



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103339167 B

(45)授权公告日 2018.01.12

(21)申请号 201280006947.2

(22)申请日 2012.01.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103339167 A

(43)申请公布日 2013.10.02

(30)优先权数据

1101641.7 2011.01.31 GB

1111375.0 2011.07.04 GB

1118941.2 2011.11.02 GB

1120131.6 2011.11.22 GB

1122316.1 2011.12.23 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2012/050207 2012.01.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/104628 EN 2012.08.09

(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 S·B·海登海恩 M·罗伯特斯

M·卡斯 N·M·J·康韦

F·L·雅各布森

(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

(51)Int.Cl.

C08G 61/02(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

C07C 13/28(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2010-215886 A,2010.09.30,说明书0123-0128,0135-0150,0163,0205-0220段.

US 20060121314 A1,2006.06.08,说明书摘要,0023-0027,0062段.

JP 特开2010-215886 A,2010.09.30,说明书0123-0128,0135-0150,0163,0205-0220段.

US 20060121314 A1,2006.06.08,说明书摘要,0023-0027,0062段.

审查员 胡新亮

权利要求书3页 说明书23页 附图3页

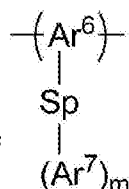
(54)发明名称

聚合物

(57)摘要

支链,其中Ar⁷在每次出现时可以相同或不同。

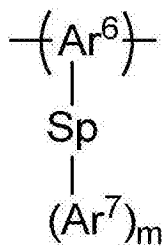
包含式(I)的重复单元的聚合物:



(I)

其中Ar⁶和Ar⁷各自独立地代表取代或未取代的芳基或杂芳基;Sp代表将Ar⁶从Ar⁷隔开的间隔基,其包含至少2个脂族碳原子的链;m至少为1;并且如果m大于1则-(Ar⁷)_m形成Ar⁷基团的直链或

1. 包含式 (I) 的重复单元的聚合物:

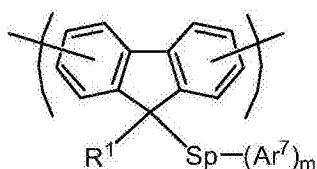


(I)

其中Ar⁶代表取代或未取代的芳基或杂芳基;Ar⁷代表不可交联的取代或未取代的芳基;Sp代表将Ar⁶从Ar⁷隔开的间隔基,所述间隔基包含至少2个脂族碳原子的链;m至少为1;并且如果m大于1则-(Ar⁷)_m形成Ar⁷基团的直链或支链,其中Ar⁷在每次出现时可以相同或不同。

2. 根据权利要求1的聚合物,其中Ar⁶是取代或未取代的芳基。

3. 根据权利要求2的聚合物,其中式 (I) 的重复单元具有式 (Ia):



(Ia)

其中R¹是H或取代基。

4. 根据权利要求3的聚合物,其中R¹选自由下列构成的组:

取代或未取代的基团Ar³,

取代或未取代的基团Ar³的直链或支链;和

取代或未取代的直链C₁₋₂₀正烷基或环状C₅₋₁₂烷基,其中所述烷基的一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、取代的Si、C=O、-COO-、杂芳基或芳基代替,并且所述烷基的一个或多个H原子可被C₁₋₅烷基、F或芳基或杂芳基代替,

其中Ar³在每次出现时独立地代表芳基或杂芳基。

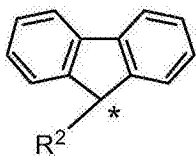
5. 根据权利要求3的聚合物,其中R¹具有式-Sp-(Ar⁷)_m。

6. 根据权利要求3的聚合物,其中式 (Ia) 的重复单元通过其2-位和7-位与相邻的重复单元连接。

7. 根据权利要求1-5任一项的聚合物,其中式 (I) 的重复单元共轭至与该式 (I) 的重复单元相邻的重复单元的芳基或杂芳基。

8. 根据权利要求1-5任一项的聚合物,其中m是1且Ar⁷是取代或未取代的芳基。

9. 根据权利要求8的聚合物,其中Ar⁷是式 (I) 的基团:



(II)

其中 R^2 是H或取代基并且*表示与 Sp 的连接点。

10. 根据权利要求9的聚合物, 其中 R^2 选自于由下列构成的组:

取代或未取代的基团 Ar^3 ,

取代或未取代的 Ar^3 基团的直链或支链; 和

取代或未取代的直链 C_{1-20} 正烷基或环状 C_{5-12} 烷基, 其中所述烷基的一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、取代的Si、C=O、-COO-、杂芳基或芳基代替, 并且所述烷基的一个或多个H原子可被 C_{1-5} 烷基、F或芳基或杂芳基代替,

其中 Ar^3 在每次出现时独立地代表芳基或杂芳基。

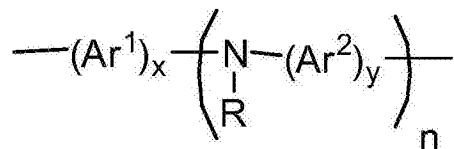
11. 根据权利要求1-5任一项的聚合物, 其中 Sp 包含至少3个脂族碳原子的链, 从而将 Ar^6 与 Ar^7 隔开。

12. 根据权利要求1-5任一项的聚合物, 其中 Sp 包含至少4个脂族碳原子的链, 从而将 Ar^6 与 Ar^7 隔开。

13. 根据权利要求1-5任一项的聚合物, 其中所述脂族碳原子是 sp^3 杂化的碳原子。

14. 根据权利要求1-5任一项的聚合物, 其中 Sp 是 C_{2-10} 的正亚烷基链, 其中该正亚烷基链的一个或多个非相邻C原子可被取代或未取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、取代的Si、-C=O、和-COO-代替, 并且该正亚烷基链的一个或多个H原子可被 C_{1-5} 烷基、F或芳基或杂芳基代替。

15. 根据权利要求1-5任一项的聚合物, 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。

16. 根据权利要求15的聚合物, 其中 n 为1或2。

17. 有机电子器件, 其包含根据权利要求1-16任一项的聚合物。

18. 根据权利要求17的有机电子器件, 其中所述器件是包含阳极、阴极以及介于阳极和阴极之间的发光层的有机发光器件。

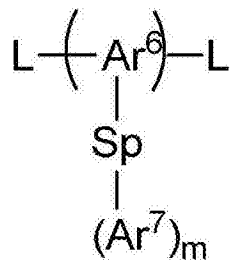
19. 根据权利要求18的有机电子器件, 其中所述发光层包含所述聚合物。

20. 根据权利要求18或19的有机电子器件, 其中所述器件还包含电荷传输层。

21. 根据权利要求20的有机电子器件, 其中所述电荷传输层是介于阳极和发光层之间的空穴传输层。

22. 根据权利要求21的有机电子器件,其中所述空穴传输层包含根据权利要求1-16任一项的聚合物。

23. 形成聚合物的方法,该方法包括使式(Ib)的化合物聚合的步骤:



(Ib)

其中 Ar^6 代表取代或未取代的芳基或杂芳基; Ar^7 代表不可交联的取代或未取代的芳基; Sp 代表将 Ar^6 从 Ar^7 隔开的间隔基,所述间隔基包含至少2个脂肪族碳原子的链; m 至少为1;并且如果 m 大于1则 $-(\text{Ar}^7)_m$ 形成 Ar^7 基团的直链或支链,其中 Ar^7 在每次出现时可以相同或不同;并且每个 L 独立地为可聚合基团。

24. 根据权利要求23的方法,其中每个 L 是相同的或不同的并且选自能够参与金属媒介的交联的离去基团。

25. 根据权利要求24的方法,其中每个 L 是相同的或不同的并且选自于卤素、磺酸酯以及硼酸及其酯。

26. 根据权利要求23的方法,其中在金属催化剂的存在下使所述化合物聚合。

27. 根据权利要求26的方法,其中所述金属催化剂为钯或镍催化剂。

聚合物

发明领域

[0001] 本发明涉及聚合物,制造所述聚合物的方法以及包含所述聚合物的器件。

[0002] 发明背景

[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] OLED可包含带有阳极的基底、阴极以及介于阳极与阴极之间的一个或多个有机发光层。还可在阳极和阴极之间提供一个或多个有机电荷传输层和/或一个或多个电荷阻挡层。

[0005] 在器件工作期间,空穴通过阳极注入器件并且通过阴极注入电子。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。单重态激子可经历辐射衰变从而产生荧光;可在适当掺杂剂(例如重过渡金属络合物)的存在下致使三重态激子经历辐射衰变,从而产生磷光。

[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] W002/092723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9,9-二芳基取代基代替时所述聚合物的热稳定性增加,这表现在更高的聚合物玻璃转变温度(本文中所述的“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] DE19846767公开了9-烷基-9-芳基芴单体。

[0010] W02004/039912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-芳基芴。

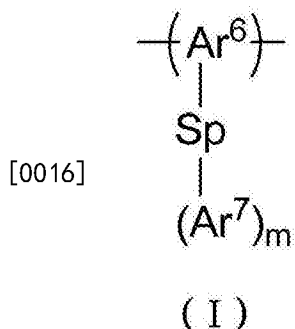
[0011] W02009/066061公开了具有包括9,9-二苯基芴重复单元的重复单元的聚合物的空穴传输层,其中9-苯基环独立且任选地被取代。

[0012] Setayesh等人,J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 946-953公开了具有聚亚苯基树突状侧链的聚芴。

[0013] US2007/145886公开了一种有机电致发光器件,该器件包含一种材料以减少三重态-三重态、单重态-单重态或三重态-单重态相互作用。

[0014] 发明概述

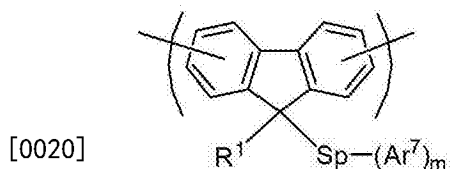
[0015] 第一方面,本发明提供了包含式(I)的重复单元的聚合物:



[0017] 其中 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地代表取代或未取代的芳基或杂芳基； Sp 代表将 Ar^6 从 Ar^7 隔开的间隔基团，其包含至少2个脂族碳原子的链； m 至少为1；并且如果 m 大于1则 $(\text{Ar}^7)_m$ 形成 Ar^7 基团的直链或支链，其中 Ar^7 在每次出现时可以相同或不同。

