



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106188503 B

(45)授权公告日 2018.06.15

(21)申请号 201610563043.X

(22)申请日 2012.01.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106188503 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(30)优先权数据

1101641.7 2011.01.31 GB

(62)分案原申请数据

201280006948.7 2012.01.26

(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 J·皮洛

(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)

C09K 11/06(2006.01)

C07C 13/567(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

C07C 35/52(2006.01)

C07C 25/22(2006.01)

(56)对比文件

WO 2010013724 A1, 2010.02.04,

JP 2011082238 A, 2011.04.21,

WO 2004039912 A1, 2004.05.13,

DE 19846767 A1, 2000.04.20,

Wang J, et al.C-9 Fluorenyl

Substituted Anthracenes: A Promising New Family of Blue Luminescent Materials.

《Org. Lett.》.2010,第12卷(第7期),第3874-3877页.

审查员 李娟

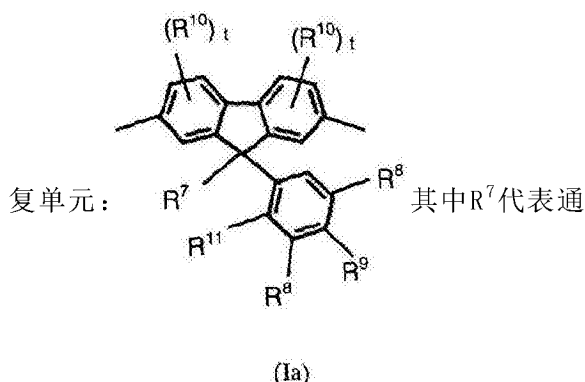
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

聚合物

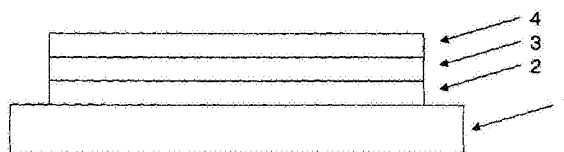
(57)摘要

本发明涉及聚合物,特别是用于有机发光器件的聚合物,其包含式(I(a))的非对称取代的重

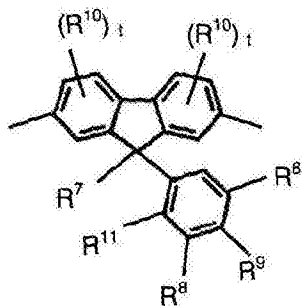


过非芳族碳原子与茚环的9-碳原子结合的取代基,R⁸、R⁹和R¹¹在每次出现时独立地代表H或取代基,条件是至少一个R⁸不是H;R¹⁰在每次出现时独

立地为取代基;并且t在每次出现时独立地为0、1、2或3。R⁷优选为取代有一个或多个基团-(Ar⁶)_w的直链烷基,其中每个Ar⁶独立地代表任选取代的芳基或杂芳基,且w至少为1,例如1、2或3。



1. 聚合物,其包含式 (Ia) 的重复单元:



(Ia)

其中 R^7 代表取代或未取代的烷基, R^8 、 R^9 和 R^{11} 在每次出现时独立地代表H或取代基,条件是至少一个 R^8 不是H; R^{10} 在每次出现时独立地为取代基;并且 t 在每次出现时独立地为0、1、2或3。

2. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于 R^7 代表取代或未取代的直链烷基。

3. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于 R^7 取代有一个或多个取代或未取代的芳基。

4. 根据权利要求3所述的聚合物,其特征在于 R^7 取代有一个或多个基团 $-(Ar^6)_w$,其中每个 Ar^6 独立地代表取代或未取代的芳基或杂芳基,且 w 至少为1。

5. 根据权利要求4所述的聚合物,其特征在于 w 为1、2或3。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的聚合物,其特征在于一个 R^8 基团是H。

7. 根据权利要求1-5任一项所述的聚合物,其特征在于两个 R^8 基团均不是H。

8. 根据权利要求1-5任一项所述的聚合物,其特征在于至少一个 R^8 选自于由取代或未取代的烷基和 $-(Ar^7)_z$ 构成的组,其中每个 Ar^7 独立地代表取代或未取代的芳基或杂芳基,且 z 至少为1。

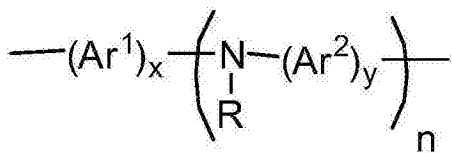
9. 根据权利要求8所述的聚合物,其特征在于 z 为1、2或3。

10. 根据权利要求1-5任一项所述的聚合物,其特征在于每个 t 为0。

11. 根据权利要求1-5任一项所述的聚合物,其特征在于 R^9 是H。

12. 根据权利要求1-5任一项所述的聚合物,其特征在于 R^{11} 是H。

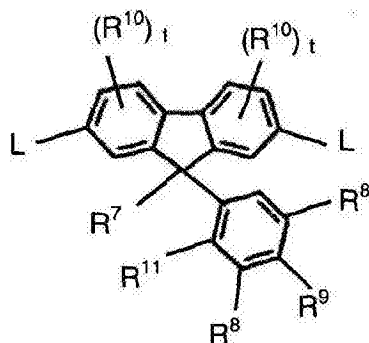
13. 根据权利要求1-5任一项所述的聚合物,其特征在于该聚合物包含式 (V) 的重复单元:



(V)

其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自取代或未取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于1, R 为H或取代基, x 和 y 各自独立地为1、2或3,并且基团 Ar^1 、 Ar^2 和 R 中的任何两个可通过直接键或二价连接基团连接从而形成环。

14. 根据权利要求13所述的聚合物,其特征在于n为1或2。
 15. 根据权利要求13所述的聚合物,其特征在于R为取代基。
 16. 式 (Ib) 的化合物:



(Ib)

其特征在于 R^7 代表取代或未取代的烷基, R^8 、 R^9 和 R^{11} 在每次出现时独立地代表H或取代基,条件是至少一个 R^8 不是H; R^{10} 在每次出现时独立地为取代基; t 在每次出现时独立地为0、1、2或3;并且每个L独立地为可聚合基团。

17. 根据权利要求16所述的化合物,其特征在于 R^7 代表取代或未取代的直链烷基。
 18. 根据权利要求16所述的化合物,其特征在于每个L是相同的或不同的并且选自于能够参与金属媒介的交联的离去基团。
 19. 根据权利要求18所述的化合物,其特征在于每个L是相同的或不同的并且选自于卤素、硼酸及其酯。
 20. 形成聚合物的方法,其特征在于该方法包括使权利要求16、18或19的化合物聚合的步骤。
 21. 根据权利要求20所述的方法,其特征在于在金属催化剂的存在下使权利要求16、18或19的化合物聚合。
 22. 有机电子器件,其特征在于该有机电子器件包含根据权利要求1-15任一项的聚合物。
 23. 根据权利要求22所述的有机电子器件,其特征在于所述有机电子器件是包含至少一个有机发光层的有机发光器件。
 24. 根据权利要求23所述的有机电子器件,其特征在于所述至少一个有机发光层包含所述聚合物。

聚合物

[0001] 本申请是优先权日为2011年1月31日、发明名称为“聚合物”的中国发明专利申请第201280006948.7号(国际专利申请号为PCT/GB2012/000080)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于有机发光器件的聚合物,该聚合物包含非对称取代的重复单元,本发明还涉及制造所述聚合物的方法以及包含所述聚合物的器件。

背景技术

[0003] 对于在诸如有机发光二极管(OLED)、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,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有机发光层3。

[0005] 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。发光层中的发光材料的最高占据分子轨道(HOMO)中的空穴和最低未占分子轨道(LUMO)中的电子结合从而形成激子,所述激子以光的形式释放其能量。

[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聚亚芳基亚乙烯基类,例如聚(对亚苯基亚乙烯基)和聚亚芳基类例如聚芴类。

[0007] 包含9,9-二烷基取代的芴重复单元的聚合物公开于例如W099/54385中。

[0008] WO 02/092723公开了包含9,9-二芳基取代的芴重复单元的聚合物,据报道该聚合物的寿命长于类似的含9,9-二烷基取代的芴重复单元的聚合物。这种增加的寿命归因于当9,9-二烷基取代基被9,9-二芳基取代基替代时聚合物的热稳定性提高,这表现在更高的聚合物玻璃转变温度(本文中所用的“寿命”是指在恒定电流下聚合物的亮度下降特定百分比例如10%或50%所用的时间)。

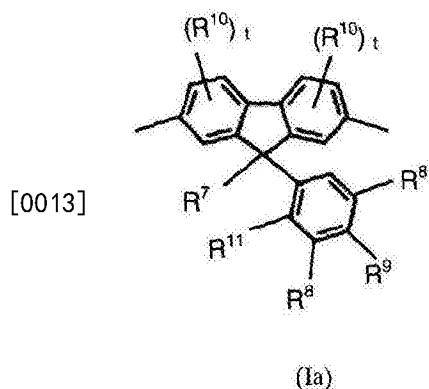
[0009] DE 19846767公开了9-烷基-9-芳基芴单体。

[0010] WO 2004/039912公开了在9位具有不同取代基的芴的形成方法,例如9-烷基-9-苯基芴。

[0011] WO 2009/066061公开了具有包括9,9-二苯基芴重复单元的重复单元的聚合物的空穴传输层,其中9-苯基环独立且任选地被取代。

发明内容

[0012] 第一方面,本发明提供了包含式(Ia)的重复单元的聚合物:



