



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103849375 B

(45)授权公告日 2017. 11. 21

(21)申请号 201310628213.4

(22)申请日 2013.11.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103849375 A

(43)申请公布日 2014.06.11

(30)优先权数据
1221623.0 2012.11.30 GB

(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 F·雅各布森 C·尼尔森
J·皮洛 F·迪斯塔西奥
E·斯内登

(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.
C09K 11/06(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)
H01L 51/56(2006.01)

(56)对比文件

US 2004067388 A1,2004.04.08,
WO 2006064194 A1,2006.06.22,
US 2004097699 A1,2004.05.20,
US 2004067388 A1,2004.04.08,
CN 1791637 A,2006.06.21,
WO 2012049462 A1,2012.04.19,
WO 2011161424 A1,2011.12.29,
Ji-Fen Wang等.Theoretical Studies of
the Absorption and Emission Properties of
the Fluorene-Based Conjugated Polymers.
《Macromolecules》.2004,第37卷(第9期),第
3451-3458页.

Shuang-Fang Lim等.Suppression of
green emission in a new class of Blue-
Emitting Polyfluorene Copolymers with
Twisted Biphenyl Moieties.《ADVANCED
FUNCTIONAL MATERIALS》.2005,第15卷第981-
988页.

审查员 黄轲轲

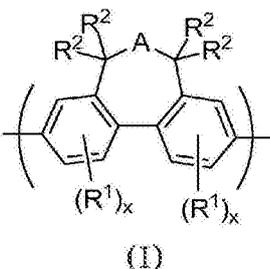
权利要求书2页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

有机发光组合物、器件和方法

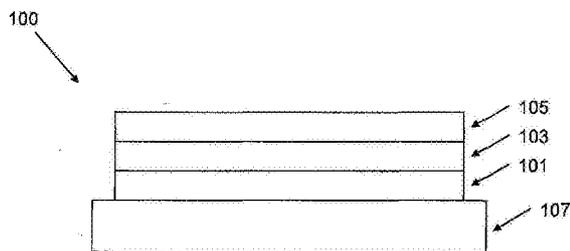
(57)摘要

本发明涉及有机发光组合物、器件和方法。
发光组合物,其包含下述的混合物:荧光发光材
料,含有三重态-接受重复单元和式(I)重复单元

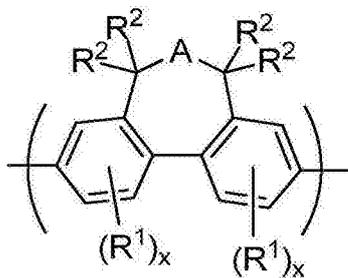


的三重态-接受共聚物:

其中A是二价基团;R¹在每次出现时独立地为取
代基;R²在每次出现时为H或取代基;以及x在每
次出现时独立地为0、1、2或3。



1. 发光组合物,其包含荧光发光材料和三重态-接受共聚物的混合物,其中所述三重态接受共聚物的最低三重态激发态能级低于所述荧光发光材料的最低三重态激发态能级,所述三重态-接受共聚物含有三重态-接受重复单元和式(I)重复单元:



(I)

其中A是式 $-CR^2_2-$ 的二价基团; R^1 在每次出现时独立地选自 C_{1-40} 烷基; R^2 在每次出现时独立地选自H和 C_{1-40} 烷基;以及x在每次出现时独立地为0、1、2或3;

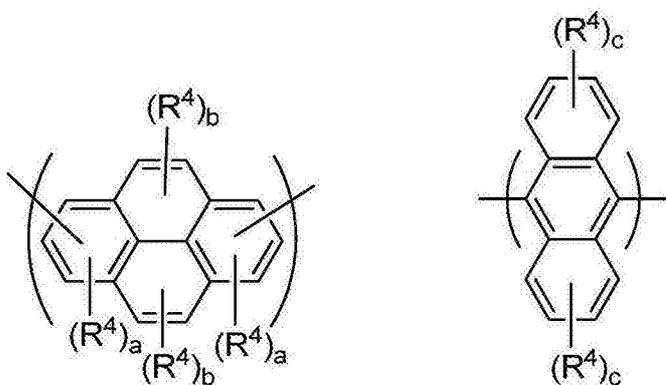
其中所述三重态-接受重复单元选自蒽和芘,它们每一个是未取代的或取代有一个或多个取代基;以及

其中从所述发光组合物发出的光的峰值波长与由从单独的荧光发光体发出的光的峰值波长相同或比其长不大于10nm。

2. 根据权利要求1所述的发光组合物,其中各 R^2 独立地选自H和 C_{1-20} 烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的发光组合物,其中所述三重态-接受重复单元包括多环芳族共聚重复单元,该多环芳族共聚重复单元是未取代的或取代有一个或多个取代基。

4. 根据权利要求1所述的发光组合物,其中所述三重态-接受重复单元是选自式(II)和(III)的重复单元:

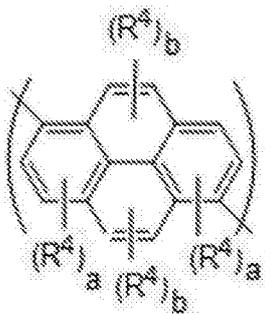


(II)

(III)

其中 R^4 在每次出现时独立地选自 C_{1-40} 烷基;各个a独立地为0、1或2;各个b独立地为0、1或2;至少一个a和/或至少一个b是1或2;以及各个c为0、1、2、3或4。

5. 根据权利要求4所述的发光组合物,其中式(II)的重复单元具有式(IIa):

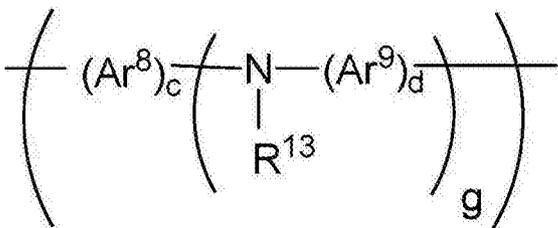


(IIa)。

6. 根据权利要求4或5所述的发光组合物,其中至少一个a和/或至少一个b是1或2并且各个 R^4 独立地选自 C_{1-20} 烷基,或者其中 C_{1-20} 烷基的非邻近C原子被O、S、C=O、COO或 NR^{11} 替换的 C_{1-20} 烷基,其中 R^{11} 是取代基。

7. 根据权利要求1或2所述的发光组合物,其中所述荧光发光材料是聚合物。

8. 根据权利要求7所述的发光组合物,其中所述荧光发光聚合物包含式(IX)的重复单元:



(IX)

其中 Ar^8 和 Ar^9 在每次出现时独立地选自取代的或未取代的芳基或杂芳基, g 大于或等于1, R^{13} 为H或取代基,以及 c 和 d 各自独立地为1、2或3;并且直接键合到相同N原子的 Ar^8 、 Ar^9 和 R^{13} 中的任意两个不连接或者通过直接键或二价连接基团连接而形成环。

9. 根据权利要求7所述的发光组合物,其中所述荧光发光聚合物包含选自亚苯基、茱和二氢菲重复单元中的一种或多种共聚重复单元,其中每一种是未取代的或取代有一个或多个取代基。

10. 根据权利要求1或2所述的发光组合物,其中所述荧光发光材料:三重态-接受共聚物的重量比为99.5:0.5至70:30。

11. 发光组合物,其由荧光发光材料和根据权利要求1或2所述的三重态-接受共聚物组成。

12. 配制物,其包含根据权利要求1或2所述的组合物以及至少一种溶剂。

13. 一种有机发光器件,其包含阳极、阴极以及介于阳极和阴极之间的发光层,其中所述发光层包含根据权利要求1或2所述的组合物。

14. 形成根据权利要求13所述的有机发光器件的方法,所述方法包括步骤:在阳极和阴极之一上方形成所述发光层,以及在所述发光层上方形成阳极和阴极中的另一个。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中通过在阳极和阴极之一上方沉积根据权利要求12所述的配制物并且蒸发所述至少一种溶剂而形成所述发光层。

有机发光组合物、器件和方法

背景技术

[0001] 包含活性有机材料的电子器件对用于如有机发光二极管、有机光伏器件、有机感光器件、有机晶体管和存储器阵列器件的器件来说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利用溶液加工，例如喷墨印刷或旋涂。

[0002] 典型的有机发光器件(“OLED”)制造于涂覆有透明阳极如氧化铟锡(“ITO”)的玻璃或塑料基底上。在第一电极上方提供至少一种电致发光有机材料的薄膜层。最后，在该电致发光有机材料层上方提供阴极。可在阳极和电致发光层之间和/或在阴极和电致发光层之间提供电荷传输层、电荷注入层或电荷阻挡层。

[0003] 在操作时，空穴通过阳极注入器件，并且电子通过阴极注入器件。空穴和电子在有机电致发光层中结合从而形成激子，然后激子发生辐射衰变从而发出光。

[0004] 在W090/13148中，有机发光材料是共轭聚合物如聚(亚苯基亚乙烯基)。在US 4,539,507中，有机发光材料是已知为小分子材料的类别，如三(8-羟基喹啉)铝(“Alq₃”)。这些材料通过单重态激子的辐射衰变产生电致发光(荧光)，然而自旋统计指示高达75%的激子是三重态激子，其发生非辐射衰变，即量子效率可低至荧光OLED的25%，例如参见Chem.Phys.Lett.,1993,210,61,Nature(London),2001,409,494,Synth.Met.,2002,125,55和其中的参考文献。

[0005] 已经推测，由于三重态-三重态的相互作用或三重态-单重态的相互作用，三重态激子(其可具有相对长寿命的三重态激发态)的存在可对OLED性能有害。

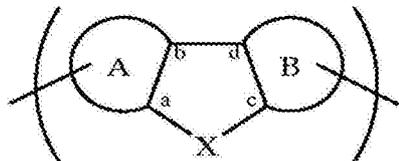
[0006] W02005/043640公开了在有机发光器件中将花衍生物与有机发光材料共混可致器件寿命的略微增加。然而，尽管更高浓度的花衍生物可致寿命的更大提高，但是这导致发射光谱的显著红移。

[0007] US2007/145886公开了一种OLED，该OLED包含三重态猝灭材料以防止或减少三重态-三重态的相互作用或三重态-单重态的相互作用。

[0008] US 6949291公开了一种发光聚合物，该发光聚合物具有式(I)的重复单元：

(I)

[0009]



