



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I625344 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101124077

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 04 日

(51)Int. Cl. : *C08G61/10 (2006.01)* *C08G61/12 (2006.01)*
C07F5/02 (2006.01) *C07D265/38 (2006.01)*
C07C25/22 (2006.01) *C09K11/06 (2006.01)*
H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/04 英國 1111375.0
 2011/07/04 英國 1111372.7
 2011/07/04 英國 1111360.2
 2011/11/22 英國 1120131.6

(71)申請人：劍橋顯示科技有限公司 (英國) CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED
 (GB)

英國

住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：亨弗里 馬汀 J HUMPHRIES, MARTIN J. (GB)；波瑟 佛洛倫斯 BOURCET,
 FLORENCE (FR)；祖貝理 席納 ZUBERI, SHEENA (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

Keisuke Chino, et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer
 Chemistry", Vol. 37, P. 59-67. 1999/01/01

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 79 頁

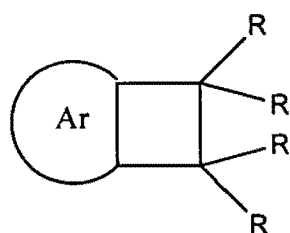
(54)名稱

聚合物、單體及形成聚合物的方法

POLYMERS, MONOMERS AND METHODS OF FORMING POLYMERS

(57)摘要

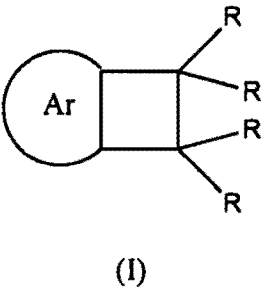
本發明係關於一種形成交聯聚合物之方法，其包含在聚合物存在下使可交聯基團反應之步驟，
 其中：該可交聯基團包含經至少一個式(I)之可交聯單元取代之核心單元：



(I)

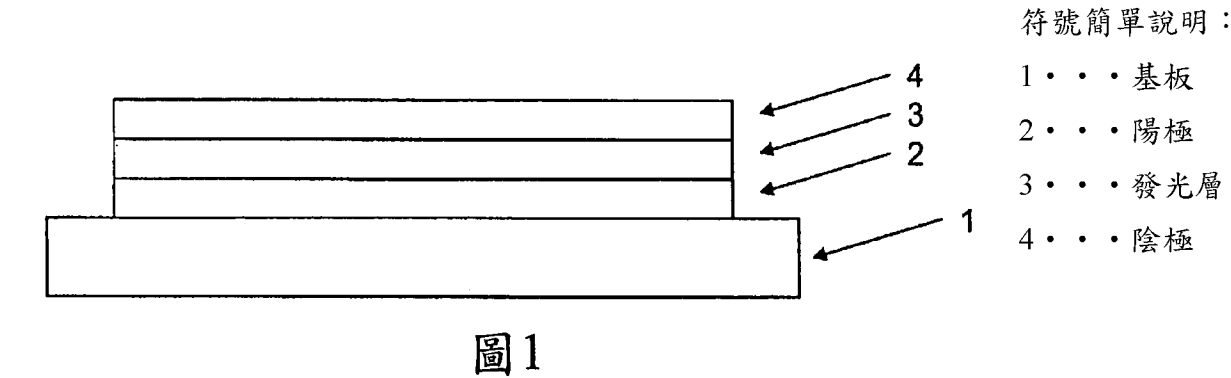
該可交聯基團係為結合至該聚合物或係與該聚合物混合之可交聯化合物；Ar 係芳基或雜芳基，其可未經取代或經一或多個獨立地選自單價取代基及連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團之取代基取代；且 R 在每次出現時獨立地係 H、單價取代基或連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團，前提係至少一個 R 並非 H。

A method of forming a crosslinked polymer comprising the step of reacting a crosslinkable group in the presence of a polymer, wherein: the crosslinkable group comprises a core unit substituted with at least one crosslinkable unit of formula (I):

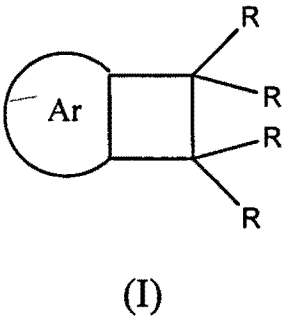


the crosslinkable group is bound to the polymer or is a crosslinkable compound mixed with the polymer; Ar is aryl or heteroaryl which may be unsubstituted or substituted with one or more substituents independently selected from monovalent substituents and a divalent linking group linking the unit of formula (I) to the core unit; and R is independently in each occurrence H, a monovalent substituent or a divalent linking group linking the unit of formula (I) to the core unit, with the proviso that at least one R is not H.

指定代表圖：



特徵化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於材料及形成聚合物(包括交聯聚合物)之方法、以及該等聚合物之用途。

【先前技術】

包含活性有機材料之電子裝置由於在諸如以下等裝置中之用途正吸引愈來愈多的關注：有機發光二極體(OLED)、有機光響應裝置(具體而言有機光伏打裝置及有機光感測器)、有機電晶體及記憶體陣列裝置。包含有機材料之裝置提供多種益處，例如低重量、低電力消耗及撓性。另外，使用可溶性有機材料容許在裝置製造中使用溶液處理，例如噴墨印刷或旋塗。

OLED可包含基板，其攜載陽極、陰極及一或多個陽極與陰極之間之有機發光層。亦可在陽極與陰極之間提供一或多個有機電荷傳輸層及/或一或多個電荷阻擋層。

在裝置之操作期間，電洞經由陽極注入裝置且電子經由陰極注入。發光材料之最高佔據分子軌域(HOMO)中之電洞與最低未佔據分子軌域(LUMO)中之電子組合以形成以光形式釋放能量之激子。

適宜發光材料包括小分子、聚合及樹枝狀材料。適宜發光聚合物包括聚(伸芳基伸乙烯基)(例如聚(對-伸苯基伸乙烯基))及聚伸芳基(例如聚萘)。

發光層可包含半導體主體材料及發光摻雜劑，其中能量自主體材料轉移至發光摻雜劑。舉例而言，J. Appl. Phys.

65, 3610, 1989揭示摻雜有螢光發光摻雜劑之主體材料(亦即,經由單重態激子之衰變發射光之發光材料)且 Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904揭示摻雜有磷光發光摻雜劑之主體材料(亦即,經由三重態激子之衰變發射光之發光材料)。

OLED之一或多個有機層之形成可藉由自存於溶劑中之溶液沈積用於形成彼等層之材料,之後蒸發溶劑達成。適宜溶液處理方法之實例包括諸如旋塗或浸塗等塗佈方法及諸如噴墨印刷或輥對輥印刷等印刷方法。

在包含多個有機層之裝置中,可藉由以下方法使第一沈積有機層不可溶:在藉由溶液處理方法沈積又一有機層之前交聯以防止第一沈積層被藉由溶液處理又一有機層形成中所用之溶劑溶解。

WO 2005/049689揭示包含經可交聯基團(包括雙鍵、三鍵、能夠原位形成雙鍵或雜環狀可加成聚合基團的前體)取代之第重複單元的聚合物。苯并環丁烷(BCB)揭示為例示性可交聯基團。

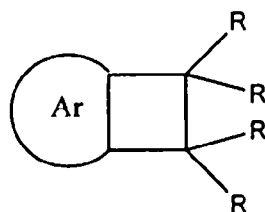
WO 2010/013723揭示包含雙鍵基團及BCB基團之聚合物。

Mariet等人, Tetrahedron 60, 2004, 2829-2835揭示自相應苯并環丁烷形成伸二甲苯之計算形成能量。

【發明內容】

在第一態樣中,本發明提供形成交聯聚合物之方法,其包含在聚合物存在下使可交聯基團反應之步驟,其中:

該可交聯基團包含經至少一個式(I)之可交聯單元取代之核心單元：



(I)

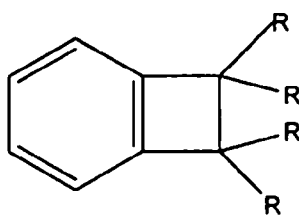
該可交聯基團結合至該聚合物或係與該聚合物混合之可交聯化合物；

Ar係芳基或雜芳基，其可未經取代或經一或多個獨立地選自單價取代基及連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團之取代基取代；且

R在每次出現時獨立地係H、單價取代基或連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團，前提係至少一個R並非H。

視情況，Ar係苯基。

視情況，至少一個式(I)之單元具有式(Ia)：



(Ia)

視情況，至少一個R係供電子基團。

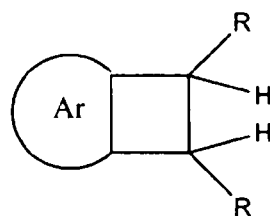
視情況，至少一個R選自由以下組成之群：直鏈或具支鏈C₁₋₂₀烷基；C₁₋₂₀烷氧基；芳基或雜芳基，例如苯基，其未經取代或經一或多個取代基(例如一或多個C₁₋₁₀烷基)取

代；及經取代之矽，例如三(烴基)甲矽烷基，其中烴基在每次出現時視情況選自 C_{1-10} 烷基、未經取代之苯基及經一或多個 C_{1-10} 烷基取代之苯基。較佳地，至少一個 R 選自由直鏈或具支鏈 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基組成之群。

在至少一個 R 係芳基或雜芳基之情形下，芳基或雜芳基可經一或多個拉電子基團取代。例示性拉電子基團包括氟及 C_{1-5} 氟烷基，具體而言 C_{1-5} 全氟烷基，例如三氟甲基。

視情況，僅一個 R 並非 H。

視情況，式 (I) 之單元具有式 (Ib)：



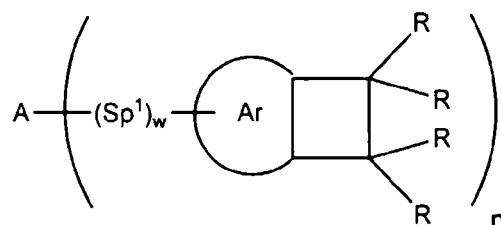
(Ib)

視情況，可交聯基團僅包含一個式 (I) 之單元。

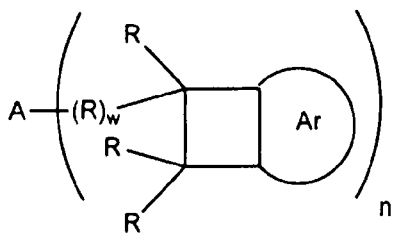
視情況，可交聯基團包含至少兩個式 (I) 之單元。

視情況，可交聯基團係與組合物中之聚合物混合之可交聯化合物。

視情況，可交聯化合物係式 (IIa) 或 (IIb) 化合物：



(IIa)



(IIb)

其中 A 代表核心單元； Sp^1 代表間隔基團； n 至少為 2； w 在每次出現時獨立地係 0 或 1；且 Sp^1 、Ar 及 R 在每次出現時可相同或不同。

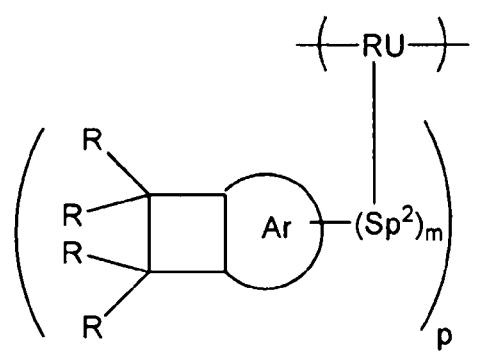
視情況，A 係視情況經取代之烴基，例如烷基、芳基或烷基芳基，視情況為 $-CH_{(4-n)}-$ 。

視情況， Sp^1 選自由 C_{1-20} n -烷基鏈及視情況經取代之芳基或雜芳基組成之群，且其中 n -烷基鏈之一或多個非毗鄰 C 原子可由經取代或未經取代之芳基或雜芳基、O、S、經取代之 N、經取代之 Si、 $-C=O$ 及 $-COO-$ 替代，且 n -烷基鏈之一或多個 H 原子可由 C_{1-3} 烷基、F 或芳基或雜芳基替代。

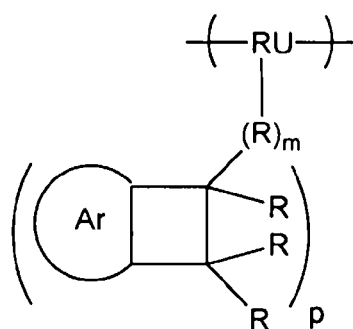
視情況，可交聯基團共價結合至聚合物。

視情況，可交聯基團係聚合物之重複單元。

視情況，重複單元具有式 (IIIa) 或 (IIIb)：



(IIIa)



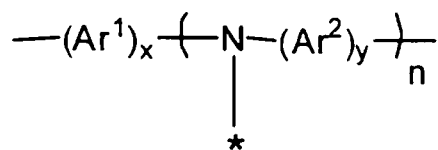
(IIIb)

其中RU代表包含於聚合物之主鏈中之核心重複單元； Sp^2 代表間隔基團；m係0或1；且p至少為1，視情況1或2。

視情況，RU代表共軛基團。

視情況，RU與一個或兩個毗鄰重複單元至少部分地共軛。

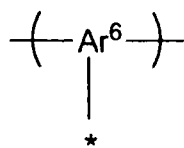
視情況，RU具有式(XV)：



(XV)

其中 Ar^1 及 Ar^2 在每次出現時獨立地選自視情況經取代之芳基或雜芳基，n大於或等於1，較佳為1或2，x及y各自獨立地係1、2或3；*代表與 Sp^2 、Ar或R之鍵；且 Ar^1 及 Ar^2 視情況由直接鍵或二價連接基團連接。

視情況，RU具有式(XVI)：

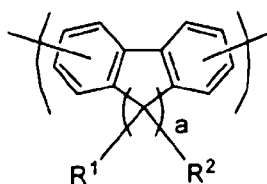


(XVI)

其中 Ar^6 代表經取代或未經取代之芳基或雜芳基且 * 代表與 Sp^2 、Ar 或 R 之鍵。

視情況， Ar^6 選自由各自可經取代或未經取代之苯基、萸及茛并萸組成之群。

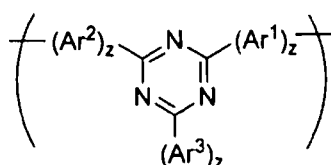
視情況，式 (IIIa) 或 (IIIb) 之重複單元具有式 (IIIc)：



(IIIc)

其中 R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地係 H 或取代基，前提係 R^1 及 R^2 中之至少一者具有式 $-(Sp^2)_m-XL$ ；XL 係式 (I) 之可交聯單元；且 a 至少為 1，視情況 1、2 或 3。

視情況，式 (IIIa) 或 (IIIb) 之重複單元具有式 (IIIId)：



(IIIId)

其中 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 各自獨立地選自經取代或未經取代之芳基或雜芳基，z 在每次出現時至少為 1，且至少一個基團 Ar^3 經至少一個式 $-(Sp^2)_m-XL$ 之取代基取代，其中 XL 係式 (I) 之可交聯單元。

視情況， Sp^2 選自由 C_{1-20} n-烷基鏈及視情況經取代之芳基或雜芳基組成之群，且其中 n-烷基鏈之一或多個非毗鄰 C 原子可由視情況經取代之芳基或雜芳基、O、S、經取代

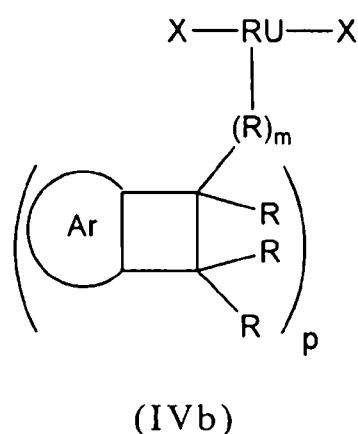
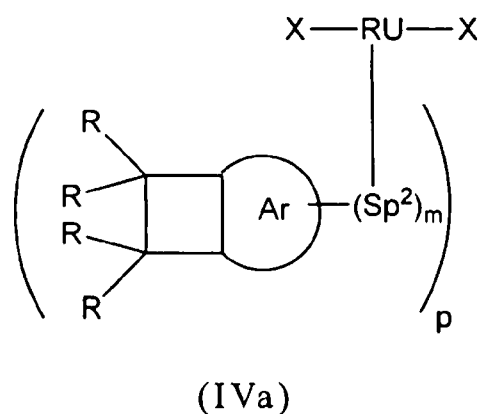
之N、經取代之Si、-C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可由C₁₋₅ 烷基、F或芳基或雜芳基替代。

視情況，該反應係藉由加熱反應物或將反應物暴露於UV光來實施。

視情況，該反應係於小於180°C、視情況小於160°C之溫度下實施。

視情況，可交聯基團係以高達25 mol%、視情況在2.5 mol%至25 mol%範圍內之量提供於組合物中。

在第二態樣中，本發明提供式(IVa)或(IVb)之單體：



其中RU、Sp²、m及p係如第一態樣中所定義且X獨立地係可聚合基團。

視情況，每一X獨立地係能夠參與過渡金屬調介之交叉

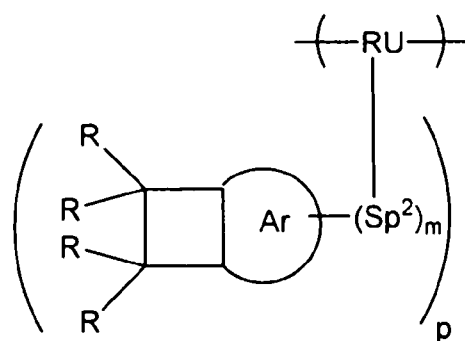
偶合聚合的離去基團。

視情況，每一X獨立地選自由鹵素、酉朋酸及酉朋酸酯組成之群。

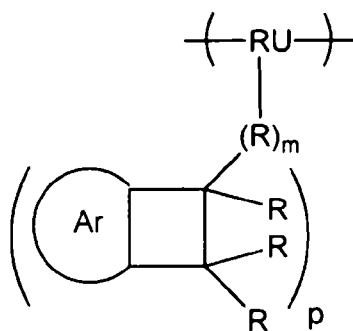
在第三態樣中，本發明提供形成可交聯聚合物之方法，其包含根據第二態樣使單體聚合之步驟。