[0018] 任选地， Ar^6 是取代或未取代的苄。

[0019] 任选地，式(I)的重复单元具有式(Ia)：



[0021] 其中 R^1 是H或取代基。

[0022] 任选地， R^1 选自于由下列构成的组：

[0023] 取代或未取代的基团 Ar^3 ，

[0024] 取代或未取代的基团 Ar^3 的直链或支链；和

[0025] 取代或未取代的直链 C_{1-20} 正烷基或环状 C_{5-12} 烷基，其中所述烷基的一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、取代的Si、C=O、-COO-、杂芳基或芳基代替，并且所述烷基的一个或多个H原子可被 C_{1-5} 烷基、F或芳基或杂芳基代替。

[0026] 其中 Ar^3 在每次出现时独立地代表芳基或杂芳基。

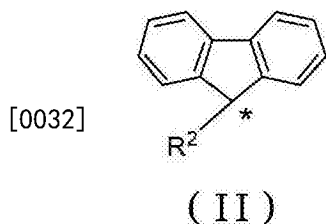
[0027] 任选地， R^1 具有式 $-\text{Sp}-(\text{Ar}^7)_m$ 。

[0028] 任选地，式(Ia)的重复单元通过其2-位和7-位与相邻的重复单元连接。

[0029] 任选地，式(Ia)的重复单元共轭至与该式(Ia)的重复单元相邻的重复单元的芳基或杂芳基。

[0030] 任选地， m 是1且 Ar^7 是取代或未取代的苄。

[0031] 任选地， Ar^7 是式(II)的基团：



[0033] 其中 R^2 是H或取代基并且*代表与 Sp 的连接点。

[0034] 任选地, R^2 选自于由如下构成的组:

[0035] 取代或未取代的基团 Ar^3 ,

[0036] 取代或未取代的 Ar^3 基团的直链或支链;和

[0037] 取代或未取代的直链 C_{1-20} 正烷基或环状 C_{5-12} 烷基,其中所述烷基的一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、取代的Si、C=O、-C(=O)-、杂芳基或芳基代替,并且所述烷基的一个或多个H原子可被 C_{1-5} 烷基、F或芳基或杂芳基代替,

[0038] 其中 Ar^3 在每次出现时独立地代表芳基或杂芳基。

[0039] 任选地, Ar^7 是取代或未取代的苯基。

[0040] 任选地, Sp 包含至少3个脂族碳原子的链。

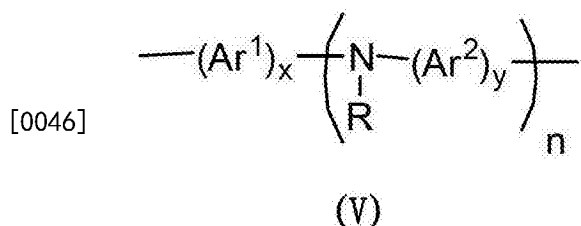
[0041] 任选地,所述脂族碳原子是 sp^3 杂化的碳原子。

[0042] 任选地, Sp 是 C_{2-10} 的正烷基链,其中该正烷基链的一个或多个非相邻C原子可被取代或未取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、取代的Si、-C(=O)、-C(=O)-代替,并且所述烷基的一个或多个H原子可被 C_{1-5} 烷基、F或芳基或杂芳基代替。

[0043] 任选地, Sp 是烃基。

[0044] 任选地, Sp 是直链或支链 C_{2-20} 烷基。

[0045] 任选地,该聚合物包含式(V)的重复单元:



[0047] 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。

[0048] 在第二方面,本发明提供了包含根据第一方面的聚合物的有机电子器件。

[0049] 任选地根据该第二方面,所述器件是包含阳极、阴极以及介于阳极和阴极之间的发光层的有机发光器件。

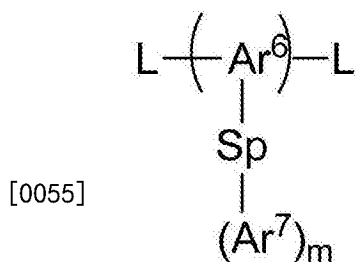
[0050] 任选地根据该第二方面,所述发光层包含所述聚合物。

[0051] 任选地根据该第二方面,所述器件还包含电荷传输层。

[0052] 任选地根据该第二方面,所述电荷传输层是介于阳极和发光层之间的空穴传输层。

[0053] 任选地根据该第二方面,所述空穴传输层包含根据第一方面的聚合物。

[0054] 在第三方面,本发明提供了式(Ib)的化合物:



(Ib)

[0056] 其中 Ar^6 、 Ar^7 、 Sp 和 m 如第一方面中所述,并且每个 L 独立地为可聚合基团。

[0057] 任选地根据该第三方面,每个 L 是相同的或不同的并且选自能够参与金属媒介的交联的离去基团。

[0058] 任选地根据该第三方面,每个 L 是相同的或不同的并且选自于卤素、磺酸酯以及硼酸及其酯。

[0059] 在第四方面,本发明提供了形成聚合物的方法,该方法包括使第三方面的化合物聚合的步骤。

[0060] 任选地根据该第四方面,在金属催化剂的存在下使化合物聚合,所述金属催化剂任选为钯或镍催化剂。

附图说明

[0061] 将参考附图更详细地描述本发明,其中

[0062] 图1是根据本发明实施方案的有机发光器件的示意图解;

[0063] 图2是根据本发明实施方案的多个聚合物链的示意图解;

[0064] 图3是根据本发明实施方案的器件以及对比器件的亮度相对于时间的坐标图;

[0065] 图4是两种对比器件的亮度相对于时间的坐标图;和

[0066] 图5是两种另外的对比器件的亮度相对于时间的坐标图。

[0067] 发明详述

[0068] 图1并未按任何比例绘制,其示意说明了根据本发明实施方案的OLED。该OLED制作于基底1上并且包含阳极2、阴极4、以及介于阳极和阴极之间的发光层3。

[0069] 该OLED可具有介于阳极2和阴极4之间的一个或多个附加的层(未示出),包括一个或多个另外的发光层和/或一个或多个电荷传输层、电荷阻挡层和/或激子阻挡层。

[0070] 发光层3可含有包含式(I)重复单元的聚合物。作为补充或作为代替,电荷传输层或电荷阻挡层(如果存在的话)可含有包含式(I)重复单元的聚合物。

[0071] 参照图2,本发明的聚合物具有聚合物主链210,该主链取代有含芳基或杂芳基的侧链230,它们通过间隔基团220与聚合物主链隔开。

[0072] 不希望受任何理论限制,认为该侧链使得各个聚合物链保持彼此分离,从而防止或减少聚合物主链之间的相互作用,例如可涉及形成“超激发”物质的激子-激子相互作用,这种“超激发”物质可能对器件工作寿命或其它方面的器件性能有害。这种相互作用的实例是导致单重态-单重态湮没的单重态-单重态相互作用。

[0073] 聚合物主链中的式(I)的亚芳基或杂亚芳基单元 Ar^6 的例子是亚苯基、苄或茚并

芴,它们各自可仅取代有式-Sp-(Ar⁷)_m的侧链,或者取代有一个或多个另外的取代基R¹。

[0074] 取代基R¹任选地选自于下述:

[0075] 取代或未取代的基团Ar³,

[0076] 取代或未取代的Ar³基团的直链或支链;和

[0077] 取代或未取代的C₁₋₂₀正烷基,其中所述正烷基的一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、取代的Si、C=O、-C(=O)-、杂芳基或芳基代替,并且所述正烷基的一个或多个H原子可被C₁₋₅烷基、F或芳基或杂芳基代替。

[0078] 其中Ar³在每次出现时独立地代表芳基或杂芳基。

[0079] 取代的N或取代的Si,当其存在时,任选为取代有烷基或苯基的N或Si。当正烷基链的C原子被芳基或杂芳基代替时,所述芳基或杂芳基优选是可被一个或多个C₁₋₁₀烷基取代的苯基。

[0080] 式(I)的间隔基Sp任选是C₂₋₁₀正烷基链,其中该正烷基链的一个或多个非相邻C原子可被如下代替:取代或未取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、取代的Si、-C(=O)和-C(=O)-,并且烷基的一个或多个H原子可被C₁₋₅烷基、F或芳基或杂芳基代替,条件是Sp含有将Ar⁶与Ar⁷间隔的至少两个脂族碳原子。优选地,间隔基Sp的所述至少两个脂族碳原子之一与Ar⁶直接键合。

[0081] 取代的N或取代的Si,当其存在时,任选为取代有烷基或苯基的N或Si。当正烷基链的C原子被芳基或杂芳基代替时,所述芳基或杂芳基优选是可被一个或多个C₁₋₁₀烷基取代的苯基。

[0082] 式(I)的Ar⁷是取代或未取代的芳基或杂芳基。在Ar⁷是取代的芳基或杂芳基的情形中,Ar⁷可取代有一个或多个选自R²的取代基。R²在每次出现时可以相同或不同。

[0083] 取代基R²任选地选自如下:

[0084] 取代或未取代的基团Ar³,

[0085] 取代或未取代的Ar³基团的直链或支链,其中Ar³在每次出现时独立地代表芳基或杂芳基;和

[0086] 取代或未取代的C₁₋₂₀正烷基,其中所述正烷基的一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、取代的Si、C=O、-C(=O)-、杂芳基或芳基代替,并且所述正烷基的一个或多个H原子可被C₁₋₅烷基、F或芳基或杂芳基代替,

