



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103897146 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201410115451. X

(22) 申请日 2007. 04. 19

(30) 优先权数据

0608499. 0 2006. 04. 28 GB

(62) 分案原申请数据

200780018370. 6 2007. 04. 19

(71) 申请人 CDT 牛津有限公司

地址 英国剑桥

(72) 发明人 N·康韦 I·格里齐 C·汤斯

(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

(51) Int. Cl.

C08G 61/02 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

C08G 73/02 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

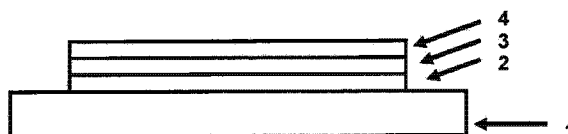
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

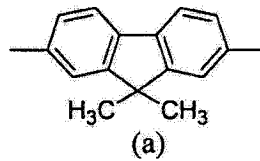
光电聚合物和器件

(57) 摘要

本发明涉及光电聚合物和器件。在光电器件中使用的聚合物,它包括任选取代的9,9-二甲基芴的芳族共轭重复单元。



1. 一种形成在光电器件中使用的共聚物的方法, 该共聚物包括式 (a) 的任选取代的 9, 9- 二甲基芴的芳族共轭重复单元和一种或多种不同的芳族共轭重复单元:

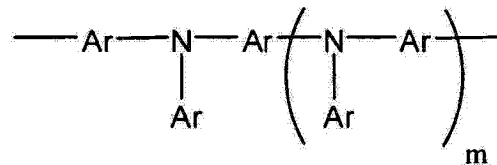


其中:

该方法包括步骤: 将用于形成式 (a) 重复单元的单体与用于形成所一种或多种不同的重复单元的一种或多种不同的单体聚合, 每个所述单体取代有两个反应性离去基团; 和

在镍络合物催化剂的存在下进行所述聚合, 并且每个反应性离去基团选自于卤素、甲苯磺酸盐、甲磺酸盐和三氟甲磺酸盐; 或者在钯络合物催化剂的存在下进行所述聚合, 并且每个反应性离去基团选自于硼酸、硼酸酯、卤素、甲苯磺酸盐、甲磺酸盐和三氟甲磺酸盐。

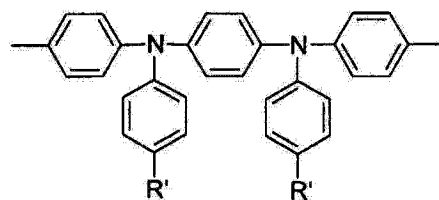
2. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述一种或多种不同的芳族共轭重复单元包括式 (b) 的任选取代的重复单元:



其中每一 Ar 相同或不同, 且包括任选取代的芳基或杂芳基; m 为 0、1 或 2; 和两个或更多个芳基可通过直接的化学键或二价基团连接。

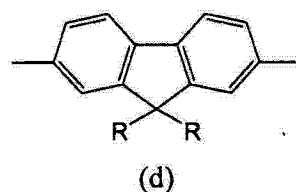
3. 权利要求 2 的聚合物, 其中每一 Ar 是任选取代的苯基。

4. 权利要求 3 的聚合物, 其中式 (b) 的重复单元具有式 (c) 所示的结构:



其中每一 R' 独立地选自氢或增溶基团, 和任选地, 其中每一 R' 在任选取代的苯基的任何位置上连接, 和 R' 的数量大于 1。

5. 权利要求 1 - 4 任何一项的聚合物, 其中一种或多种不同的芳族共轭重复单元包括用一个或多个取代基任选取代的式 (d) 的重复单元:



其中每一 R 相同或不同, 且两个 R 基一起可形成环和 / 或至少一个 R 基可与所述至少

一个任选的取代基形成环。

6. 权利要求 5 的聚合物, 其中每一 R 是任选取代的苯基。

7. 权利要求 5 的聚合物, 其中每一 R 在其上具有至少一个增溶基团。

8. 权利要求 7 的聚合物, 其中增溶基团包括任选取代的 C₄ - C₂₀ 烷基或烷氧基。

9. 权利要求 1 的聚合物, 其中该聚合物是能够发射在 RGB 可见光和近红外光波长范围内的光的电致发光聚合物。

10. 权利要求 9 的聚合物, 其中该聚合物是能发射波长范围为 400 - 500nm 的光的电致发光聚合物。

11. 一种光电器件, 它包括第一电极、第二电极和位于第一与第二电极之间的半导体区域, 该半导体区域包括权利要求 1 的聚合物。

12. 权利要求 11 的光电器件, 其中在具有其他聚合物、枝状体或小分子的共混层内提供所述聚合物。

13. 权利要求 11 的光电器件, 其中在层本身内提供所述聚合物。

14. 权利要求 11 - 13 任何一项的光电器件, 其中在半导体区域的电致发光层内提供所述聚合物。

15. 权利要求 14 的光电器件, 其中电致发光层包括一个或多个磷光部分, 所述聚合物充当该一个或多个磷光部分的基质。

16. 权利要求 11 的光电器件, 其中在半导体区域的电荷传输层内提供所述聚合物。

光电聚合物和器件

[0001] 本申请是优先权日为 2006 年 4 月 28 日、发明名称为“光电聚合物和器件”的中国发明专利申请 200780018370.6 (国际专利申请号 PCT/GB2007/001420) 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及光电器件,尤其聚合物发光器件,和在其内使用的光电聚合物。

背景技术

[0003] 一组光电器件是使用用于光发射或检测的有机材料的那些。这些器件的基本结构是夹在用于注入负电荷载流子(电子)的阴极和用于注入正电荷载流子(空穴)到有机层内的阳极之间的有机发光层,例如聚(对亚苯基亚乙烯基)(“PPV”)或聚芴的膜。电子和空穴在有机层内重组,从而生成光子。在 W090/13148 中,有机发光材料是聚合物。在 US4539507 中,有机发光材料是称为小分子材料的一组,例如(8-羟基喹啉)铝(“Alq3”)。在实际的器件中,电极之一是透明的,以允许光子逃逸出器件。

[0004] 在用透明第一电极,例如氧化铟锡(“ITO”)涂布的玻璃或塑料基底上制造典型的有机发光器件(“OLED”)。至少一种电致发光的有机材料的薄膜层覆盖第一电极。最后,阴极覆盖电致发光有机材料层。阴极典型地为金属或合金且可包括单层,例如铝或多层,例如钙和铝。也可添加其他层到器件上,例如改进从电极到电致发光材料的电荷注入。例如,可在阳极和电致发光材料之间提供空穴注入层,例如聚(亚乙基二氧基噻吩)/聚苯乙炔磺酸盐(PEDOT-PSS)或聚苯胺。当在电极之间由电源施加电压时,电极之一充当阴极和另一个充当阳极。对于有机半导体来说,重要的特征是结合能,这相对于电子能级的真空能级,尤其“最高占据分子轨道”(HOMO)和“最低未占据分子轨道”(LUMO)能级来测量。这些可根据光发射的测量值和尤其用于氧化和还原的电化学电势的测量值来估计。本领域公知的是,这种能量受到许多因素影响,例如在界面附近的局部环境,和在数值由其测定的曲线上的点(峰)。因而这类数值的使用是定性的,而不是定量的。

[0005] 在操作中,空穴通过阳极注入到器件内,而电子通过阴极注入到器件内。空穴和电子在有机发光层内重组,形成激子,激子然后经历辐射延迟,发出光。改进器件效率的一种方式提供空穴和电子传输材料。例如,W099/48610 公开了共混空穴传输聚合物、电子传输聚合物和电致发光聚合物。在这一文献中,二辛基芴和三苯基胺的 1:1 共聚物用作空穴传输聚合物。