[0010] 其中A和B相同或不同并且各自全部或部分包含芳基结构部分或杂芳基结构部分，A中的所述结构部分稠合到键a-b并且B中的所述结构部分稠合到键c-d；和

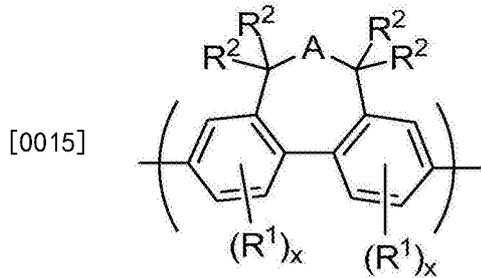
[0011] X是连接单元，X使得键a-b和键c-d之间关于键b-d存在至少5°的扭转角。

[0012] W0 2012/086670和W0 2012/086671公开了一种发光材料和某些聚合物的组合物。

[0013] US 2005/095456公开了一种OLED，该OLED具有包含主体材料、染料或颜料以及添加剂(其呈现出的吸收限能级高于所述染料或颜料的吸收限能级)的发光层。

发明内容

[0014] 在第一方面,本发明提供了一种发光组合物,该发光组合物包含下述的混合物:荧光发光材料,含有三重态-接受重复单元和式(I)重复单元的三重态-接受共聚物:



[0016]

[0017] 其中A是二价基团; R^1 在每次出现时独立地为取代基; R^2 在每次出现时为H或取代基;和x在每次出现时独立地为0、1、2或3。

[0018] 在第二方面,本发明提供一种配制物,其包含根据第一方面的组合物和至少一种溶剂。

[0019] 在第三方面,本发明提供一种有机发光器件,其包含阳极、阴极以及介于阳极和阴极之间的发光层,其中该发光层包含根据第一方面的组合物。

[0020] 在第四方面,本发明提供一种形成根据第三方面的有机发光器件的方法,该方法包括步骤:在阳极和阴极之一上方形成发光层,以及在发光层上方形成阳极和阴极中的另一个。

附图说明

[0021] 图1说明根据本发明实施方案的有机发光器件;

[0022] 图2是三重态猝灭的示意图;

[0023] 图3是第一种三重态-三重态湮没机制的示意图;

[0024] 图4是第二种三重态-三重态湮没机制的示意图;和

[0025] 图5是对于根据本发明实施方案的器件以及对对比器件的效率相对于电压的坐标图。

具体实施方式

[0026] 图1说明根据本发明实施方案的OLED。

[0027] 该OLED100包含阳极101、阴极105以及介于阳极和阴极之间的荧光发光层103。该器件承载在基底107例如玻璃或塑料上。

[0028] 在阳极101和阴极105之间可提供一个或多个另外的层,例如空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层和电子阻挡层。该器件可包含多于一个发光层。

[0029] 示例性的器件结构包括:

[0030] 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

[0031] 阳极/空穴传输层/发光层/阴极

- [0032] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/阴极
- [0033] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极。
- [0034] 优选地,存在空穴传输层和空穴注入层中的至少一个。优选地,存在空穴注入层和空穴传输层两者。
- [0035] 发光材料包括红色发光材料、绿色发光材料和蓝色发光材料。
- [0036] 蓝色发光材料可具有峰值在400-490nm、任选地在420-490nm范围内的光致发光光谱。
- [0037] 绿色发光材料可具有峰值在大于490nm直至580nm、任选地大于490nm直至540nm的范围内的光致发光光谱。
- [0038] 红色发光材料可任选地在其光致发光光谱中具有大于580nm直至630nm、任选地在585-625nm内的峰值。
- [0039] 荧光发光层103含有荧光发光材料和三重态-接受聚合物的混合物。发光层103可仅由发光聚合物和三重态接受聚合物组成,或者可包含这些材料并兼有一种或多种另外的材料,例如空穴和/或电子传输材料。
- [0040] 在运行中,将空穴和电子注入到器件中以形成单重态和三重态激子。荧光发光材料上的单重态激子可经历辐射衰变以产生荧光。三重态激子可在三重态-接受聚合物上形成或转移到三重态-接受聚合物并且通过非辐射三重态激子猝灭或通过由于三重态-三重态湮没引起的衰变荧光而除去。
- [0041] 以下将依次说明这些机制中的每一个。
- [0042] 三重态猝灭
- [0043] 图2说明对于示例性OLED的第一能量转移机制。为了避免任何疑问,本文中的能级图(包括图2)不是按比例绘制的。
- [0044] 图2说明了对于具有单重态激发态能级 S_{1E} 和单重态基态能级 S_{0E} 的发光材料的OLED的能量转移。具有能量 S_{1E} 的单重态激子通过发射荧光 $h\nu$ 而衰变,由图1中 S_{1E} 和 S_{0E} 之间的实箭头表示。三重态-三重态激子相互作用或三重态-单重态激子相互作用可在发光材料上产生“超级激发”状态。不希望受任何理论束缚,认为在发光材料上形成这些高能量的“超级激发”状态可能对器件的操作寿命有害。然而,通过提供包含式(I)重复单元的三重态-接受聚合物,该聚合物具有比 T_{1E} 低的激发三重态状态能级 T_{1A} ,能够使待转移的三重态激子猝灭到三重态接受聚合物,或者从 T_{1E} 辐射衰变到 S_{0E} ,如由图1中的虚线所说明,这是自旋-禁戒的过程。
- [0045] 材料的 S_1 和 T_1 能级可分别从其荧光和选通(“gated”)低温磷光光谱测量。
- [0046] 三重态接受聚合物的最低单重态激发态能级 S_{1A} 高于最低单重态激发态能级 S_{1E} ,以基本上或完全地防止单重态激子从 S_{1E} 转移到 S_{1A} 。优选地, S_{1A} 的能量比 S_{1E} 高至少 kT ,以防止激子的任何显著的逆-转移以及来自三重态-接受聚合物的荧光。类似地, T_{1E} 的能量优选地比 T_{1A} 高至少 kT 。虽然能级 S_{1A} 大于 S_{1E} 可能是优选的,但是将意识到为了发生三重态吸收这不是必要的。可观察到一些来自三重态-接受聚合物的光发射。任选地,从该组合物发出的光的峰值波长与从单独的荧光发射体发出的光的峰值波长相同或比其长不大于10nm。
- [0047] 三重态-三重态湮没
- [0048] 图3说明对于示例性OLED的第二种能量转移机制。

[0049] 根据该实施方案,由两个三重态-接受单元之间的相互作用引起的三重态-三重态湮没(TTA),导致能量为至多 $2 \times T_{1A}$ 的三重态-三重态湮没的单重态激子,其中 T_{1A} 表示三重态-接受聚合物的三重态激发态能级。在两个三重态-接受单元的第二个上形成的该单重态激子具有能量比 S_{1A} 和 S_{1E} 更高的能级 S_{nA} 因此它可转移到 S_{1A} 并然后转移到 S_{1E} ,由此可作为衰变的荧光发射光 $h\nu$ 。在两个三重态-接受单元的第二个上的三重态激子可衰变到基态 T_{0A} 。

[0050] 初始地,在 T_{1E} 处形成的三重态激子转移到 T_{1A} 。通过提供能级 T_{1A} 比 T_{1E} 低的三重态-接受聚合物,可发生激子从 T_{1E} 到 T_{1A} 的快速转移。在图1中通过虚线箭头所示,与三重态激子从 T_{1E} 到 S_{0E} 的衰变速率相比,该转移是相对快速的,其是自旋-禁戒过程。 T_{1E} 和 T_{1A} 之间的能隙优选大于 kT ,以避免激子从 T_{1A} 到 T_{1E} 的逆-转移。同样地, S_{1A} 和 S_{1E} 之间的能隙优选大于 kT ,以避免激子从 S_{1E} 到 S_{1A} 的逆-转移。

[0051] T_{1A} 上的与三重态-三重态湮没竞争的三重态激子衰变路径可以是到如上参照图2所述的 S_{0A} 的非辐射(猝灭)路径。然而,本发明人发现TTA发生在含有包含式(I)重复单元的聚合物作为三重态接受材料的体系中。不希望受任何理论束缚,认为包含式(I)重复单元的聚合物的在 T_{1A} 上的三重态激子具有相对长的寿命 τ_{TA} 。相对长的寿命不仅意味着到 S_{0A} 的衰变速率相对慢,还意味着TTA的可能性相对高。

[0052] 存在于三重态接受聚合物上的激发态三重态的寿命任选地为至少1毫秒,任选地为至少10毫秒,任选地为至少100毫秒。三重态激子的寿命是其半生期(half-life),可通过闪光光解测量该半生期以测量单分子三重态寿命,如Handbook of Photochemistry,第二版,Steven L Murov,Ian Carmichael和Gordon L Hug和其中的参考文献所述,通过引用将其内容并入本文中。

[0053] 将意识到,不同于磷光掺杂剂,该三重态-接受聚合物不提供用于三重态经历辐射衰变以产生磷光的能量有利的路径,并且因此,被该三重态-接受聚合物吸收的三重态激子的能量基本上不会以从该三重态-接受聚合物发射的磷光形式从该三重态-接受聚合物损失。

[0054] 图3说明对于示例性OLED的第三种能量转移机制。

[0055] 在该情况下,三重态-三重态湮没发生在位于三重态接受的三重态接受单元上的能量 T_{1A} 的三重态激子和位于发光聚合物上的能量 T_{1E} 的三重态激子之间。将意识到这导致能量为至多 $T_{1E}+T_{1A}$ 的三重态-三重态湮没的单重态激子(TTAS)。该单重态激子的 S_{nA} 能级高于 S_{1E} 能级,因此它可将其能量转移到 S_{1A} 以及从那里转移到 S_{1E} ,由此可作为衰变荧光发射出光 $h\nu$ 。

[0056] 在图2和3中,虽然能级 S_{1A} 大于 S_{1E} 是优选的,但是将意识到为了发生三重态吸收这不是必要的。

[0057] 不希望受任何理论束缚,认为避免形成在OLED驱动期间形成的发光材料上的超级激发态可提高器件寿命。此外,与其中三重态激子淬灭的器件相比(如图2中所说明)或者与其中没有三重态接受材料的器件(其中在初始的OLED驱动之后,衰变荧光的强度可急剧降低)相比,通过利用三重态接受单元以产生TTA从而产生稳定的衰变荧光,能够提高效率。

[0058] 将意识到如上所述的三重态-猝灭机制中的两种或所有三种以及两种TTA机制可能发生在相同的器件内,并且来自TTA两种机制的每一种的衰变荧光的量将取决于诸如发光材料浓度、三重态接受单元浓度以及在发光单元和三重态接受单元上的三重态激子的激