[0014] 其中 R^7 代表通过非芳族碳原子与茚环的9-碳原子结合的取代基, R^8 、 R^9 和 R^{11} 在每次出现时独立地代表H或取代基,条件是至少一个 R^8 不是H; R^{10} 在每次出现时独立地为取代基;并且 t 在每次出现时独立地为0、1、2或3。

[0015] 任选地, R^7 是取代或未取代的烷基,任选地为直链烷基。

[0016] 任选地, R^7 取代有一个或多个取代或未取代的芳基,任选地一个或多个基团 $-(Ar^6)_w$,其中每个 Ar^6 独立地代表取代或未取代的芳基或杂芳基,且 w 至少为1,例如1、2或3。

[0017] 任选地,一个 R^8 基团是H。

[0018] 任选地,两个 R^8 基团均不是H。

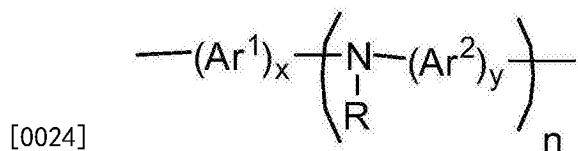
[0019] 任选地,至少一个 R^8 选自于由任选取代的烷基和 $-(Ar^7)_z$ 构成的组,其中每个 Ar^7 独立地代表任选取代的芳基或杂芳基,且 z 至少为1,任选为1、2或3。

[0020] 任选地,每个 t 为0。

[0021] 任选地, R^9 是H。

[0022] 任选地, R^{11} 是H。

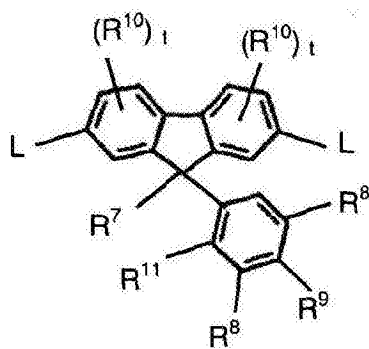
[0023] 任选地,该聚合物还包含式(V)的重复单元:



[0025] 其中 Ar^1 和 Ar^2 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,优选为1或2, R 为H或取代基,优选为取代基; x 和 y 各自独立地为1、2或3,并且基团 Ar^1 、 Ar^2 和 R 中的任何两个可通过直接键或二价连接基团连接从而形成环。

[0026] 在第二方面,本发明提供了式(Ib)的化合物:

[0027]



(Ib)

[0028] 其中 R^7 代表通过非芳族碳原子与茚环的9-碳原子结合的取代基, R^8 、 R^9 和 R^{11} 在每次出现时独立地代表H或取代基,条件是至少一个 R^8 不是H; R^{10} 在每次出现时独立地为取代基; t 在每次出现时独立地为0、1、2或3;并且每个L独立地为可聚合基团。

[0029] 任选地根据该第二方面,每个L是相同的或不同的并且选自于能够参与金属媒介的交联的离去基团。

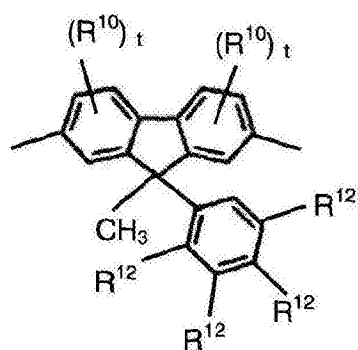
[0030] 任选地根据该第二方面,每个L是相同的或不同的并且选自于卤素、硼酸及其酯。

[0031] 在本发明的第三方面,提供了形成聚合物的方法,该方法包括使第二方面的化合物聚合的步骤。

[0032] 任选地根据该第三方面,在金属催化剂的存在下使第二方面的化合物聚合。

[0033] 在第四方面,本发明提供了包含式(IIa)的重复单元的聚合物:

[0034]



(IIa)

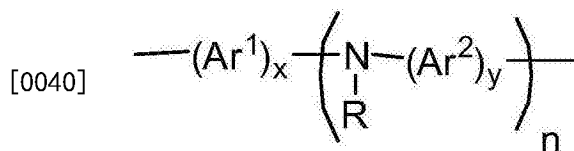
[0035] 其中 R^{12} 在每次出现时独立地代表H或取代基; R^{10} 在每次出现时独立地为取代基;并且 t 在每次出现时独立地为0、1、2或3。

[0036] 任选地根据该第四方面,至少一个 R^{12} 为H。

[0037] 任选地根据该第四方面,至少一个 R^{12} 选自于由取代或未取代的烷基和 $-(Ar^7)_z$ 构成的组,其中每个 Ar^7 独立地代表取代或未取代的芳基或杂芳基,且 z 至少为1,任选为1、2或3。

[0038] 任选地根据该第四方面,每个 t 为0。

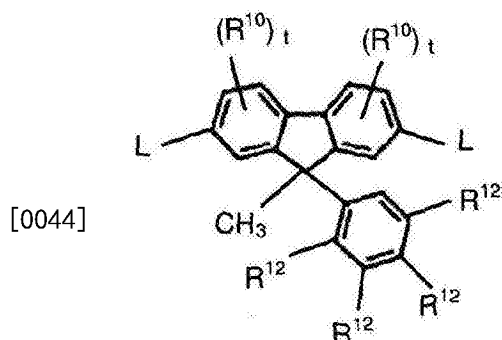
[0039] 任选地根据该第四方面,该聚合物包含式(V)的重复单元:



[0041] (V)

[0042] 其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自取代或未取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于1, 优选为1或2, R 为H或取代基, 优选为取代基; x 和 y 各自独立地为1、2或3, 并且基团 Ar^1 、 Ar^2 和 R 中的任何两个可通过直接键或二价连接基团连接从而形成环。

[0043] 在第五方面本发明提供了式 (IIb) 的化合物:



(IIb)

[0045] 其中 R^{12} 在每次出现时独立地代表H或取代基; R^{10} 在每次出现时独立地为取代基; t 在每次出现时独立地为0、1、2或3; 并且每个 L 独立地为可聚合基团。

[0046] 任选地根据该第五方面, 每个 L 是相同的或不同的并且选自于能够参与金属媒介的交联的离去基团。

[0047] 任选地根据该第五方面, 每个 L 是相同的或不同的并且选自于卤素、硼酸及其酯。

[0048] 在本发明的第六方面, 提供了形成聚合物的方法, 该方法包括使第五方面的化合物聚合的步骤。

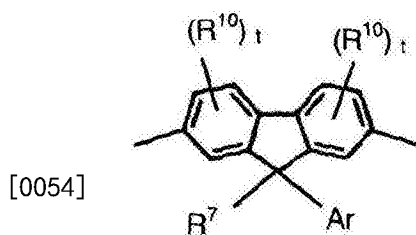
[0049] 任选地根据该第六方面, 在金属催化剂的存在下使第五方面的化合物聚合。

[0050] 在第七方面本发明提供了包含根据第一或第四方面的聚合物的有机电子器件。

[0051] 任选地根据该第七方面, 所述有机电子器件是包含至少一个有机发光层的有机发光器件。

[0052] 任选地根据该第七方面, 所述至少一个有机发光层包含所述聚合物。

[0053] 在第八方面, 本发明提供了式 (III) 的重复单元用以提高聚合物稳定性的用途, 相对于其中存在 R^7 代替 (in place of) Ar 的聚合物或者其中存在 Ar 代替 R^7 的聚合物而言:



(III)

[0055] 其中 R^7 代表通过非芳族碳原子与聚合物结合的取代基;Ar代表任选取代的芳基或杂芳基; R^{10} 在每次出现时独立地为取代基;并且t在每次出现时独立地为0、1、2或3。

[0056] 任选地根据该第八方面,9-烷基取代基选自于支链或直链C1-20烷基。

[0057] 任选地根据该第八方面,Ar取代有一个或多个取代基。

[0058] 任选地根据该第八方面,Ar是任选取代的苯基。

[0059] 任选地根据该第八方面,所述苯基的至少一个间位被取代。

附图说明

[0060] 将参考附图更详细地描述本发明,其中

[0061] 图1说明了根据本发明实施方案的有机发光器件。

[0062] 图2说明了根据本发明实施方案的有机发光器件以及对比器件的寿命。

[0063] 图3说明了根据本发明实施方案的有机发光器件以及对比器件的寿命。

具体实施方式

[0064] 本发明人意外发现聚合物的茱单元的9-位上的取代基选择可提高该聚合物的稳定性。例如,含9-芳基-9-烷基-茱重复单元的聚合物可具有比含9,9-二烷基和/或9,9-二芳基茱重复单元的聚合物更长的寿命。

[0065] 不希望受任何理论限制,认为在有机发光器件的工作期间形成的单重态和/或三重态激发状态可直接或间接引起所述器件的一种或多种有机材料的键断裂,由此限制该有机发光器件的寿命。因此,器件寿命可能至少部分取决于该器件的有机材料的稳定性,特别是这些材料的键强度。

[0066] 对于茱重复单元,并且同样不希望受任何理论限制,认为茱重复单元内的至少一些碳-碳键的键强度可部分取决于该茱重复单元的9-位上的取代基的特性(identity)。

[0067] 至于在9-位上没有芳基或杂芳基取代基的茱,例如二烷基茱,认为最弱的键是茱C9原子和烷基取代基之间的键。至于9,9-二(杂)芳基茱,认为最弱的键是茱C9原子和相邻苯环之间的键。