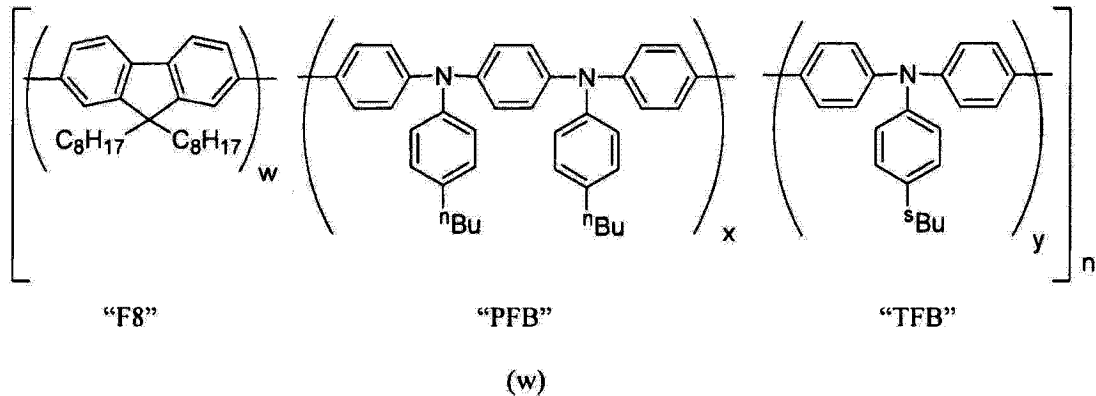
[0006] 在聚合物 OLED 领域中焦点是,要求开发用于红色、绿色和蓝色发光材料的全色显示器。与这一开发有关的已有聚合物 OLED 显示器的一个缺点是,迄今为止已知蓝色发光材料的寿命相对短(“寿命”是指当在 DC 驱动下操作时在恒定电流下 OLED 的亮度达到一半时的时间)。

[0007] 在一种方法中,可通过优化 OLED 的结构来延长发光材料的寿命,例如蓝色材料的寿命可部分取决于所使用的阴极。然而,选择改进蓝色寿命的阴极的优点可被在红色和绿色材料性能方面阴极的不利影响所抵销。例如,Synthetic Metals (合成金属)

111-112(2000), 125-128 公开了一种全色显示器, 其中阴极是 LiF/Ca/Al。发明人已发现, 相对于蓝色发光材料来说, 这一阴极尤其有效, 但相对于绿色, 和特别是红色发射器来说, 显示出差的性能。

[0008] 另一方法是开发新型的蓝色电致发光材料。例如, W000/55927 (它是 W099/48160 的发展) 公开了式 (w) 的一种蓝色电致发光聚合物:

[0009]

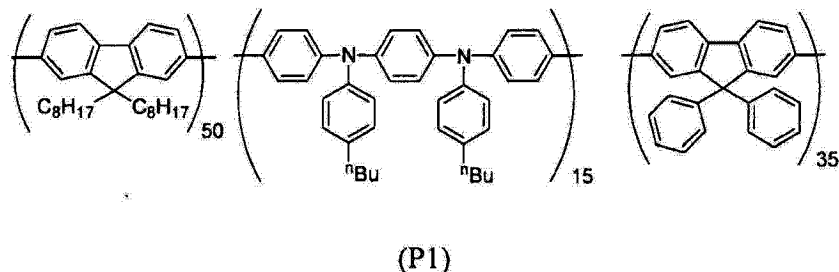


[0010] 其中 $w+x+y+z=1$, $w \geq 0.5$, $0 \leq x+y \leq 0.5$, 和 $n \geq 2$ 。

[0011] 本质上, 在 W099/48160 中公开的单独聚合物的重复单元被结合到单一分子内。为了电子注入的目的, 提供 F8 重复单元。为了空穴传输的目的, 提供 TFB 单元; 和 PFB 重复单元作为发射单元提供。

[0012] 在 W003/095586 公开的另一实例中, 发现可通过掺入增加聚合物玻璃化温度 (T_g) 的重复单元, 来增加在光学器件中使用的聚合物的寿命, 尤其电致发光聚合物的寿命。特别地, 掺入 2, 7-连接的 9, 9-二芳基芴重复单元到电致发光聚合物, 尤其蓝色发射的电致发光聚合物内会导致聚合物寿命的显著增加。此外, 发现不需要具有单独的空穴传输单元和蓝色发射单元; 发现可通过 PFB 单元来行使这两种功能。令人惊奇的是, 发现从以上所述的现有技术的聚合物中省去 TFB 导致寿命的显著改进。在 W003/095586 中公开的优选实施方案是根据 W000/53656 的方法, 通过使 9, 9-二正辛基芴 -2, 7-二(乙烯基硼酸酯) (0.5 当量), 2, 7-二溴-9, 9-二苯基芴 (0.35 当量) 和 N, N'-二(4-溴苯基)-N, N'-二(4-正丁基苯基)-1, 4-二氨基苯 (0.15 当量) 反应得到聚合物 (P1) 而制备的蓝色电致发光聚合物:

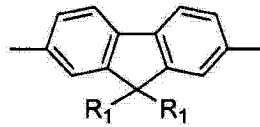
[0013]



[0014] 在 W004/041902 中公开的另一实例中, 测定到可 (通过提供较大 (deeper) 的 LUMO) 通过增加已知聚芴的电子亲合力来实现改进的电子注入, 和因此改进的器件性能。在 W004/041902 中, 这通过提供具有吸电子芳基的芴重复单元来实现。还发现按照这一方式增加电子亲合力导致此处公开的聚合物较好的寿命。

[0015] US6309763 公开了含 10 — 90wt% 式 (y) 的基团的共聚物：

[0016]

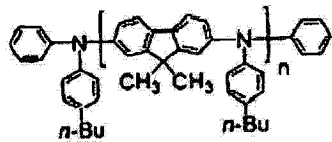


(y)

[0017] 其中在每一情况下, R₁ 尤其独立地选自 C₁ — C₂₀ 烷基。在具有 10 — 90% 三芳基胺的共聚物内提供该重复单元。在所有实例中, 每一 R₁ 如以上讨论的聚合物 (w) 和 (P1) 一样是 C₈H₁₇。

[0018] EP1528074 也公开了含以上所述苄基的各种聚合物, 其中 R₁ 是 C₈H₁₇。在 EP1528074 的实施例 2 中, 还公开了如式 (y₂) 所示, 含直接键合到主链内的氮原子上的 9,9-二甲基苄基单元的聚合物：

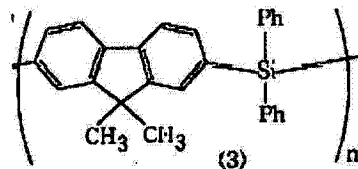
[0019]



(y₂)

[0020] JP2004-131700 也公开了含苄基的各种聚合物, 其中 R₁ 是 C₈H₁₇。另外, 这一文献还公开了如式 (y₃) 所示, 含直接键合到聚合物主链中的硅上的 9,9-二甲基苄基的聚合物。

[0021]



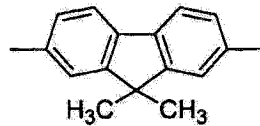
(y₃)

[0022] 本发明的目的是提供与现有技术的聚合物, 例如以上所述的那些相比, 增加在光电器件中使用的聚合物寿命的方式。本发明进一步的目的是提供在光电器件中使用的长寿命的聚合物, 尤其长寿命的蓝色电致发光材料。本发明再进一步的目的是提供增加现有技术的聚合物, 例如以上所述的那些的热稳定性的方式。本发明再进一步的目的是提供改进的器件性能。

发明内容

[0023] 根据本发明的第一方面, 提供在光电器件中使用的聚合物, 它包括任选取代的 9,9-二甲基苄基的芳族共轭重复单元。优选地, 9,9-二甲基苄基重复单元经 2,7-连接成为式 (a) 所示的聚合物：

[0024]



(a)