发态寿命的因素。

[0059] 可选择用于将三重态激子从发光材料转移到三重态-接受聚合物的速率常数以便大于三重态激子猝灭的速率常数。

[0060] 由本发明的发光组合物发出的光包括如上所述的衰变荧光,以及直接由通过发光材料上的电子和空穴的复合所形成的单重态激子的辐射衰变产生的荧光(“瞬时荧光”)。

[0061] 本领域技术人员知晓用以确定在由发光组合物发出的光中存在衰变荧光的方法,因为其与时瞬荧光不同,例如通过测量在瞬时荧光之后的来自发光组合物的光发射。

[0062] 在包含发光组合物的OLED的情况下,衰变荧光可来自于TTA过程,或者来自于具有相对长寿命的俘获电荷的复合。如Popovic,Z.D.&Aziz,H.,Delayed electroluminescence in small molecule based organic light emitting diodes:evidence for triplet-triplet annihilation and recombination centre mediated light generation mechanism.J.Appl.Phys.98,013510-5 (2005)中所详细描述,通过施加短脉冲的负偏压同时测量衰变荧光的强度可将TTA过程与俘获电荷复合过程进行区分。如果该负偏压对衰变荧光的强度没有持续影响,则表明了TTA(不同于由俘获电荷复合引起的非瞬时荧光,其中在移除偏压之后衰变荧光降低)。

[0063] 三重态-接受聚合物

[0064] 将三重态-接受聚合物与荧光发光材料和形成发光层的发光组合物的任何其它组分混合。

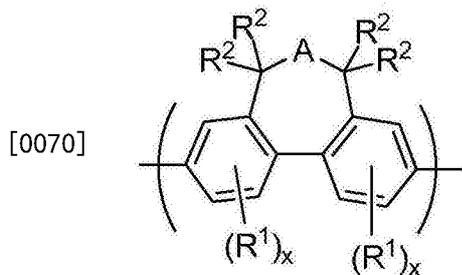
[0065] 三重态-接受聚合物减少荧光发光材料的三重态激子数目(population)。可通过准连续波激发态吸收来测量一种材料对发光材料的三重态激子数目的影响。

[0066] 将意识到三重态-接受材料将降低三重态激子在发光层中的密度,要么通过三重态激子猝灭要么通过TTA,并且当该材料与发光材料结合使用时,与在单独的发光材料上测量的三重态激子数目相比,如果观察到三重态激子数目的降低,则存在具有比发光材料的最低三重态激发态低的最低三重态激发态的三重态-接受材料。

[0067] 可按照King,S.,Rothe,C.& Monkman,A.“Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution”J.Chem.Phys.121,10803-10808 (2004),和Rothe,C.,King,S.M.,Dias,F.& Monkman,A.P.“Triplet exciton state and related phenomena in the beta-phase of poly(9,9-dioctyl)fluorene”Physical Review B 70,(2004)中所述进行三重态数目的检测(probe),所述文献描述了在780nm进行的聚芴三重态数目的检测。技术人员将理解如何基于那些材料的激发态吸收特征来调整用于其它发光材料的这种检测。

[0068] 荧光发光材料:三重态接受聚合物的重量比可以为至少99.5:0.5到至多约70:30并且可以在约99:1到至多约80:20的范围内。较高浓度的三重态-接受聚合物增加TTA的可能性。

[0069] 三重态接受聚合物包含式(I)重复单元:



[0071] (I)

[0072] 其中A、R¹、R²和x如上所述。

[0073] 式(I)重复单元的中心环为至少7元环。该中心环引起式(I)重复单元的两个苯基环相对于彼此扭曲到平面外,由此限制聚合物的共轭程度。不希望受任何理论束缚,认为该扭曲可抑制三重态激子的扩散,从而降低三重态激子在经历TTA之前遇到猝灭位点的可能性。此外,由式(I)重复单元提供的扭曲可有助于聚合物维持高的最低单重态激发态能级S₁,这可最小化或防止单重态激子从荧光发光材料到包含式(I)重复单元的聚合物的转移。

[0074] A可选自O、S、-NR²-和-CR²₂-。

[0075] 各R²可独立地选自H和C₁₋₄₀烷基。

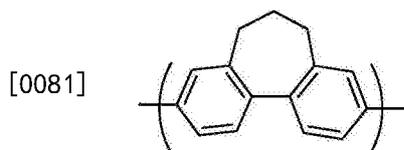
[0076] 各R¹,当存在时,可独立地选自C₁₋₄₀烷基。

[0077] 示例性C₁₋₄₀烷基包括支链、直链或环状的C₁₋₂₀烷基;未取代的芳基;取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基的芳基;和芳基的支链或直链,例如3,5-二苯基苯,其中各芳基独立地为未取代或取代有一个或多个取代基。C₁₋₄₀烷基的示例性芳基为苯基。

[0078] 各R²可独立地选自C₁₋₂₀烷基,其中C₁₋₂₀烷基的非邻近C原子可被下述替换:芳基或杂芳基,例如苯基;O;S;C=O;COO或NR¹¹,其中R¹¹是取代基,例如C₁₋₁₀烷基。

[0079] 在其中A是-CR²₂-的情况下,-CR²₂-的至少一个R²优选为C₁₋₂₀烷基或C₁₀₋₂₀烷基。

[0080] 式(I)的示例性基团包括以下,其中每一个可以是未取代的或取代有一个或多个取代基R¹和/或R²:

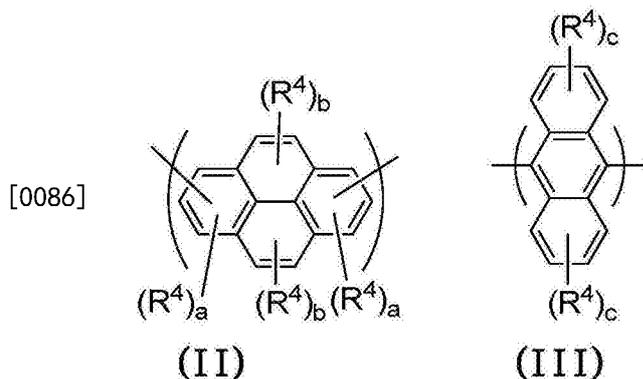


[0082] 示例性三重态-接受重复单元选自可以是未取代的或取代有一个或多个取代基的多环芳族烃。本文使用的“多环芳族烃”是指两个或更多个稠合环的烃结构,其中稠合环的所有原子是sp²杂化的。示例性多环芳族烃包括,例如蒽和芘。芴不是本文所用的“多环芳族烃”。

[0083] 三重态-接受重复单元为聚合物提供T₁能级(其足够低以允许三重态激子从荧光发光材料的转移)和S₁能级(其足够高以避免单重态激子从荧光发光材料到三重态-接受聚合物的显著转移)。

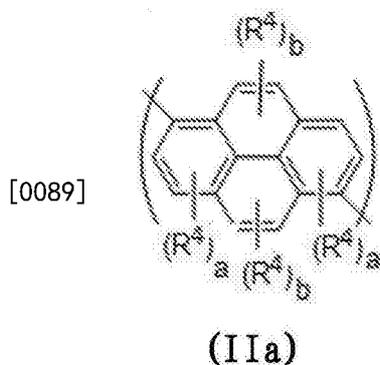
[0084] 任选地,所述多环芳族烃包含不大于4个稠合苯环。

[0085] 示例性的多环芳族烃重复单元包括蒽和芘重复单元,例如式(II)和(III)的重复单元:



[0087] 其中 R^4 在每次出现时独立地为取代基；各 a 独立地为0、1或2；各 b 独立地为0、1或2；并且各 c 为0、1、2、3或4。

[0088] 式(II)的重复单元可具有式(IIa)：



[0090] 任选地，至少一个 a 和/或至少一个 b 为至少1，并且各 R^4 独立地选自 C_{1-40} 烷基。

[0091] 任选地，至少一个 a 和/或至少一个 b 为至少1并且各 R^4 独立地选自 C_{1-20} 烷基，其中 C_{1-20} 烷基的非邻近C原子可被O、S、C=O、COO或 NR^{11} 替换，其中 R^{11} 是取代基，任选地为 C_{1-20} 烷基。

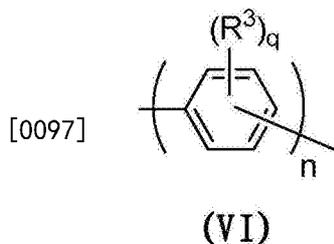
[0092] 在其中三重态-接受聚合物是共聚物的情况下，该共聚物可包含至少0.5-50摩尔%的式(I)重复单元，任选地10-40摩尔%的式(I)重复单元。

[0093] 三重态-接受聚合物可包含30-50摩尔%的三重态-接受重复单元。

[0094] 三重态-接受聚合物可包含一种或多种其它共聚重复单元。示例性的其它共聚重复单元包括亚苯基、茱和二氢菲重复单元，它们每一种可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基。所述其它共聚重复单元可构成聚合物重复单元的0.5-49.5摩尔%，任选地5-40摩尔%。

[0095] 任选地，三重态-接受聚合物包含通过式(I)重复单元或者(当存在时)另外的共聚重复单元彼此分隔的三重态接受重复单元。任选地，聚合物包含交替的AB重复单元结构，其中A是三重态-接受重复单元并且B是式(I)重复单元或另外的共聚重复单元。可通过Suzuki聚合制备这种类型的聚合物。

[0096] 一种优选类型的共聚重复单元具有式(VI)：



[0098] 其中 q 在每次出现时独立地为0、1、2、3或4,任选地1或2; n 为1、2或3;并且 R^3 在每次出现时独立地为取代基。

[0099] 当存在时,各 R^3 可独立地选自以下:

[0100] -烷基,任选地 C_{1-20} 烷基,其中一个或多个非邻近C原子可被任选取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、C=O或-COO-替换,并且一个或多个H原子可被F替换;

[0101] -芳基和杂芳基基团,所述芳基和杂芳基基团可以是未取代的或取代有一个或多个取代基,优选为取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基的苯基;

[0102] -芳基或杂芳基基团的直链或支链,每个所述基团可独立地被取代,例如式 $-(Ar^3)_r$ 的基团,其中各 Ar^3 独立地为芳基或杂芳基并且 r 为至少2,优选苯基的支链或直链,每个基团可以是未取代的或取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基;和