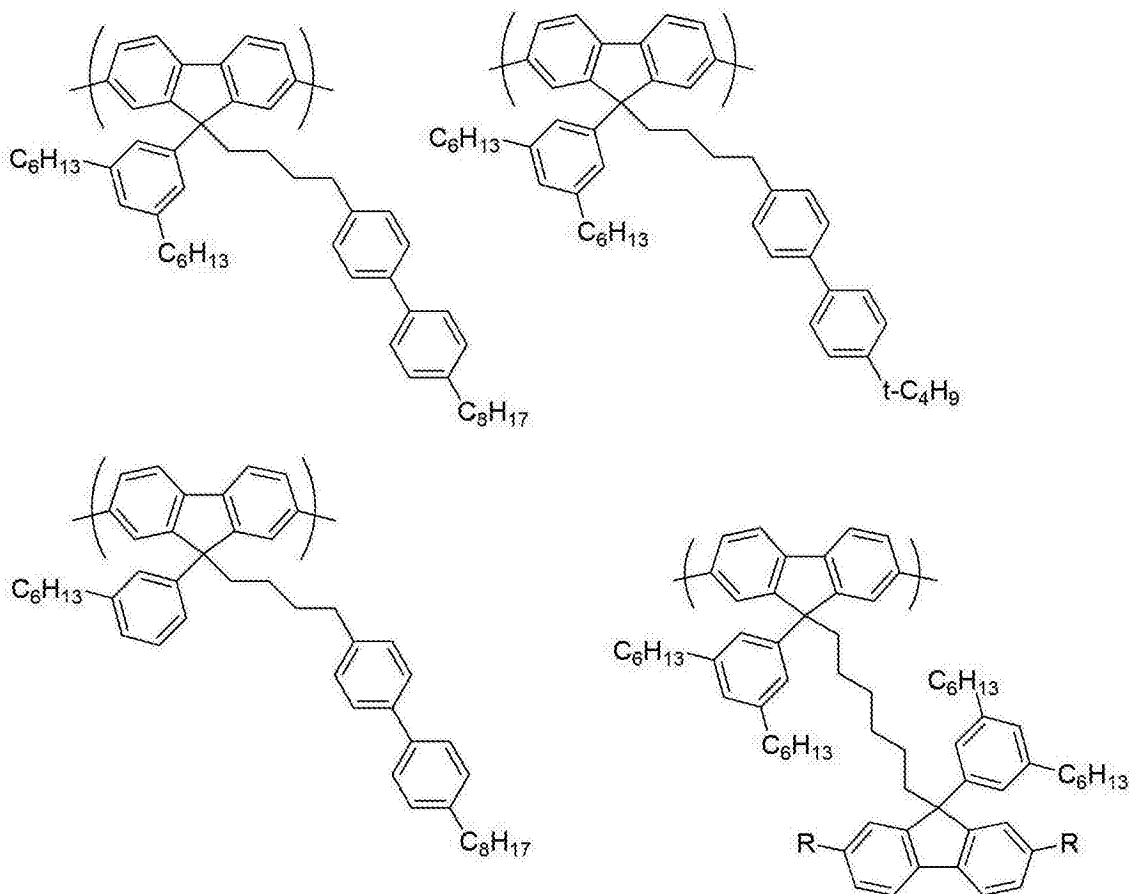
[0087] 如果m大于1,则各个Ar⁷可相同或不同。任选地,各个Ar⁷是芳族基团。在一个实施方案中,每个Ar⁷独立地选自芴和苯基。

[0088] 取代的N或取代的Si,当其存在时,任选为取代有烷基或苯基的N或Si。当正烷基链的C原子被芳基或杂芳基代替时,所述芳基或杂芳基优选是可被一个或多个C₁₋₁₀烷基取代的苯基。

[0089] 优选地,Ar⁷是不可交联的。优选地,Ar⁷不包含苯并环丁烷。

[0090] 本发明聚合物的重复单元可具有如上所述的式(Ia),其具体实例包括下列重复单元:

[0091]



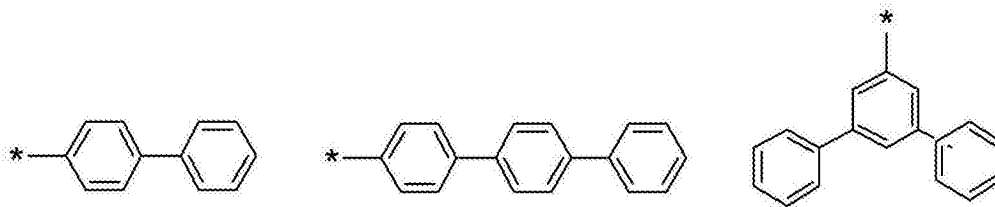
R=H、烷基或苯基

[0092] 上面例示的重复单元仅具有一个式 $-\text{Sp}-(\text{Ar}^7)_m$ 的基团,如关于式(I)所述。在其它实施方案中,聚合物包含茱萸重复单元,其中该茱萸环的9-位上的两个取代基均具有式 $-\text{Sp}-(\text{Ar}^7)_m$ 。

[0093] 在一个优选实施方案中, R^1 是苯基,其可以是未取代的或取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0094] 在另一优选实施方案中, R^1 是苯基的直链或支链,其中每一个可以是未取代的或取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基,例如:

[0095]



[0096] 在另一优选实施方案中, R^1 是 C_{1-20} 烷基,任选为 C_{2-20} 烷基。

[0097] 这些优选的取代基 R^1 可以是式(Ia)的取代基或者任何其他基团 Ar^6 的取代基。

[0098] R^1 可通过取代或未取代的芳基或杂芳基例如苯基的 sp^2 杂化碳原子与 Ar^6 结合,并且 $-\text{Sp}-(\text{Ar}^7)_m$ 可通过 Sp 的 sp^3 杂化的脂族碳原子与 Ar^6 结合。

[0099] 优选的取代基 R^2 在存在时,包括与上述 R^1 的优选实施方案相同的取代基。

[0100] 可以按约1摩尔%至约99摩尔%范围内的量提供式(I)的重复单元。任选地,式(I)的

重复单元的量是至少5摩尔%、至少10摩尔%或至少20摩尔%。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W000/55927和US6353083中所公开的。

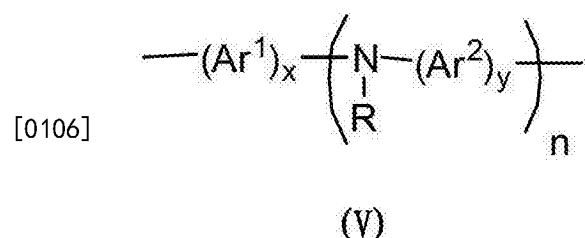
[0101] 可提供电子传输单元、空穴传输单元和/或发光单元作为聚合物主链中的重复单元,例如US6353083中所公开的,或者可提供其作为悬挂于聚合物主链的官能单元。

[0102] 所述聚合物优选沿其主链是至少部分共轭的。在聚合物主链中式(I)重复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。

[0103] 本发明的聚合物可以用作例如: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。

[0104] 空穴传输和/或发光重复单元

[0105] 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,是取代或未取代的(杂)芳基胺。适合的重复单元包括式(V)的重复单元:



[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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 :

[0110] 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或芳基或杂芳基替换,所述芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个 R^4 基团,

[0111] 可为未取代的或取代有一个或多个 R^4 基团的芳基或杂芳基,

[0112] NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 ,

[0113] 氟、硝基和氰基;

[0114] 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芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个烷基。

[0115] 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。

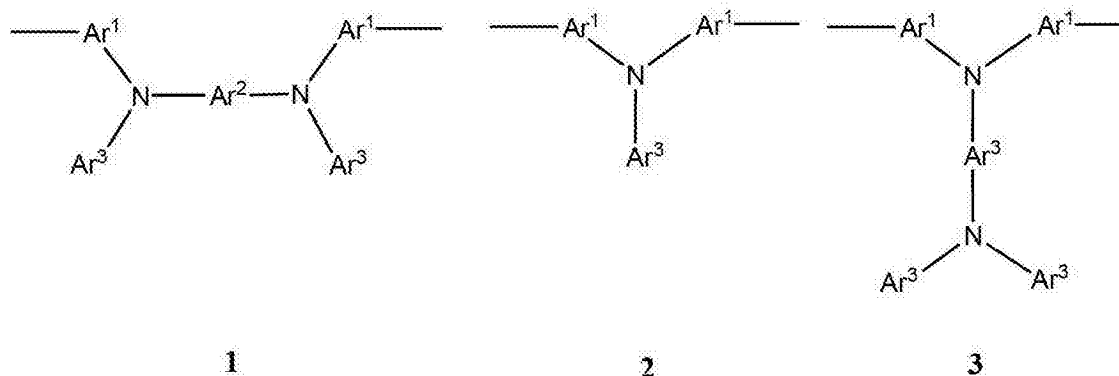
[0116] 式(V)的重复单元中的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括:O,S;取代的N;和取代的C。

[0117] 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 为烷基或者取代或未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 。

[0118] 在一种优选配置中, R为 Ar^3 并且各 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 独立地且是未取代地或取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0119] 满足式1的特别优选的单元包括式1-3的单元:

[0120]



[0121] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上所定义;并且 Ar^3 为取代或未取代的芳基或杂芳基。当存在时, Ar^3 的优选的取代基包括如关于 Ar^1 和 Ar^2 所述的取代基, 特别是烷基和烷氧基。

[0122] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 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。

[0123] 在另一优选配置中, 式(V)的芳基或杂芳基为苯基, 每个苯基是未取代的或取代有一个或多个烷基。

[0124] 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 $v=1$ 。

[0125] 在另一优选配置中, Ar^1 和 Ar^2 为苯基, 其各自可以取代有一个或多个 C_{1-20} 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。

[0126] 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, $n=1$, 并且 Ar^1 和 Ar^2 通过O连接形成酚噁基团。

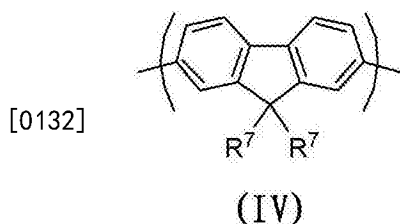
[0127] 该聚合物可包含一种、两种或更多种不同的式(V)重复单元。例如, 该聚合物可包含一种式(V)的重复单元以提供空穴传输以及另一种式(V)的重复单元以提供光发射。

[0128] 可以按任何量提供式(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%。

[0129] 亚芳基重复单元

[0130] 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。

[0131] 除了式(I)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:



[0133] 其中可以相同或不同的两个 R^7 各自为H或取代基,并且其中两个 R^7 可连接形成环。

[0134] 每个 R^7 任选地选自于由下述构成的组:氢;取代或未取代的 Ar^3 或者取代或未取代 Ar^3 基团的直链或支链,其中 Ar^3 如上所述,并且优选是取代或未取代的苯基、苈、蒽、萘或菲;和取代或未取代的烷基,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。

