Science1993,17,1153-1205。在Yamamoto聚合的情形中,使用镍络合物催化剂;在Suzuki聚合的情形中,使用钯络合物催化剂。

[0139] 例如,在通过Yamamoto聚合来合成线性聚合物中,使用具有两个反应性的卤素基团的单体。类似地,根据Suzuki聚合方法,至少一个反应性基团是硼衍生基团例如硼酸或硼酸酯,并且其它反应性基团是卤素。优选的卤素为氯、溴和碘,最优选溴。

[0140] 因此将意识到本申请通篇所说明的重复单元可衍生自带有适当离去基团的单体。

同样地,可通过适当离去基团的反应将端基或侧基连接到聚合物。

[0141] Suzuki聚合可以用来制备区域规则的(regioregular)、嵌段和无规共聚物。具体地,当一个反应性基团为卤素而另一个反应性基团为硼衍生基团时,可以制备均聚物或无规共聚物。作为替代,当第一单体的两个反应性基团均为硼而第二单体的两个反应性基团均为卤素时,可以制备嵌段或区域规则的共聚物。

[0142] 作为卤化物的替代,能够参与金属插入的其它离去基团包括如下基团:磺酸和磺酸酯例如甲苯磺酸酯、甲磺酸酯(mesylate)及三氟甲磺酸酯(triflate)。

[0143] 聚合物调节

[0144] 可选择非共轭重复单元、共轭重复单元和其它重复单元的比例以便调节聚合物的一种或多种性能,包括例如发射颜色或者单重态或三重态激发态能级。另一方面,优选维持聚合物的传导性尽可能高。优选地,聚合物的光致发光效率是其中不存在三重态猝灭的非共轭重复单元的对应聚合物的至少50%,优选至少70%。

[0145] 空穴注入层

[0146] 导电性空穴注入层可由导电性有机或无机材料形成,其可提供于阳极2和发光层3之间以辅助从阳极到一层或多层半导体聚合物中的空穴注入。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括任选取代的、掺杂的聚(乙烯二氧噻吩)(PEDT),尤其是掺杂如下的PEDT:电荷平衡聚酸(polyacid)如公开于EP0901176和EP0947123中的聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸,例如Nafion®;如US5723873和US5798170中所公开的聚苯胺;和任选取代的聚噻吩或聚(噻吩并噻吩)。导电性无机材料的实例包括过渡金属氧化物,如V_{0x}、MoO_x和RuO_x,其公开于Journal of Physics D:Applied Physics(1996),29(11),2750-2753。

[0147] 电荷传输层

[0148] 空穴传输层可提供在阳极和发光层之间。同样地,电子传输层可提供在阴极和发光层之间。

[0149] 类似地,电子阻挡层可提供在阳极和发光层之间,以及空穴阻挡层可提供在阴极和发光层之间。传输层和阻挡层可组合使用。根据其HOMO和LUMO能级,单一层可既传输空穴和电子之一,又阻挡空穴和电子中的另一者。

[0150] 如存在,位于阳极2和发光层3之间的空穴传输层的HOMO能级优选小于或等于5.5eV,更优选为4.8-5.5eV左右。HOMO能级可通过例如循环伏安法测量。

[0151] 如存在,位于发光层3和阴极4之间的电子传输层的LUMO能级优选为3-3.5eV左右。例如,在发光层3和层4之间提供厚度在0.2-2nm范围内的一氧化硅或二氧化硅的层或其它薄介电层。

[0152] 空穴传输层可含有含式(V)的空穴传输重复单元的聚合物;同样地,电子传输层可含有含式(IV)的电子传输重复单元的聚合物。

[0153] 阴极

[0154] 阴极4选自于具有容许电子注入到发光层内的功函数的材料。其它因素会影响阴极的选择,例如在阴极与发光材料之间的有害相互作用的可能性。阴极可以由单一材料例如一层铝构成。作为替代,其可以包含多种金属,例如低功函数材料和高功函数材料的双层,例如在W098/10621中公开的钙和铝;如在W098/57381、Appl.Phys.Lett.2002,81(4),634和W002/84759中公开的元素钡;或者金属化合物(特别是碱金属或碱土金属的氧化物或