[0103] -可交联基团,例如包含双键的基团如乙烯基或丙烯酸酯基团,或者苯并环丁烷基团。

[0104] 在其中 R^3 包含芳基或杂芳基、或者芳基或杂芳基的直链或支链的情况下,所述芳基或杂芳基或者每个芳基或杂芳基可取代有一个或多个选自以下的取代基 R^7 :

[0105] 烷基,例如 C_{1-20} 烷基,其中一个或多个非邻近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替换;

[0106] NR^9_2 、 OR^9 、 SR^9 、 SiR^9_3 ,和

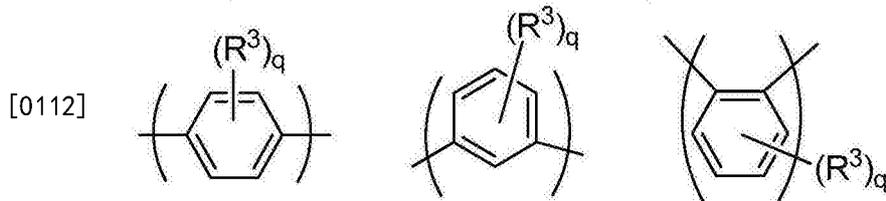
[0107] 氟,硝基和氰基;

[0108] 其中各 R^9 独立地选自如下:烷基,优选 C_{1-20} 烷基;和芳基或杂芳基,优选苯基,任选地取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基。

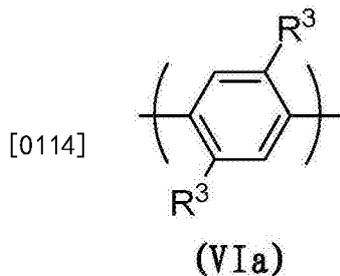
[0109] 取代的N,当存在时,可以为 $-NR^9-$,其中 R^9 为如上所述。

[0110] 优选地,各个 R^3 (当存在时)独立地选自 C_{1-40} 烃基,并且更优选地选自: C_{1-20} 烷基;未取代的苯基;取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基的苯基;苯基的直链或支链,其中各苯基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基;和可交联基团。

[0111] 如果 n 为1,那么式(VI)示例性重复单元包括如下:

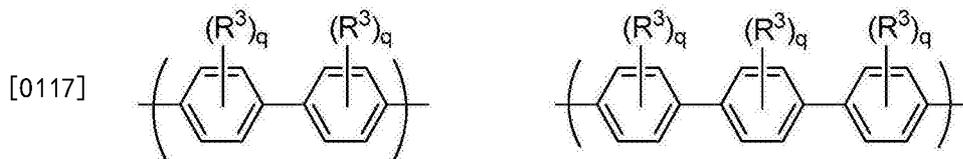


[0113] 特别优选的式(VI)重复单元具有式(VIa):

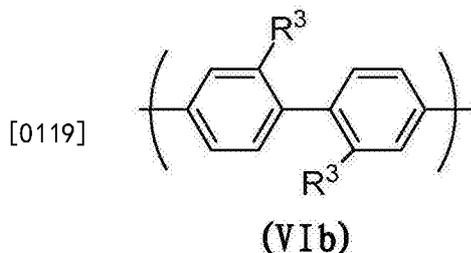


[0115] 式(VIa)的取代基R³与重复单元的连接位置邻近,这可引起式(VIa)重复单元与邻近重复单元之间的空间位阻,从而导致式(VIa)重复单元相对于一个或两个邻近重复单元扭曲到平面外。

[0116] n为2或3时的示例性重复单元包括以下:

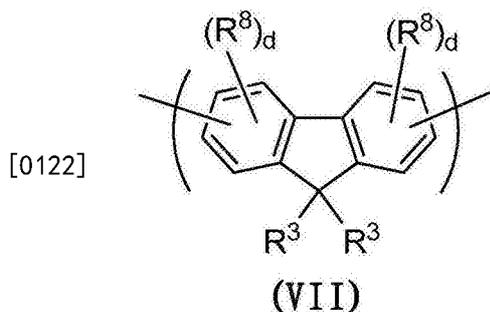


[0118] 优选的重复单元具有式(VIb):



[0120] 式(VIb)的两个R³基团可以引起它们所键合的苯基环之间的空间位阻,从而导致两个苯基环相对于彼此的扭曲。

[0121] 其它类型的共聚重复单元为任选取代的茈重复单元,例如式(VII)的重复单元:



[0123] 其中R³在每次出现时为相同的或不同的并且是如参照式(VI)所述的取代基,并且其中两个基团R³可以连接以形成未取代的或取代的环;R⁸为取代基;以及d是0、1、2或3。

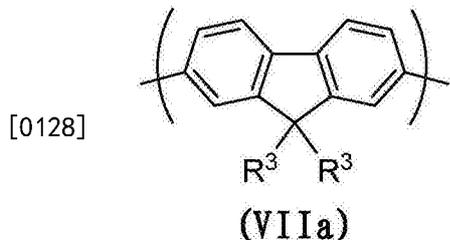
[0124] 茈重复单元的芳族碳原子可以是未取代的,或可以取代有一个或多个取代基R⁸。示例性取代基R⁸是烷基例如C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个非邻近C原子可以被如下替换:O、S、NH或取代的N、C=O和-COO-、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、烷氧基、烷硫基(alkylthio)、氟、氰基和芳基烷基。特别优选的取代基包括C₁₋₂₀烷基和取代的或未取代的芳基,例如苯基。对于芳基而言,任选的取代基包括一个或多个C₁₋₂₀烷基。

[0125] 取代的N,当存在时可以为-NR⁵-,其中R⁵为C₁₋₂₀烷基;未取代的苯基;或取代有一个

或多个C₁₋₂₀烷基的苯基。

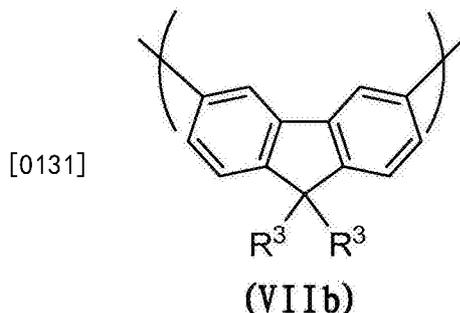
[0126] 可通过以下方式控制式(VII)重复单元与邻近重复单元的芳基或杂芳基的共轭程度：(a) 通过3-和/或6-位置连接重复单元以限制跨该重复单元的共轭程度，和/或(b) 在邻近该连接位置的一个或多个位置上用一个或多个取代基R⁸取代所述重复单元以产生与邻近的一个或多个重复单元的扭曲，例如在3-和6-位置之一或两者上带有C₁₋₂₀烷基取代基的2,7-连接的茱。

[0127] 式(VII)重复单元可以为式(VIIa)的任选地取代的2,7-连接的重复单元：



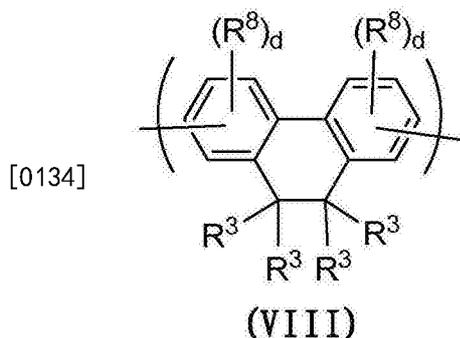
[0129] 任选地，式(VIIa)重复单元在与2-或7-位置邻近的位置上未被取代。通过2-和7-位置的连接以及邻近这些连接位置不存在取代基提供了能够跨该重复单元提供相对高的共轭程度的重复单元。

[0130] 式(VII)重复单元可以是式(VIIb)的任选取代的3,6-连接的重复单元：



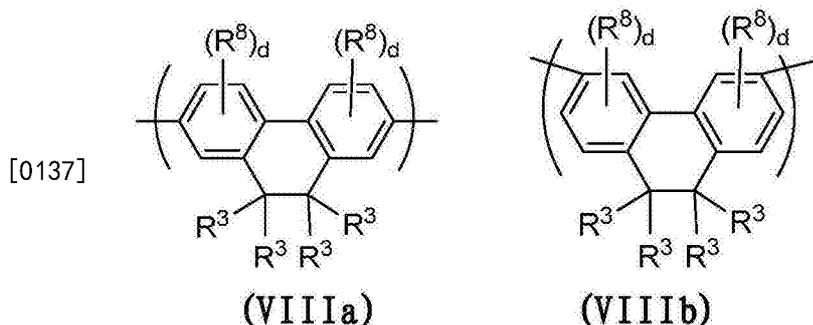
[0132] 与式(VIIa)重复单元相比，跨式(VIIb)重复单元的共轭程度可以是相对低的。

[0133] 另一示例性共聚重复单元具有式(VIII)：

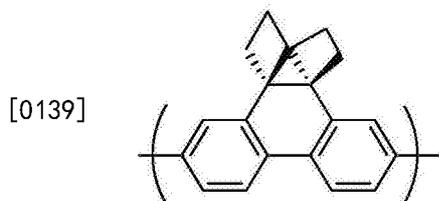


[0135] 其中R³、R⁸和d如参照上式(VI)和(VII)所述。任意R³基团可以连接到任意其它R³基团以形成环。如此形成的环可以是未取代的或可以取代有一个或多个取代基，任选地为一个或多个C₁₋₂₀烷基。

[0136] 式(VIII)重复单元可以具有式(VIIIa)或(VIIIb)：



[0138] 示例性的式(VIII)重复单元具有下述结构,其中芳族碳原子可各自独立地为未取代的或用取代基 R^8 取代,并且其中环戊基可各自独立地为未取代的或取代有一个或多个取代基,例如一个或多个 C_{1-20} 烷基:



[0140] 通过凝胶渗透色谱法测量的本文所述聚合物的聚苯乙烯当量数均分子量(M_n)在约 1×10^3 至 1×10^8 的范围内,且优选在 1×10^4 至 5×10^6 的范围内。本文所述聚合物的聚苯乙烯当量重均分子量(M_w)可以为 1×10^3 至 1×10^8 ,且优选为 1×10^4 至 1×10^7 。