視情況，在至少一種共單體存在下使式(IVa)或(IVb)之單體聚合。

在第四態樣中，本發明提供包含(IIIa)或(IIIb)之重複單元之聚合物：



(IIIa)



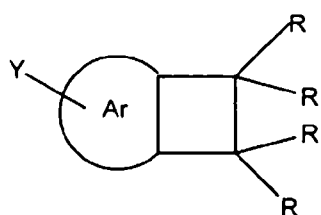
(IIIb)

其中RU、 Sp^2 、m及p係如第一態樣中所定義。

視情況根據第四態樣，聚合物係包含至少一個共重複單元之共聚物。

第四態樣之可交聯聚合物可用於第一態樣之方法中。

在第五態樣中，本發明提供式(XIII)化合物：



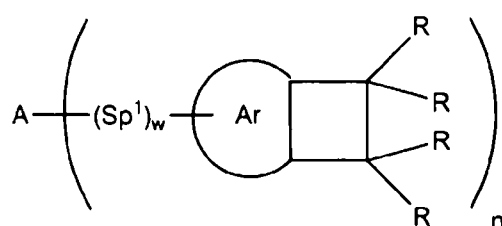
(XIII)

其中 Ar 及 R 係如第一態樣中所定義且 Y 係離去基團。

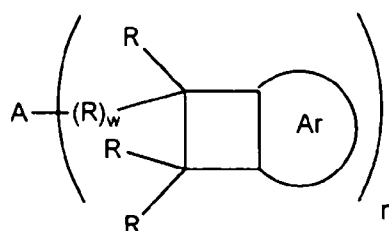
視情況，Y 係鹵素，較佳溴或碘。

式(XIII)化合物可經由 Ar-Y 鍵反應以形成可如本發明第一態樣中所述使用之可交聯聚合物。

在第六態樣中，本發明提供式(IIa)或(IIb)化合物：



(IIa)



(IIb)

其中 Ar 係芳基或雜芳基，其在每次出現時可相同或不同，且其在每次出現時可未經取代或經一或多個取代基取代；R 在每次出現時獨立地係 H、單價取代基或連接式(I)之單元與核心單元之二價連接基團，前提係至少一個 R 並非

H；A代表核心單元； Sp^1 代表間隔基團，其在每次出現時可相同或不同；n至少為2；且w在每次出現時獨立地係0或1。

視情況根據第六態樣，A選自由 $-CH_{(4-n)}$ 及包含至少一種親二烯物之基團組成之群。

視情況根據第六態樣， Sp^1 選自由 C_{1-20} n-烷基鏈及視情況經取代之芳基或雜芳基組成之群，且其中n-烷基鏈之一或多個非毗鄰C原子可由經取代或未經取代之芳基或雜芳基、O、S、經取代之N、經取代之Si、 $-C=O$ 及 $-COO-$ 替代，且烷基之一或多個H原子可由 C_{1-5} 烷基、F或芳基或雜芳基替代。

在第七態樣中，本發明提供形成聚合物之方法，其包含根據第六態樣使化合物聚合之步驟。藉由第七態樣形成之聚合物可交聯或可不交聯。若 $n=2$ 且若式(IIa)或(IIb)化合物與僅含有兩個反應基團(例如兩個親二烯物基團)之單體聚合，則聚合物可實質上未交聯。若n大於或等於3及/或若式(IIa)或(IIb)化合物與含有3個或更多個反應基團之單體聚合，則所形成聚合物可交聯。

式(IIa)或(IIb)化合物可單獨聚合或在至少一種共單體(例如包含親二烯物基團之共單體)存在下聚合。

【實施方式】

現將參照附圖更詳細地闡述本發明。

未按任何比例繪示之圖1示意性闡釋本發明實施例之OLED。OLED攜載於基板1上且包含陽極2、陰極4及介於

陽極與陰極之間之發光層3。

OLED可在陽極與陰極之間提供有一或多個額外層(未顯示)，包括一或多個其他發光層及/或一或多個電荷傳輸層、電荷阻擋層及/或激子阻擋層。可提供複數個發光層、具體而言兩個或三個發光層以形成發射白色光之OLED。

發光層3及任何其他有機電荷傳輸層及/或發光層可交聯。

OLED之一或多個有機層可在自溶液沈積之覆蓋層形成之前交聯。此可有助於防止溶劑或溶液之溶劑引起未交聯層溶解。舉例而言，形成於陽極2上之電洞傳輸層可在覆於陽極2上之發光層3形成之前交聯。發光層同樣可交聯。舉例而言，若存在複數個發光層(例如，一起產生白色光之兩個或更多個發光層)，則發光層可在覆蓋發光層沈積之前交聯。

可交聯組合物

可交聯組合物可含有聚合物及可交聯基團。可交聯基團可包含一或多種類型之可交聯單元，其中之至少一者具有式(I)。

可交聯基團可共價結合至聚合物主鏈，或可交聯基團可為與聚合物混合之單獨化合物。

在可交聯基團共價結合至聚合物主鏈之情形下，可交聯基團可為經一或多個式(I)之可交聯單元取代之聚合端基或聚合重複單元。一或多個式(I)之可交聯單元可直接結合至

該端基或聚合重複單元，或由各別一或多個間隔基團與該端基或聚合重複單元隔開。

例示性間隔基團包括：

- 視情況經取代之芳基或雜芳基，例如視情況經一或多個 C_{1-10} 烷基取代之苯基；及
- C_{1-20} n-烷基鏈，其中n-烷基鏈之一或多個非毗鄰C原子可由視情況經取代之芳基或雜芳基、O、S、經取代之N、經取代之Si、-C=O及-COO-替代，且n-烷基鏈之一或多個H原子可由 C_{1-5} 烷基、F或芳基或雜芳基替代。經取代之N及經取代之Si之例示性取代基包括 C_{1-10} 烷基。若C原子由芳基或雜芳基替代，則芳基或雜芳基較佳係視情況經一或多個 C_{1-10} 烷基取代之苯基。

較佳間隔基團包括具支鏈或直鏈 C_{1-20} 烷基及苯基烷基。

式(I)之可交聯單元可直接或經由間隔基團、經由可交聯單元之任何原子結合至聚合物主鏈中之重複單元。在一個配置中，式(I)之可交聯單元經由式(I)之基團Ar之芳香族環原子結合至聚合物。在另一配置中，式(I)之可交聯單元直接或經由二價連接基團R經由式(I)之環丁基之 sp^3 -雜化碳原子中之一者結合至聚合物。在此情形下，環丁基可不攜載其他取代基，或可攜載除二價連接基團R外之一或多個單價取代基R。

式(I)之可交聯單元可在形成聚合物之後結合至聚合物主鏈，然而，用於形成聚合物之單體較佳包含式(I)之可交聯單元。聚合物中用於形成包含式(I)之可交聯單元的聚合物

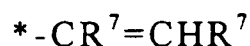
之單體之莫耳百分比及包含式(I)之可交聯單元的聚合重複單元的莫耳百分比視情況高達25 mol%，例如在2.5-25 mol%範圍內。

在可交聯基團係來自聚合物之單獨化合物之情形下，化合物可具有核心基團，例如C原子或苯基，其具有兩個或更多個經由各別兩個或更多個間隔基團附接至核心基團之可交聯單元。該化合物之間隔基團可選自上述間隔基團。聚合物可提供有能夠與可交聯化合物之可交聯單元反應之基團，以使在交聯時，聚合物共價結合包含式(I)之可交聯單元的化合物。或者，聚合物可實質上不含能夠與可交聯化合物之可交聯單元反應之基團，在該情形下化合物之交聯可產生聚合物與交聯化合物之互穿網絡。

在一個配置中，式(I)之可交聯單元經由式(I)之基團Ar之芳香族環原子結合至化合物或聚合物重複單元之間隔基團或聚合物主鏈。在另一配置中，式(I)之可交聯單元經由式(I)之環丁基之 sp^3 -雜化碳原子中之一者結合至化合物或聚合物重複單元之間隔基團或聚合物主鏈。

在一個配置中，組合物中之所有或實質上所有可交聯單元可為式(I)之單元。在另一配置中，可交聯組合物可含有除式(I)之單元外之可交聯單元，例如具有式(I)但其中每一R均係H之可交聯單元、及/或含有不飽和碳碳鍵之可交聯單元。

含有不飽和碳碳鍵之可交聯單元之實例包括式(V)之單元：



(V)

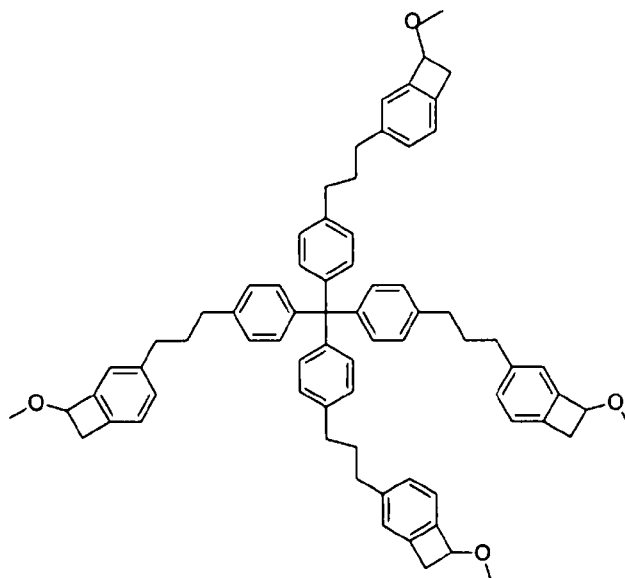
其中 R^7 在每次出現時獨立地係H或取代基，且*指示單元與H或取代基之附接或單元與聚合物之附接。

式(V)之單元可直接結合至聚合物主鏈，或可由間隔基團(例如 C_{1-20} 烷基鏈)與主鏈隔開。

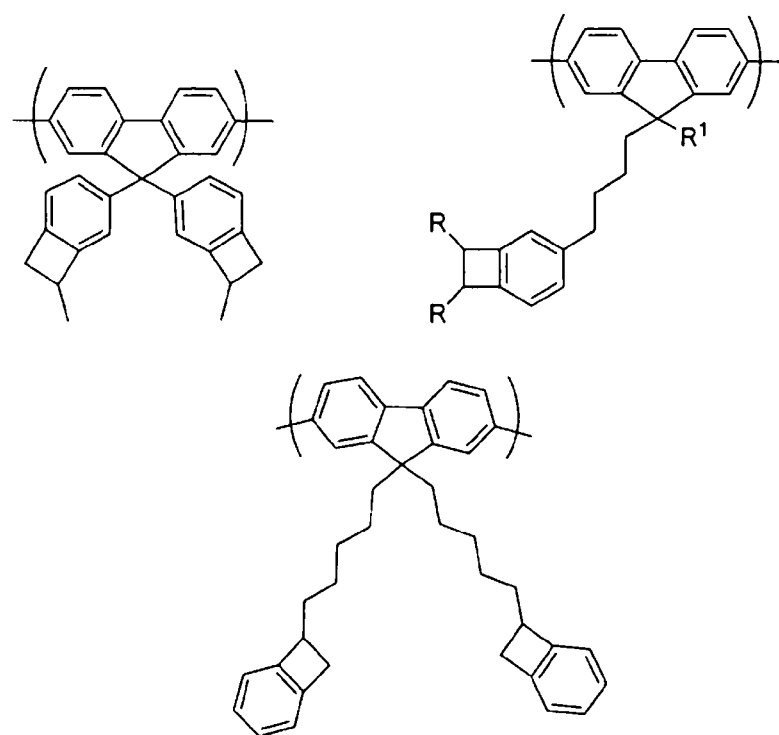
例示性取代基 R^7 包括 C_{1-20} 烷基及視情況經取代之芳基或雜芳基，例如經一或多個 C_{1-20} 烷基取代之苯基。在一個較佳實施例中，每一 R^7 均係H。在另一較佳實施例中，一個 R^7 係H且另一 R^7 係取代基。

式(I)之環丁烷環可開環以形成能夠在Diels-Alder反應中與親二烯物反應之二烯。親二烯物可為(例如)式(V)之可交聯單元。

下文闡釋包含式(I)之可交聯單元之化合物之實例：



下文闡釋經式(I)之可交聯單元取代之重複單元之實例：



其中R係如上文參照式(I)所述且R¹係如下文參照式(VII)所述。

可根據取代基對可交聯單元之交聯反應性之效應選擇式(I)之可交聯單元中之取代基R的數量、取代位置及標識。舉例而言，取代基R(例如烷氧基，其引起可交聯單元之交聯反應性大大增加，從而使得能夠極低溫度(例如<100℃)交聯)可適用，其中提供於化合物中之可交聯單元與聚合物混合。另一方面，在包含一或多個式(I)之可交聯單元之單體聚合之情形下，可較佳提供與未經取代之環丁烷相比可以較低溫度交聯之取代基R，但交聯溫度未降低至在單體之聚合期間發生交聯之程度。舉例而言，烷基取代基可為包含一或多個式(I)之可交聯單元之單體中的適宜取代基R。

交聯條件

交聯基團可藉由(例如)熱處理及/或暴露於具有用於交聯之波長及強度之光(例如UV光)來交聯。藉由熱處理之交聯可在高達約180°C、視情況高達約160°C、視情況高達約140°C或120°C之溫度下。處理時間可高達約60分鐘。處理時間可端視處理溫度而定。舉例而言，若實施小於約10分鐘，則高於180°C之溫度下之處理可適宜。

裝置可暴露於除熱交聯處理外之一或多個其他熱處理步驟。其他熱處理步驟包括在形成覆蓋層之前使電洞注入層退火，且若本發明方法用於使電洞傳輸層交聯，則包括在形成陰極之前及/或之後使發光層退火。根據本發明交聯之後之熱處理步驟可在不超過180°C、視情況不超過160°C、視情況不超過140°C或120°C之溫度下。

聚合物

在本發明適於有機電子裝置(例如有機發光裝置)領域中之情形下，可為包含兩個或更多個不同重複單元之均聚物或共聚物的聚合物可至少部分沿其主鏈共軛。

聚合物可含有呈聚合重複單元形式之可交聯基團，其中每一該重複單元包含經一或多個式(I)之可交聯單元取代之聚合物主鏈中的核心。

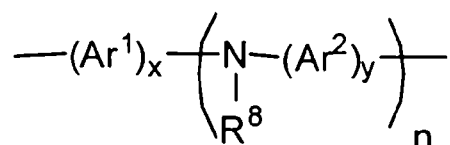
共軛聚合物之例示性重複單元包括(但不限於)如下文(i)-(iv)中所述之單元，其各自可經一或多個式(I)之可交聯單元取代。

重複單元(i)-(iv)中之每一者可不含可交聯單元；除式(I)之可交聯單元外之一或多個可交聯單元，例如包含末端雙

鍵之基團，例如包含式(V)之單元之可交聯基團；或至少一個式(I)之可交聯單元。

若重複單元不含式(I)之可交聯單元，則此單元可以聚合物之另一重複單元之取代基形式提供及/或提供於與聚合物混合之化合物中。

(i) 視情況經取代之(雜)芳基胺重複單元，例如式(VI)之重複單元：



(VI)

其中 Ar^1 及 Ar^2 在每次出現時獨立地選自視情況經取代之芳基或雜芳基， n 大於或等於 1，較佳地 1 或 2， R^8 係 H 或取代基，較佳地取代基，且 x 及 y 各自獨立地係 1、2 或 3。

R^8 在 $n > 1$ 時在每次出現時可相同或不同，較佳選自由以下組成之群：烷基，例如 C_{1-20} 烷基； Ar^3 ， Ar^3 基團之具支鏈或直鏈；或直接結合至式(VI)之 N 原子之可交聯單元或由間隔基團與其隔開的可交聯單元，其中 Ar^3 在每次出現時獨立地係視情況經取代之芳基或雜芳基。例示性間隔基團係如上文所述，例如 C_{1-20} 烷基、苯基及苯基- C_{1-20} 烷基。

Ar^3 基團可經一或多個如下文所述取代基取代。 Ar^3 基團之例示性具支鏈或直鏈可具有式 $\text{---}(\text{Ar}^3)_r\text{---}$ ，其中 Ar^3 在每次出現時獨立地選自芳基或雜芳基且 r 至少為 1，視情況 1、2 或 3。 Ar^3 基團之例示性具支鏈係 3,5-二苯基苯。

在 R^8 含有可交聯單元之情形下，可交聯單元可為或可不為式(I)之單元。若可交聯單元並非式(I)之單元，則可交聯單元可為與式(I)之單元反應之單元，該式(I)之單元可以聚合物之另一重複單元之取代基形式提供及/或提供於與聚合物混合之化合物中。

Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中之任一者可獨立地經一或多個取代基取代。較佳取代基選自由以下組成之基團 R^3 ：

烷基(例如 C_{1-20} 烷基)，其中一或多個非毗鄰C原子可由O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可由F或視情況經一或多個基團 R^4 取代之芳基或雜芳基替代，

視情況經一或多個基團 R^4 取代之芳基或雜芳基，

NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 ，

氟、硝基及氰基；

其中每一 R^4 皆獨立地係烷基(例如 C_{1-20} 烷基)，其中一或多個非毗鄰C原子可由O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可由F替代，且每一 R^5 皆獨立地選自由烷基及視情況經一或多個烷基取代之芳基或雜芳基組成之群。