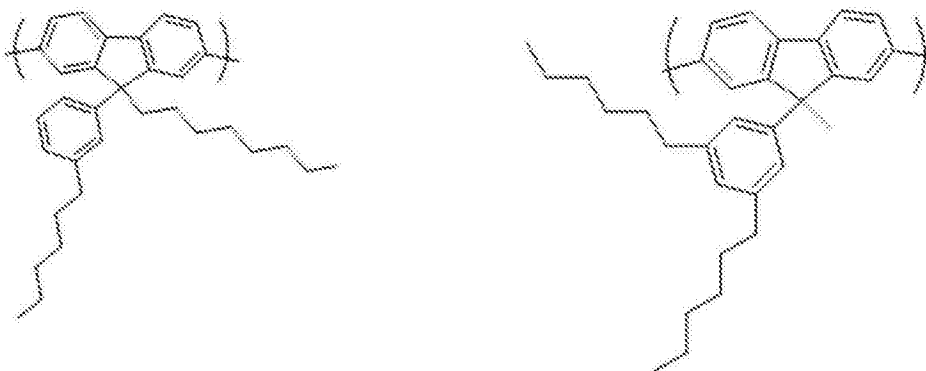
[0068] 因此,式(Ia)、(IIa)或(III)的茱重复单元中的最弱键可以比诸如9,9-二烷基茱重复单元或相应的9,9-二(杂)芳基茱重复单元的材料中的最弱键更强,从而改善总体的聚合物稳定性。

[0069] 式(Ia)、(Ib)或(III)的 R^7 可以是任选取代的烷基,例如任选取代的支链或直链C1-20烷基或者任选取代的支链或直链C2-20烷基。这个烷基可以取代有一个或多个基团-

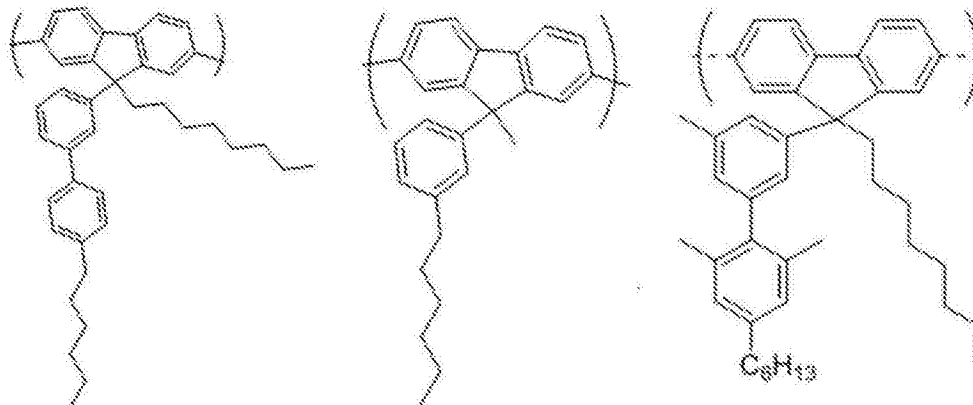
$(Ar^6)_w$, 其中每个 Ar^6 独立地代表任选取代的芳基或杂芳基, 并且 w 至少为 1, 例如 1、2 或 3。如果 w 大于 1 则 Ar^6 基团可形成 (杂) 芳基的直链或支链。基团 $-(Ar^6)_w$ 可连接到所述烷基的末端。示例性的 Ar^6 基团包括苯基和苄。每个 Ar^6 基团可取代有一个或多个取代基例如一个或多个烷基, 特别是一个或多个 C_{1-20} 烷基。

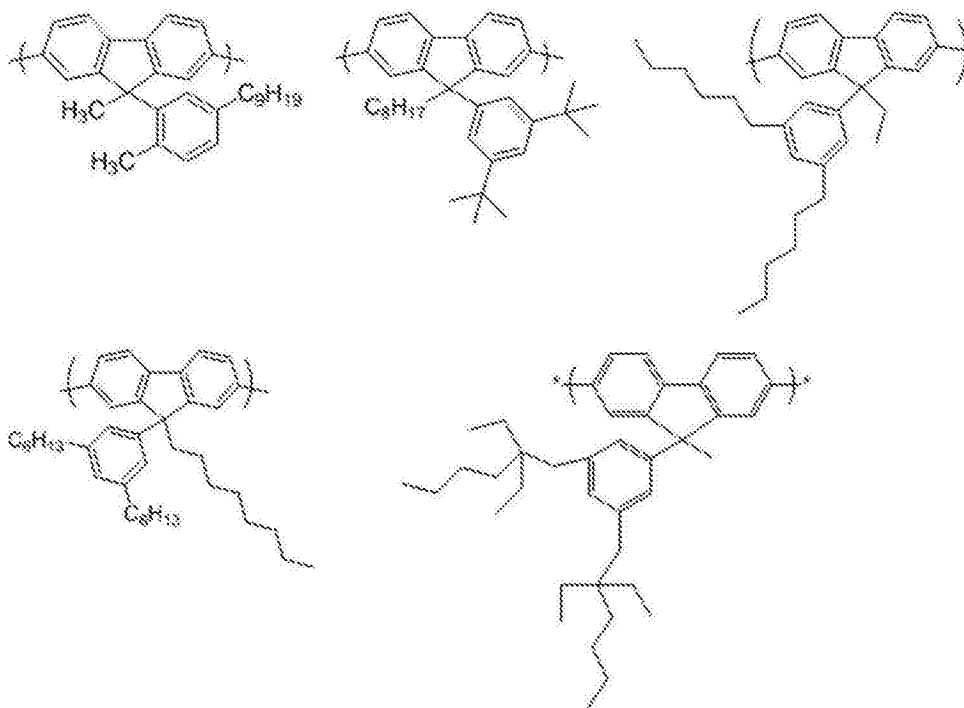
[0070] 式 (IIa) 或 (III) 的重复单元的 9-芳基或 9-杂芳基可以是取代的或未取代的。在其被取代的情形中, 其任选包含上述式 (Ia) 的重复单元。本发明人已发现, 如果在 9-苯基取代基的间位而不是对位上提供取代基例如烷基或芳基, 则 C9-苯基键的键强度更高。示例性的烷基取代基包括 C_{1-20} 烷基。示例性的芳基或杂芳基取代基包括 $-(Ar^7)_z$, 其中每个 Ar^7 独立地代表任选取代的芳基或杂芳基, 例如苯基, 并且 z 至少为 1, 任选地为 1、2 或 3。如果 z 大于 1, 则 Ar^7 基团可形成 (杂) 芳基基团的直链或支链。每个 Ar^7 基团可取代有一个或多个取代基例如一个或多个烷基, 特别是一个或多个 C_{1-20} 烷基。不希望受任何理论限制, 认为苯基取代基的对位的取代基可用于稳定由 C9-苯基键的断裂形成的自由基或离子, 而间位取代无法内消旋地 (mesomerically) 稳定自由基或离子并因此与对位取代相比可能更少地促进键断裂。

[0071] 示例性的 9-烷基-9-芳基苄重复单元包括下列:

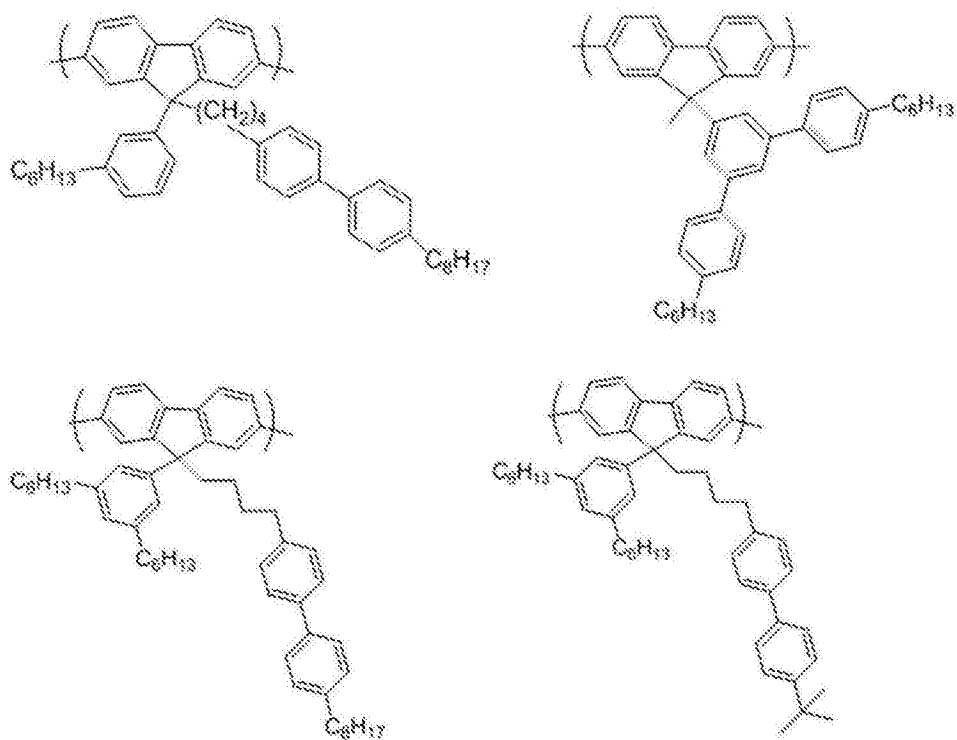


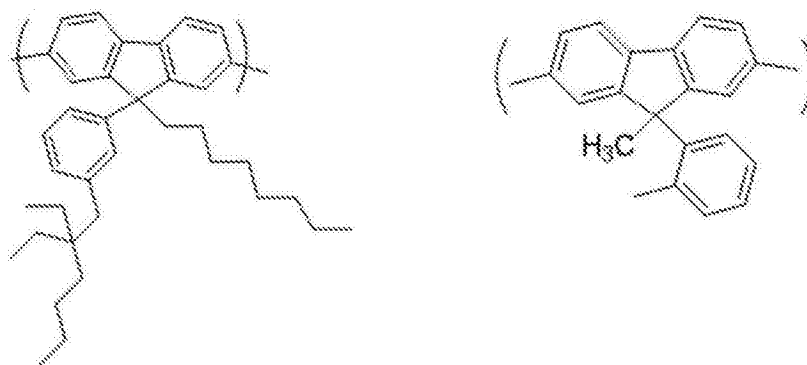
[0072]