[0135] 在 R^7 包括烷基的情形中,该烷基的任选取代基包括F、CN、硝基、和芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个基团 R^4 ,其中 R^4 如上所述。

[0136] 在 R^7 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如参照式(V)所述的取代基 R^3 。

[0137] 除取代基 R^7 以外,苈单元的任选取代基优选地选自于由以下构成的组: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;取代或未取代的芳基,例如可为未取代的或取代有一个或多个烷基的苯基;取代或未取代的杂芳基;氟,氰基和硝基。

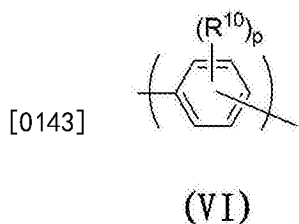
[0138] 当存在时,式(IV)的重复单元中的取代N在每次出现时可独立地为 NR^5 或 NR^6 。

[0139] 在一种优选的配置中, R^1 和 R^2 的至少一个包含取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的芳基,特别是取代有一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基的苯基。

[0140] 式(IV)的重复单元任选以至少50摩尔%、任选大于50摩尔%的量存在于聚合物中。

[0141] 类似的重复单元可以为上文关于2,7-连接的式(IV)单元所述,但是其中重复单元通过如下方式连接:其2-位和6-位;其3-位和6-位;或其3-位和7-位。这些类似的重复单元可减小该聚合物的共轭程度,相比于2,7-苈单元而言。

[0142] 亚芳基重复单元的另一示例性类型是亚苯基重复单元,例如式(VI)的亚苯基重复单元:



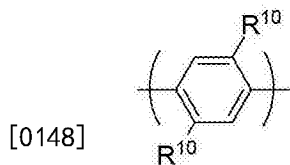
[0144] 其中p是0、1、2、3或4,任选为1或2,并且 R^{10} 在每次出现时独立地为取代基,任选为上述的取代基 R^7 ,例如 C_1 - C_{20} 烷基和苯基,所述苯基是未取代的或取代有一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基。

[0145] 式(VI)的重复单元可以是1,4-连接的、1,2-连接的或1,3-连接的。

[0146] 如果式(VI)的重复单元是1,4-连接的并且如果p为0则式(VI)重复单元与一个或两个相邻重复单元的共轭程度可以相对高。

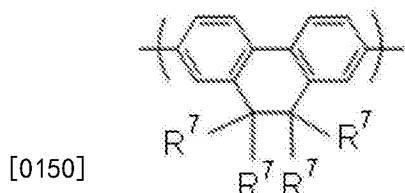
[0147] 如果p至少为1,和/或该重复单元是1,2-连接的或1,3-连接的,则式(VI)重复单元与一个或两个相邻重复单元的共轭程度可以相对低。在一种任选配置中,式(VI)的重复单

元是1,3-连接的并且p为0、1、2或3。在另一任选配置中,式(VI)的重复单元具有式(VIa):



(VIa)

[0149] 另一示例性亚芳基重复单元具有式(VII):



(VII)

[0151] 其中R⁵如上文关于式(IV)所述。每个R⁷基团可以与任何其他R⁷基团连接形成环。

[0152] 另外的亚芳基共重复单元包括:菲重复单元;萘重复单元;蒽重复单元;和二萘嵌苯重复单元。这些亚芳基重复单元中的每一个可通过这些单元中的任何两个芳族碳原子与相邻的重复单元连接。具体的示例性连接包括9,10-蒽;2,6-蒽;1,4-萘;2,6-萘;2,7-菲;和2,5-二萘嵌苯。

[0153] 聚合方法

[0154] 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W000/53656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。

[0155] 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,最优选为溴。

[0156] 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。

[0157] 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。作为代替,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。

[0158] 作为卤化物的代替,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)。

[0159] 发光掺杂剂

[0160] 可使用本发明的聚合物作为发光聚合物,其中茈单元或共重复单元可以是发光的。作为代替,可使用该聚合物作为主体材料,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)的取代或未取代的络合物的金属络合物。



[0162] (VI)

[0163] 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 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 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。

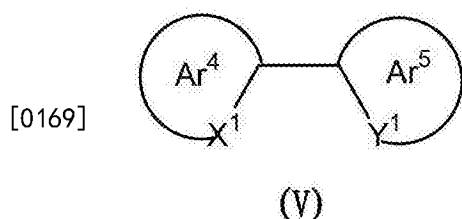
[0164] 重元素M引发强烈的自旋轨道耦合从而允许快速的系统间蹿跃(crossing)以及从三重态或更高态的发射(磷光)。合适的重金属M包括:

[0165] -镧系金属,例如铈、钐、铕、铽、镱、铒和钆;和

[0166] -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,特别是钪、钇、铪、铪、铪、铪、铪、铪和金。特别优选的是铱。

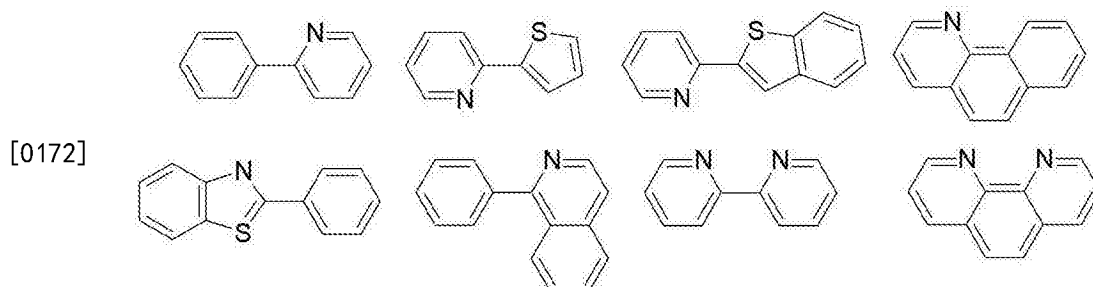
[0167] f-区金属的适宜配位基团包括氧或氮供给体系,例如羧酸、1,3-二酮化物(diketonates)、羟基羧酸、席夫碱包括酰基酚和亚氨基酰基。正如已知的,发光的镧系金属络合物需要一个或多个敏感基团,其具有的三重态激发能级高于金属离子的第一激发态。发射来自于金属的f-f跃迁,因此发射颜色由金属的选择决定。尖锐的发射通常狭窄,这导致适用于显示应用的纯色发射。

[0168] 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:



[0170] 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:取代或未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。

[0171] 下面示出双齿配体的实例:



[0173] 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W002/45466,W002/44189,US2002-117662和US2002-182441中所公开的;JP2002-324679中公开的烷基或烷氧基;咪唑,当用作发射材料时其可用于辅助向络合物的空穴传输,如W002/81448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W002/68435和EP1245659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W002/66552中所公开的。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 宽广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-A6,083,634和US-A5,432,014]。用于二价或三价金属的合适配体包括:类噻吩类(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。

[0178] 主体和发光掺杂剂可以物理混合。作为代替,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EP1245659,W002/31896、W003/18653和W003/22908中所公开的。

[0179] 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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 空穴注入层

[0183] 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取代或未取代的、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; 和取代或未取代的聚噻吩或聚(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。

[0184] 电荷传输层

[0185] 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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 空穴传输层和/或电子传输层可含有含式(I)重复单元的聚合物。

[0190] 阴极

[0191] 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。作为代替,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),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。

[0192] 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。

[0193] 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实例。

[0194] 封装

[0195] 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,但是可以使用代替性的基底,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)。

[0196] 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。

[0197] 溶液加工

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] 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。

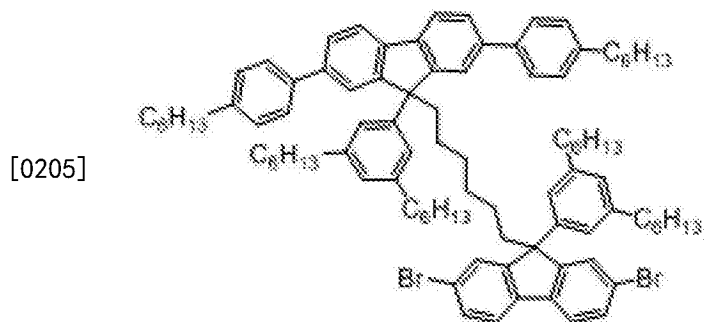
[0201] 喷墨打印特别适于高信息内容的显示器,尤其是全色显示器。可通过如下方式来喷墨打印器件:在第一电极上方提供图案化的层,和限定用于打印一种颜色(单色器件的情况)或多种颜色(多色的情况,尤其是全色器件)的凹坑(well)。图案化的层典型地是被图案化以限定凹坑的光刻胶层,其描述于例如EP0880303。

[0202] 作为凹坑的代替,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。

[0203] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

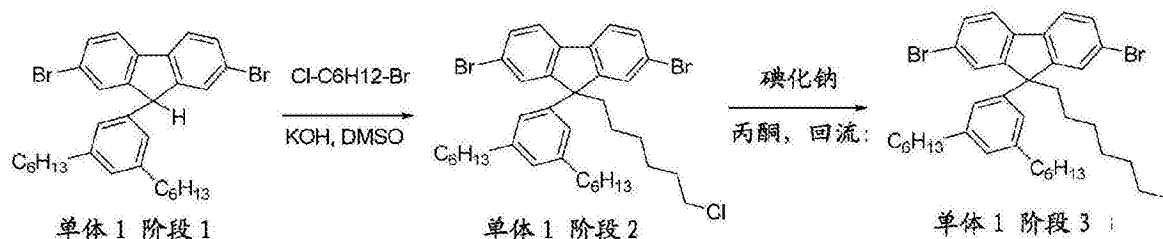
实施例

[0204] 单体实施例1



[0206] 如下制备上述的单体实施例1。

[0207]



[0208] 单体1阶段1

[0209] 于氮气下将1-溴-3,5-二(正己基)苯溶解在无水THF (2L) 中。将混合物冷却到<-75℃。将正丁基锂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2,7-二溴茚酮(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,然后冷却至小于0℃,然后通过添加稀盐酸(2M,100ml)淬冷。使混合物温热至室温。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茚酮固体。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2,7-二溴-9-羟基-9-(3,5-二正己基苯基)茚。