[0141] 本文所述的聚合物适宜地为非晶态(amorphous)。

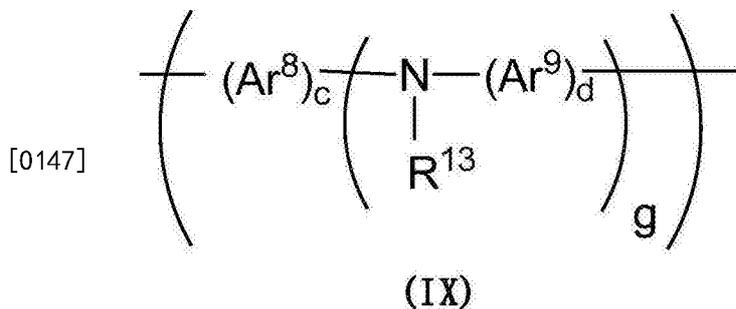
[0142] 发光材料

[0143] 发光材料可以是任何形式的有机荧光材料,包括但不限于小分子、树枝状分子(dendrimeric)和聚合物荧光材料。

[0144] 发光聚合物可以是包含发光重复单元的发光均聚物,或它可以是包含发光重复单元和其它重复单元例如空穴传输和/或电子传输重复单元的共聚物,如例如W000/55927中所公开的。可在聚合物的主链或侧链中提供每种重复单元。

[0145] 发光聚合物可在聚合物主链中包含共轭在一起的重复单元。

[0146] 发光聚合物可包含芳基胺重复单元,例如式(IX)的重复单元:



[0148] 其中 Ar^8 和 Ar^9 在每次出现时独立地选自取代或未取代的芳基或杂芳基, g 大于或等于1,优选为1或2, R^{13} 是H或者取代基,优选为取代基,并且 c 和 d 各自独立地为1、2或3。

[0149] 当 $g > 1$ 时在每次出现时可以相同或不同的 R^{13} 优选地选自烷基(例如 C_{1-20} 烷基)、 Ar^{10} 、 Ar^{10} 基团的支链或直链、或者直接键合到式(IX)的N原子或通过间隔基团从其间隔开的可交联单元,其中 Ar^{10} 在每次出现时独立地为任选取代的芳基或杂芳基。示例性的间隔基

团是C₁₋₂₀烷基、苯基和苯基-C₁₋₂₀烷基。

[0150] 在式(IX)的重复单元中Ar⁸、Ar⁹和Ar¹⁰(如果存在)中的任何一个可以通过直接键或二价连接原子或基团连接至Ar⁸、Ar⁹和Ar¹⁰中的另一个。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。

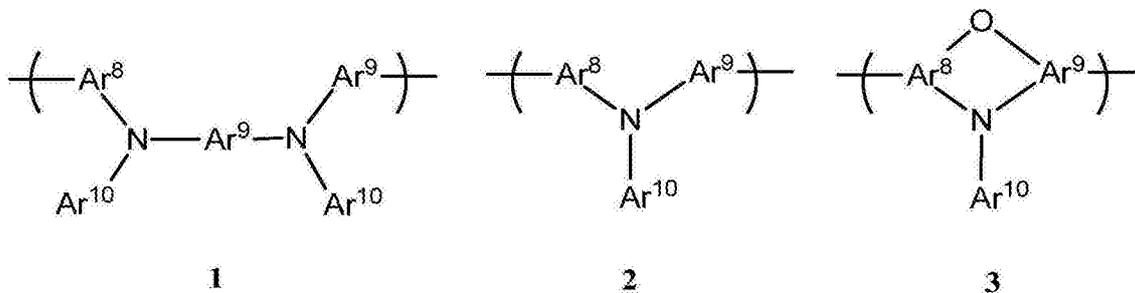
[0151] Ar⁸、Ar⁹和Ar¹⁰(如果存在)中的任何一个可以取代有一个或多个取代基。示例性的取代基是取代基R¹⁰,其中每个R¹⁰可以独立地选自:

[0152] -取代或未取代的烷基,任选为C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个不相邻的C原子可以被任选取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、C=O或-COO-替换,并且一个或多个H原子可以被F替换;以及

[0153] -直接连接到苄单元或者通过间隔基团从其间隔开的可交联基团,例如包含双键的基团如乙烯基或者丙烯酸酯基团,或者苯并环丁烷基团。

[0154] 优选的式(IX)重复单元具有式1-3:

[0155]



[0156] 聚合物可包含一个、两个或更多个不同的式(IX)重复单元。

[0157] 在一种任选的排列中,例如在式1中,连接到两个N原子的中间Ar⁹基团是亚苯基,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基R¹⁰。

[0158] 在另一种任选的排列中,式1的中间Ar⁹基团是多环芳族基团,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基R¹⁰。示例性的多环芳族基团是萘、茈、葱、茈、菲和二氢菲。这些多环芳族基团的每一个可以取代有一个或多个取代基R¹⁰。两个取代基R¹⁰可以连接以形成取代的或未取代的环。

[0159] 任选地,Ar⁸是苯基,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基R¹⁰。

[0160] 任选地,连接到式(IX)重复单元的仅一个N原子的Ar⁹基团是苯基,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基R¹⁰。

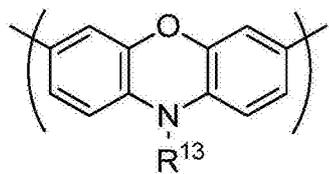
[0161] 式(IXa)的R¹³优选为烃基,优选为C₁₋₂₀烷基、未取代的苯基或取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基的苯基,或苯基基团的支链或直链,其中每个所述苯基是未取代的或取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基基团。

[0162] 任选地,R¹³是Ar¹⁰,例如苯基,或是-(Ar¹⁰)_r,其中r为至少2并且其中基团-(Ar¹⁰)_r形成芳族或杂芳族基团的直链或支链,例如3,5-二苯基苯,其中各苯基可以取代有一个或多个取代基R¹⁰,例如一个或多个C₁₋₂₀烷基基团。

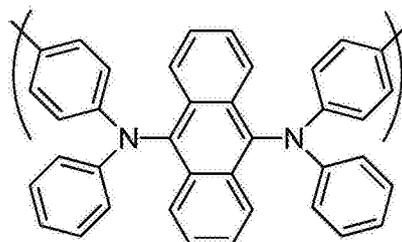
[0163] 任选地,c、d和g各自为1并且Ar⁸和Ar⁹为通过氧原子连接形成吩噁嗪环的苯基。

[0164] 胺重复单元可提供空穴-传输和/或发光功能。示例性发光胺重复单元包括式(IXa)的蓝色发光重复单元和式(IXb)的绿色发光重复单元:

[0165]



(IXa)



(IXb)

[0166] 式 (IXa) 和 (IXb) 的重复单元可以是未取代的或者式 (IXb) 重复单元的一个或多个环可以取代有一个或多个取代基 R^{15} , 优选一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0167] 胺重复单元可以与一种或多种共聚重复单元一起提供在共聚物中, 并且可形成发光共聚物重复单元的0.5摩尔%到至多约50摩尔%, 任选地约1-25摩尔%, 任选地约1-10摩尔%。

[0168] 示例性的共聚重复单元包括但不限于芴、亚苯基、茚并芴、二氢菲重复单元。发光聚合物的共聚重复单元可以包括: 上文关于三重态-接受聚合物所述的共聚重复单元 (VI)、(VII) 和 (VIII) 中的一种或多种; 菲重复单元; 萘重复单元; 蒽重复单元和花重复单元。这些重复单元中的每一个可通过这些单元的任意两个芳族碳原子连接到邻近重复单元。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-花。这些重复单元的每一个可以是取代的或未取代的, 例如取代有一个或多个 C_{1-40} 烃基。

[0169] 聚合物合成

[0170] 制备共轭的发光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。

[0171] 例如, 在通过Yamamoto聚合来合成线型聚合物中, 使用具有两个反应性的卤素基团的单体。类似地, 根据Suzuki聚合方法, 至少一个反应性基团是硼衍生基团例如硼酸或硼酸酯, 并且其它反应性基团是卤素。优选的卤素为氯、溴和碘, 最优选溴。

[0172] 因此将意识到本申请通篇所说明的重复单元可衍生自带有适当离去基团的单体。同样地, 可通过适当离去基团的反应将端基或侧基连接到聚合物。

[0173] Suzuki聚合可以用来制备区域规则的 (regioregular)、嵌段和无规的共聚物。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。

[0174] 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)。

[0175] 电荷传输和电荷阻挡的层

[0176] 在OLED的情况下, 可在阳极和一个或多个发光层之间提供空穴传输层。同样地, 可

在阴极和一个或多个发光层之间提供电子传输层。

[0177] 类似地,可在阳极和发光层之间提供电子阻挡层,以及可在阴极和发光层之间提供空穴阻挡层。传输层和阻挡层可结合使用。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。

[0178] 电荷传输层或电荷阻挡层可以被交联,特别是如果是从溶液来沉积覆盖该电荷传输或电荷阻挡层的层。用于该交联的可交联基团可以是包含反应性双键的可交联基团例如乙烯基或丙烯酸酯基,或者苯并环丁烷基团。

[0179] 如果存在,位于阳极和发光层之间的空穴传输层的HOMO能级优选为小于或等于5.5eV,更优选为约4.8-5.5eV或5.1-5.3eV,通过循环伏安法测量。可选择空穴传输层的HOMO能级以便在邻近层(例如发光层)的0.2eV之内,任选地在0.1eV之内,以便在这些层之间提供对于空穴传输的小势垒。

[0180] 如果存在,位于发光层和阴极之间的电子传输层的LUMO能级优选为约2.5-3.5eV,如通过循环伏安法测量。例如,在最接近阴极的发光层与阴极之间提供厚度在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。可使用循环伏安法测量HOMO和LUMO能级。

[0181] 空穴传输层可包含含有如上所述的式(IX)重复单元的均聚物或共聚物,例如包含一种或多种式(IX)的胺重复单元和一种或多种亚芳基重复单元(例如一种或多种选自式(VI)、(VII)和(VIII)的亚芳基重复单元)的共聚物。

[0182] 电子传输层可含有包含任选取代的亚芳基重复单元链(例如茛重复单元链)的聚合物。

[0183] 如果空穴传输层或电子传输层邻近包含磷光材料的发光层,那么该层的材料的 T_1 能级优选地高于所述邻近发光层中的磷光发光体的 T_1 能级。

[0184] 空穴注入层

[0185] 可由导电性有机材料或无机材料形成的导电性空穴注入层,其可提供于如图1所示的OLED的阳极101和发光层103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(乙炔二氧噻吩)(PEDT),尤其是用下列掺杂的PEDT:电荷平衡聚酸(polyacid),如EP 0901176和EP 0947123中所公开的聚苯乙烯磺酸酯(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。