氟化物)的薄层,以协助电子注入,例如在W000/48258中公开的氟化锂;如在Appl.Phys.Lett.2001,79(5)中公开的氟化钡;以及氧化钡。为了提供电子向器件内的高效注入,阴极优选地具有小于3.5eV、更优选地小于3.2eV、最优选地小于3eV的功函数。金属的功函数可以参见例如Michaelson,J.Appl.Phys.48(11),4729,1977。

[0155] 阴极可以是不透明的或透明的。透明阴极对于有源矩阵器件是特别有利的,因为穿过此类器件中的透明阳极的发射光至少部分地被位于发光像素下方的驱动电路阻挡。透明阴极包含电子注入材料的层,该层足够薄以致是透明的。通常,该层的横向导电性由于其薄度(thinness)而将是低的。在这种情况下,电子注入材料层与较厚的透明导电材料层例如铟锡氧化物结合使用。

[0156] 将理解的是,透明阴极器件不需要具有透明阳极(当然,除非需要完全透明的器件),并且因此可以用反射材料层例如铝层替换或补充用于底部发光器件的透明阳极。在例如GB2348316中公开了透明阴极器件的示例。

[0157] 封装

[0158] 有机光电器件往往对水分和氧气敏感。因此,基底优选地具有用于防止水分和氧气侵入器件内的良好阻隔性。基底通常为玻璃,但是可以使用替代性的基底,特别是在器件的柔性为期望的情况下。例如,基底可以包含塑料(如在US6268695中,该专利公开了交替的塑料和阻挡层的基底)或者薄玻璃和塑料的层叠体(如EP0949850中公开的)。

[0159] 可用包封材料(未示出)包封器件以防止水分和氧气侵入。合适的包封材料包括玻璃片,具有合适的阻隔性质的膜,如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅、或公开于例如W001/81649中的聚合物与介电材料的交替叠层,或公开于例如W001/19142中的气密性容器。在透明阴极器件的情况下,可沉积透明包封层如一氧化硅或二氧化硅达到微米级的厚度,但在一个优选的实施方案中,该层的厚度在20-300nm范围内。用于吸收可能渗透穿过基底或包封材料的任何大气水分和/或氧气的吸收材料可被设置在基底和包封材料之间。

[0160] 溶液加工

[0161] 用于溶液加工的形成聚合物组合物的合适溶剂包括许多常见的有机溶剂,例如单烷基苯或多烷基苯,如甲苯和二甲苯。

[0162] 特别优选的溶液沉积技术包括打印和涂覆技术,优选旋涂和喷墨打印。

[0163] 旋涂特别适合于其中电致发光材料的图案化为不必要的器件—例如用于照明应用或简单的单色分段显示器。

[0164] 喷墨打印特别适于高信息内容的显示器,尤其是全色显示器。可通过如下方式来喷墨打印器件:在第一电极上方提供图案化的层,和限定用于打印一种颜色(单色器件的情况)或多种颜色(多色的情况,尤其是全色器件)的凹坑(well)。图案化的层典型地是被图案化以限定凹坑的光刻胶层,其描述于例如EP0880303。

[0165] 作为凹坑的替代,可将油墨打印到图案化层内限定的沟道内。具体而言,可将光刻胶图案化以形成沟道,与凹坑不同的是,所述沟道在多个像素上延伸并且可在沟道末端封闭或开放。

[0166] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0167] 比较实施例1—非共轭单元对OLED寿命的影响

[0168] 图3是具有下列结构的OLED的发光对时间的坐标图。

[0169] ITO/HIL/HTL/LEP/MF/A1

[0170] 其中ITO是铟锡氧化物;HIL是一层可从Plextronics Inc获得的空穴注入材料;HTL是包含如上所述的茈萘重复单元和胺重复单元的空穴传输聚合物。

[0171] LEP是包含如上所述的茈萘重复单元以及小于5摩尔%胺重复单元的发光聚合物(聚合物A)。

[0172] 并且阴极是由金属氟化物(MF)层和铝层形成的双层阴极。

[0173] 聚合物A不包含非共轭重复单元(除了小百分比的胺发射单元)。制备相应的聚合物B和C,它们分别包含5摩尔%和15摩尔%的下列非共轭重复单元:

[0174] 聚合物A、B和C的CIE(y)值分别为0.161、0.161和0.148,这说明了通过引入非共轭单元降低聚合物中的共轭的蓝移效应。然而,参考图3,可看出寿命随着非共轭重复单元浓度的增加而降低。