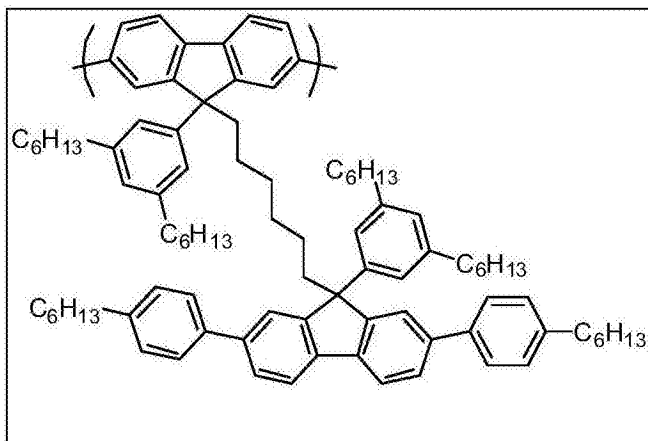


[0073]





[0074]



[0075] 式(Ia)、(IIa)或(III)的茚重复单元的苯环中的一者或两者可各自独立地取代有一个或多个取代基 R^{10} ,所述一个或多个取代基 R^{10} 可任选地选自由下列构成的组:烷基,其中一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、C=O和-COO-代替;任选取代的芳基,例如任选地取代有一个或多个烷基的苯基;任选取代的杂芳基;氟,氰基和硝基。

[0076] 在一个实施方案中,该聚合物是包含式(Ia)、(IIa)或(III)的重复单元的均聚物。

[0077] 在另一实施方案中,该聚合物是包含式(Ia)、(IIa)或(III)中的一种或多种重复单元以及任选地一种或多种另外的共重复单元的共聚物。在该情形中,可以按任何量提供式(Ia)、(IIa)或(III)的重复单元,例如在约1摩尔%至约99摩尔%的范围内。任选地,式(Ia)、(IIa)或(III)的重复单元的存在量是至少5摩尔%、至少10摩尔%或至少20摩尔%。所述共聚物可包含空穴传输重复单元、电子传输重复单元和/或发光重复单元中的一种或多种,如例如WO 00/55927和US 6353083中所公开的。

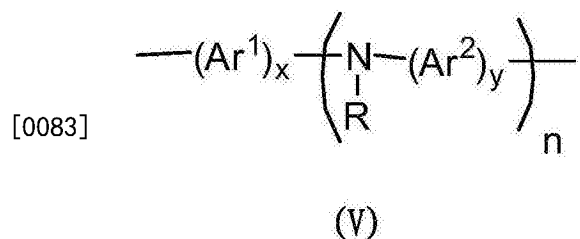
[0078] 可提供电子传输单元、空穴传输单元和/或发光单元作为聚合物主链中的重复单元,例如US 6353083中所公开的,或者可提供其作为悬挂于聚合物主链的官能单元。

[0079] 所述聚合物优选沿其主链是至少部分共轭的。优选地,在聚合物主链中茚单元与其任一侧上的重复单元中的至少一者且任选两者共轭。

[0080] 式(Ia)、(IIa)或(III)的单元可以用作例如:发光聚合物的重复单元,其中该重复单元和/或其它重复单元是发光的;包含一种或多种空穴传输重复单元的空穴传输聚合物的重复单元;电子传输聚合物的重复单元;或作为与发光掺杂剂组合使用的主体聚合物的重复单元。发光聚合物可发射红光、绿光或蓝光,然而不限于此。

[0081] 空穴传输和/或发光重复单元

[0082] 一类空穴传输和/或发光重复单元,例如发蓝光和/或发绿光重复单元,是任选取代的(杂)芳基胺。适合的重复单元包括式(V)的重复单元:



[0084] 其中 Ar^1 和 Ar^2 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,优选1或2, R 在每次出现时为H或取代基,优选为取代基,并且 x 和 y 各自独立地为1、2或3。

[0085] 示例性的基团 R 包括烷基, Ar^3 ,或 Ar^3 基团的支链或直链,例如 $-(\text{Ar}^3)_v$,其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自芳基或杂芳基,并且 v 至少为1,任选为1、2或3。

[0086] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的任何可以独立地取代有一个或多个取代基。优选的取代基选自由以下构成的组 R^3 :

[0087] 烷基,其中一个或多个非相邻的C原子可被O、S、取代的N、C=O和-COO-替换,并且该烷基的一个或多个H原子可被F或任选取代有一个或多个 R^4 基团的芳基或杂芳基替换,

[0088] 任选地取代有一个或多个 R^4 基团的芳基或杂芳基,

[0089] NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 ,

[0090] 氟、硝基和氰基;

[0091] 其中各 R^4 独立地为烷基,其中一个或多个非相邻的C原子可被O、S、取代的N、C=O和-COO-替换,并且该烷基的一个或多个H原子可以被F替换,并且各 R^5 独立地选自烷基以及任选取代有一个或多个烷基的芳基或杂芳基。

[0092] R 可包含可交联基团,例如包含可聚合双键的基团,例如乙烯基或丙烯酸根基团,或苯并环丁烷基团。

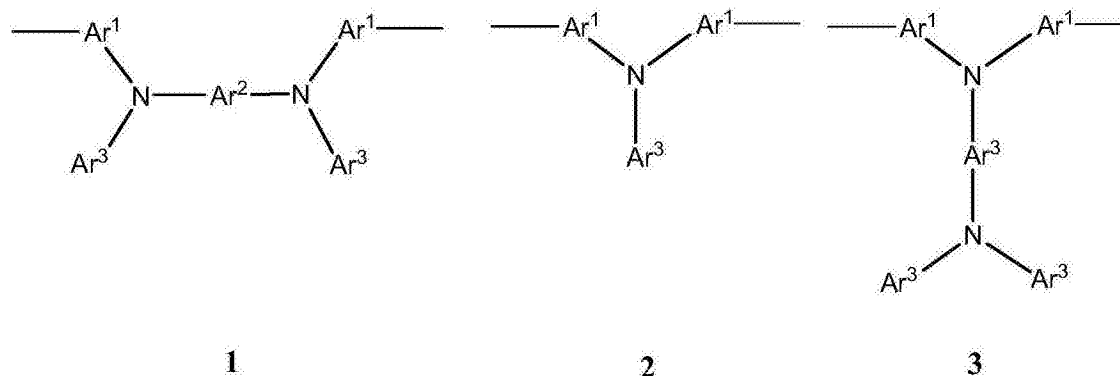
[0093] 式(V)的重复单元中的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括:O,S;取代的N;和取代的C。

[0094] 当存在时, R^3 、 R^4 、或二价连接基团的取代的N或取代的C在每次出现时各自可独立地为 NR^6 或 CR^6_2 ,其中 R^6 为烷基或者任选取代的芳基或杂芳基。芳基或杂芳基基团 R^6 的任选取代基可选自 R^4 或 R^5 。

[0095] 在一种优选配置中, R 为 Ar^3 并且各 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 独立地且任选地取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0096] 满足式1的特别优选的单元包括式1-3的单元:

[0097]



[0098] 其中Ar¹和Ar²如上所定义;并且Ar³为任选取代的芳基或杂芳基。当存在时,Ar³的优选的取代基包括如关于Ar¹和Ar²所述的取代基,特别是烷基和烷氧基。

[0099] Ar¹、Ar²和Ar³优选为苯基,其各自可独立地取代有如上所述的一个或多个取代基。

[0100] 在另一优选配置中,式(V)的芳基或杂芳基为苯基,每个苯基任选地取代有一个或多个烷基。

[0101] 在另一优选配置中,Ar¹、Ar²和Ar³为苯基,其各自可以取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基,并且v=1。

[0102] 在另一优选配置中,Ar¹和Ar²为苯基,其各自可以取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基,并且R为3,5-联三苯,其中各苯基可以取代有一个或多个烷基。

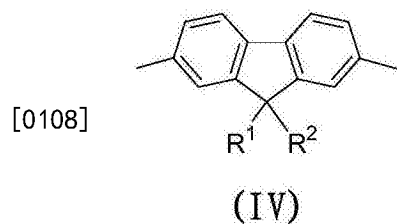
[0103] 该聚合物可包含一种、两种或更多种不同的式(V)重复单元。例如,该聚合物可包含一种式(V)的重复单元以提供空穴传输以及另一种式(V)的重复单元以提供发光。

[0104] 可按任何量提供式(V)的重复单元,例如在约1摩尔%至约70摩尔%的范围内。在使用该聚合物作为发光材料的情形中,式(V)的重复单元的存在量可小于50摩尔%,例如小于20摩尔%或小于10摩尔%。