[0025] “芳族共轭”是指在 9,9-二甲基芴重复单元内的 6 元芳环通过单键连接到相邻重复单元内的芳环上。优选地,这一连接是沿着聚合物的主链。

[0026] 发明人令人惊奇地发现,通过掺入芳族共轭重复单元 9,9-二甲基芴,增加在光电器件中使用的聚合物,尤其电致发光聚合物的寿命。

[0027] 当与含 9,9-二辛基芴的相当聚合物,例如现有技术的聚合物 P1 相比时,芳族共轭的 9,9-二甲基芴令人惊奇地增加聚合物的电子亲合力。芳族共轭的 9,9-二甲基芴改进电子注入,和因此改进器件性能。

[0028] 此外,当与含 9,9-二辛基芴的相当聚合物,例如现有技术的聚合物 P1 相比时,该聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 增加,从而提供增加光电半导体聚合物热稳定性的方式。

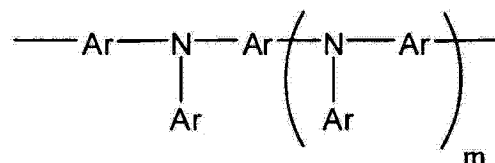
[0029] 优选地,在含一个或更多个其他芳族共轭重复单元的共聚物内提供芳族共轭的 9,9-二甲基芴。其他芳族共轭重复单元可提供其他功能,例如空穴传输和发射。

[0030] 优选的共重复单元包括胺和 / 或除了 9,9-二甲基芴以外的任选取代的芴单元,例如具有 C_{2-20} 烷基或烷氧基的芴单元和 / 或具有芳基或杂芳基的芴单元。

[0031] 优选地,一个或更多个其他的芳族共轭重复单元包括胺重复单元。

[0032] 优选地,一个或更多个其他的芳族共轭重复单元包括式 (b) 的任选取代的重复单元:

[0033]



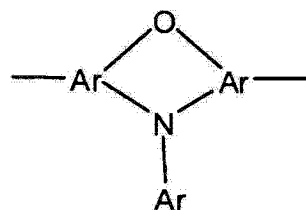
(b)

[0034] 其中每一 Ar 相同或不同且包括任选取代的芳基或杂芳基; m 为 0、1 或 2; 和两个或更多个芳基可通过直接的化学键或二价基团连接。

[0035] 优选地, m 为 0。优选地在聚合物主链内的芳基通过二价基团连接。二价基团的优选实例包括 O、S。

[0036] 非常优选地,式 (b) 的任选取代的重复单元具有结构:

[0037]



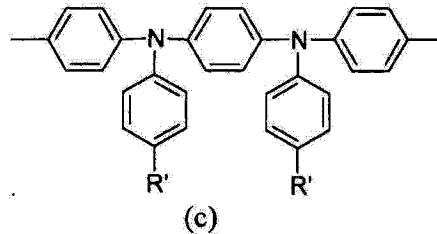
[0038] 以在共聚物内的发射单元形式提供重复单元 (b), 且它也可提供空穴传输功能。在

共聚物内也可存在少量任选取代的 $-\text{Ar}-\text{N}(\text{Ar})-\text{Ar}-$ 。优选地,这一重复单元的摩尔比不大于 5%。然而,由于式 (b) 的重复单元具有发射和空穴传输这两种功能,因此不要求其他含氮的空穴传输重复单元。因此,在优选的实施方案中,除了式 (b) 的重复单元以外,该聚合物在重复单元主链内不包括含氮原子的重复单元。

[0039] 每一 Ar 优选是任选取代的苯基。

[0040] 另一实例是式 (c) 的重复单元:

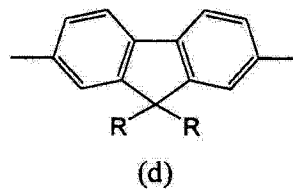
[0041]



[0042] 其中每一 R' 独立地选自氢或增溶基团。

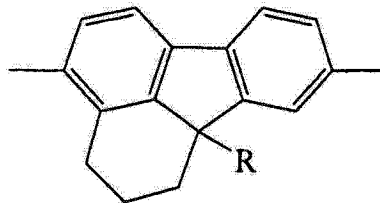
[0043] 另一实例是被一个或更多个取代基任选取代的式 (d) 的任选取代的重复单元:

[0044]



[0045] 其中每一 R 相同或不同,和两个 R 基一起可形成环和 / 或至少一个 R 基可形成具有至少一个任选取代基的环,例如在以下结构中所示的环:

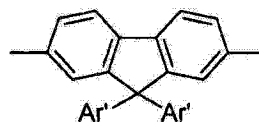
[0046]



[0047] 优选的 R 基独立地选自烷基、烷氧基、芳基和杂芳基,其中每一个基团可任选地被进一步取代。

[0048] 非常优选地,式 (d) 的任选取代的重复单元具有结构:

[0049]



[0050] 其中每一 Ar' 相同或不同,且包括任选取代的芳基或杂芳基。优选地,每一 Ar' 是任选取代的苯基。任选地, Ar' 中的一个或两个包括吸电子基团。任选地, Ar' 中的一个或两个包括增溶基团。

[0051] 提供增溶基团在本发明的实施方案中可尤其有用。这是因为 9,9-二甲基芴在有机溶剂内的溶解度比例如 9,9-二辛基芴低。因此,在一些应用中,有利的是通过提供比

9,9-二甲基芴溶解度大的共重复单元,改进含这一重复单元的聚合物的溶液加工性。这可例如通过提供在其上具有增溶侧基的芳基共重复单元来实现。合适的增溶侧基的实例包括任选取代的 $C_4 - C_{20}$ 烷基或烷氧基,更优选 $C_4 - C_{10}$ 烷基,和最优选 $C_6 - C_8$ 烷基。可例如在芴重复单元的 9 位提供增溶取代基,或者在 9,9-二苯基芴或 PFB 的情况下,使增溶取代基键合到侧芳基上。

[0052] 优选地,聚合物是电致发光聚合物,更优选能发射波长范围为 400 - 500nm,最优选 430 - 500nm 的光的聚合物。已发现,含 9,9-二甲基芴的聚合物尤其可用作蓝色发射器,其寿命比背景技术部分中公开的现有技术的蓝色发射器长。

[0053] 根据本发明的第二方面,提供含第一电极、第二电极和位于第一与第二电极之间的半导区域的光电器件,其中该半导区域包括本发明第一方面的聚合物。

[0054] 可在与其他聚合物、枝状体或小分子的共混层内提供根据本发明第一方面的聚合物。或者,可在含行使层功能所需的所有部分的聚合物的层自身内提供根据本发明第一方面的聚合物。

[0055] 优选地,在半导区域的电致发光层内提供聚合物。

[0056] 在一个实施方案中,电致发光层包括一个或更多个磷光部分,本发明第一方面的聚合物,所述聚合物充当一个或更多个磷光部分的基质(host)。已发现,含 9,9-二甲基芴的聚合物尤其可用作基质材料,所述基质材料没有从磷光部分中猝灭发射。

[0057] 可在半导区域的电荷传输层,例如置于电致发光层和阴极之间的电子传输层,或置于电致发光层和阳极之间的空穴传输层内提供聚合物。为了避免疑问,要理解,若存在的话,隔开电致发光层的空穴注入材料(例如,PEDOT-PSS 或聚苯胺),空穴传输层或电子传输层没有构成电致发光层的一部分。

附图说明

[0058] 参考附图,仅仅通过实施例,进一步详细地阐述本发明,其中:

[0059] 图 1 示出了电致发光器件;

[0060] 图 2 示出了阐述两种不同的聚合物的玻璃化转变温度如何随 9,9-二甲基芴含量而变化的图表;和

[0061] 图 3 示出了阐述两种不同的聚合物的 LUMO 能级如何随 9,9-二甲基芴含量而变化的图表。

具体实施方式

[0062] 通用的器件结构

[0063] 参考图 1,本发明的电致发光器件的标准结构包括透明玻璃或塑料基底 1,氧化铟锡阳极 2 和阴极 4。本发明的聚合物位于阳极 2 和阴极 4 之间的层 3 内。层 3 可单独包括本发明的聚合物或者包括多种聚合物。