[0210] 向2,7-二溴-9-羟基-9-(3,5-二正己基苯基)茚与三氟乙酸的混合物中添加三乙基硅烷。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)洗涤所合并的己烷相。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)。过滤出固体,用甲醇冲洗,并在真空下60℃干燥从而产生单体1阶段1的材料。将该材料直接用于下一阶段中。

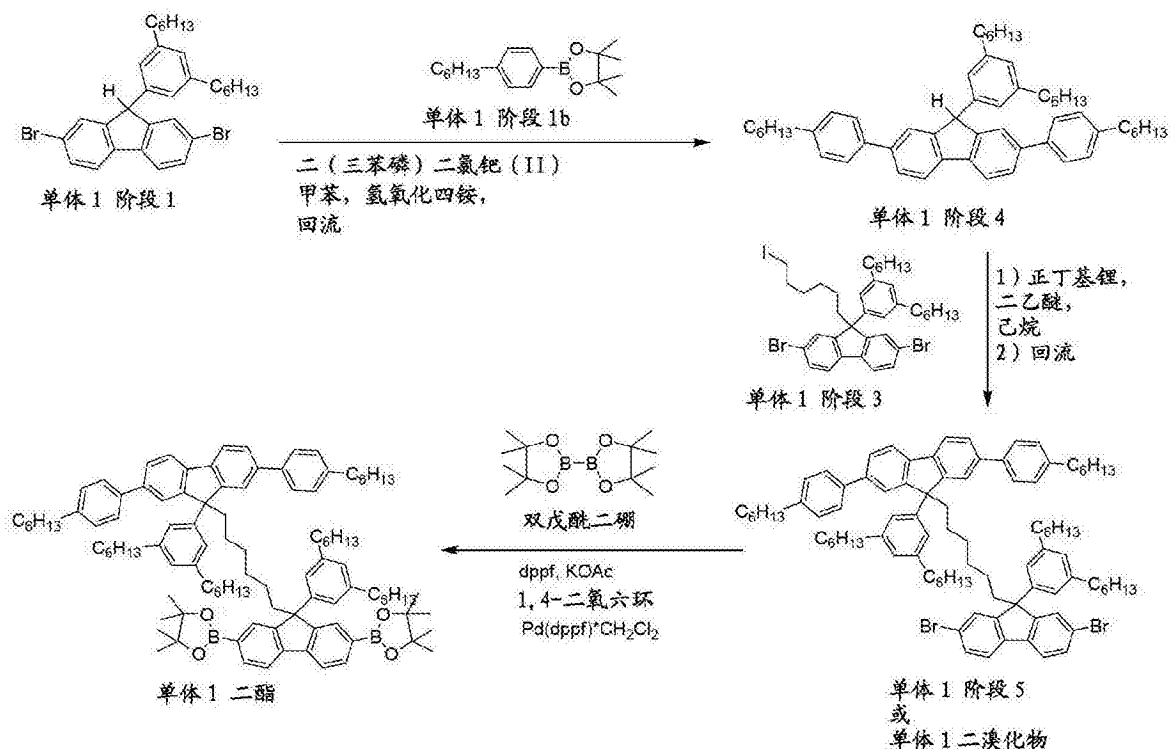
[0211] 单体1阶段2:

[0212] 在氮气下将单体1阶段1(119.0g,0.2094mol)转移溶解在无水THF(1.0L)中。将反应容器冷却到约10℃(冰/盐浴)。将叔丁醇钾(46.98g,0.4187mol,2.0eq)分多次添加到冷却的混合物中。使反应混合物温热至室温并搅拌2小时。将1-溴-6-氯己烷(37.50ml,0.2512mol,1.2eq)添加到血红色的混合物中并在室温下搅拌过夜。完成后(在工艺中通过tlc;GC-MS检查证实反应完成95%),将反应混合物过滤并在旋转蒸发器(rotavaporator)上蒸发从而产生红色油(260g)。将该红色油溶解在己烷(300ml)中并使其通过氧化硅塞(直径10cm,高度8cm,洗脱液为DCM:己烷,1:4)。将滤液蒸发从而产生橙色油(130g)。在相同条件下应用第二次氧化硅塞,从而产生黄色油(106g)。通过柱式色谱法(甲苯:己烷,5:95)进一步提纯所述油。为了去除二聚物杂质,将产物反复蒸馏。无色油结晶从而产生晶态固体(65.75g,46%产率,99.15%HPLC),其为单体1阶段2。以该纯度将其用于下一阶段。

[0213] 单体1阶段3

[0214] 向单体1阶段2(65.75g,0.0957mol)在丙酮(400ml)的溶液中加入在丙酮(200ml)中的碘化钠(43.03g,0.2871mol,3eq.)。将反应混合物加热到80℃(油浴)。通过GC-MS监测反应。在3天之后,形成沉淀物(氯化钠)。停止反应,冷却到室温并且将产物萃取到己烷中(2×250ml),用水(4×200ml)洗涤以便去除氯化钠并然后通过氧化硅塞(Ø10cm,6cm高),用己烷洗脱,然后用己烷:二氯甲烷(1:1,300ml)。将滤液蒸发以产生无色油,该无色油在静置时凝固从而产生白色固体(76g)。在甲醇中(300ml)研制产生无色粉末形式的单体1阶段3(69g,93%产率,99.06%HPLC)。将该产物直接用于下一阶段。

[0215]



[0216] 单体1阶段4

[0217] 将单体1阶段1 (70.60g, 0.1242mol) 和4-己基苯基硼酸频哪醇酯 (78.76g, 0.2732mol, 2.2eq.) 溶解在甲苯中 (2.0L) 并将氮气鼓泡通过反应混合物持续1小时。向反应混合物中加入双(三苯磷)二氯钯(II) (1.3076g, 0.00186mol, 0.015eq) 和四乙基氢氧化铵 (351ml, 0.4968mol, 4.0eq.)。然后将反应混合物加热以便回流 (油浴, 在115℃)。在3天之后, 使反应冷却并加入水 (400ml)。分离混合物并用水 (3×400ml)、盐水 (400ml) 洗涤有机层, 并且去除溶剂从而产生黑色固体 (115g)。

[0218] 将粗制产物再次溶解在甲苯中 (300ml) 并在重力下通过Florisisil/氧化硅塞 (Ø 12.5cm, 6&6cm高, DCM:己烷, 1:4), 将滤液蒸发至干燥从而产生白色固体 (78g, 97.06% HPLC), 从甲苯:乙腈 (1.2L, 1:4) 中将其再结晶从而产生白色固体 (67g, 98.30%HPLC)。从甲苯:乙腈 (1.2L, 1:4) 中二次再结晶产生白色固体形式的单体1阶段4 (62g, 68%产率, 98.68% HPLC)。

[0219] 单体1阶段5[单体1的二溴化物]

[0220] 将单体1阶段4 (43.95g, 0.0601mol, 1.1eq.) 溶解在无水二乙醚中 (300ml) 并将氮气鼓泡通过该混合物持续30分钟。将混合物冷却至0℃并向反应混合物中逐滴加入正丁基锂 (24ml, 0.0601mol, 1.1eq. [2.5M在己烷中])。将这时的深红色混合物在室温下搅拌1小时。向该混合物中逐滴添加单体1阶段3 (42.0g, 0.05395mol) 在无水己烷 (300ml) 中的溶液, 然后将所得反应混合物加热到68℃ (油浴) 持续3天。用0℃的水淬冷反应, 并分离相。用己烷 (2×300ml) 萃取水相。将有机层合并, 用水 (4×100ml) 洗涤并去除溶剂从而得到红色油 (84g)。将该粗制红色油溶解在己烷中 (300ml) 并通过氧化硅塞 (Ø 10cm, 7cm高, DCM:己烷, 1:9)。去除溶剂从而产生橙色油 (80g)。将该油溶解在己烷中 (600ml) 并添加硫酸 (96%,

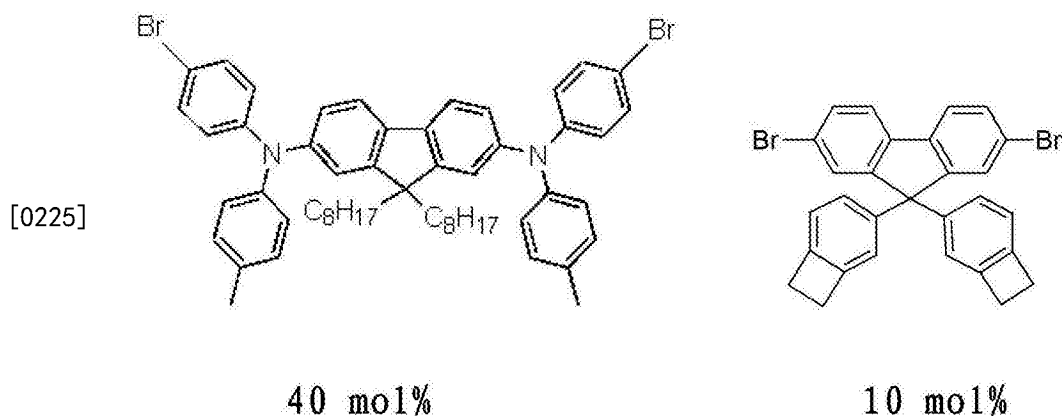
70ml)。在室温下将混合物搅拌20分钟,转移到1L的分液漏斗并将所得二相混合物分离。随后用水(1×200ml)、饱和碳酸钠溶液(1×200ml)以及用水(3×200ml)洗涤有机层直到pH为6。蒸发有机层从而产生橙色油(62g,94%HPLC)。然后将所述橙色油溶解在无水THF(600ml)中,添加叔丁醇钾(3g),并在室温下搅拌2小时。通过氧化铝塞(Ø 10cm,4cm高,己烷,1L)过滤粗制的混合物并在旋转蒸发器上去除溶剂,从而产生黄色油(56g,94.65%HPLC)。将该油溶解在DCM(300ml)中并添加甲醇(700ml)。蒸发DCM直到油从混合物分离并且将溶剂淹析。重复该过程三次,得到单体1二溴化物的无色油(49g,98.55%HPLC),将该无色油用于随后的步骤。