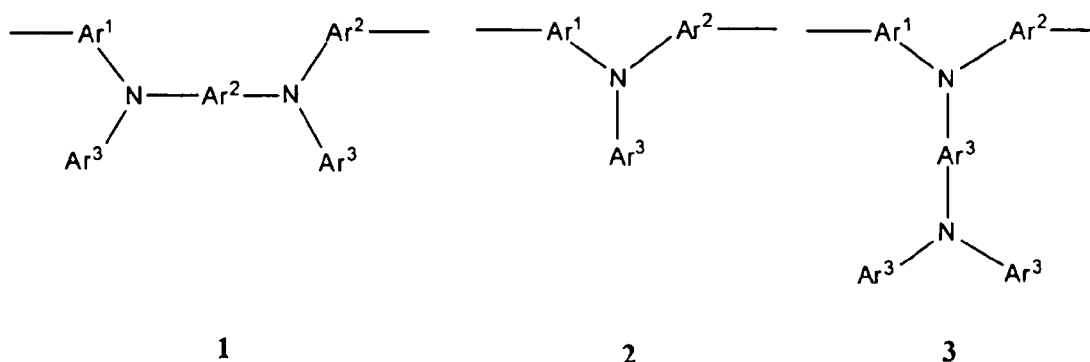
式(VI)之重複單元中之 Ar^1 、 Ar^2 及(若存在) Ar^3 中之任一者可由直接鍵或二價連接原子或基團連接至 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中之另一者。較佳二價連接原子及基團包括O、S；經取代之N；及經取代之C。

若存在，則 R^3 、 R^4 或二價連接基團之經取代之N或經取

代之C在每次出現時可分別獨立地係 NR^6 或 CR^6_2 ，其中 R^6 係烷基或視情況經取代之芳基或雜芳基。芳基或雜芳基 R^6 之可選取代基可選自 R^4 或 R^5 。

在一個較佳配置中， R^8 係 Ar^3 ，且 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中之每一者皆獨立地且視情況經一或多個 C_{1-20} 烷基取代。

符合式(VI)之尤佳單元包括式1-3之單元：



其中 Ar^1 及 Ar^2 係如上文所定義；且 Ar^3 係視情況經取代之芳基或雜芳基。若存在，則 Ar^3 之較佳取代基包括如針對 Ar^1 及 Ar^2 所述之取代基，具體而言烷基及烷氧基。

Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 較佳係苯基，其每一者皆可獨立地經一或多個如上文所述之取代基取代。

在另一較佳配置中，式(VI)之芳基或雜芳基係苯基，每一苯基皆視情況經一或多個烷基取代。

在另一較佳配置中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 係苯基，其每一者皆可經一或多個 C_{1-20} 烷基取代，且 $r=1$ 。

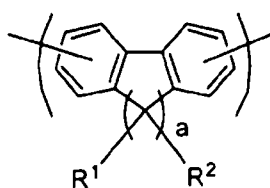
在另一較佳配置中， Ar^1 及 Ar^2 係苯基，其每一者皆可經一或多個 C_{1-20} 烷基取代，且 R^8 係3,5-二苯基苯，其中每一苯基皆可經一或多個烷基取代。

在另一較佳配置中， n 、 x 及 y 各自係1且 Ar^1 及 Ar^2 係由氧原子連接之苯基以形成吩噻嗪環。

在式(VI)之重複單元係以共聚物之重複單元形式提供的情形下，式(VI)之重複單元可構成共聚物之重複單元之0.1-99 mol%。在共聚物用作發光聚合物或電洞傳輸聚合物之情形下，式(VI)之重複單元可以小於50 mol%、視情況小於20 mol%之量提供。

(ii) 視情況經取代之伸(雜)芳基重複單元，例如苯基、萸及茚并萸重複單元，其各自可視情況經一或多個取代基(例如烷基或烷氧基)取代。

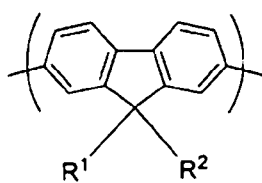
例示性萸及萸類似重複單元包括式(VII)之重複單元：



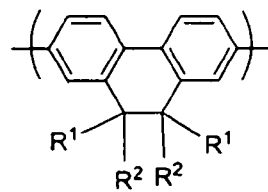
(VII)

其中 R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地係H或取代基， a 至少為1，視情況1、2或3，且其中附接至同一C原子之 R^1 及 R^2 可連接形成環。

式(VII)之例示性重複單元包括式(VIIa)之單元(其中 a 係1)及式(VIIb)之重複單元(其中 a 係2)：



(VIIa)



(VIIb)

R^1 及 R^2 視情況選自由以下組成之群：氫；視情況經取代之 Ar^3 或 Ar^3 基團之直鏈或具支鏈，其中 Ar^3 係如上文參照式(VI)所述；視情況經取代之烷基，例如 C_{1-20} 烷基，其中烷基之一或多個非毗鄰C原子可由O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代；及交聯單元，其可直接結合至第單元或由如上述間隔基團與第單元隔開。

在 R^1 或 R^2 含有可交聯單元之情形下，可交聯單元可為或可不為式(I)之單元。若可交聯單元並非式(I)之單元，則可交聯單元可為與式(I)之單元反應之單元，該式(I)之單元可以聚合物之另一重複單元之取代基形式提供及/或提供於與聚合物混合之化合物中。

在 R^1 或 R^2 包含烷基之情形下，烷基之可選取代基包括F、CN、硝基以及視情況經一或多個基團 R^4 取代之芳基或雜芳基，其中 R^4 係如上文所述。

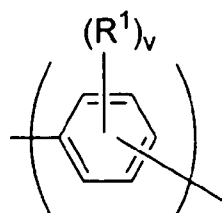
在 R^1 或 R^2 包含芳基或雜芳基之情形下，每一芳基或雜芳基皆可獨立地經取代，且芳基或雜芳基較佳係苯基。芳基或雜芳基之較佳可選取代基包括一或多個如上文參照式(VI)所述之取代基 R^3 。

除取代基 R^1 及 R^2 以外，第單元之可選取代基較佳選自由以下組成之群：烷基，其中一或多個非毗鄰C原子可由O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代；視情況經取代之芳基；視情況經取代之雜芳基；氟；氰基及硝基。

若存在，則式(VII)之重複單元中之經取代之N可在每次出現時獨立地為 NR^5 或 NR^6 。

在一個較佳配置中， R^1 及 R^2 中之至少一者包含視情況經取代之 C_1 - C_{20} 烷基；或視情況經取代之芳基，具體而言經一或多個 C_{1-20} 烷基取代之苯基。

例示性伸苯基重複單元包括式(VIII)重複單元：



(VIII)

其中 R^1 係如上文參照式(VII)所述； v 係0、1、2、3或4；在 v 係2、3或4之情形下，每一 R^1 相同或不同；且毗鄰基團 R^1 可連接形成環。視情況， v 係1或2。視情況， R^1 在每次出現時係視情況經取代之 C_1 - C_{20} 烷基。視情況，式(VIII)之單元經1,4-連接。

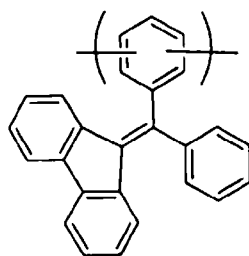
在一個較佳配置中，式(VIII)之重複單元經1,4-連接且取代基 R^1 存於2位中且視情況亦存於5位中。

在其中一或多個取代基 R^1 含有可交聯單元之情形下，可交聯單元可直接結合至式(VIII)之苯基或由間隔基團(例如如上述間隔基團)自其隔開。可交聯單元可為或可不為式(I)之單元。若可交聯單元並非式(I)之單元，則可交聯單元可為與式(I)之單元反應之單元，該式(I)之單元可以聚合物之另一重複單元之取代基形式提供及/或提供於與聚合物混合之化合物中。

(iii) 三重態猝滅重複單元- 三重態猝滅重複單元係在

引入聚合物中時與不存在三重態猝滅重複單元之聚合物相比提供聚合物之三重態能階降低的單元。三重態猝滅重複單元可為三重態激子提供非輻射衰變之路徑，由此降低可對裝置性能有害之三重態-三重態相互作用的可能性。

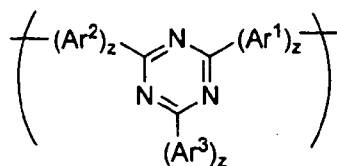
例示性三重態猝滅重複單元具有式(IX)：



(IX)

式(IX)之重複單元可經取代或未經取代。例示性取代基包括一或多個如上文參照式(VI)所述之取代基 R^3 ，較佳一或多個 C_{1-20} 烷基。

(iv) 主體聚合物之例示性三嗪重複單元具有式(XIV)：



(XIV)

其中 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 係如上文參照式(VI)所述，且可各自獨立地經一或多個參照 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所述之取代基取代，且 z 在每次出現時獨立地至少為1，視情況1、2或3。較佳地，式(XIV)之 Ar^1 及 Ar^2 及 Ar^3 各自係苯基，每一苯基視情況且獨立地經一或多個 C_{1-20} 烷基取代。

式(XIV)之 Ar^3 較佳係苯基，且視情況經一或多個 C_{1-20} 烷

基或可交聯單元取代。可交聯單元可為或可不為直接結合至 Ar^3 或由間隔基團(例如如上文所述間隔基團)與 Ar^3 隔開之式(I)之單元。若可交聯單元並非式(I)之單元，則可交聯單元可為與式(I)之單元反應之單元，該式(I)之單元可以聚合物之另一重複單元之取代基形式提供及/或提供於與聚合物混合之化合物中。

聚合物可包含阻斷或減少沿聚合物鏈之共軛且藉此增加聚合物帶隙之重複單元。舉例而言，聚合物可包含扭轉偏離聚合物主鏈之平面從而降低沿聚合物主鏈之共軛之單元、或不提供沿聚合物主鏈之任何共軛路徑的單元。降低沿聚合物主鏈之共軛之例示性重複單元係式(VIII)之經取代或未經取代之1,3-取代之伸苯基重複單元及在2位及/或5位上經 C_{1-20} 烷基取代之式(VIII)之1,4-伸苯基重複單元。

聚合物合成

製備共軛聚合物(例如上述式(IIIa)、(IIIb)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)及(XIV)之重複單元中之一或多者的聚合物)之較佳方法包含「金屬插入」，其中金屬錯合物觸媒之金屬原子插在芳基或雜芳基與單體之離去基團之間。例示性金屬插入方法係如(例如)WO 00/53656中所述之Suzuki聚合及如(例如)T. Yamamoto, 「Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes」, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205中所述之Yamamoto聚合。在Yamamoto聚合之情形下，使用鎳錯合物觸媒；在Suzuki聚合之情形

下，使用鈀錯合物觸媒。

舉例而言，在藉由Yamamoto聚合之直鏈聚合物的合成中，使用具有兩個反應性鹵素基團之單體。類似地，根據Suzuki聚合之方法，至少一個反應基團係硼衍生基團，例如酮酸或酮酸酯，且另一反應基團係鹵素。較佳鹵素係氯、溴及碘，最佳為溴。

因此，應瞭解，貫穿本申請案闡釋之重複單元可衍生自攜載適宜離去基團之單體。同樣，端基或側基可藉由適宜離去基團之反應結合至聚合物。

Suzuki聚合可用於製備立體規則、嵌段及隨機共聚物。具體而言，在一個反應基團係鹵素且另一反應基團係硼衍生基團時，可製備均聚物或隨機共聚物。或者，在第一單體之兩個反應基團均係硼且第二單體之兩個反應基團均係鹵素時，可製備嵌段或立體規則共聚物。

作為鹵化物之替代物，能夠參與金屬插入之其他離去基團包括磺酸及磺酸酯，例如甲苯磺酸酯、甲磺酸酯及三氟甲磺酸酯。

電荷傳輸層及電荷阻擋層

可在陽極與一或多個發光層之間提供電洞傳輸層。同樣，可在陰極與一或多個發光層之間提供電子傳輸層。

類似地，可在陽極與發光層之間提供電子阻擋層且可在陰極與發光層之間提供電洞阻擋層。傳輸層及阻擋層可組合使用。端視單一層之HOMO及LUMO能階，其可既傳輸電洞及電子中之一者，又阻擋電洞及電子中之另一者。

尤其若自溶液沈積覆蓋該電荷傳輸層或電荷阻擋層之層，則電荷傳輸層或電荷阻擋層可交聯。用於此交聯之可交聯基團可為包含式(I)之單元之可交聯基團。

若存在，則位於陽極與發光層之間之電洞傳輸層較佳具有如由光電子光譜量測之小於或等於5.5 eV、更佳約4.8 eV至5.5 eV之HOMO能階。可選擇電洞傳輸層之HOMO能階以便在毗鄰層(例如發光層)之0.2 eV內，視情況0.1 eV內，以提供該等層之間之電洞傳輸之較小障壁。

若存在，則位於發光層與陰極之間之電子傳輸層較佳具有如由方波循環伏安法量測之約3 eV至3.5 eV之LUMO能階。舉例而言，可在最接近陰極之發光層與陰極之間提供厚度在0.2 nm至2 nm範圍內之一氧化矽或二氧化矽之層或其他薄介電層。可使用循環伏安法量測HOMO及LUMO能階。

電洞傳輸層可含有電洞傳輸(雜)芳基胺，例如包含式(VI)之電洞傳輸重複單元的均聚物或共聚物。例示性共聚物包含式(VI)之重複單元及視情況經取代之伸(雜)芳基共重複單元，例如如上文所述苯基、萸或茛并萸重複單元，其中該等伸(雜)芳基重複單元中之每一者可視情況經一或多個取代基(例如烷基或烷氧基)取代。特定共重複單元包括如上文所述式(VII)之萸重複單元及視情況經取代之式(VIII)之伸苯基重複單元。

電子傳輸層可含有包含視情況經取代之伸芳基重複單元之鏈(例如萸重複單元之鏈)的聚合物。

發光層

適用於 OLED 之發光層之發光材料包括小分子、聚合及樹枝狀材料，及其組合物。適宜發光聚合物包括共軛聚合物，例如經取代或未經取代之聚(伸芳基伸乙烯基)(例如聚(對伸苯基伸乙烯基))及經取代或未經取代之聚伸芳基，例如：聚萘，尤其 2,7-連接之 9,9-二烷基聚萘或 2,7-連接之 9,9-二芳基聚萘；聚螺萘，尤其 2,7-連接之聚-9,9-螺萘；聚節并萘，尤其 2,7-連接之聚節并萘；聚伸苯基，尤其經烷基或烷氧基取代之聚-1,4-伸苯基。該等聚合物揭示於(例如) Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750 及其中之參照文獻中。

用作本發明之裝置中之發光材料的聚合物可包含選自以下之重複單元：式(VI)之經取代或未經取代之胺重複單元及/或如上文所述經取代或未經取代之伸芳基或伸雜芳基重複單元，具體而言上述式(VII)之萘重複單元及/或式(VIII)之伸苯基重複單元。在發光層包括聚合物之情形下，發光層可藉由(例如)提供於發光層中之式(I)之可交聯單元的交聯來交聯。

發光層可僅由發光材料組成，或可包含此材料與一或多種其他材料之組合。具體而言，發光材料可與電洞及/或電子傳輸材料摻和，或者可共價結合至電洞及/或電子傳輸材料，如(例如)WO 99/48160 中所揭示。

發光共聚物可包含發光區以及電洞傳輸區及電子傳輸區中之至少一者，如(例如)WO 00/55927 及 US 6353083 中所揭示。若僅提供電洞傳輸區及電子傳輸區中之一者，則電

致發光區亦可提供電洞傳輸功能及電子傳輸功能中之另一者，例如，如上文所述式(VI)之胺單元可提供電洞傳輸功能及發光功能二者。包含發光重複單元以及電洞傳輸重複單元及電子傳輸重複單元中之一者或二者之發光共聚物可在聚合物主鏈中(根據US 6353083)或在自聚合物主鏈懸垂之聚合物側基中提供該等單元。

適宜發光材料可在電磁波譜之UV、可見及/或紅外區發射。OLED可含有紅色、綠色及發藍光材料中之一或多者。

發藍光材料可具有峰值波長在小於或等於480 nm範圍內(例如在400 nm至480 nm範圍內)之光致發光波譜。

綠色發光材料可具有峰值波長在480 nm以上至560 nm範圍內之光致發光波譜。

紅色發光材料可具有峰值波長在560 nm以上至630 nm範圍內之光致發光波譜。

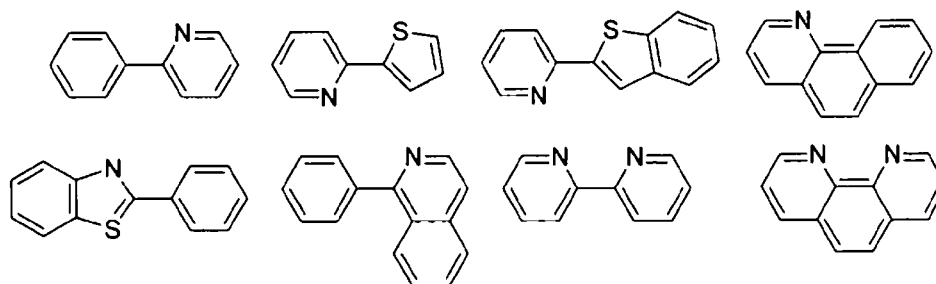
可使用一種以上發光材料。舉例而言，可使用紅色、綠色及發藍光摻雜劑來獲得白色發射光。

發光層可包含主體材料及至少一種發光摻雜劑。主體材料可係如上文所述之在不存在摻雜劑時將自身發光之材料。當在裝置中使用主體材料及摻雜劑時，單獨之摻雜劑可發光。或者，主體材料及一或多種摻雜劑可發光。可藉由自多個光源發射(例如自主體及一或多種摻雜劑二者發射或自多種摻雜劑發射)來生成白光。