[0105] 亚芳基重复单元

[0106] 可以通过亚芳基重复单元的共轭链提供电子传输,例如包含茱、茱并茱、和亚苯基重复单元(包括式I和II的重复单元)中的一种或多种的共轭链,其每一种可任选地被例如烷基或烷氧基取代。

[0107] 除了式(I)和(II)的重复单元之外,示例性的茱重复单元包括式(IV)的重复单元:



[0109] 其中R¹和R²独立地为H或取代基,并且其中R¹和R²可连接形成环。在R¹和R²不同的情形中,它们不形成式(Ia)、(IIa)或(III)的重复单元。在一种任选配置中,R¹和R²相同。

[0110] R¹和R²任选地选自由下述构成的组:氢;任选取代的Ar³或者Ar³基团的直链或支链,其中Ar³如上所述;和任选取代的烷基,其中可用O、S、取代的N、C=O和-COO-替换该烷基的一个或多个非相邻C原子。

[0111] 在R¹或R²包括烷基的情形中,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 R^4 如上所述。

[0112] 在 R^1 或 R^2 包括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一个或多个取代基 R^3 。

[0113] 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-替换一个或多个非相邻的C原子;任选取代的芳基,例如任选取代有一个或多个烷基的苯基;任选取代的杂芳基;氟,氰基和硝基。

[0114] 当存在时,式(IV)的重复单元中的取代N在每次出现时可独立地为 NR^5 或 NR^6 。

[0115] 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。

[0116] 在存在除式(Ia)、(IIa)或(III)重复单元以外的茱重复单元的情形中,它们可以任选地以一定摩尔百分比的量存在,该量小于式(Ia)、(IIa)或(III)重复单元的摩尔百分比量。

[0117] 聚合方法

[0118] 制备共轭聚合物的优选方法包括“金属嵌插”,其中将金属络合物催化剂的金属原子嵌插在芳基或杂芳基与单体的离去基团之间。示例性的金属嵌插方法是如例如WO 00/53656中所述的Suzuki聚合,以及如例如以下文献中所述的Yamamoto聚合:T.Yamamoto, “Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes”, Progress in Polymer Science 1993,17, 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。

[0119] 例如,在通过Yamamoto聚合来合成直链聚合物中,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,优选为溴和碘,最优选为溴。

[0120] 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结合到聚合物。

[0121] 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物基团时,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,特别是AB共聚物。

[0122] 作为卤化物的替代,能够参与金属嵌插的其它离去基团包括如下基团:甲苯磺酸酯(tosylate)、甲磺酸酯(mesylate)和三氟甲磺酸酯(triflate)。

[0123] 发光掺杂剂

[0124] 可使用包含式(Ia)、(IIa)或(III)的重复单元的聚合物作为发光聚合物,其中茱单元或共重复单元可以是发光的。作为替代,可使用该聚合物作为主体材料,或者作为主体材料的组分,用于一种或多种发荧光或发磷光的掺杂剂。适宜的掺杂剂包括发光金属络合物,例如包括式(VI)的任选取代的络合物的金属络合物。

[0125] $ML^1_q L^2_r L^3_s$

[0126] (VI)

[0127] 其中M是金属;各 L^1 , L^2 和 L^3 是配位基团;q为整数;r和s各自独立地为0或整数;并且

(a.q) + (b.r) + (c.s) 的总和等于M上的可用配位点的数目, 其中a是 L^1 上的配位点数目, b是 L^2 上的配位点数目, 和c是 L^3 上的配位点数目。

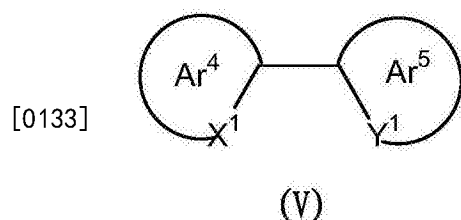
[0128] 重元素M引发强烈的自旋轨道耦合从而允许快速的系统间蹿跃(crossing)以及从三重态或更高态的发射(磷光)。合适的重金属M包括:

[0129] -镧系金属, 例如铈、钐、铈、铽、镱、铕和钆; 和

[0130] -d区金属, 特别是第2排和第3排的那些金属, 即39到48号元素和72到80号元素, 特别是钌、铱、钯、铑、铈、铈、铂和金。特别优选的是铱。

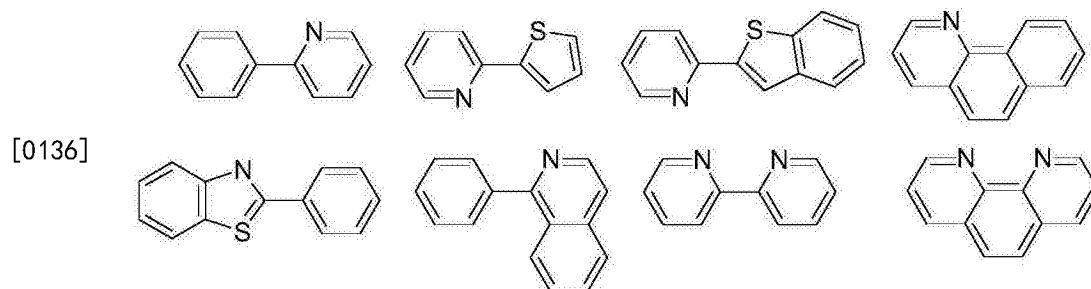
[0131] f-区金属的适宜配位基团包括氧或氮供给体系, 例如羧酸、1,3-二酮化物(diketonates)、羟基羧酸、席夫碱包括酰基酚和亚氨基酰基。正如已知的, 发光的镧系金属络合物需要一个或多个敏感基团, 其具有的三重态激发能级高于金属离子的第一激发态。发射来自于金属的f-f跃迁, 因此发射颜色由金属的选择决定。尖锐的发射通常狭窄, 这导致适用于显示应用的纯色发射。

[0132] d-区金属特别适合于由三重态激发态的发射。这些金属与碳或氮供体例如卟啉或式(V)的双齿配体形成有机金属络合物:



[0134] 其中 Ar^4 和 Ar^5 可以相同或不同, 并且独立地选自由如下构成的组: 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; 并且 Ar^4 和 Ar^5 可以稠合在一起。其中 X^1 为碳且 Y^1 为氮的配体是特别优选的。

[0135] 下面示出双齿配体的实例:



[0137] Ar^4 和 Ar^5 各自可带有一个或多个取代基。这些取代基中的二个或更多个可以连接形成环, 例如芳族环。特别优选的取代基包括: 氟或三氟甲基, 其可用于使络合物的发射蓝移, 如WO 02/45466, WO 02/44189, US 2002-117662和US 2002-182441中所公开的; JP 2002-324679中公开的烷基或烷氧基; 卟啉, 当用作发射材料时其可用于辅助向络合物的空穴传输, 如WO 02/81448中所公开的; 溴、氯或碘, 其能够用来使配体官能化以连接其它基团, 如WO 02/68435和EP 1245659中所公开的; 以及树突(dendrons), 其可用来获得或增强金属络合物的溶液加工性能, 如WO 02/66552中所公开的。

[0138] 发光的树枝状分子通常包含结合到一个或多个树突的发光核, 其中每个树突包含分支点以及两个或更多个树枝状分支。优选地, 树突是至少部分共轭的, 且所述核和树型分支的至少一者包含芳基或杂芳基。

[0139] 适合与d-区元素一起使用的其它配体包括：二酮化物(diketonate)，特别是乙酰丙酮化物(acac)；三芳基膦和吡啶，它们各自可以被取代。

[0140] 主族金属络合物显示出基于配体的发射或电荷转移发射。对于这些络合物，发射颜色由配体以及金属的选择决定。

[0141] 广泛范围的荧光低分子量金属络合物是已知的，并且已在有机发光器件中得到证明[参见，例如Macromol.Sym.125(1997)1-48,US-A5,150,006,US-A 6,083,634和US-A 5,432,014]。用于二价或三价金属的合适配体包括：类噁类(oxinoids)，例如，带有氧-氮或氧-氧供给原子，通常为具有取代氧原子的环氮原子，或具有取代氧原子的取代氮原子或氧原子例如8-羟基喹啉化物(8-hydroxyquinolate)和羟基喹啉-10-羟基苯并(h)喹啉化物(II)，氮茛(III)，席夫碱，偶氮吡啶，色酮衍生物，3-羟基黄酮，和羧酸如水杨酸氨基羧酸盐，以及羧酸酯。在(杂)芳环上的任选取代基包括卤素、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，它们可以改变发射颜色。

[0142] 主体和发光掺杂剂可以物理混合。作为替代，发光掺杂剂可与主体化学键合。在聚合物主体的情况下，发光掺杂剂可以作为取代基化学键合连接到聚合物主链，作为重复单元纳入聚合物主链或者被提供作为聚合物的端基，如在例如EP 1245659,W0 02/31896,W0 03/18653和W0 03/22908中所公开的。

[0143] 该键合可导致激子从主体聚合物到发光掺杂剂的传输更有效，因为它可提供相应混合体系不可获得的分子内激子传输路径。

[0144] 此外，键合可能出于处理原因而是有利的。例如，如果发光掺杂剂具有低的溶解度，那么将它键合到可溶的聚合物允许发光掺杂剂通过电荷传输材料承载在溶液中，这使得能够利用溶液处理技术来进行器件制造。此外，将发光掺杂剂键合到该聚合物可防止溶液-处理的器件中的相分离效应，该效应可能对器件性能有害。