[0186] 阴极

[0187] 阴极105选自于具有容许电子注入到OLED的发光层内的功函数的材料。其它因素会影响阴极的选择,例如在阴极与发光材料之间的有害相互作用的可能性。阴极可以由单一材料例如铝层构成。作为替代,其可以包含多种导电材料如金属,例如低功函数材料和高功函数材料的双层,例如W0 98/10621中公开的钙和铝。阴极可以包含单质钡,如在W0 98/57381、Appl.Phys.Lett.2002,81(4),634和W0 02/84759中所公开的。阴极可在器件的有机层与一个或多个导电阴极层之间包含金属化合物(特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物)的薄(例如1-5nm)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.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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 包封

[0191] 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,基底可以包含一个或多个塑料层,例如交替的塑料和电介质阻挡层的基底,或者薄玻璃和塑料的层叠体。

[0192] 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、或聚合物与介电材料的交替叠层,或气密性容器。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法中,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。

[0193] 配制物加工

[0194] 适合用于形成发光层的配制物可以从本发明组合物和一种或多种适合的溶剂形成。

[0195] 配制物可以是该组合物在一种或多种溶剂中的溶液,或可以是在一种或多种溶剂中的分散体,其中一种或多种组分不溶解。优选地,该配制物为溶液。

[0196] 适合用于溶解本发明组合物(特别是含有包含烷基取代基的聚合物的组合物)的溶剂包括取代有一个或多个C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀烷氧基的苯,例如甲苯、二甲苯和甲基苯甲醚。

[0197] 特别优选的溶液沉积技术包括印刷和涂覆技术,例如旋涂和喷墨印刷。

[0198] 旋涂特别适合于其中发光层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。

[0199] 喷墨印刷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印刷器件:在第一电极上方提供图案化的层,和限定用于印刷一种颜色(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,如例如EP 0880303中所述。

[0200] 作为凹坑的替代,可将墨印刷到图案化层内限定的沟道中。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方延伸并且可在沟道末端封闭或开放。

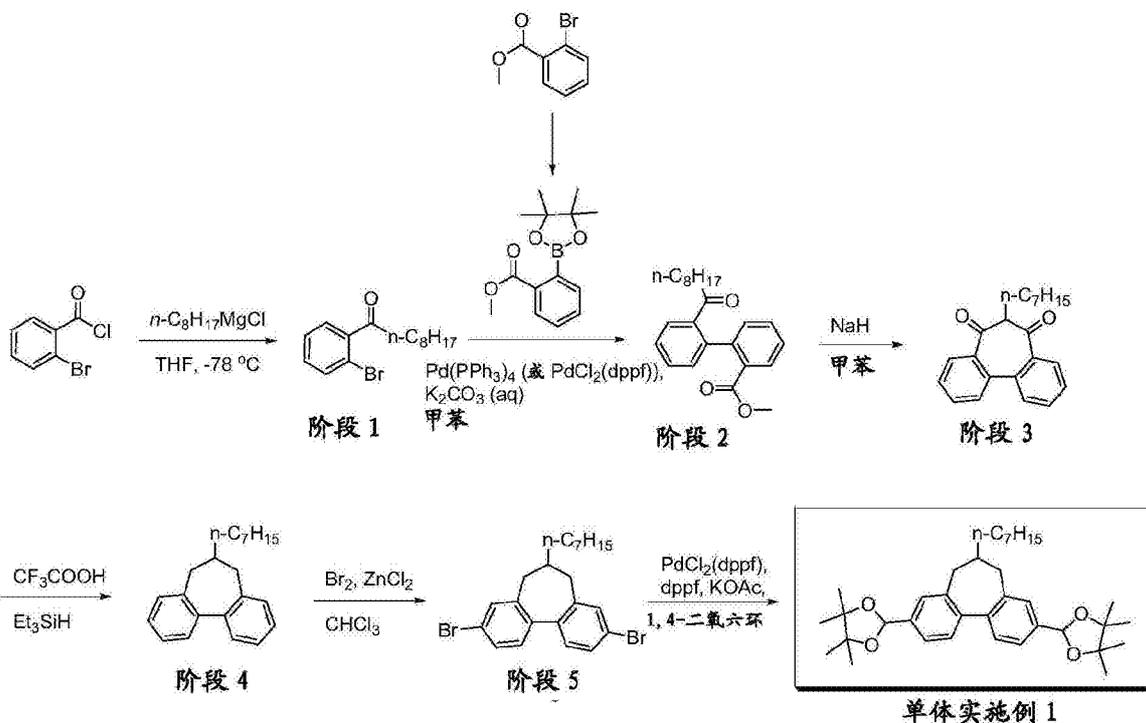
[0201] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0202] 实施例

[0203] 单体实施例1

[0204] 根据以下反应方案和下述方法制备单体实施例1:

[0205]



[0206] 实验

[0207] 阶段1: 1-(2'-溴苯基)壬-1酮

[0208] 在氮气气氛下将2-溴苯甲酰氯 (585g, 2.67mol) 溶解在无水四氢呋喃 (6.8 l) 中, 并冷却到 -70°C 。在4小时内 -65 至 -70°C 下逐滴添加正辛基氯化镁 (在四氢呋喃中, 2M, 1330ml)。在环境温度下搅拌该反应物过夜。将该反应混合物倾入10%氯化铵水溶液 (2.5L) 中, 将两层分离并用10%氯化铵水溶液 (2L) 洗涤有机层。将合并的有机物在硫酸镁上干燥, 并通过Celite过滤。将滤液在真空下浓缩以留下浅黄色/绿色油808g。通过GF/F纤维垫过滤该油以除去固体, 从而得到785g液体。通过硅胶层析法使用己烷洗脱对该液体进行纯化。收集产物并浓缩从而得到547g产物, GC纯度87.2%。在没有进一步纯化的情况下将该产物用于下一步。

[0209] 阶段2: 2'-壬基 (nonoyl) 二苯基-2-羧酸甲酯

[0210] 1-(2-甲氧基羰基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷的合成:

[0211] 将2-溴苯甲酸甲酯 (477g, 2.22mol) 和双(频那醇合)二硼 (620g, 2.44mol) 溶解在1,4-二氧六环 (4.8L) 中并搅拌该溶液以及用氮气吹扫1小时。添加1,1'-双(二苯基膦基)二氯钯二氯甲烷络合物 (19g, 0.026mol, 1.17mol%) 并将该混合物用氮气吹扫另外1小时。添加乙酸钾(无水) (644g, 6.56mol) 并对混合物吹扫5分钟。使该反应在氮气下在 110°C 下搅拌过夜和然后将反应冷却到室温, 通过Celite过滤, 并用甲苯 (4L) 洗涤。在降低的压力下浓缩滤液以留下黑色油 (837g)。通过硅胶层析法, 使用己烷并然后使用9:1的己烷/乙酸乙酯洗脱, 对该油进行纯化从而留下黄色油。使该油结晶并排出液体, 以留下低熔融固体形式的产物

(约100%收率),GC纯度96.4%。

[0212] 2'-壬基二苯基-2-羧酸甲酯的合成:

[0213] 将1-(2-甲氧基羰基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷(630g,2.4mol)和1-(2'-溴苯基)壬-1-酮(505g,1.70mol)溶解在甲苯(9.7L)中并搅拌混合物以及用氮气脱气1小时。同时,将碳酸钾(795g,5.75mol)溶解在水(1260ml)中,并用氮气脱气。将这两种溶液混合在一起并脱气另外1小时。添加1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁二氯钡二氯甲烷络合物(25g,0.034mol),并用氮气脱气另外5分钟。搅拌该混合物和并在回流下加热过夜。将该反应混合物冷却到环境温度并通过Celite过滤。将含水层分离出,并将甲苯层在硫酸镁上干燥。经干燥的溶液通过Celite过滤并回收溶剂从而留下绿色油(836g),GC纯度63.5%。通过硅胶层析法,使用己烷并然后使用2%乙酸乙酯(在己烷中)洗脱,对该油进行纯化从而得到黄色/绿色油(381g,1.08mol,44.3%),GC纯度93.4%。

[0214] 阶段3:6-庚基二苯并[a,c]环庚烷-5,7-二酮

[0215] 将2'-壬基二苯基-2-羧酸甲酯(381g,1.08mol)溶解在甲苯(8.5L)中并在氮气气氛下搅拌。以4等份、10分钟的间隔添加氢氧化钠(166g,4当量)。将反应混合物搅拌并加热到115°C,持续3-4小时,然后使其过夜冷却至室温。GC显示约20%的初始物料留下,添加另一部分氢氧化钠(38g)并将该混合物再加热至115°C持续3小时,在此时GC显示完成。将该反应混合物冷却至-5°C,添加氯化氢在二乙醚(2L)中的饱和溶液,并且在环境温度下将该混合物搅拌数小时。将酸性反应混合物过滤和用甲苯(1L)洗涤。将滤液浓缩从而留下褐色油(500g,呈100%时~348g),GC纯度76%,没有杂质>1%,主要是来自氢氧化钠的矿物油。

[0216] 阶段4:6-庚基二苯并[a,c]环庚烷

[0217] 将6-庚基二苯并[a,c]环庚烷-5,7-二酮(名义348g,1.09mol)添加到三氟乙酸(4Kg)和己烷(300ml)的混合物中。在环境温度在氮气气氛下搅拌该混合物。快速添加三乙基硅烷(200ml,1.25mol),并使反应温热至40°C。停止添加10分钟。在~2小时内添加另外的三乙基硅烷(670ml,4.2mol),并且在环境温度下搅拌该混合物过夜。通过添加水(2L)使反应淬灭。分离出有机层并用己烷(3×1L)萃取含水层。用10%磷酸钾水溶液(1L)搅拌合并的有机萃取物2小时并然后分离。然后用10%磷酸钾水溶液(1L)搅拌该合并的有机萃取物另外的2小时并然后分离。将有机层在硫酸钠上干燥,并通过Celite过滤。使滤液浓缩为黄色液体(830g)并通过用己烷洗脱的硅胶层析法纯化。通过用己烷洗脱的硅胶层析法纯化该材料。通过GF/F纤维垫过滤该材料从而留下黄色油。