[0064] 电致发光器件可以是单色器件或全色器件(即由红色、绿色和蓝色电致发光材料形成)。“红色电致发光材料”是指通过电致发光,发射波长范围为 600 - 750nm,优选 600 - 700nm,更优选 610 - 650nm 和最优选发射峰为约 650 - 660nm 的辐射线的有机材料。“绿色电致发光材料”是指通过电致发光,发射波长范围为 510 - 580nm,优选 510 - 570nm 的辐

射线的有机材料。“蓝色电致发光材料”是指通过电致发光,发射波长范围为 400 — 500nm,更优选 430 — 500nm 的辐射线的有机材料。

[0065] 电荷传输层

[0066] 进一步的层,例如电荷传输、电荷注入或电荷阻挡层可位于阳极 2 和阴极 4 之间。

[0067] 特别地,期望提供位于阳极 2 和电致发光层 3 之间的由掺杂的有机材料形成的传导空穴注入层,以辅助空穴从阳极注入到一层或多层半导聚合物内。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括聚(亚乙基二氧基噻吩)(PEDT),尤其在 EP0901176 和 EP0947123 中所公开的用聚苯乙烯磺酸盐(PSS)掺杂的 PEDT,或者如 US5723873 和 US5798170 中公开的聚苯胺。

[0068] 若存在的话,位于阳极 2 和电致发光层 3 之间的空穴传输层的 HOMO 能级优选小于或等于 5.5eV,更优选约 4.8 — 5.5eV。

[0069] 若存在的话,位于电致发光层 3 和阴极 4 之间的电子传输层的 LUMO 能级优选为约 3 — 3.5eV。

[0070] 电极

[0071] 阴极 4 选自功函允许电子注入到电致发光层内的材料。其他因素影响阴极的选择,例如阴极和电致发光材料之间可能的负面相互作用。阴极可由单一材料,例如铝层组成。或者,它可包括多种金属,例如在 W098/10621 中公开的钙和铝的双层,在 W098/57381、Appl. Phys. Lett. (应用物理通讯)2002, 81(4), 634 和 W002/84759 中公开的元素钡,或介电材料的薄层,以辅助电子注入,例如在 W000/48258 中公开的氟化锂或在 Appl. Phys. Lett. (应用物理通讯)2001, 79(5), 2001 中公开的氟化钡。为了提供电子有效地注入到器件内,阴极的功函优选小于 3.5eV,更优选小于 3.2eV,最优选小于 3eV。

[0072] 在实际的器件中,至少一个电极是半透明的,以便可吸收(在光应答器件情况下)或发射(在 OLED 情况下)光。在其中阳极透明的情况下,它典型地包括氧化铟锡。在例如 GB2348316 中公开了透明阴极的实例。

[0073] 图 1 的实施方案阐述了一种器件,其中通过首先在基底上形成阳极,接着沉积电致发光层和阴极,形成器件,然而,要理解,也可通过首先在基底上形成阴极,接着沉积电致发光层和阳极,形成本发明的器件。

[0074] 包封

[0075] 光学器件倾向于对湿气和氧气敏感。因此,基底优选具有良好的阻挡性能用以防止湿气和氧气进入到器件内。基底通常是玻璃,然而可使用替代的基底,尤其其中期望器件挠性的情况下。例如,基底可包括 US6268695 中所述的塑料,该专利公开了交替的塑料和阻挡层的基底,或在 EP0949850 中公开的薄玻璃和塑料的层压体。

[0076] 优选使用包封剂(未示出)包封器件,以防止湿气和氧气进入。合适的包封剂包括玻璃片,具有合适的阻挡性能的膜,例如在例如 W001/81649 中公开的聚合物和电介质的交替层叠体,或者例如在 W001/19142 中公开的气密容器。可渗透通过基底或包封剂的吸收任何大气湿气和/或氧气的吸气剂材料可置于基底和包封剂之间。

[0077] 电致发光层

[0078] 电致发光层 3 可由单独的电致发光材料组成或者可包括电致发光材料结合一种或更多种进一步的材料。特别地,电致发光材料可与空穴和/或电子传输材料共混,正如例

如在 W099/48160 中所公开的。或者,电致发光材料可共价键合到电荷传输材料上。

[0079] 根据本发明实施方案的聚合物

[0080] 根据本发明实施方案的聚合物可包括亚芳基共重复单元 Ar,例如茱,尤其 2,7-连接的 9,9-二烷基茱或 2,7-连接的 9,9-二芳基茱,螺茱,例如 2,7-连接的 9,9-螺茱;茱并茱,例如 2,7-连接的茱并茱;或苯基,例如烷基或烷氧基取代的 1,4-亚苯基。这些基团中的每一种可被取代。

[0081] 进一步合适的 Ar 基是本领域已知的,例如在 W000/55927、W000/46321、W003/095586 和 W02004/041902 中所公开的。

[0082] 本发明的聚合物可包括均聚物、共聚物、三元共聚物或更高级的聚合物。

[0083] 根据本发明的共聚物、三元共聚物或更高级的聚合物包括规则的交替、无规和嵌段聚合物,其中制备聚合物所使用的每一单体的百分数可以变化。

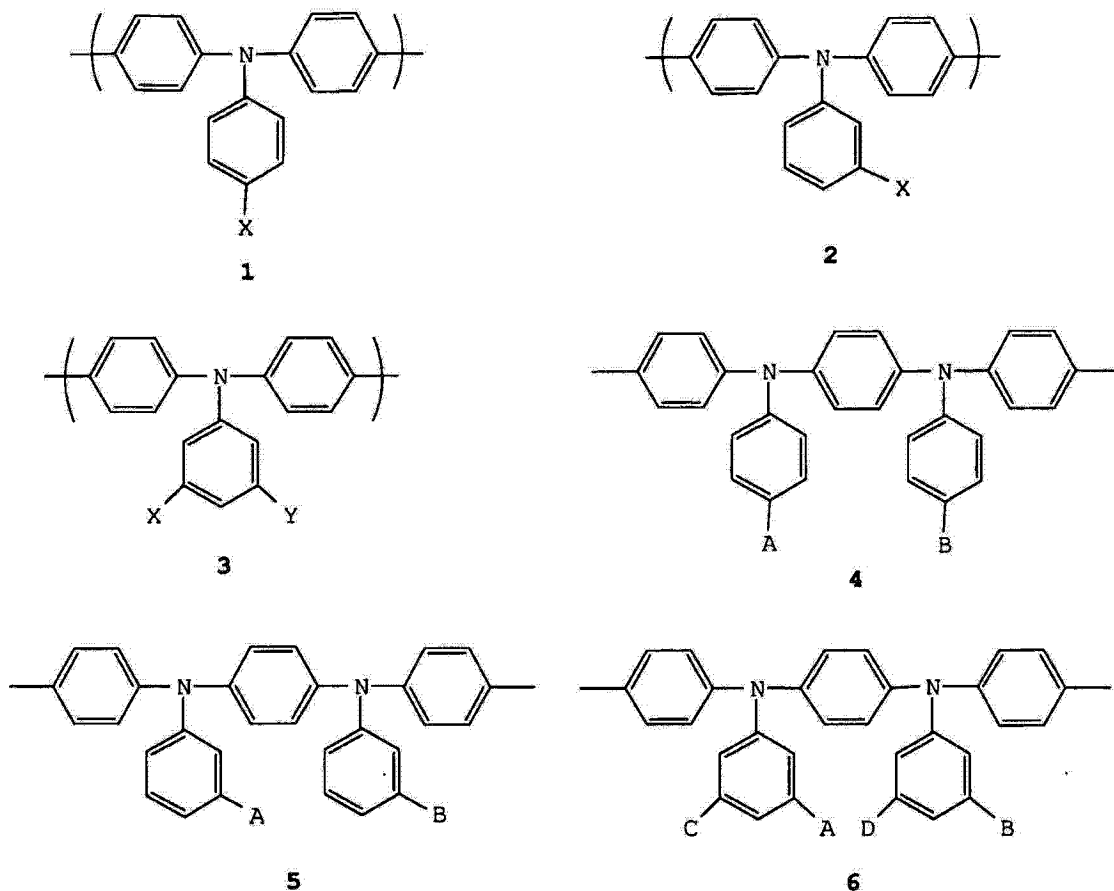
[0084] 为了便于加工,优选聚合物可溶。可有用地选择取代基,例如 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基,在特别的溶剂体系内赋予聚合物溶解度。典型的溶剂包括单-或多-烷基化苯,例如甲苯和二甲苯或 THF (四氢呋喃)。