[0145] 可使用多于一种发光掺杂剂。例如，可以使用发红光、发绿光和发蓝光的掺杂剂以获得白光发射。9-烷基-9芳基芴单元也可发射光，特别是蓝光，所述光可与来自一种或多种其他掺杂剂的发射结合从而实现白光发射。

[0146] 空穴注入层

[0147] 导电性空穴注入层可由导电性有机或无机材料形成，其可提供于图1所示的阳极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EP 0901176和EP 0947123中的聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸，例如Nafion®；如US 5723873和US 5798170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VO_x、MoO_x和RuO_x，其公开于Journal of Physics D:Applied Physics(1996),29(11),2750-2753。

[0148] 电荷传输层

[0149] 空穴传输层可提供在阳极2和发光层3之间。同样地，电子传输层可提供在阴极和发光层之间。

[0150] 类似地，电子阻挡层可提供在阳极2和发光层3之间，以及空穴阻挡层可提供在阴极4和发光层3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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 空穴传输层可含有含式(I)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(I)的电子传输重复单元的聚合物。

[0154] 阴极

[0155] 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铝层构成。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W0 98/57381、Appl.Phys.Lett.2002,81(4),634和W0 02/84759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W0 00/48258中公开的氟化锂;如在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。

[0156] 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。

[0157] 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GB 2348316中公开了透明阴极器件的实例。

[0158] 包封

[0159] 有机光电子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US 6268695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EP 0949850中公开的)。

[0160] 可以用包封材料(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W0 01/81649中的聚合物与介电材料的交替叠层,或公开于例如W0 01/19142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。

[0161] 溶液加工

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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EP 0880303。

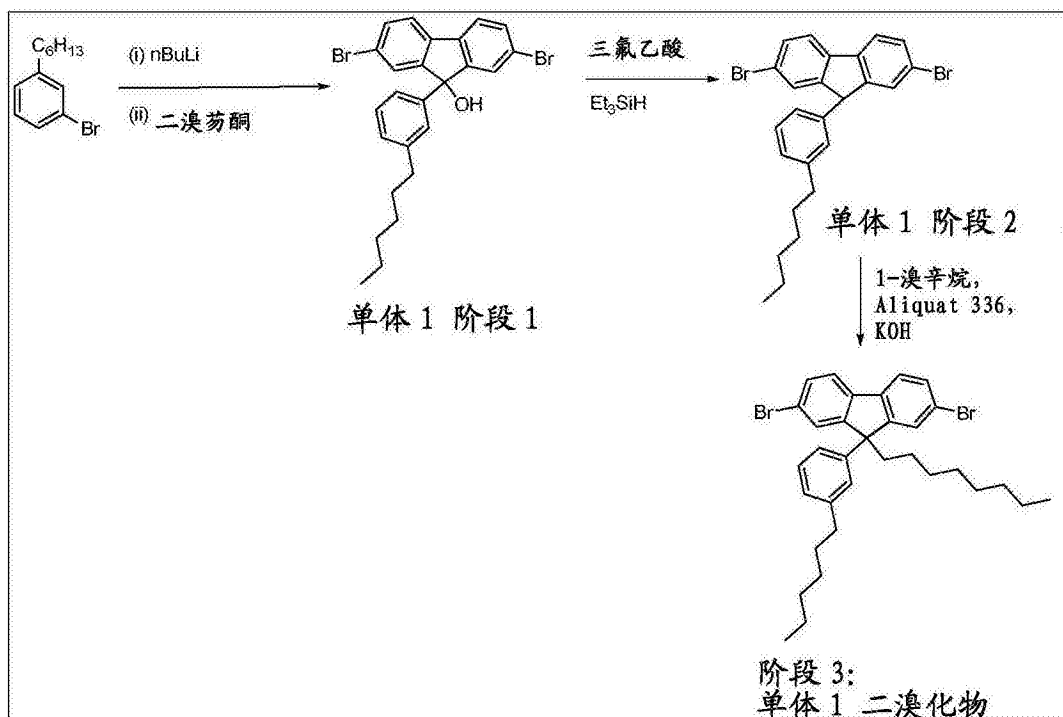
[0166] 作为凹坑的替代,可将油墨打印到图案化层内限定的沟道内。具体而言,可将光刻胶图案化以形成沟道,与凹坑不同的是,所述沟道在多个像素上延伸并且可在沟道末端处封闭或开放。

[0167] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0168] 实施例

[0169] 单体实施例1

[0170]



[0171] 单体1实验程序

[0172] 单体1阶段1:

[0173] 于氮气下将溴-3-正己基苯(111.1g,0.46mol)溶解在无水THF(2L)中。将混合物冷却到<-75℃。将正丁基锂(2.5M在己烷中,176mL,0.44mol)逐滴添加到搅拌的反应混合物中,其速率使得温度保持低于-70℃。将二溴茱萸酮(142g,0.42mol)分多次(in portions)加入反应混合物,确保内部温度不升高至高于-70℃。在搅拌下过夜使混合物温热至室温(RT),然后冷却至小于0℃,然后通过添加稀盐酸(2M,100ml)淬冷。使混合物温热至RT。将粗制混合物转移至圆底烧瓶并在真空下除去溶剂。添加己烷(2.5L)并通过使用凹槽滤纸过滤除去未反应的二溴茱萸酮固体。然后用水(2×150ml)和盐水(200ml)洗涤乙烷滤液。使己烷溶液通过氧化硅塞,用己烷、然后用己烷:DCM(1:1,3.5L)洗脱氧化硅塞,并将滤液合并以及蒸发从

而产生含有单体1阶段1的深橙色油(162g),收率为77%(97%纯度,GCMS)。

[0174] 单体1阶段2

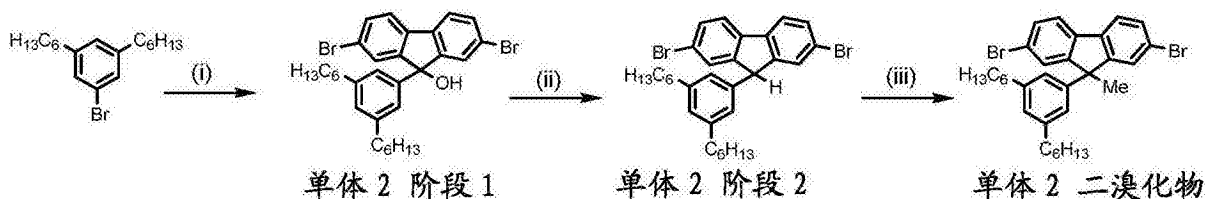
[0175] 向单体1阶段1(162g,0.33mol)和三氟乙酸(245ml,3.3mol)的混合物中添加三乙基硅烷(115ml,0.72mol)。然后于氮气中在室温下搅拌混合物62小时。在水中(1L)淬冷反应混合物并用己烷萃取。用磷酸钾溶液(500ml,10%重量/体积)洗涤合并的己烷相。去除水相并用盐水洗涤己烷相(300ml)。在真空下蒸发有机相从而产生橙色油。将所述油溶解在二氯甲烷(约400ml)中并沉淀到甲醇中(2.5L)。过滤出浅黄色固体,用甲醇冲洗,并在真空下60℃干燥从而产生单体1阶段2(138g,88%收率,97.8%GCMS纯度)。这直接用于下一阶段中。

[0176] 单体1二溴化物

[0177] 将单体1阶段2(138g,0.28mol)、1-溴辛烷(75.4ml,0.43mol)和Aliquat®(1.16g,0.003mol)的混合物加热到85℃(油浴温度)且同时搅拌。向反应混合物中逐滴加入氢氧化钾溶液(40%水溶液,60ml,0.72mol)。在该温度下搅拌混合物24小时。在反应完成之后,向反应混合物中添加水(200ml),随后添加二氯甲烷(400ml)。将水相分离,用二氯甲烷(200ml)洗涤,合并有机相并用水(2×300ml)洗涤。将二氯甲烷相逐滴加入含甲醇的烧杯中(2L),随后加入1L甲醇。将形成的奶油色固体过滤并用甲醇洗涤。将其从甲苯/乙腈中再结晶从而产生99.48%HPLC纯度的单体1二溴化物(145g,85%收率)。对65g该材料从甲苯/乙腈中进一步再结晶提供细白色粉末(99.74%HPLC,40.5g,65%收率)形式的单体1二溴化物。

[0178] 单体实施例2

[0179]



[0180] (i) a) n-BuLi, THF, -76℃, b) 2,7-二溴茚酮, -76℃至室温; (ii) Et₃SiH, TFA, 己烷, 室温; (iii) MeI, KOH, DMSO/H₂O, 室温。

[0181] 单体2实验程序:

[0182] 单体2阶段1

[0183] 依照关于单体1阶段1所述的类似程序从1-溴-3,5-二正己基苯(292.0g, 0.8976mol)和2,7-二溴茚酮(275.8g, 0.8160mol)制备单体2阶段1。这产生粗制单体2阶段1(428.2g)。