在螢光發光摻雜劑之情形下，主體材料之單重態激發態

代之芳基或雜芳基； X^1 及 Y^1 可相同或不同且獨立地選自碳或氮；且 Ar^4 及 Ar^5 可稠和在一起。 X^1 係碳且 Y^1 係氮之配體尤佳。

二齒配體之實例如下所示：



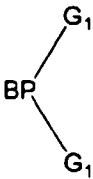
Ar^4 及 Ar^5 中之每一者皆可攜載一或多個取代基。該等取代基之兩者或更多者可連接以形成環，例如芳香族環。

適用於d區元素之其他配體包括二酮酸鹽，具體而言乙酰丙酮酸鹽(acac)；三芳基膦及吡啶，其每一者皆可經取代。

例示性取代基包括如上文參照式(VI)所述之基團 R^3 。尤佳取代基包括氟或三氟甲基，其可用於使錯合物之發射藍移，例如如在WO 02/45466、WO 02/44189、US 2002-117662及US 2002-182441中所揭示；烷基或烷氧基，例如 C_{1-20} 烷基或烷氧基，其可如在JP 2002-324679中所揭示；唑，其在使用錯合物作為發射材料時可用於有助於電洞傳輸至該至錯合物，例如如在WO 02/81448中所揭示；溴、氯或碘，其可用於官能化配體以便附接其他基團，例如如在WO 02/68435及EP 1245659中所揭示；及樹枝狀基團(dendron)，其可用於獲得或增強金屬錯合物之溶液可處理性，例如如在WO 02/66552中所揭示。

發光樹枝狀聚合物通常包含結合至一或多個樹枝狀基團之發光核心，其中每一樹枝狀基團皆包含分支點及兩個或更多個樹枝狀分支。較佳地，樹枝狀基團至少部分地共軛，且分支點及樹枝狀分支中之至少一者包含芳基或雜芳基，例如苯基。在一個配置中，分支點基團及分支基團均係苯基，且每一苯基皆可獨立地經一或多個取代基(例如烷基或烷氧基)取代。

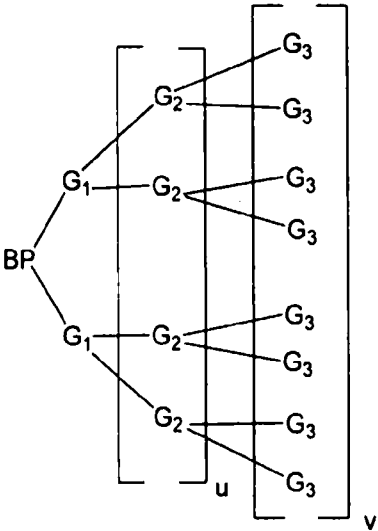
樹枝狀基團可具有視情況經取代之式(XII)



(XII)

其中BP代表附接至核心之分支點，且G₁代表第一代分支基團。

樹枝狀基團可係第一代、第二代、第三代或更高代樹枝狀基團。G₁可經兩個或更多個第二代分支基團G₂等取代，如在視情況經取代之式(XIIa)中：



(XIIa)

其中 u 係 0 或 1；若 u 係 0，則 v 係 0，或若 u 係 1，則 v 可係 0 或 1；BP 代表附接至核心之分支點，且 G_1 、 G_2 及 G_3 代表第一代、第二代及第三代樹枝狀基團分支基團。

BP 及 / 或任一基團 G 可經一或多個取代基 (例如一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基) 取代。

若使用，則發光摻雜劑可以相對於其主體材料約 0.05 莫耳 % 至最多約 20 莫耳 %、視情況約 0.1 莫耳 % 至 10 莫耳 % 之量存在。

可將發光摻雜劑以物理方式與主體材料混合，或可將其以上文關於發光摻雜劑與電荷傳輸材料之結合所述相同之方式化學結合至主體材料。

可存在一個以上發光層。多個發光層可一起產生白色光。

發光層可經圖案化或未經圖案化。舉例而言，可使用包含未圖案化層之裝置作為照明源。白光發射裝置尤其適用於此目的。包含圖案化層之裝置可係 (例如) 主動式矩陣顯示器或被動式矩陣顯示器。在主動式矩陣顯示器之情形下，圖案化電致發光層通常係與圖案化陽極層及未圖案化陰極組合使用。在被動式矩陣顯示器之情形下，陽極層係由陽極材料之平行條帶形成，且電致發光材料及陰極材料之平行條帶與陽極材料垂直配置，其中電致發光材料及陰極材料之條帶通常由藉由光微影形成之絕緣材料條帶 (「陰極隔離帶」) 來隔離。

電洞注入層

可在陽極與一或多個發光層之間提供可自導電有機或無機材料形成之導電電洞注入層，以有助於電洞自陽極注入一或多個半導體聚合物層。電洞傳輸層可與電洞注入層組合使用。

摻雜有機電洞注入材料之實例包括視情況經取代之摻雜聚(乙烯二氧噻吩)(PEDT)，具體而言摻雜有電荷平衡聚酸(例如如 EP 0901176 及 EP 0947123 中揭示之聚磺苯乙烯(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸，例如 Nafion®)之 PEDT；聚苯胺，如 US 5723873 及 US 5798170 中揭示；及視情況經取代之聚噻吩或聚(噻吩并噻吩)。導電無機材料之實例包括過渡金屬氧化物，例如 VOx、MoOx 及 RuOx，如 Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753 中所揭示。

陰極

陰極選自具有允許電子注入一或多個發光層之功函數的材料。其他因素影響陰極之選擇，例如陰極與發光材料之間之不利相互作用的可能性。陰極可由諸如鋁層等單一材料組成。或者，其可包含複數種金屬，例如低功函數材料及高功函數材料(例如鈣及鋁)之雙層，如 WO 98/10621 中揭示。陰極可含有具有元素銀之層，如 WO 98/57381, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 及 WO 02/84759 中所揭示，例如經一或多個其他導電層(例如鋁及/或銀)封蓋之銀層。陰極可在 OLED 之發光層與陰極之一或多個導電層(例如一或多個金屬層)之間含有金屬化合物(具體而言鹼金屬

或鹼土金屬之氧化物或氟化物)之薄層。該等金屬化合物可有助於電子注入，例如氟化鋰，如 WO 00/48258 中所揭示；氟化鋇，如 Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001 中所揭示；及氧化鋇。為將電子有效注入裝置中，陰極之功函數較佳地低於 3.5 eV，更佳地低於 3.2 eV，最佳地低於 3 eV。金屬之功函數可參見(例如)Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977。

陰極可直接接觸發光層，或可由一或多個其他層(例如半導體電子傳輸層)與發光層隔開。

陰極可不透明或透明。透明陰極對於主動式矩陣裝置尤其有利，此乃因該等裝置中穿過透明陽極之發射至少部分地受到位於發射像素下方之驅動電路的阻擋。透明陰極包含足夠薄以透明之電子注入材料層。通常，此層之橫向導電率將因其較薄而較低。在此情形下，電子注入材料層與較厚透明導電材料層(例如氧化銦錫)組合使用。

應瞭解，透明陰極裝置無需具有透明陽極(當然，除非期望完全透明之裝置)，且因此可用諸如鋁層等反射材料層替代或補充用於底部發射裝置之透明陽極。透明陰極裝置之實例揭示於(例如) GB 2348316 中。

囊封

有機光電子裝置往往對水分及氧敏感。因此，基板 1 較佳具有防止水分及氧侵入裝置之良好障壁性質。基板可為玻璃，然而，可使用替代基板，具體而言裝置之撓性係合意的。舉例而言，基板可僅包含塑膠或塑膠與其他基板層

之組合，例如交替塑膠及陶瓷層或薄玻璃及塑膠之壓層，例如EP 0949850中所揭示。

裝置可經囊封物(未顯示)囊封以防止水分及氧侵入。適宜囊封物包括玻璃片；具有適宜障壁性質之膜，例如二氧化矽、一氧化矽、氮化矽或如(例如)WO 01/81649中所揭示之聚合物及電介質之交替堆疊；或如(例如)WO 01/19142中所揭示之氣密容器。在透明陰極裝置之情形下，透明囊封層(例如一氧化矽或二氧化矽)可沈積至微米厚度等級，但在一個較佳實施例中，該層之厚度在20 nm至300 nm範圍內。用於吸收可滲透穿過基板或囊封物之任何大氣水分及/或氧之吸收劑材料可佈置於基板與囊封物之間。

溶液處理

用於形成組合物之可溶液處理之調配物的適宜溶劑可選自常見有機溶劑，例如單烷基苯或多烷基苯，例如甲苯及二甲苯。

例示性溶液沈積技術包括印刷及塗佈技術，例如旋塗、浸塗、輥對輥塗佈或輥對輥印刷、刮刀塗佈、狹縫模具式塗佈、凹版印刷、絲網印刷及噴墨印刷。

塗佈方法(例如彼等上文所述者)尤其適於無需對一或多個發光層實施圖案化之裝置，例如適於照明應用或簡單單色分段顯示器。

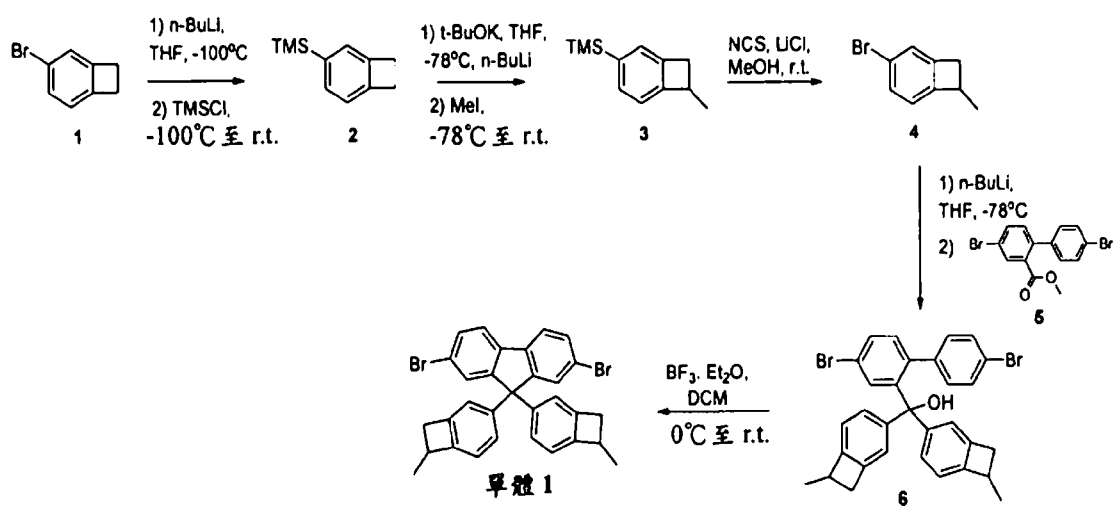
印刷尤其適於高資訊容量顯示器，具體而言全彩顯示器。可藉由在第一電極上提供圖案化層並界定用於印刷一種顏色(在單色裝置之情形下)或多種顏色(在多色、具體而

言全彩裝置之情形下)之孔來對裝置實施噴墨印刷。圖案化層通常係經圖案化以界定孔之光阻劑層，如在(例如)EP 0880303中所述。

作為孔之替代物，可將油墨印刷至圖案化層內所界定之通道中。具體而言，可將光阻劑圖案化以形成通道，其與孔不同，在複數個像素上延伸，且通道末端可封閉或開放。

實例

單體實例 1



3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)

於 -100°C 下向 3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(1)(50.0 g, 0.27 mol)存於 THF(500 ml)中之溶液中逐滴添加 n-BuLi(2.5 M, 115 ml, 0.29 mol)，以便維持內部溫度低於 -95°C 。於 -100°C 將混合物攪拌 3 hr 並向其中逐滴添加三甲基甲矽烷基氯(36.7 ml, 0.29 mol)，以便維持內部溫度低於 -95°C 。使混合物升溫至室溫過夜。

將反應混合物冷卻至 0°C ，用 H_2O (200 ml)驟冷並在減壓

下濃縮。將殘餘物用己烷(3×200 ml)萃取，將合併之有機萃取物用H₂O(3×200 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥並在減壓下濃縮，從而獲得橙色油狀3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(56 g, GC-MS: M⁺=176)，其未經進一步純化即用於下一步驟中。

7-甲基-3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(3)

於-74℃下向t-BuOK(45.9 g, 0.41 mol)存於THF(1000 ml)中之溶液中添加3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(48.2 g, 0.27 mol)，之後添加n-BuLi(164 ml, 0.41 mol)並將所得溶液於-74℃下攪拌1 hr。隨後向溶液中逐滴添加碘甲烷(50.2 ml, 0.30 mol)並使反應混合物升溫至室溫過夜。

將反應混合物冷卻至0℃，用NH₄Cl水溶液(400 ml, 10% w/v)驟冷並在減壓下濃縮。將殘餘物用己烷(3×200 ml)萃取，將合併之有機萃取物用H₂O(3×200 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥並在減壓下濃縮，從而產生橙色油狀物。經由塞(二氧化矽，己烷)過濾油狀物，從而獲得無色油狀48.1 g 7-甲基-3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(3)(48.1 g, GC-MS: M⁺=190，92.8%產率，分離為異構體之混合物)。

3-溴-7-甲基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(4)

於25℃下向7-甲基-3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(3)(48.1 g, 0.25 mol)存於MeOH(1000 ml)中之溶液中添加N-氯琥珀醯亞胺(37.1 g, 0.28 mol)，之後添加溴化鋰(24.1 g, 0.28 mol)並將反應混合物於此溫度下攪拌2

hr。隨後將其用 H_2O (200 ml) 驟冷，並在減壓下濃縮。將殘餘物用己烷 (200 ml $\times$ 4) 萃取，將合併之有機萃取物用 H_2O (3 $\times$ 200 ml) 洗滌，經 MgSO_4 乾燥並在減壓下濃縮，從而產生淺黃色油狀物。藉由管柱層析 (二氧化矽，己烷) 純化油狀物，從而產生無色油狀期望產物 3-溴-7-甲基-二環 [4.2.0] 辛-1,3,5-三烯 (4) (42.6 g，GC-MS: M^+ =196， M^- =198，分離為異構體之混合物)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ =1.37 (d, J =7.1 Hz, 3H), 2.68 (d, J =14.2 Hz, 1H), 3.36 (dd, J =14.1 Hz, 5.2 Hz, 1H), 3.49 (m, 1H), 6.92 (d, J =7.7 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.33 (d, J =7.7 Hz, 1H)。

1-(4,4'-二溴聯苯-2-基)-1,1-雙(7''-甲基-二環 [4.2.0] 辛-1'',3'',5''-三烯-3''-基) 甲醇 (6)

於 -74°C 下向 3-溴-7-甲基-二環 [4.2.0] 辛-1,3,5-三烯 (4) (42.6 g, 0.21 mol) 存於 THF (365 ml) 中之溶液中逐滴添加 $n\text{-BuLi}$ (2.5 M, 82.6 ml, 0.21 mol) 並將混合物於此溫度下攪拌 3 hr。逐滴添加存於 THF (60 ml) 中之呈溶液形式之 4-4'-二溴-聯苯-2-甲酸甲基酯 (5) (34.4 g, 0.09 mol) 並使混合物升溫至室溫過夜。

將反應混合物冷卻至 0°C ，用 HCl (2 M, 90 ml) 驟冷，在減壓下濃縮並用己烷 (3 $\times$ 200 ml) 萃取殘餘物。將合併之有機萃取物用 H_2O (3 $\times$ 200 ml) 洗滌，經 MgSO_4 乾燥並在減壓下濃縮，從而產生黃色油狀物。藉由管柱層析 (二氧化矽，45% 甲苯：己烷) 純化油狀物，從而產生白色發泡體狀期望

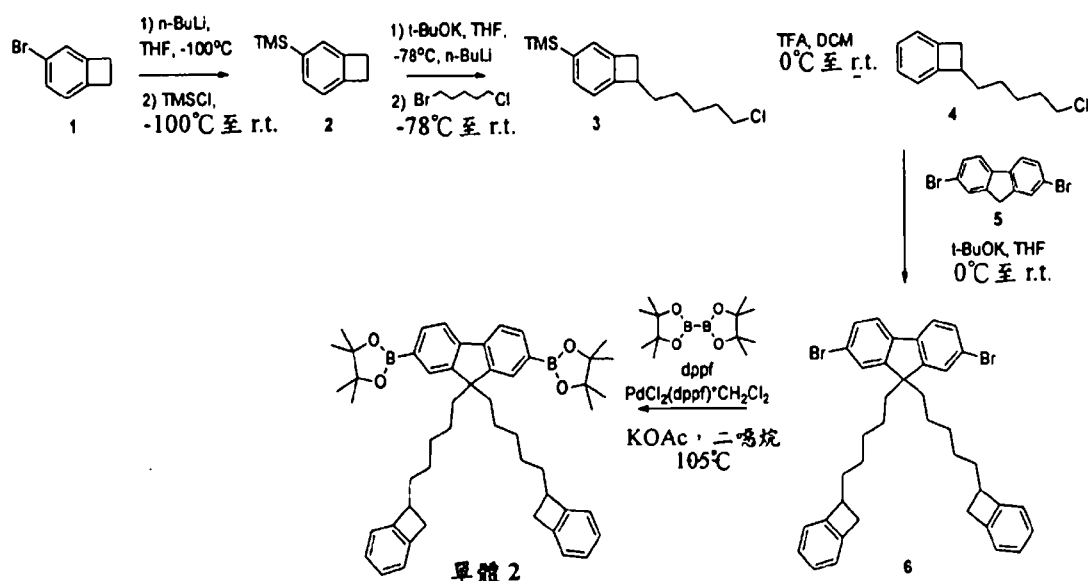
產物 1-(4,4'-二溴聯苯-2-基)-1,1-雙(7''-甲基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-3''-基)甲醇(6)(24.1 g, 45.1%產率)。