[0175] 比较实施例2—非共轭单元对三重态激子密度的影响

[0176] 测量了聚合物A和C的三重态密度,所述聚合物具有不同数量的上述非共轭重复单元。

[0177] 从图4可以看出:包含非共轭重复单元的聚合物C的器件的三重态密度高很多,这表明非共轭重复单元引起三重态激子的累积。

[0178] 比较实施例3—将三重态猝灭材料与包含非共轭重复单元的聚合物共混的影响

[0179] 图5示出了来自含聚合物A(其除了小百分比的胺发射单元之外不含非共轭重复单元)、聚合物C(其包含15摩尔%的非共轭重复单元)和与三重态猝灭材料共混的聚合物C的器件的延迟荧光。

[0180] 来自OLED的延迟荧光的强度可与该OLED的三重态密度相关联,因为延迟荧光是由三重态-三重态湮灭而引起。从图5可以看出:将非共轭重复单元引入到聚合物A中以形成聚合物C,这导致延迟荧光的显著增加。然而,使三重态猝灭材料与聚合物C共混对延迟荧光的强度几乎没有影响,这表明三重态猝灭材料与含非共轭单元的聚合物共混对三重态密度几乎没有影响。

[0181] 图6图解了利用脱阱脉冲以释放任何捕集的电荷来进行延迟荧光的测量。图6与图5非常相似,这表明在图5中所示的延迟荧光不是由于脱阱电荷的重新组合,而事实上是由于三重态-三重态湮灭。

[0182] 实施例1

[0183] 按上面在比较实施例1中所述制备OLED,不同是将15摩尔%的非共轭的三重态猝灭重复单元纳入聚合物中。

[0184] 虽然关于具体的示例性实施方案描述了本发明,然而应意识到在不偏离下列权利要求所述的本发明范围的情况下,本文所公开的特征的各种修改、改变和/或组合对本领域技术人员而言将是明显的。