[0184] 单体2阶段2

[0185] 依照关于单体1阶段2所述的类似程序转变428.2g的单体2阶段1,产生单体2阶段2(489.9g,87%收率,98.5%GCMS纯度)。

[0186] 单体2阶段3

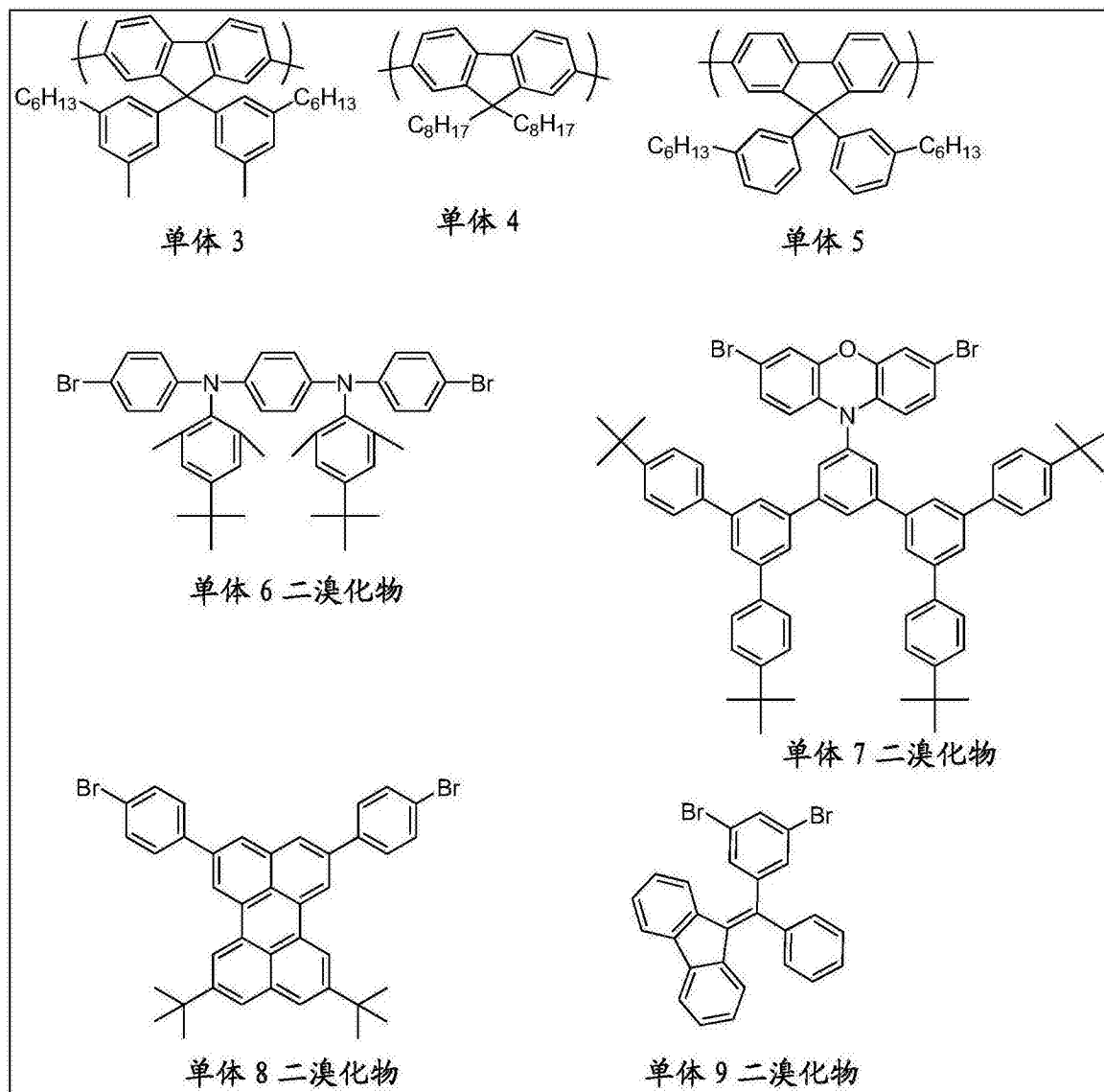
[0187] 将单体2阶段2(368.7g,0.6486mol)、二甲亚砜(1.6L)、水(45ml)和氢氧化钾(145.58g,2.5945mol)的混合物放入烧瓶中。使用移液管将氮气鼓泡通过所得暗红色混合物持续1小时且同时搅拌。将甲基碘(121.1ml,1.9459mol)逐滴加入,其速率保持内部温度

低于25℃。在室温下搅拌所得浅橙色混合物过夜。在反应完成后,向混合物中加入水(500ml)随后加入己烷(500ml)。将该深褐色混合物搅拌1小时,转移到独立的漏斗并分离两个相。用己烷(2×400ml)萃取水相,合并有机相,用水(3×400ml,pH7)和盐水(400ml)洗涤。在减压下除去溶剂从而产生橙色油。将该油溶解在己烷(500ml)中,通过氧化硅塞(**Ø 9 cm × 6 cm**,填充有己烷),用己烷(1.5L)随后用己烷/二氯甲烷(80:20,1.0L)洗脱。将含M035二溴化物的部分合并,并且在真空下除去溶剂从而得到黄色油。将该油溶解在二氯甲烷(300ml)中沉淀到甲醇(4.0L)中;将油状混合物搅拌3小时。过滤这时的浆料并用甲醇洗涤所得的白色固体。从甲醇和正丁基乙酸酯中再结晶该固体(200g)。通过过滤分离所得白色固体,用甲醇(约200ml)洗涤,并风干数小时。重复进行再结晶直到实现>99.6% HPLC的期望纯度。然后在真空40℃下将产物干燥至恒定重量。以白色固体形式分离出127g 单体2二溴化物(33.7%收率,99.64%HPLC)。

[0188] 聚合物实施例

[0189] 通过如W0 00/53656所述的Suzuki聚合来形成单体实施例1与下列其他单体的发蓝光聚合物:

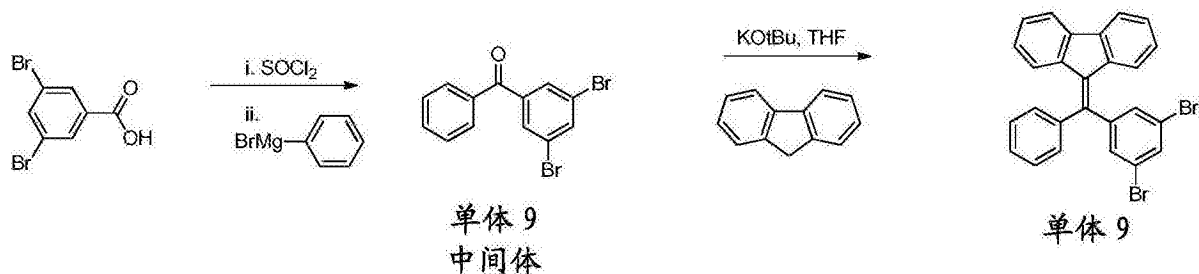
[0190]



[0191] 单体7依照WO 2010/001982所述的方法制备。

[0192] 单体9依照下列方法制备：

[0193]



[0194] 将亚硫酰氯(100ml)加入3,5-二溴苯甲酸(50.0g,178毫摩尔)并回流加热6小时。然后通过蒸馏去除过量的亚硫酰氯并将剩余的褐色固体溶解在干燥四氢呋喃(1L)中并在氮气下于丙酮/干冰浴中冷却至低于 $-70^{\circ}C$ 。将苯基溴化镁溶液(179ml,1M在四氢呋喃中,179毫摩尔)逐滴添加到所述冷反应混合物中并然后使温度升高到室温同时搅拌4小时。小心地加入水(200ml)随后加入二乙醚(200ml)。将水层分离并用二乙醚($2 \times 50ml$)萃取并然

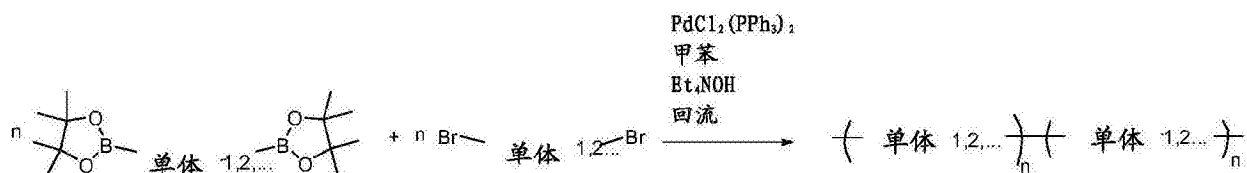
后用水 ($3 \times 100\text{ml}$) 洗涤合并的有机层, 在硫酸镁上干燥并蒸发。使用乙醇的研制得到白色固体, 该固体在从己烷中再结晶之后, 产生单体9中间体 (23.66g)。

[0195] 在氮气下将叔丁醇钾 (39.16g, 342毫摩尔) 添加到茛 (58.0g, 342毫摩尔) 在干燥四氢呋喃 (400ml) 中的溶液并在室温下搅拌直到完全溶解。然后将反应混合物冷却至 -75℃ 并逐滴添加 3,5-二溴二苯酮 (116.3g, 342毫摩尔) 在干燥四氢呋喃 (350ml) 中的溶液, 维持在低于 -70℃ 的温度并然后搅拌过夜同时允许温热至室温。然后使反应冷却并添加氯化铵水溶液 (饱和, 250ml) 并且在 0℃ 下搅拌 20 分钟, 然后在真空下除去四氢呋喃。添加水 (1L) 并用二氯甲烷 (3×250ml) 萃取, 并用水 (3×300ml) 洗涤合并的有机馏分, 在硫酸镁上干燥并蒸发从而产生褐色油。通过柱色谱法提纯 (己烷+增加的二氯甲烷) 随后用己烷研制 (trituration) 并且从二氯甲烷: 甲醇再结晶产生作为浅黄色固体 (38.2g) 形式的单体 9。