2,7-二溴-9,9-雙(7'-甲基-二環[4.2.0]辛-1',3',5'-三烯-3'-基)蒽(單體1)：

於 -5°C 下向 1-(4,4'-二溴聯苯-2-基)-1,1-雙(7''-甲基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-3''-基)甲醇(6)(24.1 g, 0.04 mol)存於 DCM(80 ml) 中之溶液中逐滴添加三氯化硼合二乙醚(25.8 ml, 0.21 mol)，並使混合物升溫至室溫過夜。將反應混合物倒入冰/水混合物(200 ml)中並攪拌 30 min。分離有機相並在磷酸三鉀水溶液(80 ml, 10% w/v)上攪拌 1 hr。分離有機相，用 H₂O(3×80 ml)洗滌，經 MgSO₄ 乾燥並在減壓下濃縮，從而產生黃色固體。藉由管柱層析(二氧化矽，96%己烷：DCM)純化固化且隨後藉由製備型 HPLC 純化 1 g 固體，從而產生白色固體狀 2,7-二溴-9,9-雙(7'-甲基-二環[4.2.0]辛-1',3',5'-三烯-3'-基)蒽(單體1)(0.3 g，藉由 HPLC 為 95.98%純淨，分離為異構體之混合物)。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=1.36 (d, J=7.1 Hz, 6H), 2.62 (dd, J=14.1 Hz, 1.7 Hz, 2H), 3.28 (dd, J=14.1 Hz, 5.3 Hz, 2H), 3.49 (m, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.91 (d, J=7.7 Hz, 2H), 6.99 (d, J=7.7 Hz, 2H), 7.45 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.56 (d, J=8.1 Hz, 2H)。

單體實例 2



3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)

於-100℃下向3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(1)(50.8 g, 0.278 mol)存於THF(500 ml)中之溶液中逐滴添加n-BuLi(2.5 M, 117 ml, 0.291 mol)，以便維持內部溫度低於-95℃。於-100℃將混合物攪拌3 hr並逐滴添加三甲基甲矽烷基氯(37.2 ml, 0.291 mol)，以便維持內部溫度低於-95℃。使混合物升溫至室溫過夜。

將反應混合物冷卻至0℃，用H₂O(200 ml)驟冷並在減壓下濃縮。將殘餘物用己烷(3×200 ml)萃取，將合併之有機萃取物用H₂O(3×200 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥並在減壓下濃縮，從而獲得無色油狀3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(53 g)。

GC-MS: M⁺=176, ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=0.26 (s, 9H), 3.19 (m, 4H), 7.07 (d, J=7.3 Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.38 (d, J=7.3 Hz, 1H)。

7-(5'-氯-戊基)-3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯
(3)

於-74°C下向第三丁醇鉀(45.7 g, 0.408 mol)存於THF(200 ml)中之溶液中逐滴添加3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(47.9 g, 0.272 mol)，之後添加n-BuLi(2.5 M, 163 ml, 0.408 mol)並使所得溶液升溫至室溫。隨後於-74°C下將其逐滴添加至1-溴-5-氯戊烷(37.6 ml, 0.285 mol)存於THF(440 ml)中之溶液中。使反應混合物升溫至室溫過夜。

將反應混合物冷卻至0°C，用H₂O(250 ml)驟冷並在減壓下濃縮。將殘餘物用己烷(3×200 ml)萃取，將合併之有機萃取物用H₂O(3×200 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥並在減壓下濃縮，從而得到橙色液體。藉由管柱層析(二氧化矽，10%二氯甲烷:己烷)純化，從而獲得48.1 g無色液體狀7-(5-氯-戊基)-3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(3)(48.1 g，68%產率，分離為異構體之混合物)。

GC-MS: M⁺=280。

7-(5'-氯-戊基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(4)

於0°C下向7-(5'-氯-戊基)-3-三甲基甲矽烷基二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(3)(51.7 g, 0.184 mol)存於二氯甲烷(220 ml)中之溶液中逐滴添加三氟乙酸(18.0 ml, 0.242 mol)，並將反應混合物於室溫下攪拌4 hr。將反應混合物冷卻至0°C並用H₂O(200 ml)驟冷。將水相用二氯甲烷(200 ml×2)萃取，將合併之有機萃取物用H₂O(4×200 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥

並在減壓下濃縮，從而產生黃色液體。藉由管柱層析(二氧化矽，10%二氯甲烷：己烷)純化液體，從而產生無色液體狀期望產物 7-(5-氯-戊基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(4) (27.1 g, 70%產率)。

GC-MS: $M^+ = 208$, ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52$ (m, 4H), 1.70 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 3.49 (m, 1H), 2.73 (dd, $J = 13.9$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H), 3.32 (dd, $J = 13.9$ Hz, $J = 5.2$ Hz, 1H), 3.46 (m, 1H), 3.56 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 7.07 (m, 2H), 7.19 (m, 2H)。

2,7-二溴-9,9-雙(5'-戊基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-7''-基)第(6)

向 2,7-二溴第(5)(19.1 g, 0.059 mol)存於 THF(270 ml)中之溶液中添加第三丁醇鉀(19.9 g, 0.177 mol)，將混合物於室溫下攪拌 1 hr 並添加 7-(5'-氯-戊基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(4)(27.1 g, 0.130 mol)。使反應混合物於室溫下過夜。

過濾(氧化鋁，50%己烷：二氯甲烷)反應混合物並在減壓下濃縮濾液。使殘餘物經受管柱層析(二氧化矽，己烷：二氯甲烷之梯度)，從而產生無色油狀物。將油狀物溶解於二氯甲烷(200 ml)中，添加硫酸(95-97%，20 ml)並將混合物攪拌 30 min。將有機萃取物用硫酸(95-97%，20 ml $\times$ 2)、乙酸鈉(10% wt/v, 100 ml)洗滌，經 MgSO_4 乾燥並在減壓下濃縮。經由塞(二氧化矽，30%二氯甲烷：己烷)過濾殘餘物並在減壓下濃縮，從而產生無色油狀期望產物 2,7-二溴-9,9-雙(5'-戊基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-7''-

基)第(6)(14.0 g, 36%產率, 純度: 藉由HPLC為95.4%)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ =0.61 (m, 4H), 1.14 (m, 4H), 1.28 (m, 4H), 1.52 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 2.64 (dd, J =13.9 Hz, 2.2 Hz, 2H), 3.24 (dd, J =13.9 Hz, 5.2 Hz, 2H), 3.33 (m, 2H), 7.01 (d, J =6.5 Hz, 2H), 7.03 (d, J =6.7 Hz, 2H), 7.15 (m, 4H), 7.45 (m, 4H), 7.53 (m, 2H)。

2,7-醯酸頻哪醇酯-9,9-雙(5'-戊基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-7''-基)第(單體2):

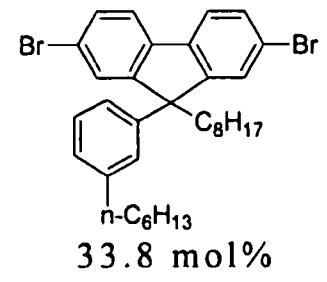
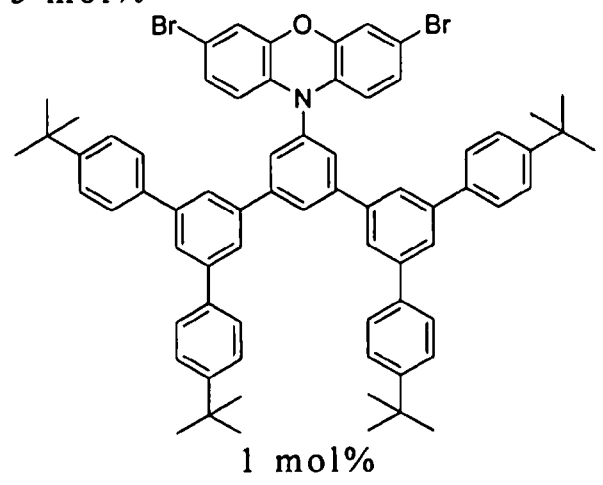
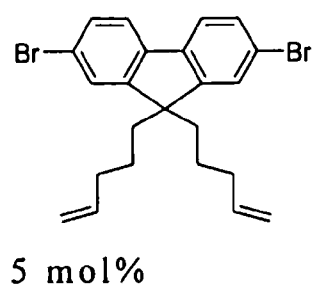
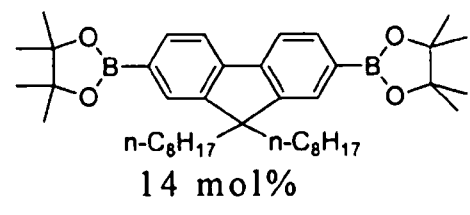
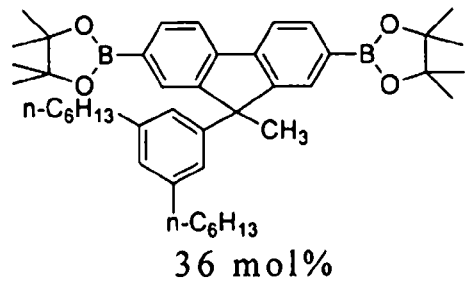
將2,7-二溴-9,9-雙(5'-戊基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-7''-基)第(6)(14.0 g, 0.021 mol)存於1,4-二噁烷(140 ml)中之溶液脫氣1 hr, 添加1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵(0.174 g, 0.0003 mol)及1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵二氯鈹(II)(0.257 g, 0.0003 mol)。將混合物脫氣30 min, 添加乙酸鉀(12.3 g, 0.126 mol)並將混合物於105°C下攪拌過夜。

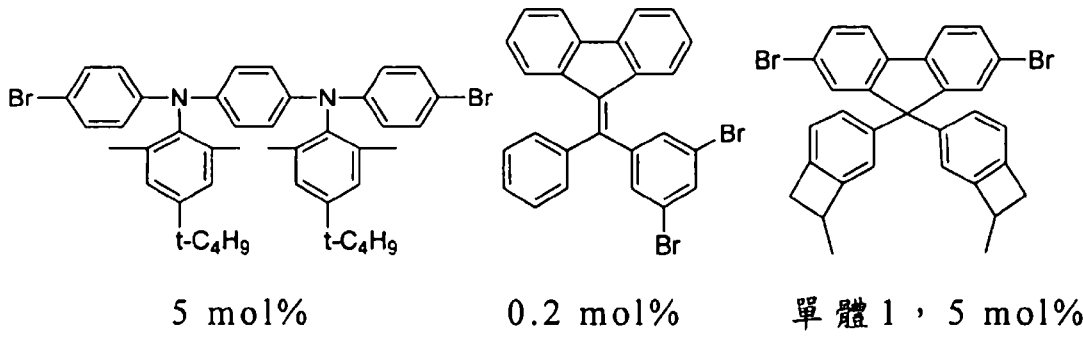
將反應混合物冷卻至室溫並過濾(二氧化矽/florsil®/矽藻土, 二氯甲烷)並在減壓下濃縮濾液。將殘餘物溶解於二氯甲烷:己烷之混合物中, 過濾(二氧化矽/florsil®, 80%二氯甲烷:己烷)並在減壓下蒸發溶劑, 從而產生淺黃色狀期望產物2,7-醯酸頻哪醇酯-9,9-雙(5'-戊基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-7''-基)第(單體2)。藉由重結晶純化(乙腈/甲苯及異丙醇/甲苯), 之後自二氯甲烷及甲醇沈澱, 從而產生白色固體狀產物2,7-醯酸頻哪醇酯-9,9-雙(5'-戊基-二環[4.2.0]辛-1'',3'',5''-三烯-7''-基)第(單體2)(11.05 g, 69%產率, 純度: 藉由HPLC為96.67%)。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=0.58 (m, 4H), 1.09 (m, 4H), 1.20 (m, 4H), 1.38 (s, 24H), 1.47 (m, 4H), 2.03 (m, 4H), 2.61 (d, J=13.9 Hz, 2H), 3.21 (dd, J=13.9 Hz, 5.2 Hz, 2H), 3.29 (m, 2H), 6.97 (d, J=6.8 Hz, 2H), 7.01 (d, J=7.8 Hz, 2H), 7.12 (m, 4H), 7.73 (d, J=7.5 Hz, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.82 (d, J=7.5 Hz, 2H) .

聚合物實例 1

藉由以下莫耳百分比之以下單體之 Suzuki 聚合根據 WO 00/53656 中所述方法製備聚合物：

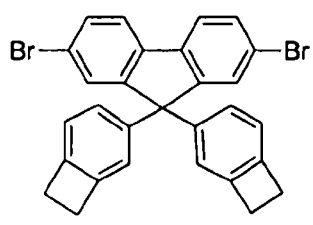




聚合物之峰分子量(Mp)為 1,096,000。

比較聚合物 1

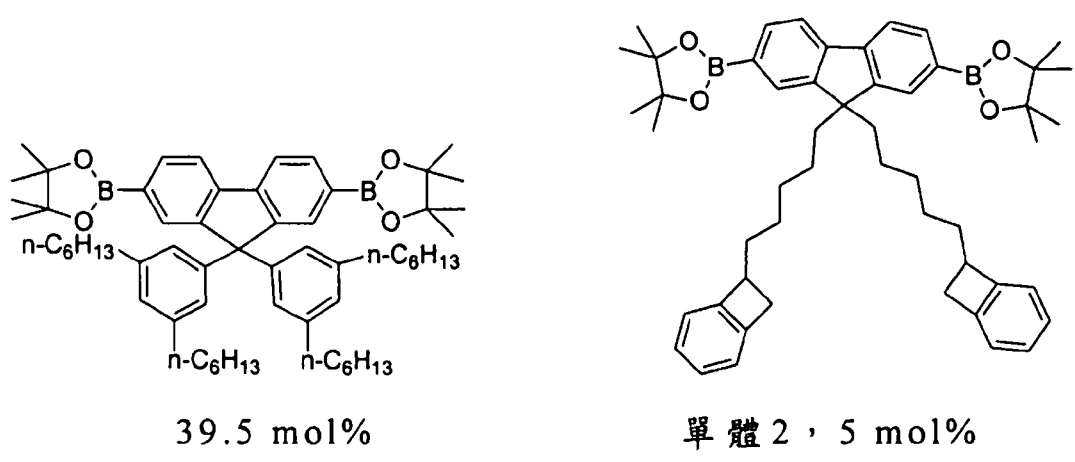
如參照聚合物實例 1 所述製備聚合物，只是使用下文所闡釋 2,7-二溴-9,9-雙(二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)第代替單體 1：

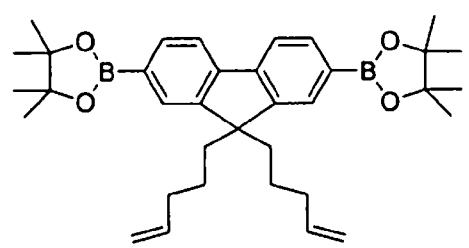


聚合物之峰分子量(Mp)為 1,011,000。

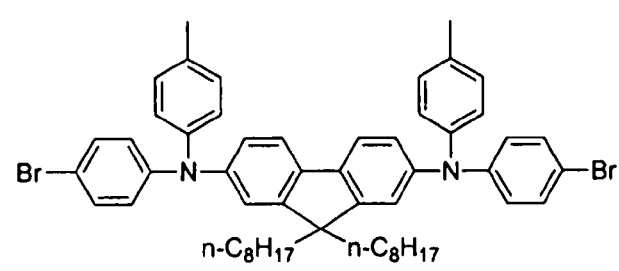
聚合物實例 2

藉由以下莫耳百分比之以下單體之 Suzuki 聚合根據 WO 00/53656 中所述方法製備聚合物：

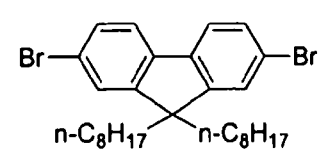




5 mol%



30 mol%

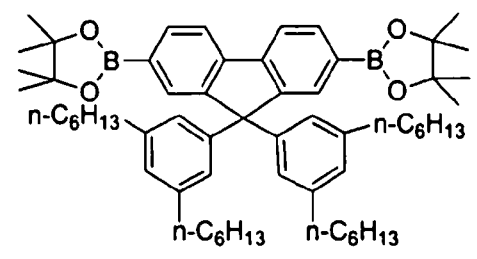


20 mol%

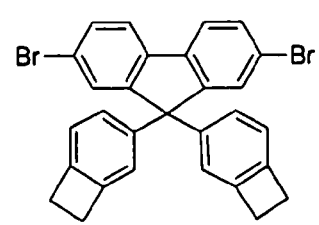
聚合物之重量平均分子量(Mw)為 609,000。

比較聚合物 2

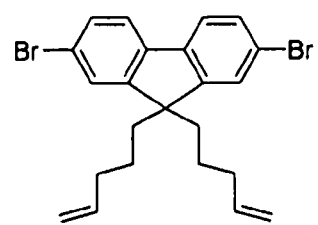
出於與聚合物實例 2 比較之目的，藉由以下莫耳百分比之以下單體之 Suzuki 聚合根據 WO 00/53656 中所述方法製備聚合物：