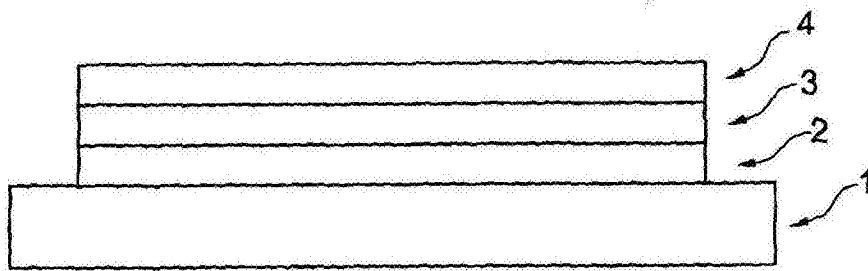


图1

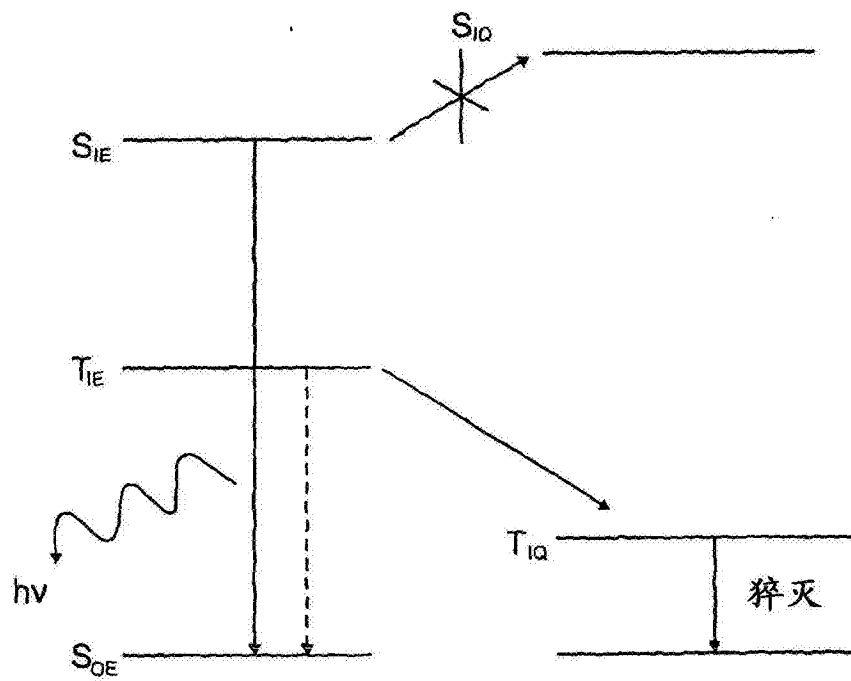


图2

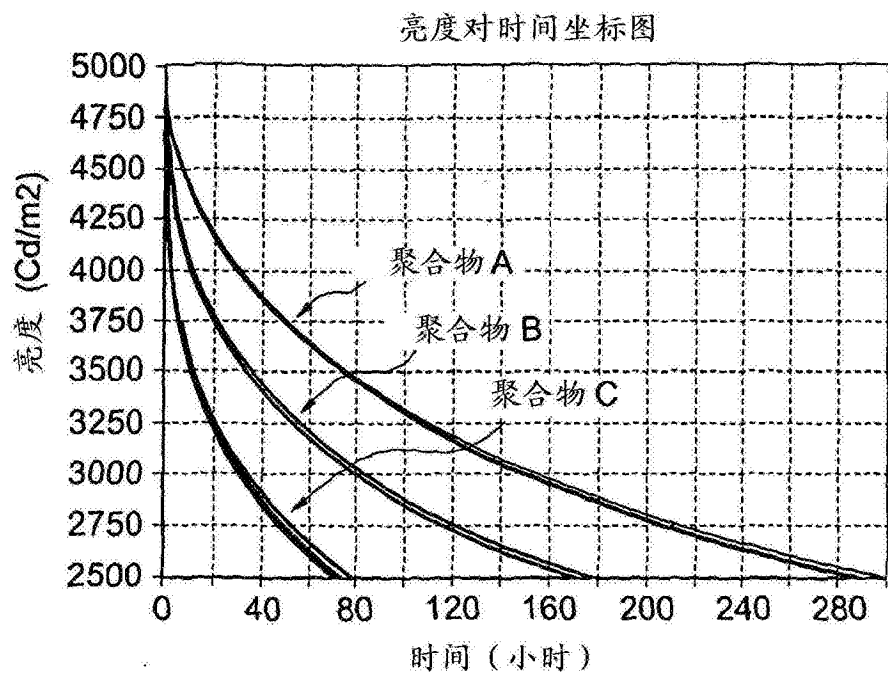


图3