[0221] 单体1二酯

[0222] 将单体1二溴化物(22g,0.0159mol)溶解在1,4-二氧六环(400ml)中。添加双戊酰二硼(8.90g,0.035mol)1,1'-双(二苯基磷)二茂铁二氯钯(II)二氯甲烷络合物(Pd(dppf)₂*CH₂Cl₂)(0.195g,0.00024mol)、1,1'-双(二苯基磷)二茂铁(0.1324g,0.00024mol),并将氮气鼓泡通过混合物持续20分钟。加入乙酸钾(9.38g,0.0955mol)并将反应加热至105℃(油浴)过夜。使深褐色反应混合物在重力下通过Florasil/氧化硅塞(Ø 10cm,4&4cm高,甲苯,1L)并蒸发滤液。将残余物溶解在甲苯中并过滤通过Florasil/氧化硅的塞。蒸发滤液产生无色油。在甲醇中(300ml)研制所述油并且沉淀出米白色固体形式的单体1二酯。使该产物从乙酸乙酯:乙腈或甲苯:乙腈中反复地再结晶产物从而产生单体1二酯(10.45g,45%,99.40%HPLC)。

[0223] 聚合物实施例1

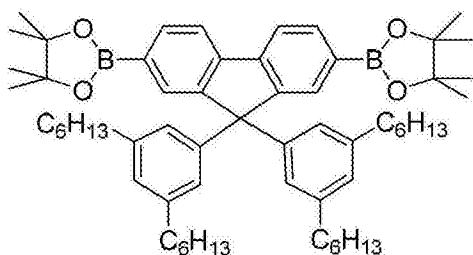
[0224] 通过W000/53656中所述的Suzuki聚合使用如下共单体来制备单体实施例1的二酯(50mol%)的聚合物:



[0226] 对比聚合物1:

[0227] 参照聚合物实施例1所述制备聚合物,不同之处在于用对比单体1代替单体实施例1:

[0228]



对比单体 1, 50 mol%

[0229] 器件实施例1:

[0230] 制备具有如下结构的有机发光器件:

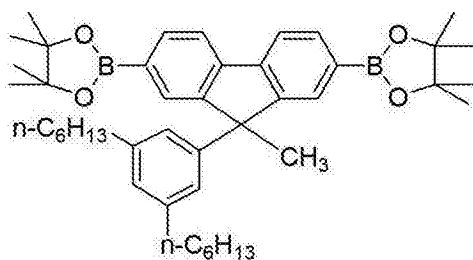
[0231] ITO/HIL/HTL/LE/阴极

[0232] 其中ITO是铟锡氧化物阳极;HIL是包含空穴注入材料的空穴注入层,HTL是通过旋涂聚合物实施例1 (93.5mol%) 和C₆₀ (6.5mol%) 形成的空穴传输层,LE是通过旋涂发光聚合物以及添加剂聚合物形成的发光层;并且阴极包含与所述发光层接触的金属氟化物层以及在所述金属氟化物层上方形成的铝层。

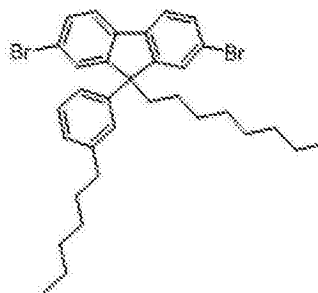
[0233] 使用UV/臭氧清洁带有ITO的基底。通过旋涂获自Plextronics, Inc的空穴注入材料的水性配制剂形成厚度35nm的空穴注入层。通过旋涂下述的空穴传输聚合物1形成22nm厚的空穴传输层,随后通过加热使空穴传输聚合物1交联。通过沉积聚合物实施例1与添加剂聚合物1的90:10mol%混合物来形成65nm厚度的发光层,通过从邻二甲苯溶液旋涂来进行。通过蒸镀下列层来形成阴极:金属氟化物的第一层厚度为约2nm,铝的第二层厚度为约200nm以及任选的银第三层。

[0234] 通过W000/53656所述的Suzuki聚合来形成下列单体的发光聚合物:

[0235]

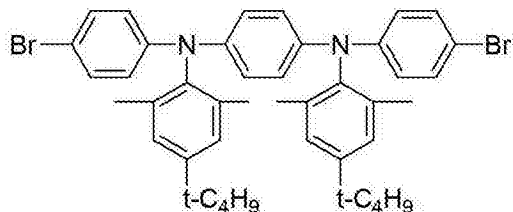


50 mol%

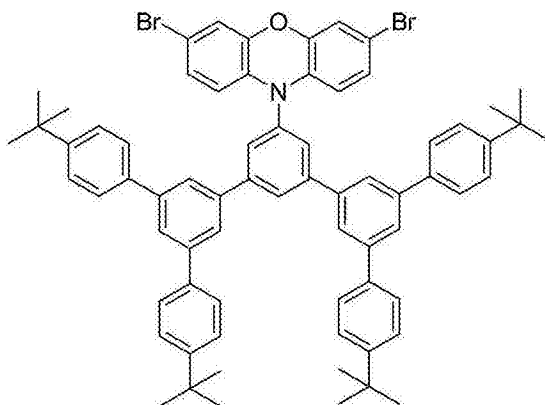


44 mol%

[0236]



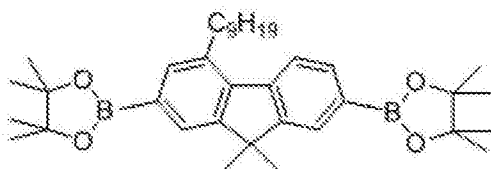
5 mol%



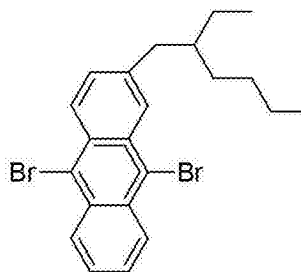
1 mol%

[0237] 通过W000/53656所述的Suzuki聚合来形成下列单体的添加剂聚合物1:

[0238]



50 mol%



50 mol%

[0239] 所述添加剂聚合物接受来自发光聚合物的三重态激子从而容许三重态-三重态湮没,这可有助于器件的荧光发射。

[0240] 对比器件1

[0241] 为了比较目的,按照器件实施例1制备器件,区别在于使用对比聚合物1代替聚合物实施例1。

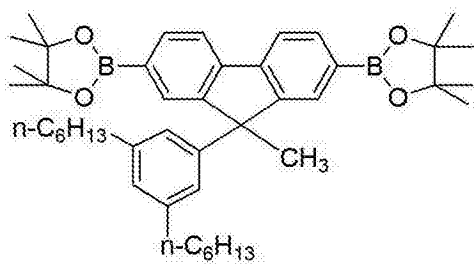
[0242] 对于器件实施例1和对比器件2,测量在恒定电流下从5000cd/m²的起始亮度开始亮度随时间的变化。

[0243] 参照图3,对比器件1的亮度衰减快于器件实施例1。

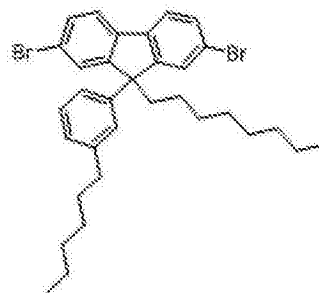
[0244] 对比聚合物2

[0245] 通过W000/53656所述的Suzuki聚合来制备下列单体的聚合物:

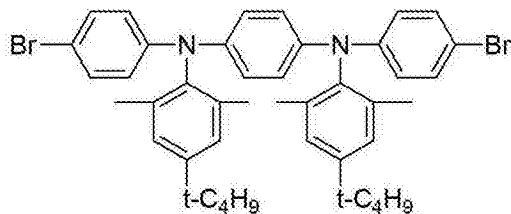
[0246]



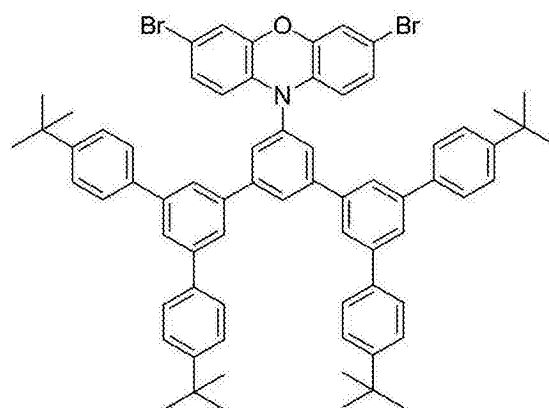
50 mol%



44 mol%



5 mol%

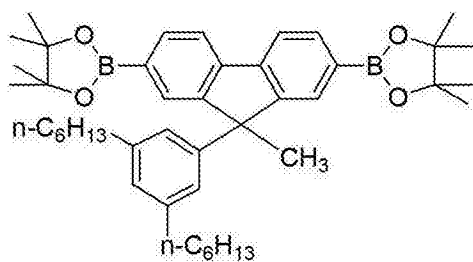


1 mol%

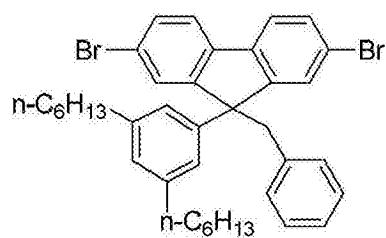
[0247] 对比聚合物3

[0248] 通过W000/53656所述的Suzuki聚合来制备下列单体的聚合物:

[0249]

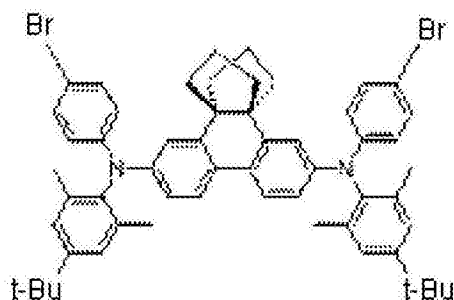


50 mol%

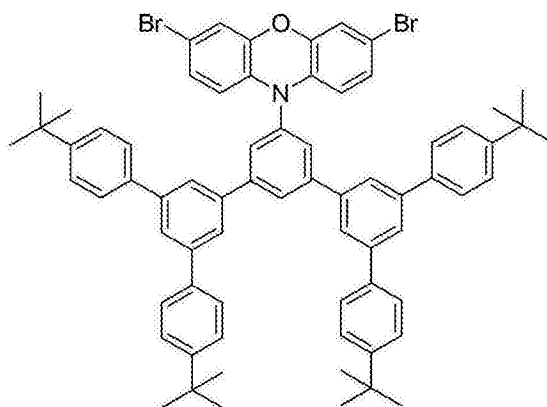


对比单体 1, 44 mol%

[0250]