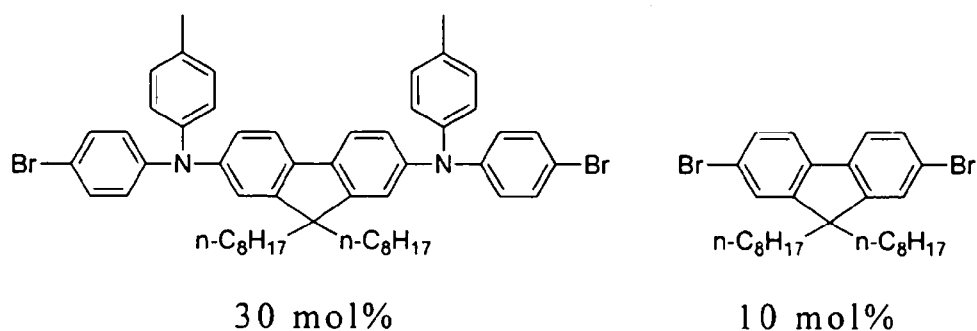
49.5 mol%



5 mol%



5 mol%



聚合物之重量平均分子量(Mw)為701,000。

聚合物實例3

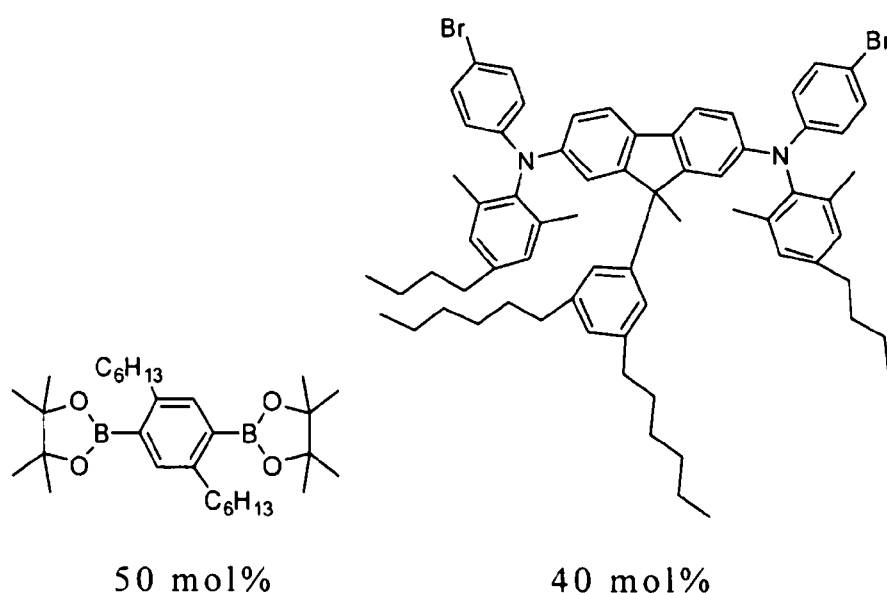
如參照聚合物實例2所述製備聚合物，只是製備具有305,000之較低重量平均分子量(Mw)的聚合物。

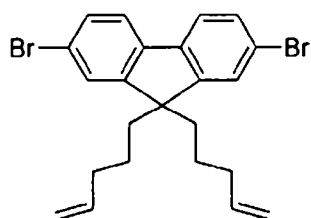
比較聚合物3

如參照比較聚合物2所述製備聚合物，只是製備具有376,000之較低重量平均分子量(Mw)的聚合物。

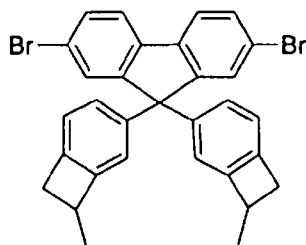
聚合物實例4

藉由以下莫耳百分比之以下單體之Suzuki聚合根據WO 00/53656中所述方法製備聚合物實例4：





5 mol%

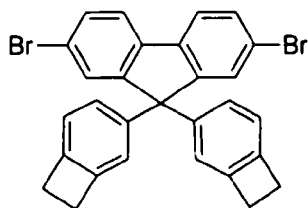


單體 1， 5 mol%

聚合物之重量平均分子量為 265,000，峰平均分子量為 199,000 且數量平均分子量為 43,000。

比較聚合物 4

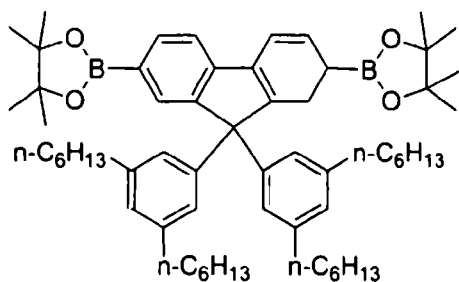
如針對聚合物實例 4 所述製備聚合物，只是使用下文所闡釋 2,7-二溴-9,9-雙(二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)蒽代替單體 1：



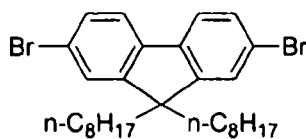
聚合物之重量平均分子量為 153,000，峰平均分子量為 139,000 且數量平均分子量為 37,000。

聚合物實例 6

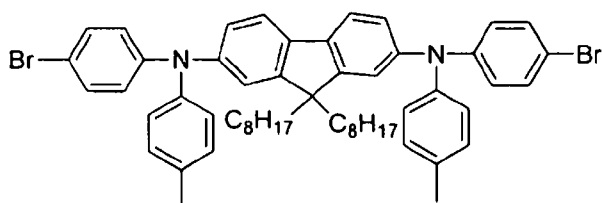
藉由以下莫耳百分比之以下單體之 Suzuki 聚合根據 WO 00/53656 中所述方法製備聚合物實例 6：



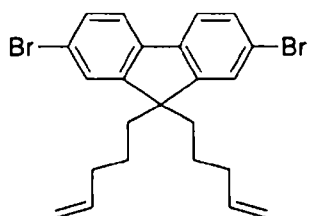
49.5 mol%



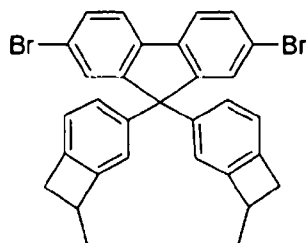
10 mol%



30 mol%



5 mol%

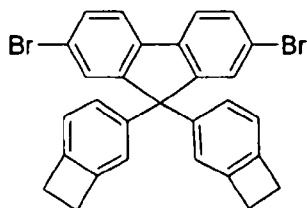


單體 1, 5 mol%

聚合物實例6之黏度平均分子量為600,000，重量平均分子量為302,000，峰平均分子量為248,000，數量平均分子量為67,000且多分散性為4.50。

比較聚合物6

如參照聚合物實例6所述製備聚合物，只是用5 mol%以下單體替代單體1：



比較聚合物6之黏度平均分子量為634,000，重量平均分子量為287,000，峰平均分子量為188,000，數量平均分子量為72,000且多分散性為3.99。

聚合物交聯實例

(A) 聚合物實例1

藉由自約1 w/v%混合二甲苯溶液旋塗將聚合物實例1之

膜沈積於攜載氧化銦錫層及可自Plextronics公司購得之35 nm電洞注入材料層的玻璃基板上。隨後加熱旋塗膜以使可交聯基團交聯。在加熱後，將膜在旋轉器中用混合二甲苯溶劑沖洗以去除剩餘可溶性材料。交聯程度之百分比值係源自溶劑沖洗之前及之後之交聯膜之厚度。

旋塗比較聚合物1之膜並以相同方式加熱。

下表闡釋聚合物實例1及比較聚合物1二者之交聯程度及不同時間及溫度。

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物1	50.9	45.5	89.3
	58.3	48.9	83.9
	61.2	53.8	88.0
聚合物實例1	68.2	65.5	95.9
	67.2	66.2	98.5
	69.3	66.1	95.4

表 1-於 160℃ 下加熱 60 分鐘之後之交聯程度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物1	70.3	51.9	73.9
	64.4	39.8	61.8
	66.5	38.4	57.8
聚合物實例1	76.1	68.2	89.7
	77.9	66.8	85.7
	72.9	65.3	89.6

表 2-於 160℃ 下加熱 10 分鐘之後之交聯程度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物1	71.3	39.6	55.6
	60.3	32.3	53.6
	61.8	35.7	57.8
聚合物實例1	64.0	45.2	70.6
	66.3	56.3	85.0
	67.2	61.5	91.4

表 3-於 140℃ 下加熱 60 分鐘之後之交聯程度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物1	55.3	18.9	34.1
	66.6	18.7	28.1
	61.5	15.0	24.3
聚合物實例1			
	68.7	50.6	73.7
	66.8	50.4	75.4

表 4-於 140℃ 下加熱 10 分鐘之後之交聯程度

在所有情形下，聚合物實例 1 之交聯程度均比比較聚合物 1 大，且交聯程度之差異在較低溫度及 / 或較短烘烤時間下較大。

(B) 聚合物實例 2

如上文參照聚合物實例 1 之交聯實例所述製備聚合物實例 2 及比較聚合物 2 之膜。

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物2	51.6	43.5	84.2
	55.1	39.3	71.3
	58.9	38.8	65.8
聚合物實例2	55.5	40.0	72.1
	53.9	36.0	66.7
	56.4	41.8	74.1

表 5-於 140℃ 下 加 熱 10 分 鐘 之 後 之 交 聯 程 度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物2	52.6	36.2	68.9
	52.0	37.4	72.0
	51.8	37.2	71.9
聚合物實例2	55.8	45.0	80.6
	53.4	46.9	87.9
	54.8	42.3	77.2

表 6-於 140℃ 下 加 熱 60 分 鐘 之 後 之 交 聯 程 度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物2	29.9	15.0	50.0
	29.8	17.5	58.7
	31.7	19.6	61.7
聚合物實例2	25.5	16.3	63.8
	22.7	15.0	66.1
	24.6	16.1	65.6

表 7-於 160℃ 下 加 熱 10 分 鐘 之 後 之 交 聯 程 度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物2	31.0	22.9	73.8
	34.7	27.4	79.0
	35.2	27.3	77.6
聚合物實例2	26.7	23.8	89.1
	22.3	20.1	90.1
	22.5	20.0	88.9

表 8-於 160℃ 下 加 熱 60 分 鐘 之 後 之 交 聯 程 度

(C) 聚合物實例 3

如上文參照聚合物實例 1 之交聯實例所述製備聚合物實例 3 及比較聚合物 3 之膜。

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物3	18.4	1.8	10.0
	23.0	2.8	12.3
	18.7	2.2	11.6
聚合物實例3	18.5	5.6	30.4
	23.2	5.9	25.5
	19.6	4.8	24.4

表 9-於 160°C 下加熱 10 分鐘之後之交聯程度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物3	17.7	7.5	42.5
	18.3	2.7	14.8
	17.4	4.7	27.2
聚合物實例3	19.0	11.6	60.8
	20.5	12.2	59.4
	22.4	11.9	53.2

表 10-於 160°C 下加熱 60 分鐘之後之交聯程度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物3	18.2	9.1	49.8
	24.0	9.7	40.6
	20.5	9.3	45.1
聚合物實例3	20.4	8.5	41.7
	20.4	8.6	42.1
	17.8	10.6	59.7

表 11-於 180°C 下加熱 10 分鐘之後之交聯程度

聚合物	烘烤後之平均厚度	沖洗後之平均厚度	交聯程度(%)
比較聚合物3	20.3	9.8	48.4
	32.8	19.4	59.2
聚合物實例3	19.3	15.9	82.2
	22.2	13.7	61.8
	20.5	15.8	77.1

表 12-於 180°C 下加熱 60 分鐘之後之交聯程度

聚合物實例2及3之交聯程度分別比比較聚合物2及3大或至少類似。

(D) 聚合物實例4

如上文參照聚合物實例1之交聯實例所述製備聚合物實例4及比較聚合物4之膜。

	聚合物實例4	比較聚合物4
層形成，180℃，10 min	76%	14%
層形成，180℃，60 min	100%	48%

表 13

如表13中所示，對於相對較長及相對較短交聯處理時間二者而言，聚合物實例4之交聯程度遠較高。

本發明聚合物之高交聯程度產生較少未交聯聚合物之廢物，其可在隨後溶液處理步驟中沖洗掉。

以相對較短處理時間達成之相對較高交聯程度可允許在生產線中較快製造OLED。

低分子量聚合物材料之層可尤其易於藉由暴露於溶劑中而去除，然而本發明聚合物之交聯單元可使該等聚合物交聯程度較大。

裝置實例1

形成具有以下結構之裝置：

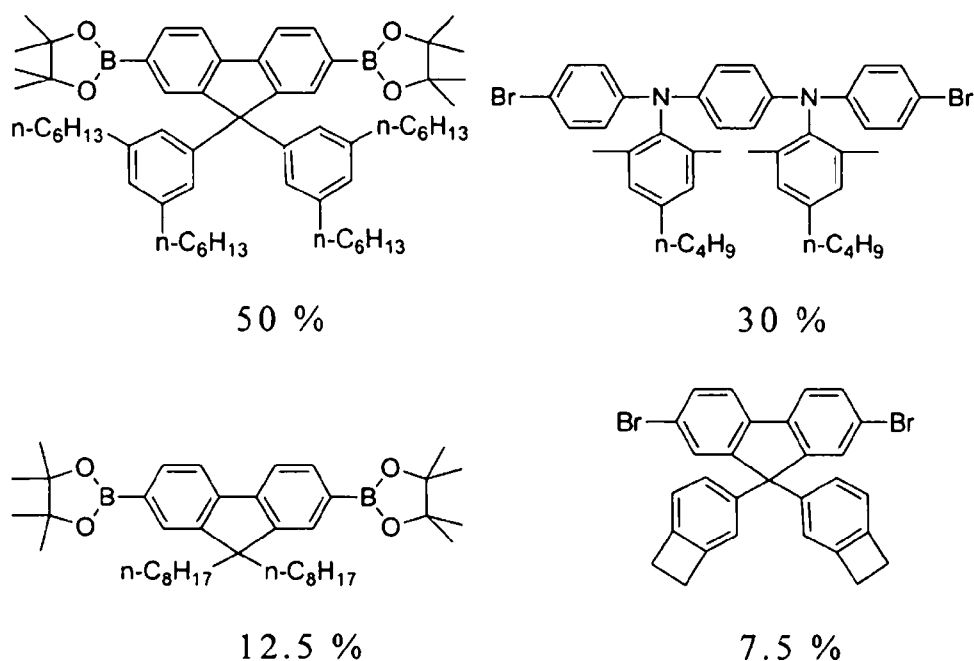
ITO/HIL/HTL/LEL/陰極

其中ITO係支撐於玻璃基板上之氧化銦錫陽極；HIL係可自Plextronics公司購得之電洞注入材料層；HTL係下述電洞傳輸聚合物1之電洞傳輸層；LEL係聚合物實例1之發藍

光層；且陰極係包含金屬氟化物層、銀層及鋁層之陰極。

電洞注入層、電洞傳輸層及發光層各自係藉由旋塗形成。電洞傳輸層係藉由在旋塗聚合物實例1之前於180°C下加熱以引起電洞傳輸聚合物1之可交聯基團交聯來交聯，且發光層係藉由於180°C下加熱以引起聚合物實例1之可交聯單元交聯來交聯。

藉由以下莫耳百分比之以下單體之Suzuki聚合根據WO 00/53656中所述方法形成電洞傳輸聚合物1：



比較裝置1

如裝置實例1中所述製備裝置，只是使用比較聚合物1代替聚合物實例1。

裝置實例1及比較裝置1之電致發光譜、電流密度、外部量子效率及壽命相同或類似(本文所用「壽命」意指於恆定電流下光度下降至起始值之50%所花費之時間)。

裝置實例4

形成具有以下結構之裝置：

ITO/HIL/HTL/LEL/陰極

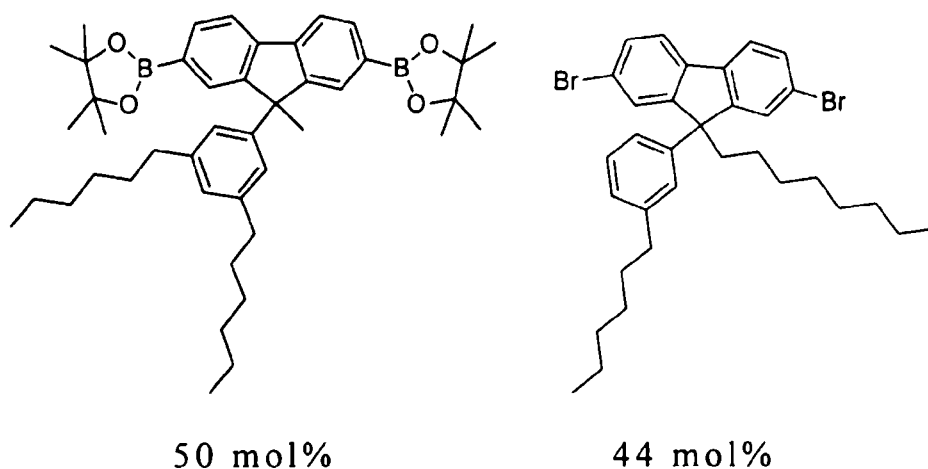
其中ITO係支撐於玻璃基板上之氧化銦錫陽極；HIL係可自Plextronics公司購得之35 nm厚之電洞注入材料層；HTL係22 nm厚之聚合物實例4之電洞傳輸層；LEL係65 nm厚之含有下述聚合物之發藍光層；且陰極係包含金屬氟化物層、銀層及鋁層之陰極。