[0085] 含芳族共轭 9,9-二甲基茱的聚合物可提供空穴传输、电子传输和发射中的一种或更多种功能,这取决于它在其上使用的器件的层和共重复单元的性质。

[0086] 可使用芳族共轭的 9,9-二甲基茱的均聚物提供电子传输。

[0087] 可使用含芳族共轭的 9,9-二甲基茱和三芳基胺重复单元,尤其选自式 1-6 的重复单元的共聚物,提供空穴传输和 / 或发射:

[0088]

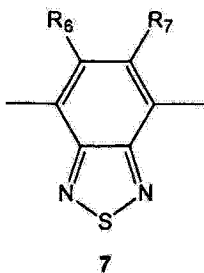


[0089] 其中 X、Y、A、B、C 和 D 独立地选自 H 或取代基。更优选，X、Y、A、B、C 和 D 中的一个或更多个独立地选自任选取代的，支链或直链烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷芳基和芳烷基。最优选，X、Y、A 和 B 是 C_{1-10} 烷基。任选地，任何两个芳环可通过直接的化学键或二价基团，例如氧或硫原子连接。

[0090] 尤其优选的这类空穴传输聚合物是芳族共轭的 9,9-二甲基芴和三芳基胺重复单元的 AB 共聚物。

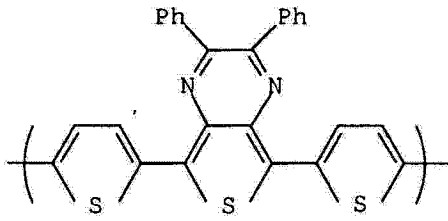
[0091] 含芳族共轭的 9,9-二甲基芴和杂亚芳基重复单元的共聚物可用于电荷传输或发射。优选的杂亚芳基重复单元选自式 7 - 21：

[0092]

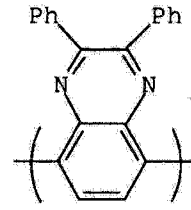


[0093] 其中 R_6 和 R_7 相同或不同，且各自独立地为氢或取代基，优选烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷芳基或芳烷基。为了容易制备， R_6 和 R_7 优选相同。更优选它们相同且各自为苯基。

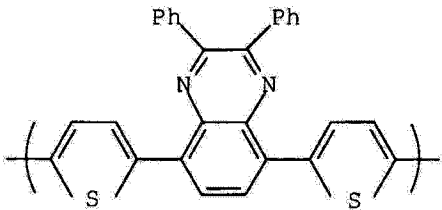
[0094]



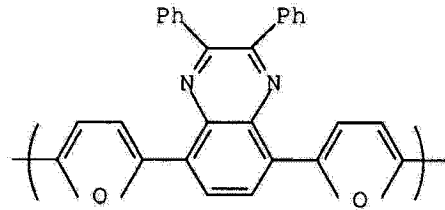
8



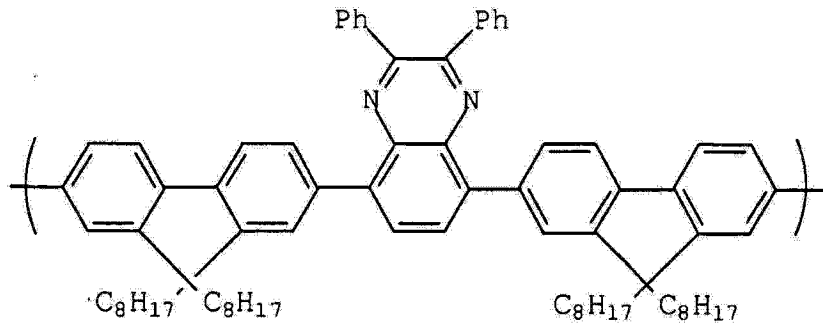
9



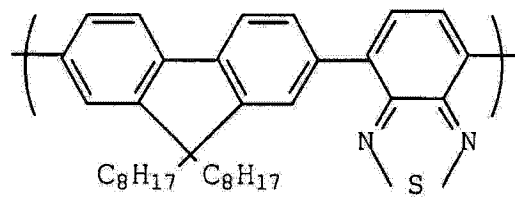
10



11

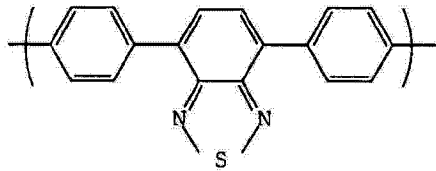


12

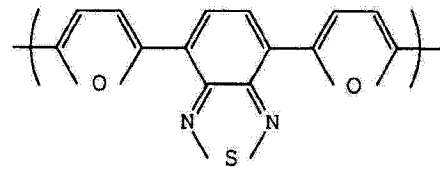


13

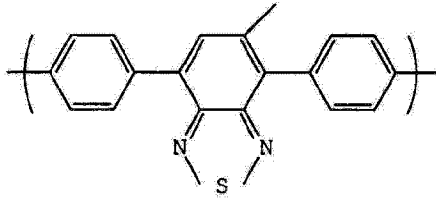
[0095]



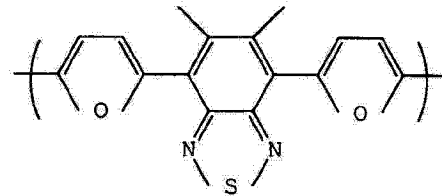
14



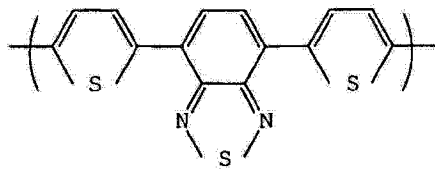
15



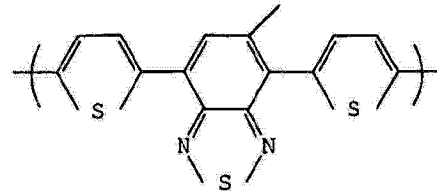
16



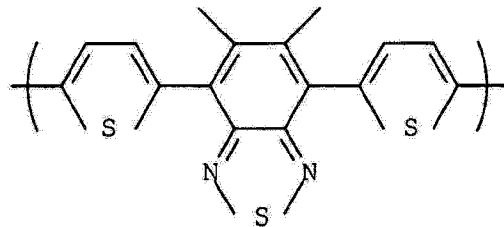
17



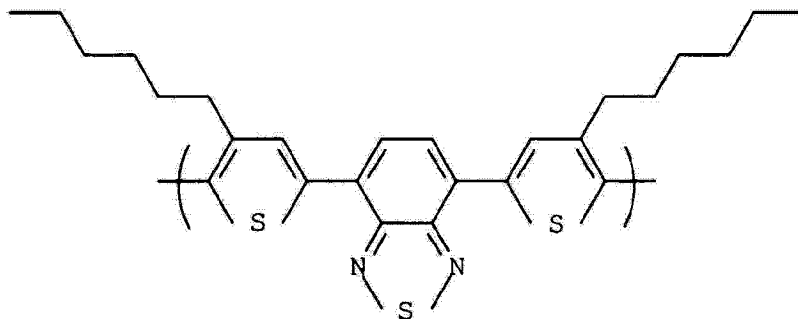
18



19



20



21

[0096] 电致发光共聚物可包括电致发光区域和至少一个空穴传输区域和电子传输区域，正如例如在 W000/55927 和 US6353083 中所公开的。若仅仅提供空穴传输区域和电子传输