5 mol%



1 mol%

[0251] 对比器件2和3

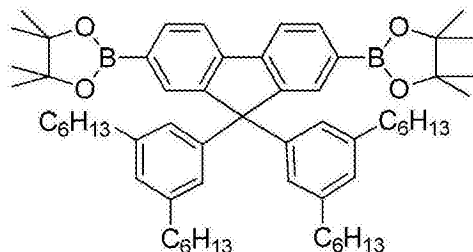
[0252] 制备具有如下结构的有机发光器件:

[0253] ITO/HIL/HTL/LE/阴极

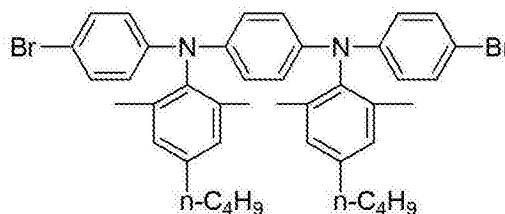
[0254] 使用UV/臭氧清洁带有ITO的基底。通过旋涂获自Plextronics, Inc的空穴注入材料的水性配制剂形成厚度35nm的空穴注入层。通过旋涂下述的空穴传输聚合物1形成22nm厚的空穴传输层,随后通过加热使空穴传输聚合物1交联。通过沉积对比聚合物2(用于对比器件2)或对比聚合物3(用于对比器件3)与添加剂聚合物1的90:10mol%混合物来形成65nm厚度的发光层,通过从邻二甲苯溶液旋涂来进行。通过蒸镀下列层来形成阴极:金属氟化物的第一层厚度为约2nm,铝的第二层厚度为约200nm以及任选的银第三层。

[0255] 通过W000/53656所述的Suzuki聚合来形成下列单体的空穴传输聚合物1:

[0256]

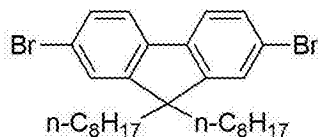


50 mol%

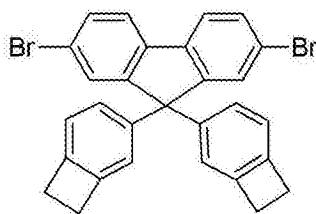


30 mol%

[0257]



12.5 mol%



7.5 mol%

[0258] 关于对比器件2和3,测量从5000cd/m²的起始亮度开始在恒定电流下亮度随时间的变化。

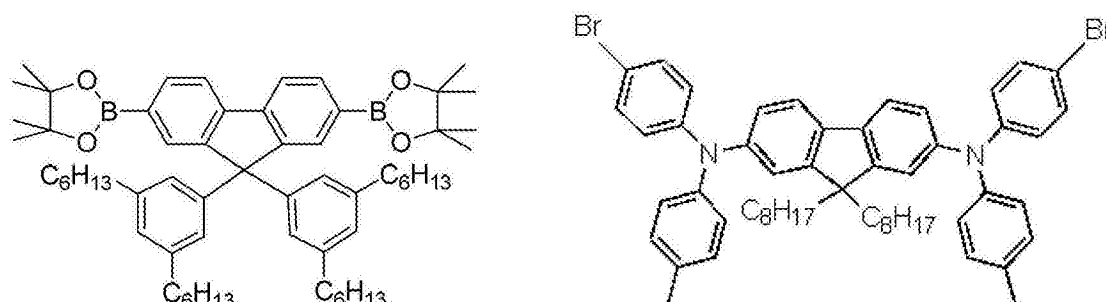
[0259] 参照图4,对比器件3的亮度衰减显著快于对比器件2,这出乎预料地表明在主链单元和侧基芳族单元之间的仅具有一个碳原子的间隔基链对器件寿命具有不利影响。含有衍生自对比单体1(其具有仅一个碳原子的间隔基)的重复单元的对比器件3的高速率亮度衰减表明,如果该重复单元用于空穴传输层的聚合物则能够预计类似的有害影响,这与器件实施例1形成对照,器件实施例1中具有较长间隔基链的空穴传输聚合物产生器件寿命的增加。

[0260] 对比器件4

[0261] 按器件实施例1所述制备器件,区别在于通过旋涂空穴传输聚合物2与空穴传输聚合物3以90:10mol%比率的混合物来形成空穴传输层。

[0262] 通过W000/53656所述的Suzuki聚合来形成下列单体的空穴传输聚合物2:

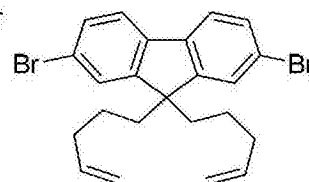
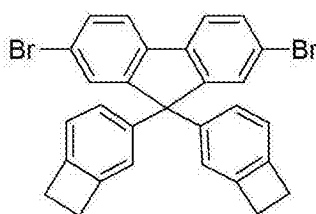
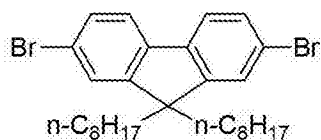
[0263]



50 mol%

30 mol%

[0264]



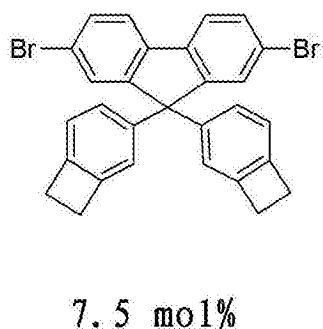
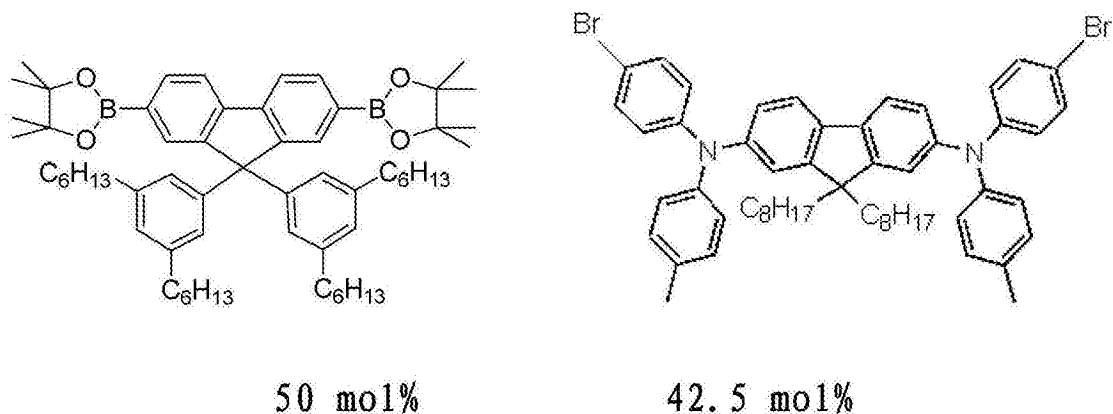
5 mol%

7.5 mol%

7.5 mol%

[0265] 通过W000/53656所述的Suzuki聚合来形成下列单体以及6.5mol%二溴富勒烯的空穴传输聚合物3:

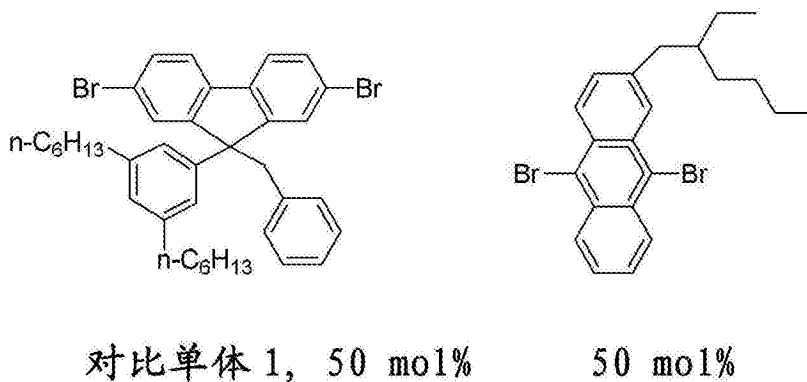
[0266]



[0267] 对比器件5

[0268] 按对比器件4所述制备器件,区别在于添加剂聚合物是添加剂聚合物2,其是通过 Suzuki 聚合由下列单体形成:

[0269]



[0270] 参照图5,含有衍生自对比单体1的重复单元的器件遭受非常短的半寿命,这再一次表明使用包含在主链单元与侧基芳族单元之间的仅具有一个碳原子的间隔基链的聚合物对器件寿命具有不利影响。