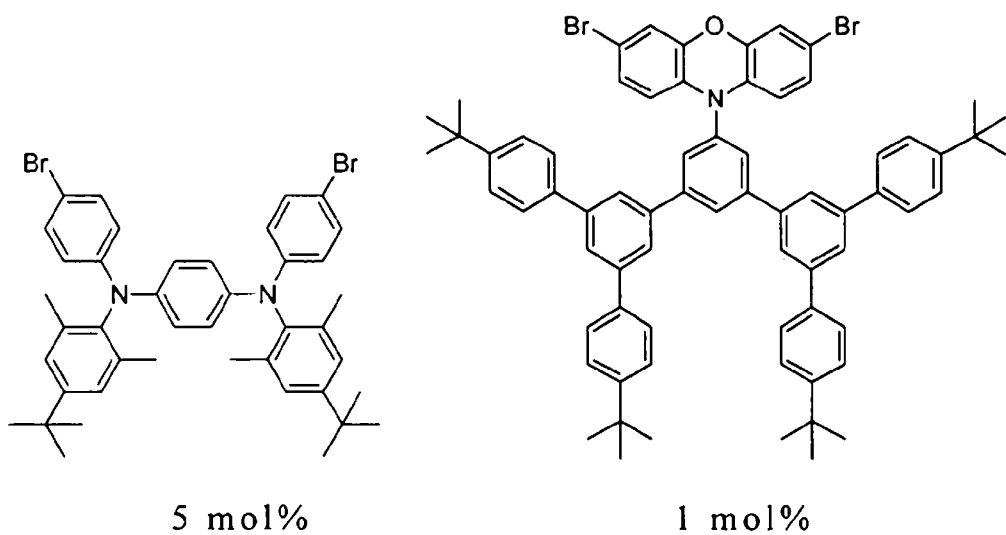
電洞注入層、電洞傳輸層及發光層各自係藉由旋塗形成。電洞傳輸層係藉由在旋塗發光層之材料之前於180°C下加熱10分鐘以引起聚合物實例4之可交聯基團交聯來交聯。

在形成電洞傳輸層之前將電洞注入層於170°C下加熱15分鐘。將發光層於100°C下加熱10分鐘。

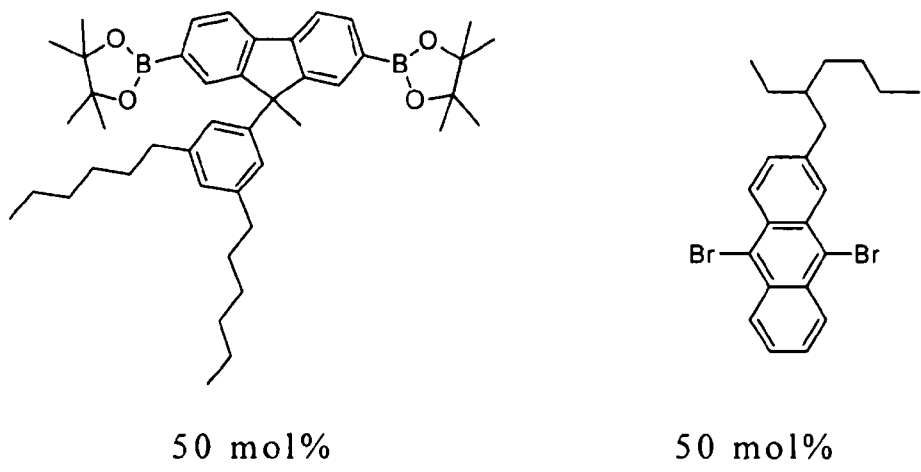
發藍光層係藉由旋塗藍色聚合物1(90 mol%)及添加聚合物1(10 mol%)、之後於100°C下加熱10分鐘來形成。

藍色聚合物1係如WO 00/53656中所述藉由以下單體之Suzuki聚合來形成：





添加聚合物 1 係如 WO 00/53656 中所述藉由以下單體之 Suzuki 聚合來形成：



比較裝置 4

如裝置實例 4 中所述製備裝置，只是使用比較聚合物 4 代替聚合物實例 4。

	裝置實例4 (第1測試)	裝置實例4 (第2測試)	比較裝置4
CIE(1931)坐標	0.141, 0.126	0.142, 0.123	0.143, 0.113
EQE (%)	8.6	8.8	5.7
T50 (hr)	180	135	50

表 14

如表14中所示，裝置實例4及比較裝置4之顏色坐標相同或不同。裝置實例4之外部量子效率實質上較高，且針對裝置實例4之光度下降至起始值之50%所花費之時間遠較高。

不希望受限於任何理論，據信與比較聚合物4相比，在10分鐘之相對較短加熱時間以使聚合物交聯後，裝置實例4之改良性能歸因於聚合物實例4之較高交聯程度。

裝置實例6A

如裝置實例4中所述製備裝置，只是使用聚合物實例6代替聚合物實例4以形成電洞傳輸層，將其於180°C下加熱10分鐘。

形成厚度為35 nm之電洞注入層；形成厚度為22 nm之電洞傳輸層；且形成厚度為65 nm之發光層。

裝置實例6B

如裝置實例6A中所述製備裝置，只是將電洞傳輸層於180°C下加熱60分鐘。

比較裝置6A及6B

分別如裝置實例6A及6B中所述製備比較裝置6A及6B，只是使用比較聚合物6代替聚合物實例6。

裝置實例6A及6B及比較裝置6A及6B之數據闡述於表15中，其中顏色及效率數據係於1,000 cd/m²之亮度下。

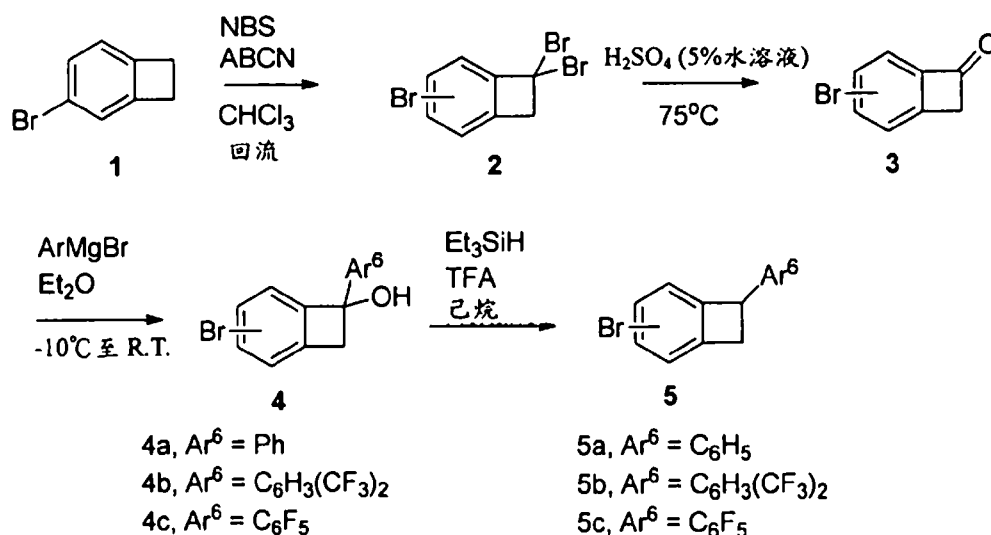
	比較聚合物6	聚合物實例6
層形成(%) 10 min	15% (比較裝置6A)	27% (裝置實例6A)
層形成(%) 60 min	75% (比較裝置6B)	95% (裝置實例6B)
顏色(CIE _x) 10 min	0.142 (比較裝置6A)	0.141 (裝置實例6A)
顏色(CIE _x) 60 min	0.141 (比較裝置6B)	0.142 (裝置實例6B)
顏色(CIE _y) 10 min	0.119 (比較裝置6A)	0.128 (裝置實例6A)
顏色(CIE _y) 60 min	0.127 (比較裝置6B)	0.134 (裝置實例6B)
EQE (%) 10 min	6.25 (比較裝置6A)	7.7 (裝置實例6A)
EQE (%) 60 min	7.55 (比較裝置6B)	7.95 (裝置實例6B)
t ₆₅ (自 5k cd/m ²)(hr) 10 min	53 (比較裝置6A)	82 (裝置實例6A)
t ₆₅ (自 5k cd/m ²)(hr) 60 min	80 (比較裝置6B)	83 (裝置實例6B)

表 15

於 10 分鐘及 60 分鐘兩個處理時間下，使用聚合物實例 6 之層形成高於比較聚合物 6，從而產生較高外部量子效率及較長 T65 壽命(壽命下降至 5,000 cd/m²之起始光度之 65% 所花費之時間)。

模型化合物合成

根據以下反應方案製備模型化合物 5a-5c 以顯示苯并環丁烷之一系列取代基 R 或反應性的效應：



3-溴-7,7-二溴-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)

於室溫下向 3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(1)(100.0 g, 0.546 mol)存於氯仿(2000 ml)中之懸浮液中添加 N-溴琥珀醯亞胺(233.4 g, 1.311 mol)，之後添加 1,1'-偶氮雙(氰基環己烷)(ABCN)(13.3 g, 0.054 mol)。將混合物回流過夜。

將反應混合物冷卻至室溫並用 H₂O(500 ml)驟冷。分離各相，將有機萃取物用 H₂O(3×500 ml)洗滌，經 MgSO₄ 乾燥並在減壓下濃縮，從而獲得 250 g 橙色油狀物。經由塞(二氧化矽，90%己烷：二氯甲烷)過濾油狀物，從而獲得淺黃色油狀 3-溴-7,7-二溴-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(178 g，GC-MS: M³⁺=337，M⁺=339，M⁻=441，M³⁻=443，具有 3-溴-7-溴-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯及 3-溴-7,7,8-三溴-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯之混合物中的主要異構體)，其未經進一步純化即用於下一步驟中。

3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)

於 15°C 下向 3-溴-7,7-二溴-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(186.2 g, 0.546 mol，理論值)存於 H₂O(1000 ml)中之懸

浮液中添加硫酸(97%, 50 ml)。將所得混合物於75℃下攪拌4.5天。

將反應混合物冷卻至室溫，用己烷(3×400 ml)萃取，將合併之有機萃取物用NaOAc(3 wt%水溶液，300 ml)及H₂O(2×300 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥並在減壓下濃縮，從而產生黃色油狀物。經由塞(二氧化矽，己烷：二氯甲烷之梯度)過濾油狀物，從而獲得淺黃色油狀3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(55.7 g，GC-MS: M⁺=196，M⁻=198，51%產率，分離為異構體之混合物)。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=3.99 (s, 2H), 7.22 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.58 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H)。

3-溴-7-芳基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5)之合成之一般方法：

3-溴-7-芳基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4)：

於-10℃下向3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0 g, 10.1 mmol)存於二乙醚(20 ml)中之溶液中添加芳基格氏試劑(Grignard)。於0℃下將所得混合物於室溫下攪拌1 hr並用HCl(2 M水溶液，10 ml)驟冷。分離各相，將有機萃取物用H₂O(3×20 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥並在減壓下濃縮。經由塞(二氧化矽，己烷：二氯甲烷之梯度)過濾殘餘物，從而獲得作為異構體之混合物之3-溴-7-芳基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4)。

3-溴-7-芳基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5)：

於0℃下向3-溴-7-芳基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇

(4)(1當量)存於己烷中之懸浮液中添加三乙基矽烷(1.5當量)，之後添加三氟乙酸(5當量)。將所得混合物於室溫下攪拌1 hr並倒入冰/水(20 ml)中。分離各相，將有機萃取物用NaOAc(10 wt%水溶液，20 ml)、H₂O(4×20 ml)洗滌，經MgSO₄乾燥並在減壓下濃縮。經由塞(二氧化矽，己烷)過濾殘餘物，從而獲得作為異構體之混合物之3-溴-7-芳基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5)。

特定材料

3-溴-7-苯基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4a)：

使用3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0 g, 10.1 mmol)、二乙醚(20 ml)、苯基溴化鎂(3M，存於二乙醚中，3.4 ml, 10.1 mmol)，從而獲得淺黃色油狀3-溴-7-苯基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4a)(2.1 g，GC-MS: $M^+=274$ ， $M^-=276$ ，75%產率，分離為異構體之混合物)。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ =2.65 (s, 1H), 3.57 (d, J =14.3 Hz, 1H), 3.64 (d, J =14.3 Hz, 1H), 7.16 (d, J =7.9 Hz, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.45 (d, J =8.8 Hz, 2H), 7.47 (d, J =7.8 Hz, 1H)。

3-溴-7-(3',5'-雙(三氟甲基)苄基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4b)：

自存於二乙醚(3.8 ml)中之呈溶液形式之3,5-雙(三氟甲基)-溴苯(3.27 g, 11.7 mmol)製備3,5-雙(三氟甲基)苯基溴化鎂。將其添加至鎂屑(0.30 g, 12.2 mmol)及催化量之碘中。將其回流1 hr，冷卻至室溫並按原樣使用。

使用 3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0 g, 0.015 mol)、二乙醚(20 ml)、3,5-雙(三氟甲基)苯基溴化鎂(3M, 存於二乙醚中, 3.8 ml, 11.7 mmol), 從而獲得 3-溴-7-(3',5'-雙(三氟甲基)苄基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4b)(3.17 g, GC-MS: M^+ =410, M^- =412, 76%產率, 分離為異構體之混合物)。

3-溴-7-五氟苯基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4c):

自存於二乙醚(12 ml)中之呈溶液形式之溴五氟苯(2.88 g, 11.7 mmol)製備五氟苯基溴化鎂。將其添加至鎂屑(0.30 g, 12.2 mmol)及催化量之碘中。將其回流 1 hr, 冷卻至室溫並按原樣使用。

使用 3-溴二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0 g, 0.015 mol)、二乙醚(10 ml)、五氟苯基溴化鎂(1 M, 存於二乙醚中, 12 ml, 11.7 mmol), 從而獲得油狀 3-溴-7-五氟苯基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4c)(3.2 g, GC-MS: M^+ =364, M^- =366, 86%產率, 分離為異構體之混合物)。

3-溴-7-苯基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5a):

使用 3-溴-7-苯基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4a)(2.1 g, 7.6 mmol)、己烷(10 ml)、三乙基矽烷(1.3 g, 11.5 mmol)、三氟乙酸(4.3 g, 38.2 mmol), 從而獲得淺黃色油狀 3-溴-7-苯基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5a)(1.5 g, GC-MS: M^+ =258, M^- =260, 76%產率, 分離為異構體之混合物)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ =3.06 (dd, J =14.2 Hz, 1.8

Hz, 1H), 3.71 (dd, $J=14.2$ Hz, 5.6 Hz, 1H), 4.62 (m, 1H), 7.03 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.23 (m, 3H), 7.31 (m, 3H), 7.42 (d, $J=7.8$ Hz, 1H)。

3-溴-7-(3',5'-雙(三氟甲基)苄基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5b)：

使用 3-溴-7-(3',5'-雙(三氟甲基)苄基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(4b)(3.2 g, 7.7 mmol)、己烷(10 ml)、三乙基矽烷(1.3 g, 11.5 mmol)、三氟乙酸(4.4 g, 38.6 mmol)，從而獲得 3-溴-7-(3',5'-雙(三氟甲基)苄基)-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5b)(0.8 g，GC-MS: $M^+=394$ ， $M^-=396$ ，26%產率，分離為異構體之混合物)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta=3.11$ (dd, $J=14.3$ Hz, 2.5 Hz, 1H), 3.81 (dd, $J=14.3$ Hz, 5.7 Hz, 1H), 4.72 (m, 1H), 7.05 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.48 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.76 (s, 1H)。

3-溴-7-五氟苄基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5c)：

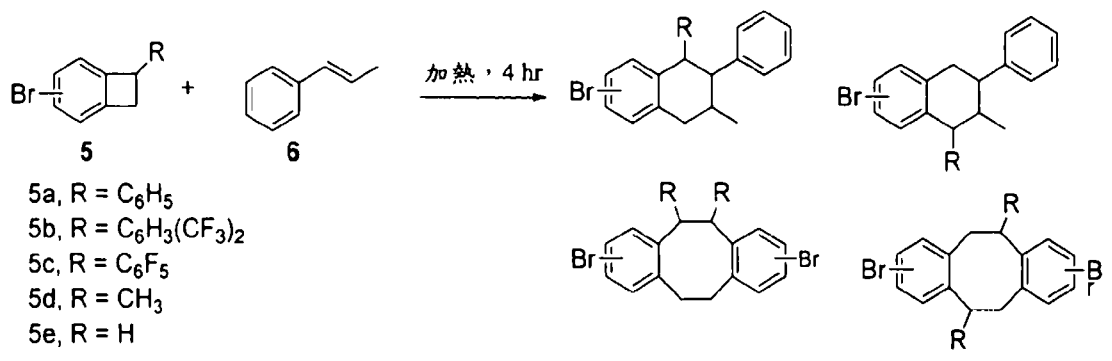
使用 3-溴-7-五氟苄基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4c)(3.1 g, 8.5 mmol)、己烷(15 ml)、三乙基矽烷(1.08 g, 9.34 mmol)、三氟乙酸(9.7 g, 84.9 mmol)，從而獲得 3-溴-7-五氟苄基-二環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5c)(2.7 g，GC-MS: $M^+=348$ ， $M^-=351$ ，73%產率，分離為異構體之混合物)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta=3.43$ (dd, $J=14.3$ Hz, 2.8 Hz, 1H), 3.76 (dd, $J=14.3$ Hz, 5.7 Hz, 1H), 4.86 (m, 1H), 6.99 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.41 (d, $J=7.8$ Hz,

1H)。

模型化合物之反應性

測定以下反應方案中之模型化合物於Diels-Alder型反應中與化合物6之相對反應性：



藉由混合模型化合物 (0.1 mmol) 與反式-β-甲基苯乙烯 (0.1 mmol，0.118 g，化合物6) 實施反應。在氮氣氛下將反應混合物於下表中給出之溫度下攪拌 4 hr。

藉由 GC-MS 量測反應模型化合物之百分比量測相對反應性。

名稱	5a (R=C ₆ H ₅)	5b (R=C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂)	5c (R=C ₆ F ₅)	5d (R=CH ₃)	5e (R=H)
結構					
160℃	100%	-	-	13.4-15.1%	0.5-0.6%
140℃	100%	91%	76%	1.6%	-
120℃	65%	-	29%	-	-