区域之一,则电致发光区域也可提供空穴传输和电子传输功能中的另一种。

[0097] 根据 US6353083,可沿着聚合物主链,或者根据 W001/62869,作为聚合物主链的侧挂基团,提供在这一聚合物内的不同区域。

[0098] 聚合方法

[0099] 制备这些聚合物的优选方法是例如在 W000/53656 中所述的铃木(Suzuki)聚合和在例如 T. 山本(T. Yamamoto),“Electrically Conducting And Thermally Stable Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes (通过有机金属方法制备的导电和热稳定共轭聚(亚芳基))”,Progress in Polymer Science (聚合物科学中的进展) 1993, 17, 1153-1205 中所述的山本(Yamamoto)聚合。这些聚合技术均借助“金属插入”操作,其中金属络合物催化剂中的金属原子在芳基和单体的离去基之间插入。在山本(Yamamoto)聚合的情况下,使用镍络合物催化剂;在铃木(Suzuki)聚合情况下,使用钯络合物催化剂。

[0100] 例如,在通过山本(Yamamoto)聚合合成直链聚合物中,使用具有两个反应性卤素基团的单体。类似地,根据铃木(Suzuki)聚合方法,至少一个反应性基团是硼衍生基,例如硼酸或硼酸酯,和另一反应性基团是卤素。优选的卤素是氯、溴和碘,最优选溴。

[0101] 因此要理解,在本申请当中所述的重复单元和含芳基的端基可衍生于携带合适离去基的单体。

[0102] 可使用铃木(Suzuki)聚合制备区域规则、嵌段和无规共聚物。特别地,当一个反应性基团是卤素和另一反应性基团是硼衍生基时,可制备均聚物或无规共聚物。或者,当第一单体中的两个反应性基团是硼和第二单体中的两个反应性基团是卤素时,可制备嵌段或区域规则,尤其 AB 型共聚物。

[0103] 作为卤化物的替代,可参与金属插入的其他离去基包括含甲苯磺酸盐(tosylate)、甲磺酸盐(mesylate)和三氟甲磺酸盐(triflate)的基团。

[0104] 溶液加工

[0105] 可从溶液中沉积单一聚合物或多种聚合物,形成层 5。用于聚亚芳基,尤其聚芴的合适溶剂包括单-或多-烷基苯,例如甲苯和二甲苯。尤其优选的溶液沉积技术是旋涂和喷墨印刷。

[0106] 旋涂尤其适合于其中不需要电致发光材料构图的器件,例如适合于照明应用或简单的单色分段显示器。

[0107] 喷墨印刷尤其适合于高信息含量的显示器,尤其全色显示器。在例如 EP0880303 中公开了喷墨印刷 OLED。

[0108] 若通过溶液加工形成器件的多层,则本领域的技术人员会意识到防止相邻层掺混的技术,例如在沉积随后层之前,通过交联一层,或者选择相邻层的材料,以便这些层中的第一层由其形成的材料在沉积第二层所使用的溶剂内不可溶。

[0109] 在其中沉积多个聚合物的情况下,它们可包括至少两种空穴传输聚合物,电子传输聚合物的共混物,和在器件是 PLED 的情况下,如在 W099/48160 中公开的发射聚合物。或者,可由单一聚合物形成层 3,所述单一聚合物包括选自两个或更多个空穴传输区域、电子传输区域和发射区域中的区域,正如例如在 W000/55927 和 US6353083 中公开的。可通过单独的聚合物或者单一聚合物的单独区域提供空穴传输、电子传输和发射中的每一种功能。

或者,可通过单一区域或聚合物行使大于一种功能。特别地,单一聚合物或区域可以既电荷传输,又发射。每一区域可包括单一的重复单元,例如三芳基胺重复单元可以是空穴传输区域。

[0110] 或者,每一区域可以是重复单元链,例如聚芴单元链作为电子传输区域。根据 US6353083 可沿着聚合物主链,或者根据 W001/62869,作为聚合物主链的侧基,提供在这一聚合物内的不同区域。

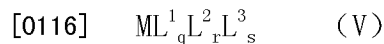
[0111] 磷光发射器用基质

[0112] 在现有技术中公开了许多基质,其中包括 Ikai 等人 (Appl. Phys. Lett. 79no. 2, 2001, 156) 公开的“小分子”基质,例如称为 CBP 的 4,4'-双(咔唑-9-基)联苯,和称为 TCTA 的 (4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯基胺);和三芳基胺,例如称为 MTDATA 的三-4-(N-3-甲基苯基-N-苯基)苯基胺。聚合物也被称为基质,尤其在例如 Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280 中公开的诸如聚(乙烯基咔唑)之类的均聚物;在 Synth. Met. (合成金属) 2001, 116, 379, Phys. Rev. (物理综述) B2001, 63, 235206 和 Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006 中公开的聚芴;Adv. Mater. (现代材料) 1999, 11(4), 285 中的聚[4-(N-4-乙烯基苄氧基乙基,N-甲基氨基)-N-(2,5-二叔丁基苯基萘二酰亚胺)];和在 J. Mater. Chem. (材料化学杂志) 2003, 13, 50-55 中的聚(对亚苯基)。共聚物也被称为基质。

[0113] 认为本发明的聚合物可用作磷光发射器的基质,这是因为含芳族共轭 9,9-二甲基氟化物的聚合物具有大的带隙。

[0114] 金属络合物

[0115] 优选的金属络合物包括式 (V) 的任选取代的络合物:



[0117] 其中 M 是金属;L¹、L² 和 L³ 中的每一种是配位基团;q 是整数;r 和 s 各自独立地为 0 或整数;和 (a. q)+(b. r)+(c. s) 之和等于在 M 上可获得的配位位点数量,其中 a 是在 L¹ 上的配位位点数量,b 是在 L² 上的配位位点数量,c 是在 L³ 上的配位位点数量。

[0118] 重元素 M 诱导强的自旋轨道耦合,允许快速的体系间跨越和从三重态发射(磷光)。合适的重金属 M 包括:

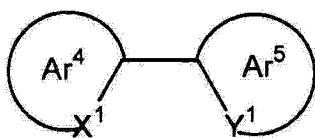
[0119] 一镧系金属,例如铈、钐、铕、镱、镱、铥、钆和铈;和

[0120] 一 d- 区金属,尤其在第 2 和 3 行的那些,即元素 39 — 48 和 72 — 80,尤其钪、铪、钽、铌、钨、钼、铑、铱、铂和金。

[0121] 用于 f 区金属的合适的配位基团包括氧或氮供体体系,例如羧酸、1,3-二酮酸盐、羟基羧酸、希夫碱,其中包括酰基酚类和亚氨基酰基。正如所已知的,发光的镧系金属络合物要求敏化基团,所述敏化基团具有比金属离子的第一激发态高的三重态激发能级。发射来自于金属的 f-f 跃迁,和因此通过选择金属来决定发射的颜色。尖锐的发射通常窄,从而导致可用于显示器应用的纯颜色的发射。

[0122] d- 区金属与碳或氮供体,例如卟啉或式 (VI) 的双齿配体一起形成有机金属络合物:

[0123]