[0271] 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。

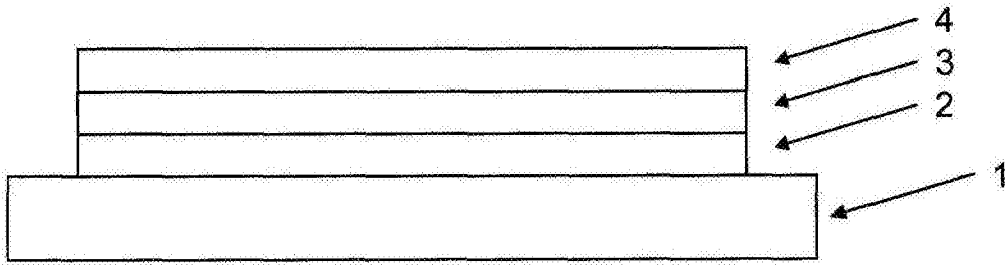


图1

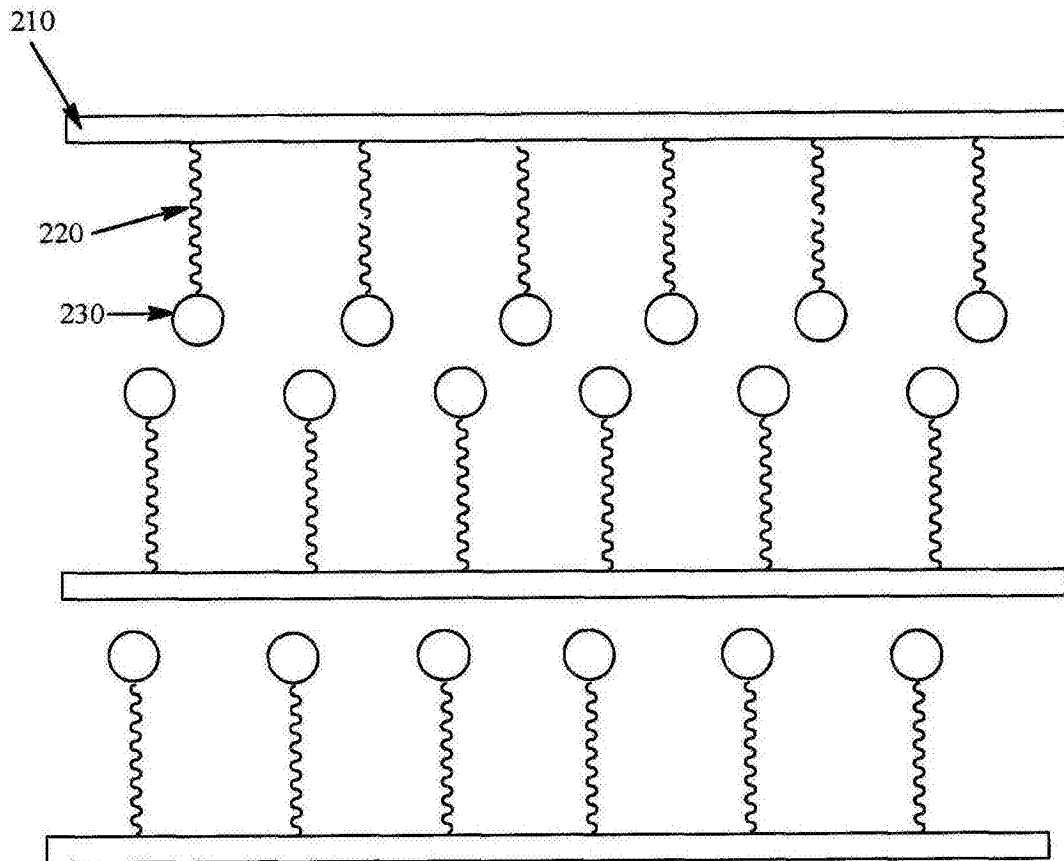


图2

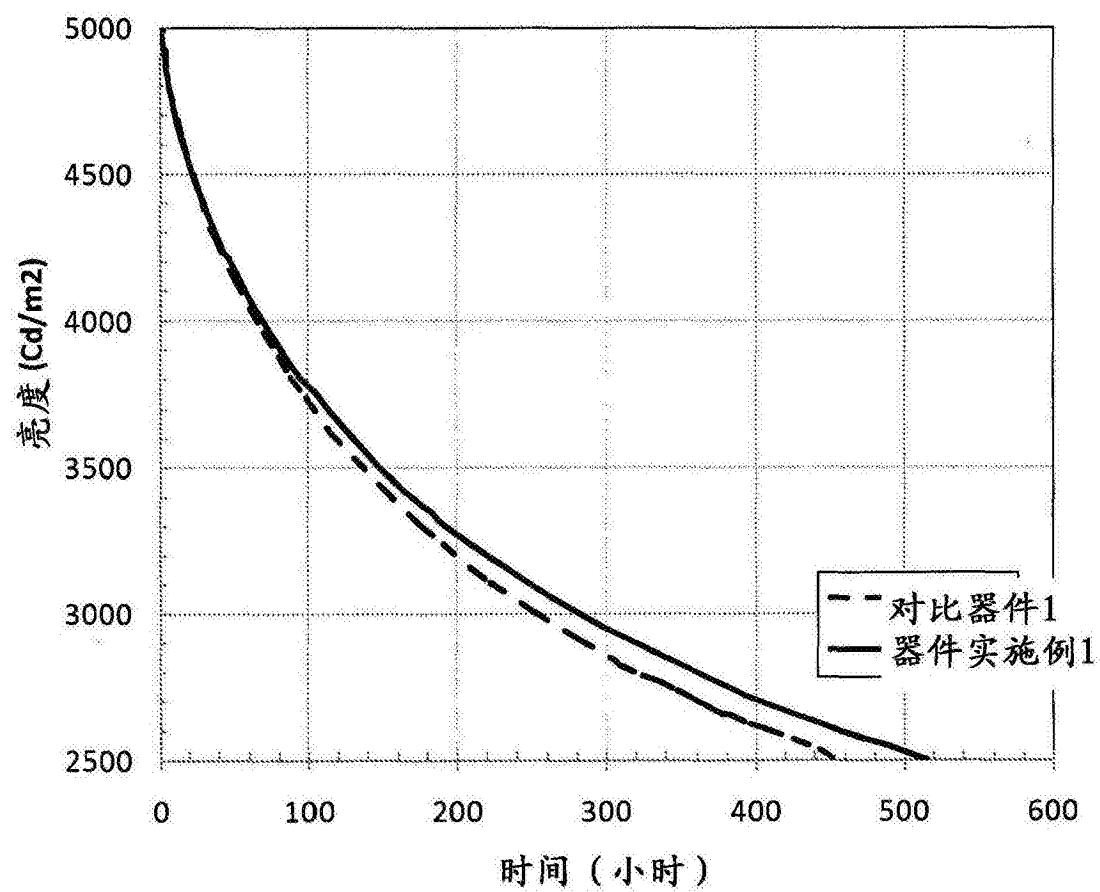


图3

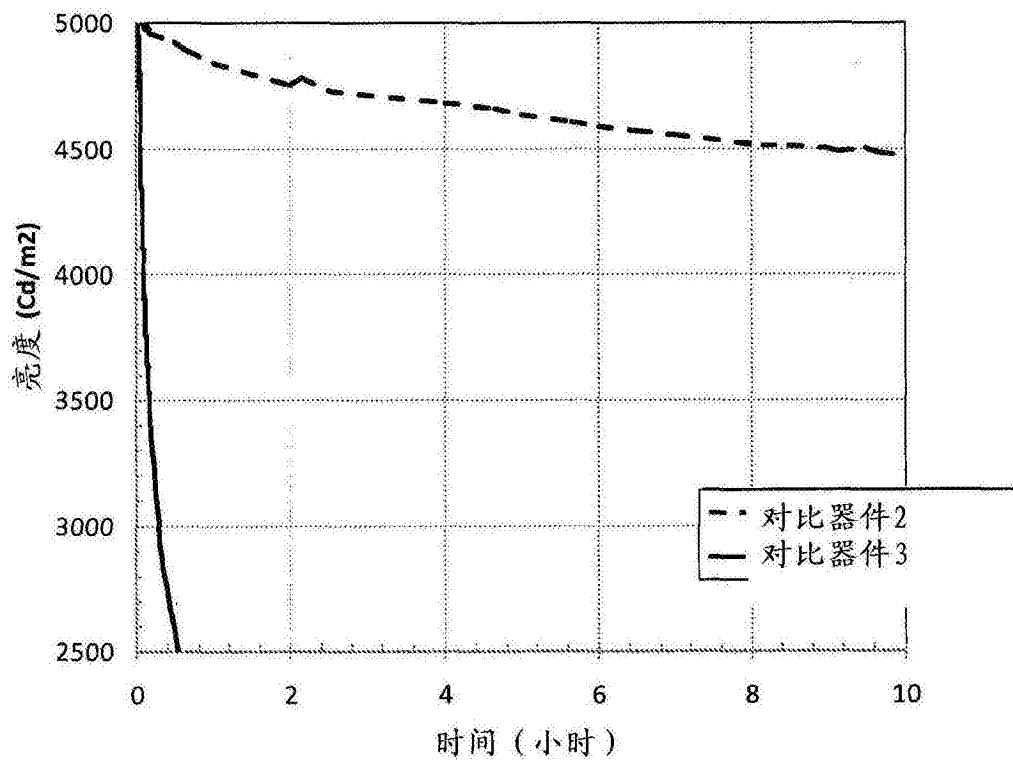


图4

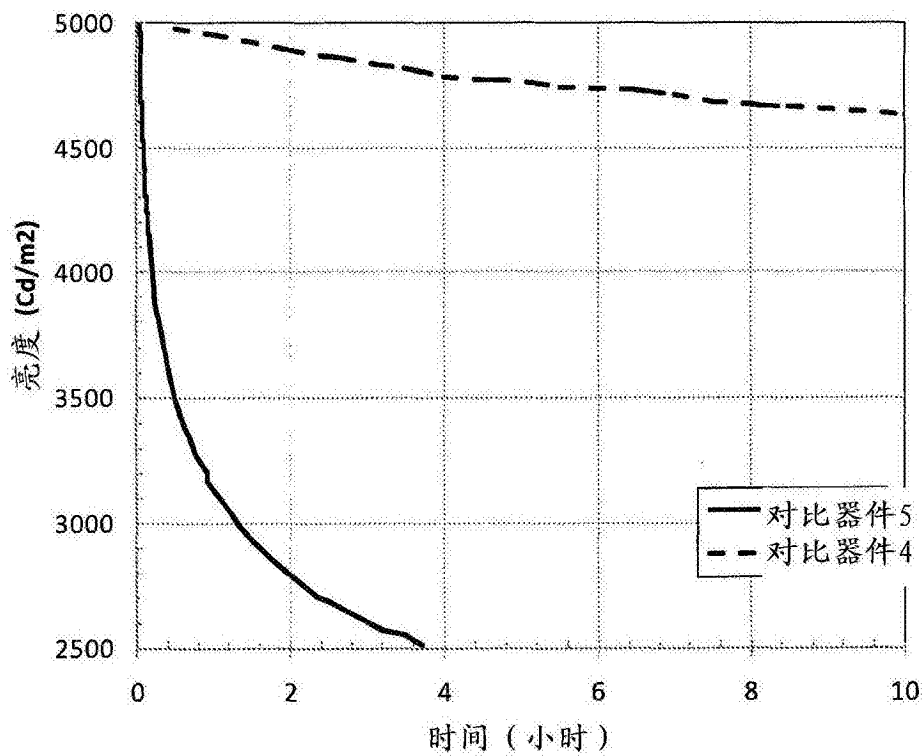


图5