160℃ 下之結果顯示，經取代之模型化合物 5a 及 5d 比未經取代之模型化合物 5e 更具反應性。

較低溫度下之結果顯示，經取代之模型化合物、具體而

言經苯基(包括未經取代及經取代之苯基)取代之模型化合物具有尤其高之反應性。

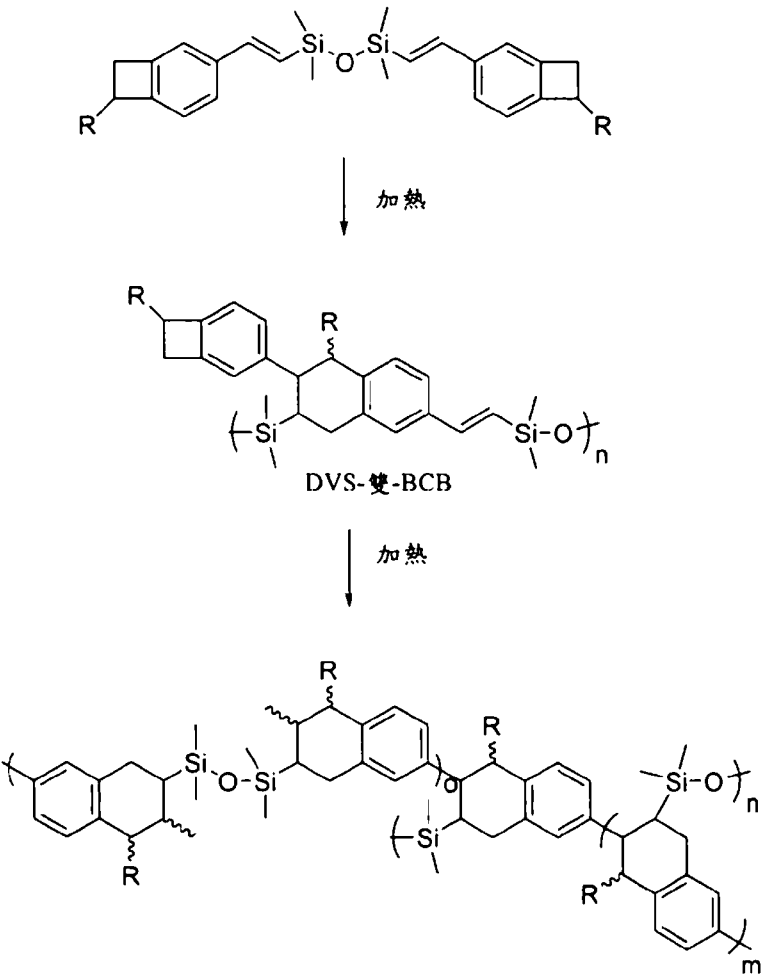
儘管上文已參照用於OLED中之交聯聚合物及其形成闡述本發明，但應瞭解，本發明適於包含交聯聚合物之其他有機電子裝置，包括(但不限於)有機光響應裝置，包括光伏打裝置及光感測器；有機薄膜電晶體；及有機記憶體陣列裝置。

此外，應瞭解，本發明適於有機電子裝置外之領域。舉例而言，本發明方法可用於使聚合物交聯，其用於需要抗變形性之產品(例如Kevlar)中。可使包含至少兩個式(I)之可交聯基團之化合物(例如式(IIa)或(IIb)化合物)與聚合物反應以形成交聯聚合物用於該等應用。

式(IIa)或(IIb)化合物亦可為單體。可使該等單體與一或多種含有能夠與式(I)之基團反應之反應基團的共單體(例如含有親二烯物基團之共單體)聚合。或者，在式(IIa)或(IIb)化合物包括一或多個用於與藉由式(I)之環丁烷開環形成之二烯反應的親二烯物之情形下，可使式(IIa)或(IIb)化合物直接彼此聚合。一或多個親二烯物單元可以式(IIa)或(IIb)之基團A形式提供，且每一親二烯物單元可為包含碳碳雙鍵之基團。端視存在之式(I)之基團之數量及/或親二烯物基團之數量而定，藉由式(IIa)或(IIb)化合物單獨或與共單體聚合形成之聚合物可交聯或可不交聯。

藉由式(IIa)或(IIb)化合物之聚合形成之聚合物可用作(例如)有機薄膜電晶體之閘極電介質或用於形成顯示器背

板(例如 OLED 或 LCD 背板)之平坦化層。此可允許在塑膠基板、具體而言可能不適於在高溫下處理之塑膠上形成平坦化層(例如，用於形成撓性裝置)。下文闡釋此類型之例示性單體：



儘管已根據具體例示性實施例闡述了本發明，但應瞭解，彼等熟習此項技術者將可明瞭本文中所揭示特徵之各種修改、改變及/或組合，而不背離如以下申請專利範圍中所述之本發明範圍。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明實施例之 OLED 的示意性圖解說明。

【主要元件符號說明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 發光層
- 4 陰極

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101124077

※ 申請日： 101/07/04

※IPC 分類：

C08G 61/10 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)
C07D 265/38 (2006.01)
C07C 25/22 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

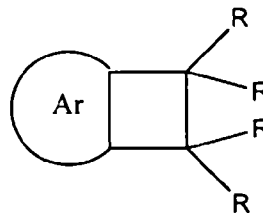
聚合物、單體及形成聚合物的方法

POLYMERS, MONOMERS AND METHODS OF FORMING
POLYMERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種形成交聯聚合物之方法，其包含在聚合物存在下使可交聯基團反應之步驟，其中：

該可交聯基團包含經至少一個式(I)之可交聯單元取代之核心單元：



(I)

該可交聯基團係為結合至該聚合物或係與該聚合物混合之可交聯化合物；

Ar係芳基或雜芳基，其可未經取代或經一或多個獨立地選自單價取代基及連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團之取代基取代；且

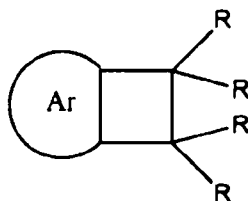
R在每次出現時獨立地係H、單價取代基或連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團，前提係至少一個R

並非 H。

三、英文發明摘要：

A method of forming a crosslinked polymer comprising the step of reacting a crosslinkable group in the presence of a polymer, wherein:

the crosslinkable group comprises a core unit substituted with at least one crosslinkable unit of formula (I):



(I)

the crosslinkable group is bound to the polymer or is a crosslinkable compound mixed with the polymer;

Ar is aryl or heteroaryl which may be unsubstituted or substituted with one or more substituents independently selected from monovalent substituents and a divalent linking group linking the unit of formula (I) to the core unit; and

R is independently in each occurrence H, a monovalent substituent or a divalent linking group linking the unit of formula (I) to the core unit, with the proviso that at least one R is not H.

八、圖式：

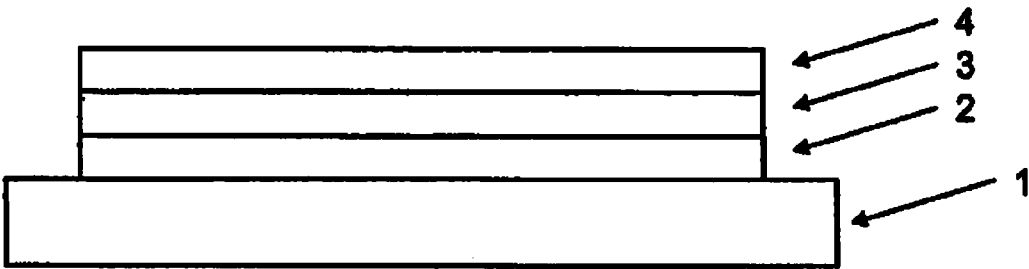


圖 1

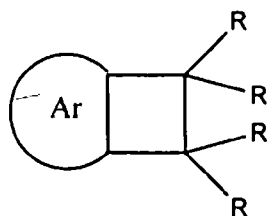
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|---|-----|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 發光層 |
| 4 | 陰極 |

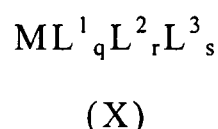
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)

能階(S_1)應高於螢光發光摻雜劑，以使單重態激子可自主體材料轉移至螢光發光摻雜劑中。同樣，在磷光發光摻雜劑之情形下，主體材料之三重激發態能階(T_1)應高於磷光發光摻雜劑，以使三重態激子可自主體材料轉移至磷光發光摻雜劑中。

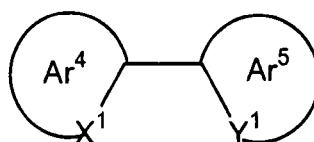
例示性磷光發光摻雜劑包括金屬錯合物，其包含經取代或未經取代之式(X)錯合物：



其中M係金屬； L^1 、 L^2 及 L^3 之每一者皆係配位基團；q係整數；r及s各自獨立地係0或整數；且(a. q)+(b. r)+(c. s)之和等於M上可用的配位位點數，其中a係 L^1 上之配位位點數，b係 L^2 上之配位位點數且c係 L^3 上之配位位點數。

重元素M誘導強自旋軌道偶合，以允許快速系統間跨越及自三重態或更高態之發射(磷光)。適宜重金屬M包括d區金屬，具體而言彼等在第2列及第3列中者，即元素39至48及72至80，具體而言係釕、銨、鈹、銻、鐵、銥、鉑及金。銥尤佳。

例示性配體 L^1 、 L^2 及 L^3 包括碳或氮供體，例如吡啶或式(XI)二齒配體：



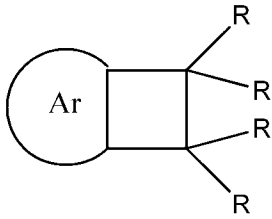
(XI)

其中 Ar^4 及 Ar^5 可相同或不同且獨立地選自經取代或未經取

七、申請專利範圍：

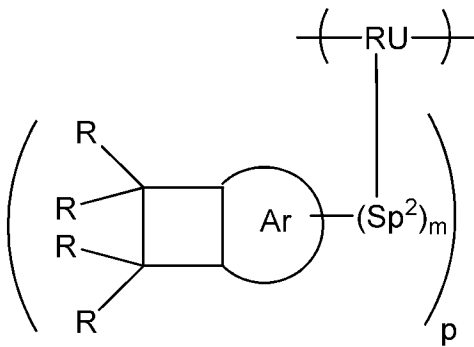
1. 一種形成交聯聚合物之方法，其包含在聚合物存在下使可交聯基團反應之步驟，其中：

該可交聯基團包含經至少一個式(I)之可交聯單元取代之核心單元：

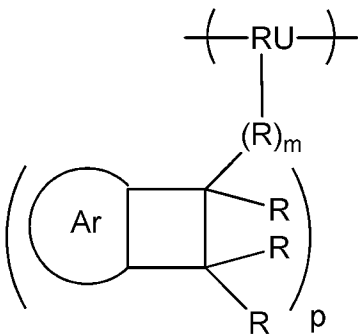


(I)

該可交聯基團係式(IIIa)或(IIIb)聚合物之重複單元：



(IIIa)



(IIIb)

其中：

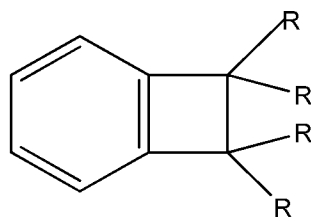
RU代表包含於該聚合物之主鏈中之共軛核心重複單元

且其與一個或兩個毗鄰重複單元至少部分地共軛； Sp^2 代表間隔基團； m 係0或1；且 p 至少為1；

Ar係芳基或雜芳基，其可未經取代或經一或多個獨立地選自單價取代基及連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團之取代基取代；且

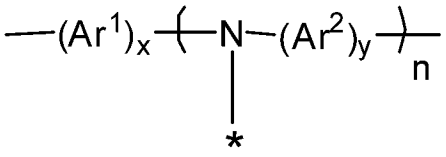
R在每次出現時獨立地係H、單價取代基或連接該式(I)之單元與該核心單元之二價連接基團，前提係至少一個R並非H。

2. 如請求項1之方法，其中該至少一個式(I)之單元具有式(Ia)：



(Ia)。

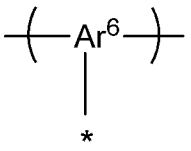
3. 如請求項1或2之方法，其中至少一個R係供電子基團。
4. 如請求項1之方法，其中至少一個R係選自由直鏈或具支鏈 C_{1-20} 烷基及 C_{1-20} 烷氧基組成之群。
5. 如請求項1之方法，其中僅一個R並非H。
6. 如請求項1之方法，其中該可交聯基團僅包含一個式(I)之單元。
7. 如請求項1之方法，其中該可交聯基團包含至少兩個式(I)之單元。
8. 如請求項1之方法，其中RU具有式(XV)：



(XV)

其中 Ar¹及 Ar²在每次出現時獨立地選自視情況經取代之芳基或雜芳基，n大於或等於1，x及y各自獨立地係1、2或3；*代表與 Sp²、Ar或R之鍵；且 Ar¹及 Ar²視情況由直接鍵或二價連接基團連接。

9. 如請求項1之方法，其中RU具有式(XVI)：

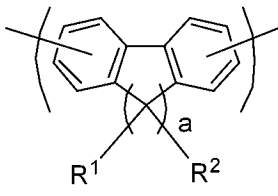


(XVI)

其中 Ar⁶代表經取代或未經取代之芳基或雜芳基且*代表與 Sp²、Ar或R之鍵。

10. 如請求項9之方法，其中 Ar⁶係選自由各自可經取代或未經取代之苯基、萸及茛并萸組成之群。

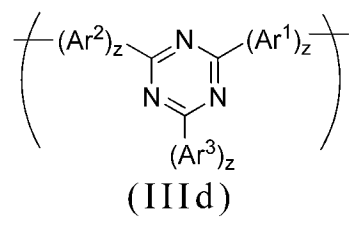
11. 如請求項1之方法，其中該式(IIIa)或(IIIb)之重複單元具有式(IIIc)：



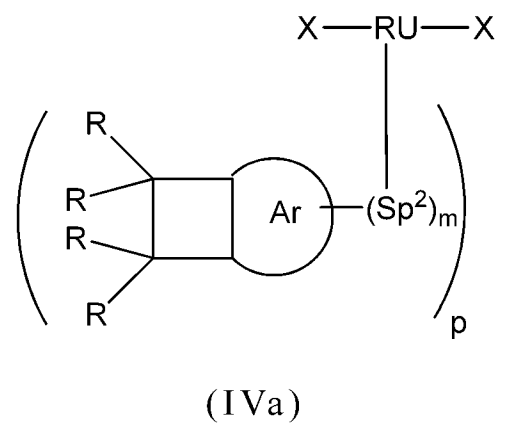
(IIIc)

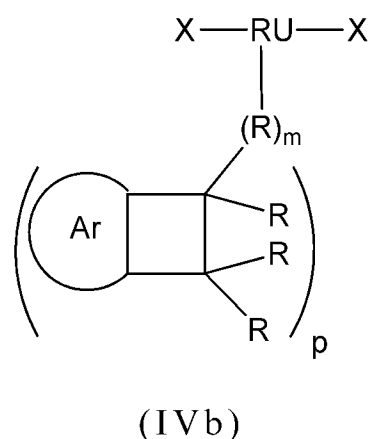
其中 R¹及 R²在每次出現時獨立地係H或取代基，前提係 R¹及 R²中之至少一者具有式-(Sp²)_m-XL；XL係式(I)之可交聯單元；且a至少為1。

12. 如請求項1之方法，其中該式(IIIa)或(IIIb)之重複單元具有式(IIIId)：



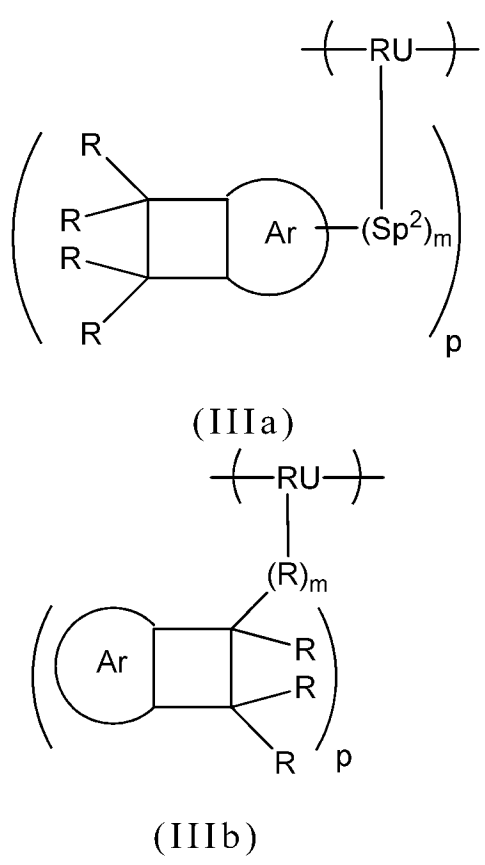
- 其中Ar¹、Ar²及Ar³各自獨立地選自經取代或未經取代之芳基或雜芳基，z在每次出現時至少為1，且至少一個基團Ar³經至少一個式-(Sp²)_m-XL之取代基取代，其中XL係式(I)之可交聯單元。
13. 如請求項1之方法，其中Sp²係選自由C₁₋₂₀ n-烷基鏈及視情況經取代之芳基或雜芳基組成之群，且其中該n-烷基鏈之一或多個非毗鄰C原子可由視情況經取代之芳基或雜芳基、O、S、經取代之N、經取代之Si、-C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可由C₁₋₅烷基、F或芳基或雜芳基替代。
14. 一種式(IVa)或(IVb)之單體，





其中RU、Sp²、m及p係如請求項1至13中任一項中所定義且X獨立地係可聚合基團。

15. 如請求項14之單體，其中每一X獨立地係能夠參與過渡金屬調介之交叉偶合聚合的離去基團。
16. 如請求項15之單體，其中每一X獨立地選自由鹵素、酮酸及酮酸酯組成之群。
17. 一種聚合物，其包含式(IIIa)或(IIIb)之重複單元：



其中RU、 Sp^2 、m及p係如請求項1至13中任一項中所定義。