[0196] 聚合物:

[0197] 按照WO 00/53656中所述从50%的二频那醇二酯和50%的二溴化物合成聚合物:

[0198]



[0199] 单体1,2…可以是一种或多种不同的酯或溴化物从而产生无规共聚物。

[0200] 聚合物组成:

[0201]

聚合物	二酯进料 [diE]	二溴化物进料 [diBr]	Mp	Mn	Pd
聚合物A (对比)	36%单体3 14%单体4	43.75%单体5 5%单体6 1%单体7 0.25%单体8	1,217,000	336,000	4.27
聚合物B	36%单体3 14%单体4	<u>43.75%单体1</u> 5%单体6 1%单体7 0.25%单体8	1,078,000	318,000	4.11
聚合物C (对比)	50%单体3	30%单体5 13.8%单体4 5%单体6 1%单体7 0.2%单体9	1,088,000	408,000	3.11
聚合物D	<u>50%单体2</u>	<u>30%单体1</u> 13.8%单体4 5%单体6 1%单体7 0.2%单体9	954,000	292,000	3.91

[0202] 器件实施例

[0203] 形成具有如下结构的有机发光器件：

[0204] ITO/HIL/HTL/LE/阴极

[0205] 其中HIL是包含空穴注入材料的空穴注入层,HTL是通过旋涂包含式(IV)苄重复单元和式(V)的胺重复单元的发光聚合物形成的空穴传输层,LE是通过旋涂聚合物A、B、C或D形成的发光层;以及阴极包含金属氟化物、铝和银的三层结构。

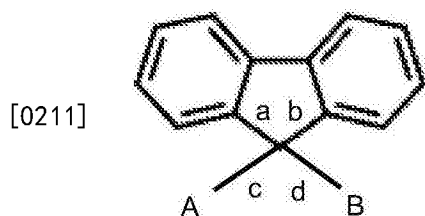
[0206] 通过测量器件的亮度下降至初始亮度的50%所用的时间来确定聚合物的稳定性。如图2所示,在发光层中含聚合物A的对比器件的寿命显著短于含聚合物B的器件,所述聚合物B含有非对称取代的苄单体。

[0207] 类似地,参照图3,在发光层中含聚合物C的对比器件的寿命显著短于含聚合物B的器件,所述聚合物B含有非对称取代的苄单体。

[0208] 聚合物稳定性

[0209] 器件实施例的对比寿命数据说明了通过纳入式(Ia)、(IIa)或(III)的重复单元获得了提高的稳定性。

[0210] 下表提供了通过如下苄单元的分子模拟所获得的键长度：



取代基 A	取代基 B	键长度(埃)			
		a	B	c	d
正辛基	正辛基	1.529	1.529	1.558	1.558
[0212] 正辛基	3-(正己基)苯基	1.534	1.534	1.557	1.545
正辛基	3,5-二(正己基)苯基	1.534	1.534	1.557	1.545
甲基	甲基	1.529	1.529	1.545	1.545
甲基	3,5-二(正己基)苯基	1.534	1.534	1.547	1.539

[0213] 使用下述中所实现的B3LYP官能和6-31g*基组在密度泛函理论水平上进行模拟：Gaussian 09, Revision A.02, M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, G.Scalmani, V.Barone, B.Mennucci, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Caricato, X.Li, H.P.Hratchian, A.F.Izmaylov, J.Bloino, G.Zheng, J.L.Sonnenberg, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, T.Vreven, J.A.Montgomery, Jr., J.E.Peralta,

F.Ogliaro, M.Bearpark, J.J.Heyd, E.Brothers, K.N.Kudin, V.N.Staroverov, R.Kobayashi, J.Normand, K.Raghavachari, A.Rendell, J.C.Burant, S.S.Iyengar, J.Tomasi, M.Cossi, N.Regà, J.M.Millam, M.Klene, J.E.Knox, J.B.Cross, V.Bakken, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, R.L.Martin, K.Morokuma, V.G.Zakrzewski, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, S.Dapprich, A.D.Daniels, Ö.Farkas, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, J.Cioslowski, and D.J.Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009。

[0214] 从上表清楚, 在这些实施例中, 通过用间位取代的苯基替代一个辛基使二辛基苄或二甲基苄单元的至少一个最弱键(键c和d, 其具有该单元中最长的键长度)稳定。另外, 在这些实施例中, 键a、b、c和d中的最弱键和最强键之间的差别, 和/或这四个键长度从该四个键的平均键长度的变化减小。

[0215] 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。

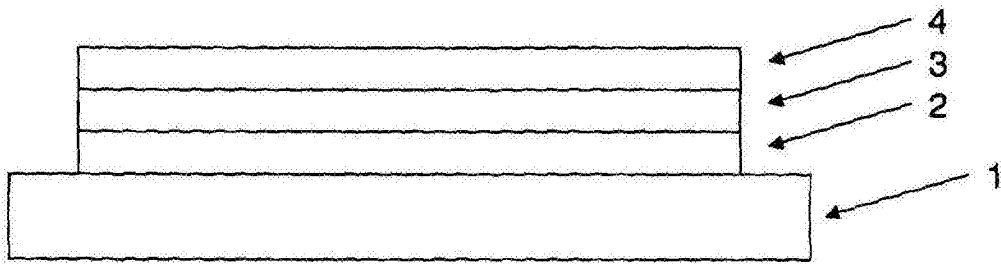


图1

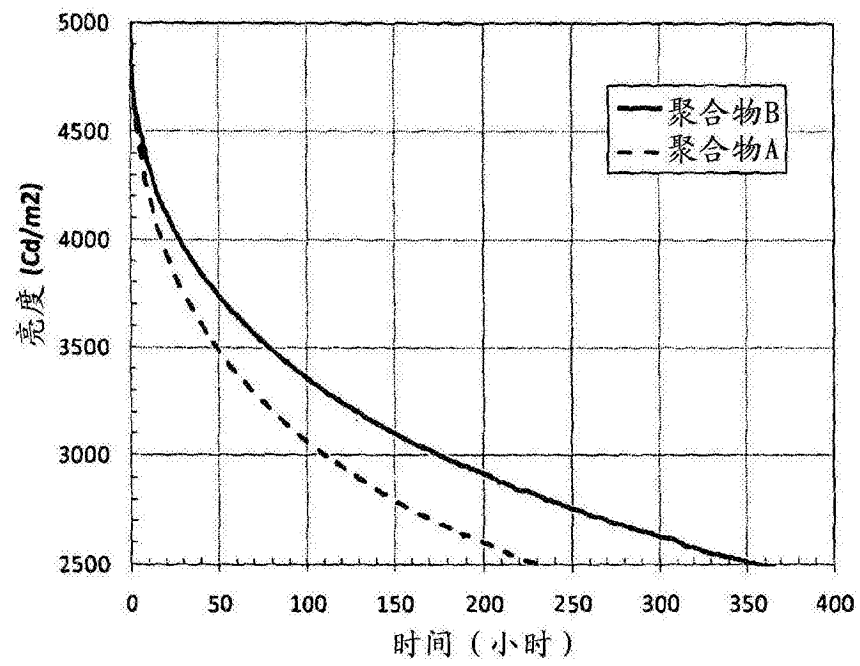


图2

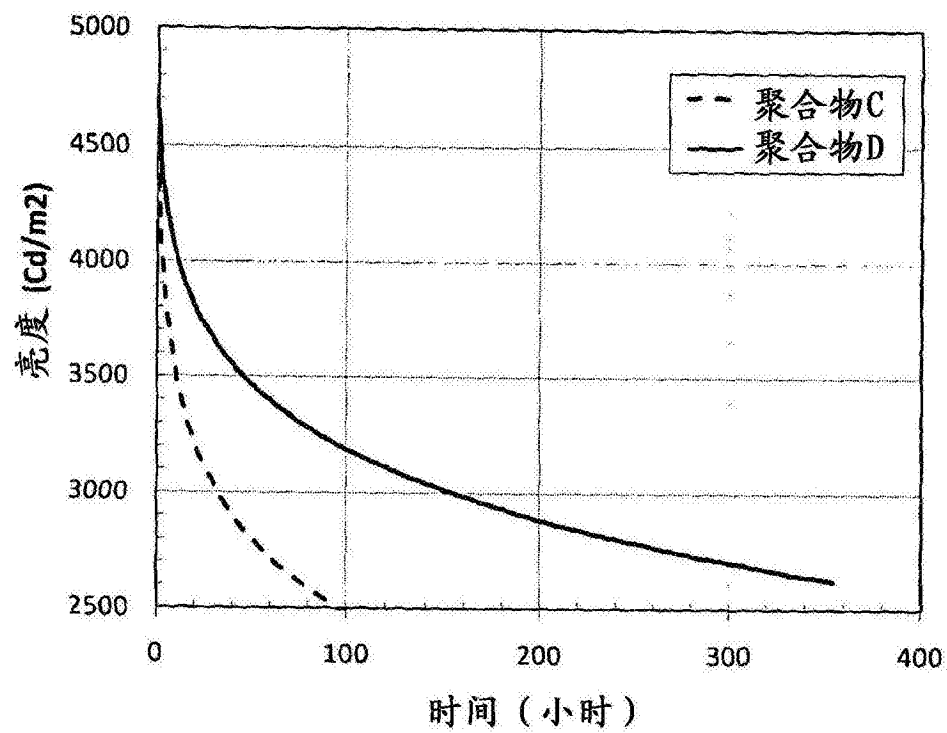


图3