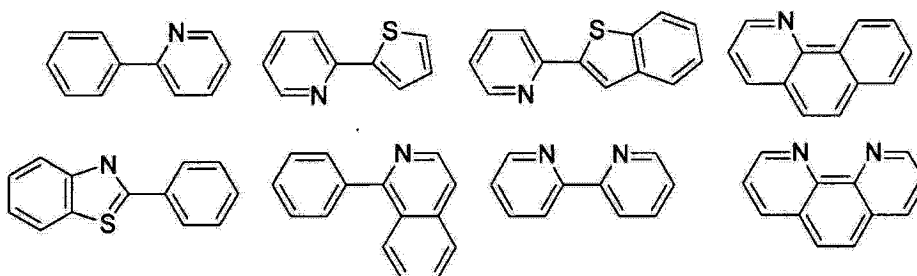


(VI)

[0124] 其中 Ar^4 和 Ar^5 可以相同或不同,且独立地选自任选取代的芳基或杂芳基; X^1 和 Y^1 可以相同或不同,且独立地选自碳或氮;以及 Ar^4 和 Ar^5 可以一起稠合。尤其优选其中 X^1 是碳和 Y^1 是氮的配体。

[0125] 以下示出了双齿配体的实例:

[0126]



[0127] Ar^4 和 Ar^5 中的每一个可携带一个或更多个取代基。尤其优选的取代基包括正如在 W002/45466、W002/44189、US2002-117662 和 US2002-182441 中所公开的氟或三氟甲基,它们可用于蓝移络合物的发射;在 JP2002-324679 中公开的烷基或烷氧基;正如 W002/81448 中公开的当用作发射材料时可辅助空穴传输到络合物上而使用的咪唑;正如 W002/68435 和 EP1245659 中公开的可起到官能化配体以供连接进一步的基团的溴、氯或碘;和正如 W002/66552 中公开的获得或提高金属络合物的溶液加工性可使用的树突 (dendron)。

[0128] 适合于与 d-区元素一起使用的其他配体包括二酮酸盐,尤其乙酰丙酮化物 (acac);三芳基膦和吡啶,其中每一种可被取代。

[0129] 主族金属络合物显示出配体基,或电荷传输发射。对于这些络合物来说,通过选择配体以及金属来决定发射颜色。

[0130] 基质材料和金属络合物可以以物理共混物形式结合。或者,金属络合物可化学键合到基质材料上。在聚合物基质的情况下,金属络合物可作为连接到聚合物主链上的取代基形式化学键合,作为聚合物主链内的重复单元形式引入,或者以聚合物端基形式提供,正如例如 EP1245659、W002/31896、W003/18653 和 W003/22908 中所公开的。

[0131] 宽泛范围的荧光低分子量金属络合物是已知的且在有机发光器件中得到证明 [参见,例如 Macromol. Sym. (高分子论文集)125(1997)1-48,US-A5150006、US-A6083634 和 US-A5432014],尤其三(8-羟基喹啉)铝。用于二价或三价金属的合适配体包括:8-羟基喹啉型 (oxinoid),例如具有氧-氮或氧-氧供体原子的 8-羟基喹啉型 (oxinoid),通常具有取代基氧原子的环氮原子,或取代基氮原子或具有取代基氧原子的氧原子,例如 8-羟基喹啉醇化物 (quinolate) 和羟基喹啉醇-10 羟基苯并 (h) 喹啉酸根合 (quinolinato)(II),氮茛 (III)、希夫碱,偶氮吡啶,色酮衍生物,3-羟基黄酮,和羧酸,例如水杨酸基氨基羧酸酯和羧酸酯。任选的取代基包括在(杂)芳环上的卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、氰基、氨基、酰胺基、磺酰基、羰基、芳基或杂芳基,这些取代基可改良发射的颜色。

[0132] 认为根据本发明的聚合物可用作荧光发射器的基质,这是因为含芳族共轭的 9,9-二甲基氟化物的聚合物具有大的带隙。

[0133] 聚合物实施例

[0134] 使用标准的 Suzuki 聚合,由 PFB,任选取代的 9,9-二甲基芴, F8 和任选取代的 9,9-二苯基芴制备聚合物,制备两种电致发光聚合物。根据图 2 可看出,通过在光电半导体内增加 9,9-二甲基芴重复单元的比例,会增加玻璃化转变温度,从而增加光电半导体聚合物的热稳定性。

[0135] 根据图 3 可看出,通过在光电半导体内增加 9,9-二甲基芴重复单元的比例, LUMO 能级下降,从而增加聚合物的电子亲合力。这将改进电子的注入和因此改进器件的性能,正如以下所述。使用本领域已知的循环伏安法,测量 LUMO 能级。

[0136] 器件实施例

[0137] 通过旋涂,在承载于玻璃基底(获自 Applied Films 公司, Colorado, USA)的氧化铟锡上沉积 PEDT/PSS 层(以 Baytron P®形式获自 Bayer®)。根据 W02004/023573 中所述的方法,在 PEDOT 层上沉积含芴和三芳基胺单元的空穴传输层。通过旋涂,在 PEDT/PSS 层上由二甲苯溶液沉积光电半导体聚合物层。在光电半导体聚合物上沉积 Ba/Al 阴极。

[0138] 其中一个器件包括本发明的光电半导体聚合物和另一器件包括芳族共轭 9,9-二乙基芴重复单元的聚合物的两个器件之间的比较清楚地表明,与已知的芳族共轭 9,9-二乙基芴重复单元的聚合物相比,在 $1600\text{cd}/\text{m}^2$ 本发明聚合物下开始的一半寿命是至少 300 小时,而在 $1600\text{cd}/\text{m}^2$ 现有技术已知聚合物下开始的一半寿命不大于 200 小时。在恒定的电流下,使用 DC 驱动,操作生成寿命数据所使用的驱动条件。

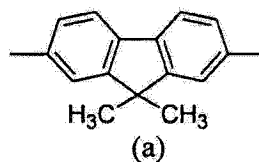
[0139] 尽管用具体的例举实施方案描述了本发明,但要理解,在没有脱离下述权利要求列出的本发明的精神和范围的情况下,各种改性、替代和/或此处公开的特征的结合对本领域的技术人员来说是显而易见的。

[0140] 综上所述,本申请提供了如下技术方案:

[0141] 1. 在光电器件中使用的聚合物,它包括任选取代的 9,9-二甲基芴的芳族共轭重复单元。

[0142] 2. 技术方案 1 的聚合物,其中任选取代的 9,9-二甲基芴的芳族共轭重复单元 2,7-连接成如式 (a) 所示的聚合物。

[0143]

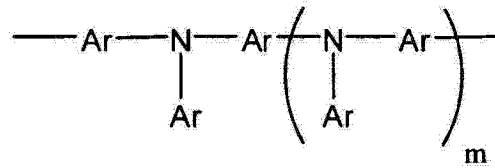


[0144] 3. 技术方案 1 或 2 的聚合物,其中在聚合物主链内提供任选取代的 9,9-二甲基芴的芳族共轭重复单元。

[0145] 4. 技术方案 1-3 任何一项的聚合物,其中聚合物是含芳族共轭 9,9-二甲基芴重复单元和一个或多种不同的芳族共轭重复单元的共聚物。

[0146] 5. 技术方案 4 的聚合物,其中一个或多个不同的芳族共轭重复单元包括式 (b) 的任选取代的重复单元:

[0147]



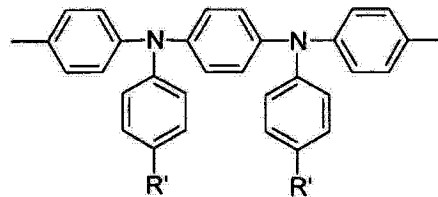
(b)

[0148] 其中每一 Ar 相同或不同,且包括任选取代的芳基或杂芳基;m 为 0、1 或 2;和两个或更多个芳基可通过直接的化学键或二价基团连接。

[0149] 6. 技术方案 5 的聚合物,其中每一 Ar 是任选取代的苯基。

[0150] 7. 技术方案 6 的聚合物,其中式 (b) 的重复单元具有式 (c) 所示的结构:

[0151]