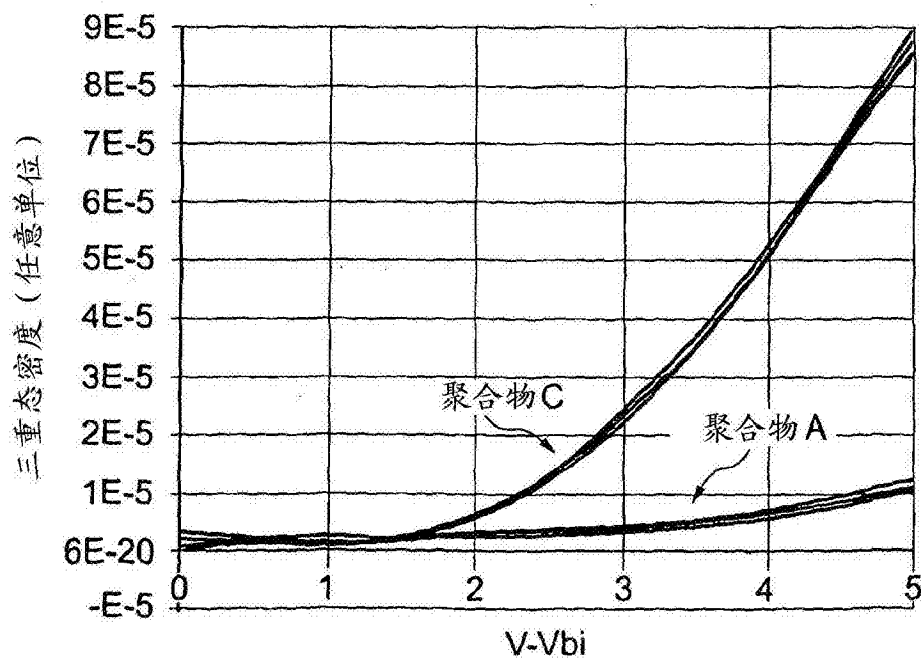


图4

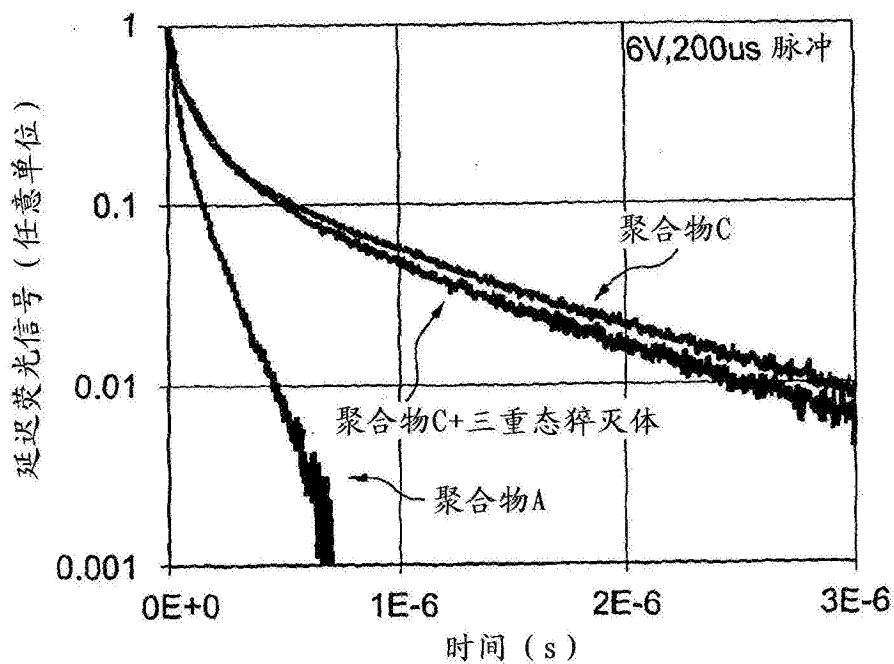


图5

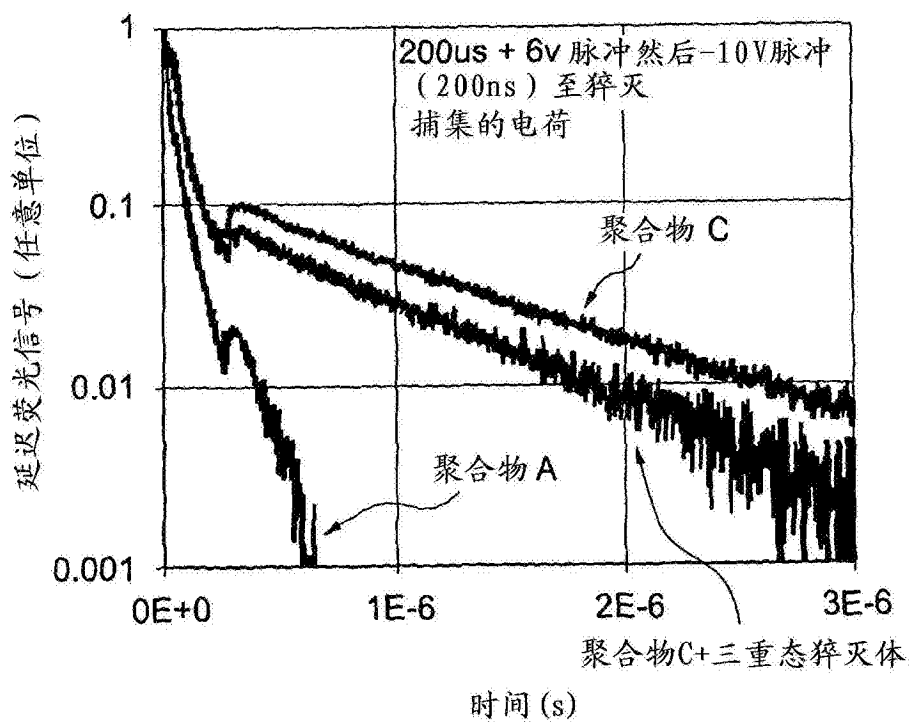


图6