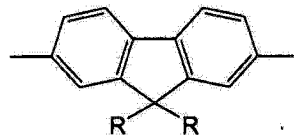


(c)

[0152] 其中每一 R' 独立地选自氢或增溶基团,和任选地,其中每一 R' 在任选取代的苯基的任何位置上连接,和 R' 的数量大于 1,优选 2 或 3。

[0153] 8. 技术方案 4-7 任何一项的聚合物,其中一种或多种不同的芳族共轭重复单元包括用一个或多个取代基任选取代的式 (d) 的重复单元:

[0154]



(d)

[0155] 其中每一 R 相同或不同,且两个 R 基一起可形成环和/或至少一个 R 基可与所述至少一个任选的取代基形成环。

[0156] 9. 技术方案 8 的聚合物,其中每一 R 是任选取代的苯基。

[0157] 10. 技术方案 8 或 9 的聚合物,其中每一 R 在其上具有至少一个增溶基团。

[0158] 11. 技术方案 10 的聚合物,其中增溶基团包括任选取代的 C₄-C₂₀ 烷基或烷氧基。

[0159] 12. 前述任何一项技术方案的聚合物,其中该聚合物是能发射波长范围为 RGB 可见光、近红外光和优选 400-500nm 的光的电致发光聚合物。

[0160] 13. 一种光电器件,它包括第一电极、第二电极和位于第一与第二电极之间的半导体区域,该半导体区域包括技术方案 1-12 任何一项的聚合物。

[0161] 14. 技术方案 13 的光电器件,其中在具有其他聚合物、枝状体或小分子的共混层内提供聚合物。

[0162] 15. 技术方案 13 的光电器件,其中在层本身内提供聚合物。

[0163] 16. 技术方案 13 — 15 任何一项的光电器件,其中在半导体区域的电致发光层内提供聚合物。

[0164] 17. 技术方案 14 和 16 任何一项的光电器件,其中电致发光层包括一个或多个磷光部分,该聚合物充当该一个或多个磷光部分的基质。

[0165] 18. 技术方案 13 — 17 任何一项的光电器件,其中在半导体区域的电荷传输层内提供聚合物。

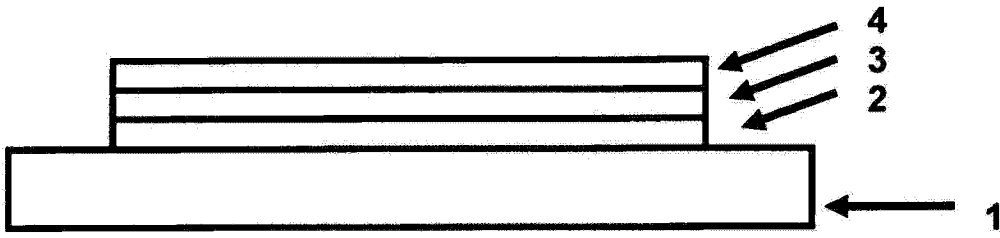
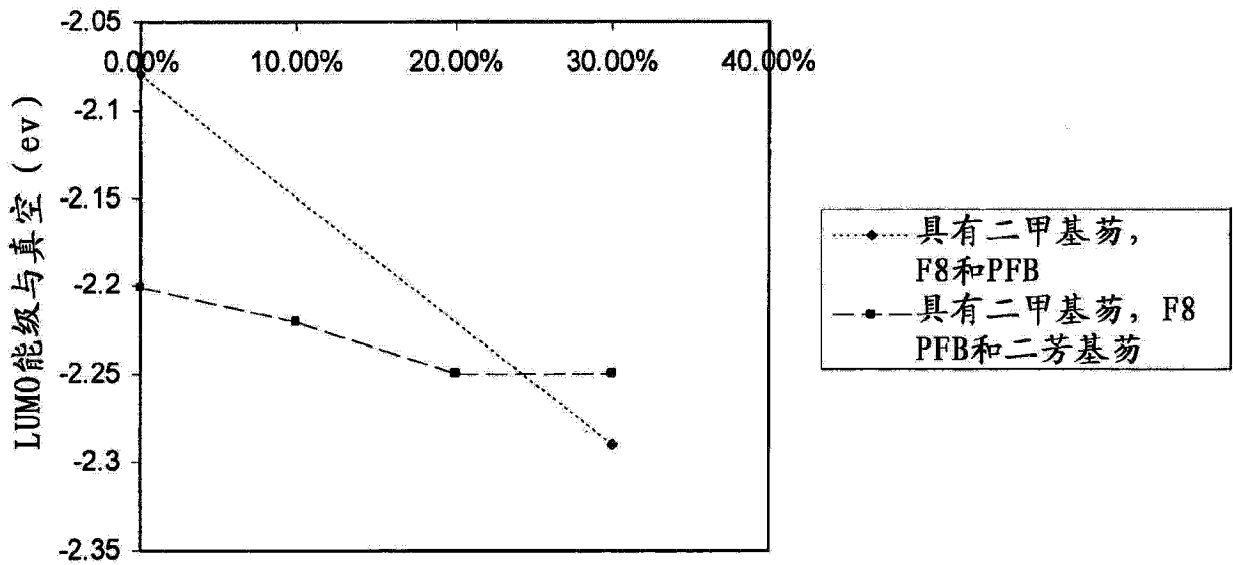


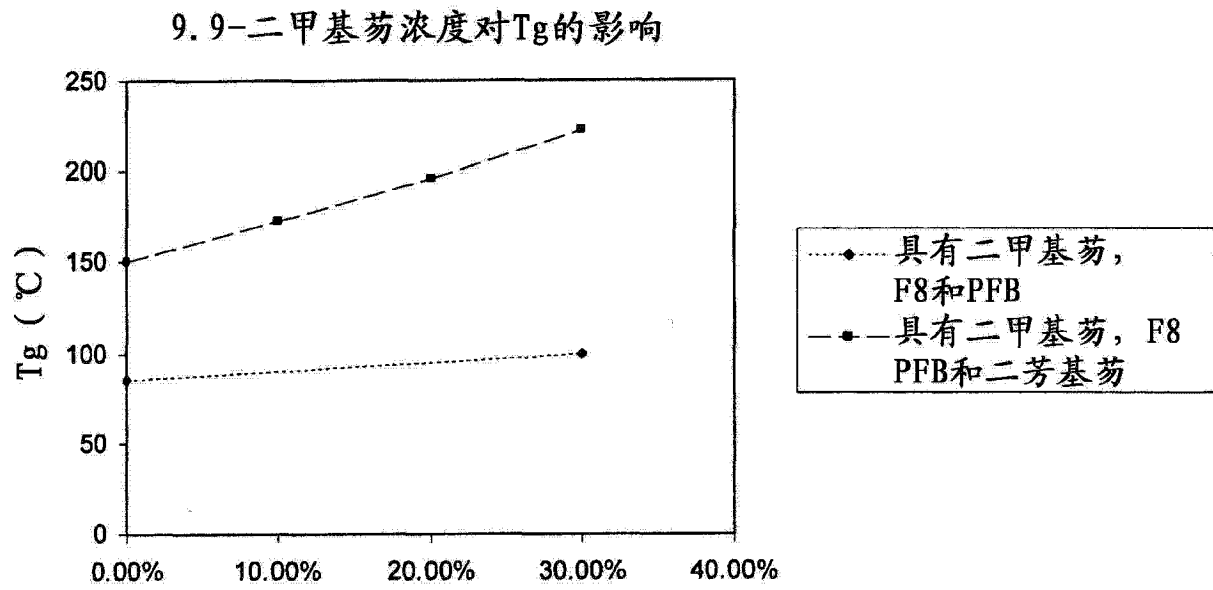
图 1

9,9-二甲基芴浓度对LUMO能级的影响



在不同聚合物模板内替代F8的9,9-二甲基芴%

图 2



在不同聚合物模板内替代F8的9,9-二甲基芴%

图 3