[0218] HPLC纯度:97.8%。

[0219] GLC纯度:96.6%。

[0220] 残余溶剂:0.04%。

[0221] 折射率:1.5596

[0222] ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 7.4 (d, 2H, 芳族)、7.35 (t, 2H, 芳族)、7.30 (t, 2H, 芳族)、7.20 (d, 2H, 芳族)、2.60 (q, 2H, CH_2)、2.3 (Sept, 1H, CH)、1.35 (m, 14H, $7 \times \text{CH}_2$)、0.9 (t, 3H, CH_3)。

[0223] 阶段5:3,9-二溴-6-庚基二苯并[a,c]环庚烷

[0224] 将6-庚基二苯并[a,c]环庚烷(108.5g,0.371摩尔,1当量)溶解在氯仿(1L)中并添加无水氯化锌(17g,0.125mol,0.34当量)到该混合物中。将反应搅拌并冷却到-10°C。将溴(42ml,130.2g,0.815mol,2.2当量)溶解在氯仿(200ml)中并且在2小时内将其逐滴添加到

反应中且保持温度低于0℃。在室温下使该反应继续搅拌并然后GC。在40、64和88小时后添加更多的氯化锌(2g,0.015mol,0.04当量)。使用的氯化锌总量为23g,0.169mol,0.46当量。在180小时后,通过仔细地添加饱和碳酸钠溶液(400ml)将该反应淬灭并且搅拌15分钟。分离出有机层,用另外400ml饱和碳酸钠溶液并然后用水(4×400ml)洗涤。在硫酸钠上干燥该溶液,通过Celite过滤并提取从而留下橙色/褐色油(171g)。将该油溶解在二氯甲烷(~500ml)中并使其通过硅胶塞子(plug)(500g),用二氯甲烷(4L)洗脱。将溶液提取至干燥从而留下橙色油(170g)。在没有进一步纯化的情况下使用该材料。

[0225] 单体实施例1

[0226] 将3,9-二溴-6-庚基二苯并[a,c]环庚烷(150g,0.333mol,1当量)和双(频那醇合)二硼(195g,0.768mol,2.30当量)溶解在1,4-二氧六环(1500ml)中。对混合物进行搅拌并用氮气脱气30分钟。添加[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钪(II)络合物(5g,0.0061mol,0.79mol%)和1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(3g,0.0054mol,0.70mol%)。用氮气吹扫混合物持续另外的30分钟。添加乙酸钾(无水)(200g,2.04mol,6.13当量)并吹扫混合物5分钟。将混合物搅拌并在氮气下回流加热(浴温度120℃)过夜。将反应混合物冷却至环境温度并通过在硅胶顶部的硅酸镁塞子过滤,并通过用甲苯洗涤(~4L)。将溶液提取至褐色油并将该油溶解在最少量的甲苯(~200ml)中,并通过在硅胶(500g)顶部的第二硅酸镁塞子(500g)。通过用甲苯(10L)洗脱产物,从而留下浅黄色溶液。将溶液浓缩至干燥以留下橙色油,该橙色油缓慢结晶。用乙腈(~150ml)将该固体研碎,通过过滤回收白色固体,用乙腈(50ml)洗涤并干燥。在80-90℃下将固体溶解在甲苯中以得到透明溶液。添加乙腈直到溶液变得混浊,然后在搅拌下使其冷却至室温过夜,通过过滤回收固体,用乙腈洗涤并干燥。将固体溶解在80-90℃的甲苯中,添加乙腈并将该混合物搅拌并冷却至室温过夜,然后通过过滤回收固体,用乙腈洗涤并干燥。重复先前的步骤另外三次。将所有的结晶滤液合并和提取从而得到第二产出物(crop)。

[0227] HPLC纯度:99.88%。

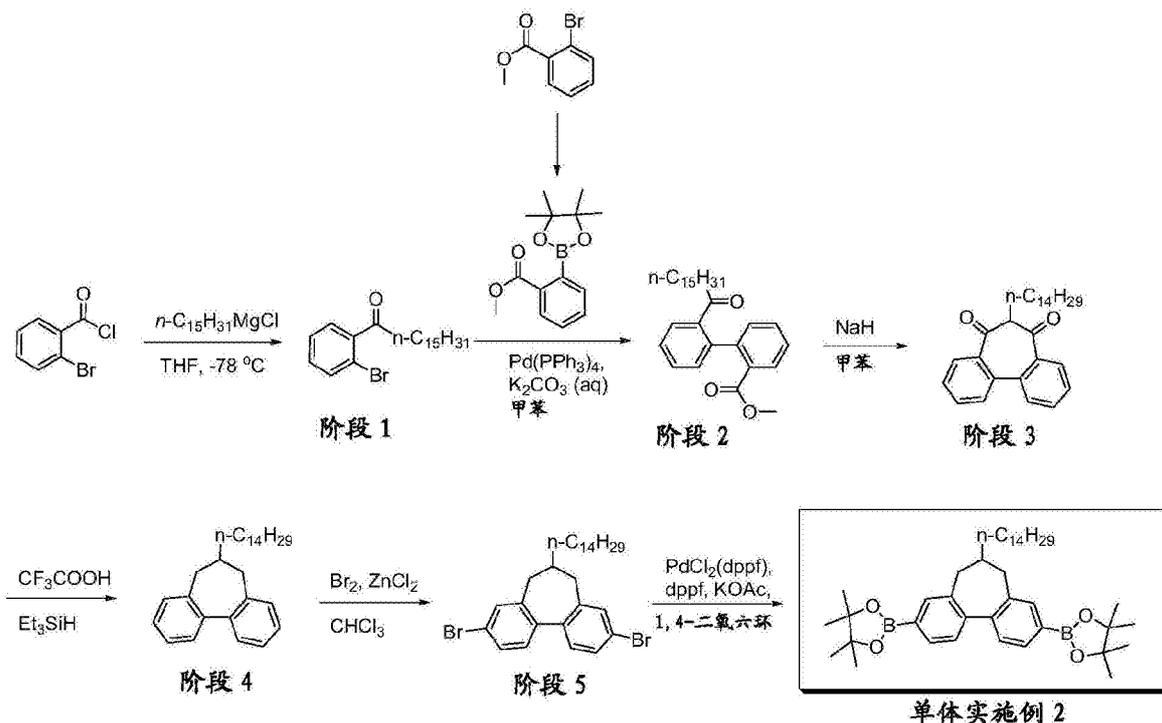
[0228] 熔点:178-180℃。

[0229] ^1H NMR (CDCl_3) δ_{ppm} : 7.79 (d, 2H, 芳族)、7.66 (d, 2H, 芳族)、7.41 (d, 2H, 芳族)、2.60 (q, 2H, CH_2)、2.3 (m, 1H, CH)、1.35 (s, 24H, $8 \times \text{CH}_3$)、1.27 (m, 12H, $6 \times \text{CH}_2$)、0.91 (t, 3H, CH_3)。

[0230] 单体实施例2

[0231] 根据以下反应方案和下述方法制备单体实施例2:

[0232]



[0233] 阶段1:1-(2'-溴苯基)十六-1-酮

[0234] 配备有顶部机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气口(exhaust)的10升4颈圆底烧瓶。通过向碘活化的镁(19.69g,0.82mol)在THF(3750mL)中的搅拌悬浮液逐滴添加1-溴十五烷(199.15g,0.683mol)而制备Grignard试剂。在不同的10升4颈圆底烧瓶中,向CuBr(107.8g,0.752mol)在THF(1750mL)中的搅拌悬浮液添加在THF(2000mL)中的LiBr(173.9g,2.003mol)以形成浅绿色悬浮液。使用甲苯/液氮浴将该混合物冷却至-100℃。通过控制反应混合物的温度低于-75℃使用套管将Grignard试剂缓慢添加到LiBr/CuBr悬浮液。然后通过注射器缓慢添加2-溴苯甲酰氯(150g,0.683mol)以维持温度低于-75℃。将该混合物在-90℃至-95℃搅拌60分钟,然后使其在16h内达到室温。用10%的NH₄Cl水溶液(500mL)淬灭该反应混合物。分离出有机层并且用乙酸乙酯(500mL×2)重复地萃取含水层。将合并的有机层在干燥硫酸钠上干燥并且浓缩以提供220g粗产物。通过柱层析法(硅胶230-400目)纯化粗制化合物以提供185g(69%)无色粘性油形式的产物。

[0235] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃):δ[ppm]0.90(t,J=8.56Hz,3H)、1.18-1.42(m,24H)、1.69-1.78(m,2H)、2.92(t,J=8.76Hz,2H)、7.28-7.34(m,1H)、7.36-7.39(m,2H)、7.62(d,J=7.88Hz,1H)

[0236] 阶段2:2'-十六烷基(hexadecoyl)二苯基-2-羧酸甲酯

[0237] 1-(2-甲氧基羰基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷的合成:

[0238] 配备有顶部机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气口的2升3颈圆底烧瓶。将2-溴苯甲酸甲酯(105g,0.488mol)、双(频那醇合)二硼(161.2g,0.634mol)和乙酸钾(114.8g,1.172mol)置于甲苯中并用N₂气体吹扫通过混合物30分钟。添加PdCl₂(dppf)(15.9g,0.019mol)并用N₂气体吹扫通过混合物持续另外的30分钟。将反应混合物加热至110℃并搅拌16h。将反应混合物冷却至室温并通过Celite床过滤。将滤液浓缩并将残余物溶解在乙酸

乙酯(500mL)中,用水(400mL)和盐水(300mL)洗涤。将合并的有机层在硫酸钠上干燥,过滤并浓缩从而得到136g黑色胶质固体形式的粗产物1-(2-甲氧基羰基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷。通过柱层析法(硅胶60-120目),使用在己烷中的2%EtOAc作为洗脱液,纯化该粗产物,从而提供109g(85%)灰白色固体形式的1-(2-甲氧基羰基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷。

[0239] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3): δ [ppm] 1.27(s, 6H)、1.43(s, 6H)、3.92(s, 3H)、7.39-7.45(m, 1H)、7.49-7.53(m, 2H)、7.94(dd, $J=0.87, 7.71\text{Hz}$, 1H)。

[0240] 2'-十六烷基二苯基-2-羧酸甲酯的合成:

[0241] 配备有顶部机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气口的5升3颈圆底烧瓶。在室温下将1-(2'-溴苯基)十六-1-酮(185g, 0.4667mol)在甲苯(1800mL)中的溶液添加到1-(2-甲氧基羰基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(171.1g, 0.6533mol)中,然后是在水(600mL)中的 K_2CO_3 (1.68mol, 3.6当量)水溶液。向该溶液中鼓入 N_2 气持续90min。向混合物中添加 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (21.56g, 0.0186mol),然后将 N_2 气鼓入溶液中持续另外的45min。将反应混合物在120℃下搅拌16h。将反应混合物冷却至室温,然后用冰淬灭和用乙酸乙酯(750mL)萃取。用水(1000mL)、盐水溶液(750mL)洗涤有机层,在硫酸钠上干燥并在真空下浓缩以获得210g产物作为粗产物。通过柱层析法(硅胶, 230-400目),使用在己烷中的0.2%乙酸乙酯作为洗脱液,纯化该粗产物,从而提供153g(73%)的产物2'-十六烷基二苯基-2-羧酸甲酯。

[0242] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3): δ [ppm] 0.89(t, $J=6.99\text{Hz}$, 3H)、1.18-1.39(m, 24H)、1.42-1.51(m, 2H)、2.45-2.54(m, 2H)、3.65(s, 3H)、7.16-7.22(m, 2H)、7.41-7.58(m, 4H)、7.65(dd, $J=1.77, 7.41\text{Hz}$, 1H)、7.98(dd, $J=1.41, 7.78\text{Hz}$, 1H)。

[0243] 阶段3:6-十四烷基二苯并[a,c]环庚-5,7-二酮

[0244] 配备有顶部机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气口的3升4颈圆底烧瓶。用氢氧化钠(矿物油中的60%分散体, 12.69g, 0.54mol, 3当量)以四等份处理2'-十六烷基二苯基-2-羧酸甲酯(81g, 0.18mol)在无水甲苯(810mL)中的溶液。将白色悬浮液加热至110℃的外部温度持续16小时。使该反应混合物冷却至室温,然后在冰/水浴中进一步冷却以容许在30min内通过逐滴添加在乙醚(ether)(300mL)中的2M氢氯酸来淬灭。将沉淀的酸性反应混合物过滤并将回收的固体用甲苯(200mL)洗涤。将滤液浓缩从而得到黄色油(78g),在没有进一步纯化的情况下使用该黄色油。

[0245] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ [ppm] 0.89(t, $J=7.40\text{Hz}$, 3H)、1.15-1.42(m, 24H)、1.95-2.01(m, 2H)、3.86(t, $J=6.92\text{Hz}$, 1H)、7.44-7.56(m, 6H)、7.59-7.62(m, 2H)。

[0246] 阶段4:6-十四烷基二苯并[a,c]环庚烷

[0247] 配备有顶部机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气口的3升4颈圆底烧瓶。允许将6-十四烷基二苯并[a,c]环庚-5,7-二酮(140g, 0.3349mol)在三氟乙酸(1862mL)和己烷(244mL)中的溶液在环境温度在氮气保护(blanket)下搅拌。在1小时内向该溶液中逐滴添加三乙基硅烷(233.1g, 2.0095mol)。使所得到的浑浊黄色溶液在环境温度下搅拌过夜持续16h。用水(1L)淬灭反应混合物并且用己烷(500mL)稀释。用10%(w/v)磷酸钾溶液(500mL)剧烈搅拌有机层2小时。分离出有机层,在硫酸钠上干燥并在真空下浓缩以获得148g粗产物。通过柱层析法(硅胶, 230-400目)纯化该粗制化合物,使用在己烷中的0.1%乙酸乙酯作为洗脱液,从而提供92g(71%)6-十四烷基二苯并[a,c]环庚烷。

[0248] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ [ppm] 0.92 (t, $J=6.18\text{Hz}$, 3H) 、1.21-1.49 (m, 26H) 、2.16-2.24 (m, 2H) 、2.32-2.41 (m, 1H) 、2.55-2.61 (m, 2H) 、7.22 (d, $J=6.72\text{Hz}$, 2H) 、7.25-7.45 (m, 6H) 。

[0249] 阶段5:3,9-二溴-6-十四烷基二苯并[a,c]环庚烷

[0250] 配备有顶部机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气口的2升3颈圆底烧瓶。用无水氯化锌(在乙醚中的1M溶液) (20.5mL, 0.021mol, 0.25当量) 处理在氯仿(250mL) 中的6-十四烷基二苯并[a,c]环庚烷(32g, 0.082mol) 溶液并且将混合物冷却至 -8°C 。将烧瓶包裹在铝箔中以防止暴露于光。在2小时内逐滴添加溴(14.1g, 0.177mol, 2.16当量) 在氯仿(70mL) 中的溶液, 然后将反应混合物搅拌48小时。通过GCMS的反应监测显示11.79%的二溴异构体和73.64%的相应单溴化物。进一步添加无水氯化锌(2.05mL, 0.025当量) 和在氯仿(30mL) 中的溴(1.41g, 0.216当量) 并允许搅拌64小时, 通过GCMS的反应监测显示19.10%的二溴化物异构体。进一步添加无水氯化锌(2.05mL, 0.025当量) 和在氯仿(30mL) 中的溴(1.41g, 0.216当量) 并且允许搅拌48小时, 通过GCMS的反应监测显示41.87%的二溴化物异构体。进一步添加无水氯化锌(2.05mL, 0.025当量) 和在氯仿(30mL) 中的溴(1.41g, 0.216当量) 并且允许搅拌48小时, 通过GCMS的反应监测显示65.51%的二溴化物异构体。进一步添加无水氯化锌(2.05mL, 0.025当量) 和在氯仿(30mL) 中的溴(1.41g, 0.216当量) 并且允许搅拌64小时, 通过GCMS的反应监测显示71.62%的二溴化物异构体。将冷却的反应混合物用20% (w/v) 硫代硫酸钠水溶液(500mL) 淬灭。将回收的有机层用20% (w/v) 硫代硫酸钠水溶液(700mL) 洗涤, 然后用水(750mL) 洗涤。将有机层在硫酸钠上干燥并在真空下浓缩以得到40g的3,9-二溴-6-十四烷基二苯并[a,c]环庚烷作为粗制材料。通过使用100%己烷作为洗脱液的柱层析法(硅胶, 230-400目) 纯化该粗制化合物, 从而提供35g (77.9%) 3,9-二溴-6-十四烷基二苯并[a,c]环庚烷。

[0251] 单体实施例2

[0252] 配备有顶部机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气口的2升三颈圆底烧瓶。将3,9-二溴-6-十四烷基二苯并[a,c]环庚烷(37g, 0.067mol), 双(频那醇合)二硼(37.7g, 0.148mol) 和KOAc(37.3g, 0.404mol) 置于二氧六环中并且使 N_2 气体吹扫通过该混合物30分钟。添加 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 络合物(0.88g, 0.001mol), 然后添加dppf(0.59g, 0.001mol), 将 N_2 气体吹扫通过该混合物持续另外的45分钟。将反应混合物加热至 120°C 并搅拌16小时。将反应混合物冷却至室温并且通过Celite床过滤。将滤液浓缩并将残余物溶解在乙酸乙酯(500mL) 中, 用水(400mL) 和盐水(300mL) 洗涤。将合并的有机层在硫酸钠上干燥, 过滤以及浓缩从而得到49g HPLC纯度为51.5%的单体实施例2。通过使用100%二氯甲烷作为洗脱液的柱层析法(硅胶, 230-400目) 纯化该粗制化合物以提供HPLC纯度为57.12%的单体实施例2(35g)。通过在乙腈(400mL) 中搅拌持续16小时来研碎上述化合物从而得到27g HPLC纯度为81.05%的单体实施例2。将其溶解在 100°C 的甲苯(30mL) 中, 然后添加乙腈(300mL) 并搅拌过夜得到固体, 将该固体过滤并在空气中干燥。重复进行该工序(4次) 以得到20g (46%) HPLC纯度为99.6%的单体实施例2。

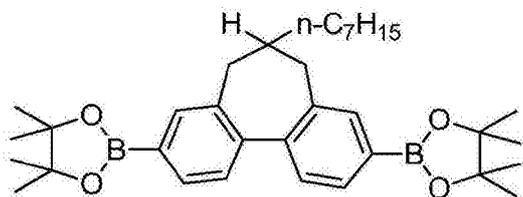
[0253] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ [ppm] δ 0.88 (t, $J=8.48\text{Hz}$, 3H) 、1.23-1.31 (m, 24H) 、1.37-1.48 (m, 2H) 、1.38 (s, 24H) 、2.13-2.26 (m, 2H) 、2.31-2.40 (m, 1H) 、2.61 (dd, $J=6.16$, 12.72Hz , 2H) 、7.43 (d, $J=7.56\text{Hz}$, 2H) 、7.67 (s, 2H) 、7.80 (d, $J=7.52\text{Hz}$, 2H) 。

[0254] ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): δ [ppm] 14.15、22.71、24.90、27.40、29.39、29.69、29.73、31.95、34.60、44.76、83.78、127.55、133.15、135.42、143.84。

[0255] 聚合物实施例1

[0256] 通过如W0 00/53656中所述的Suzuki聚合制备下列单体的聚合物:

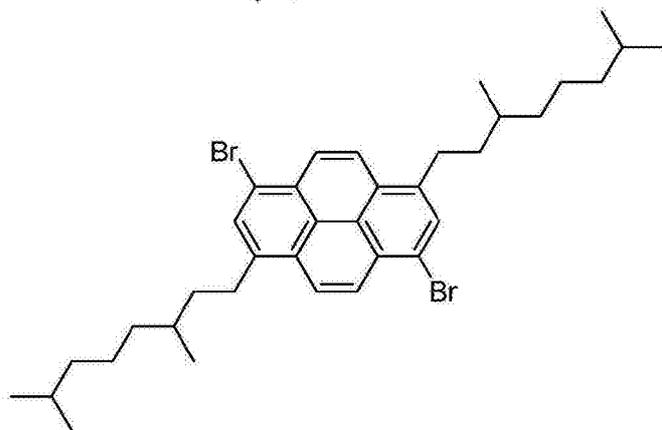
[0257]



35 摩尔%



15 摩尔%

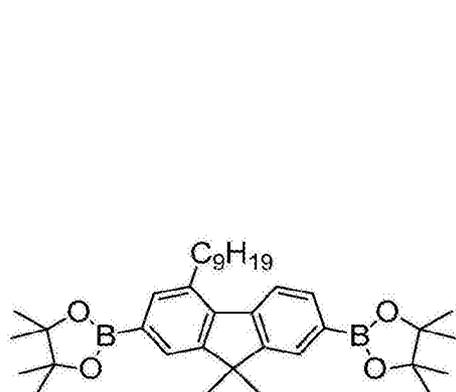


50 摩尔%

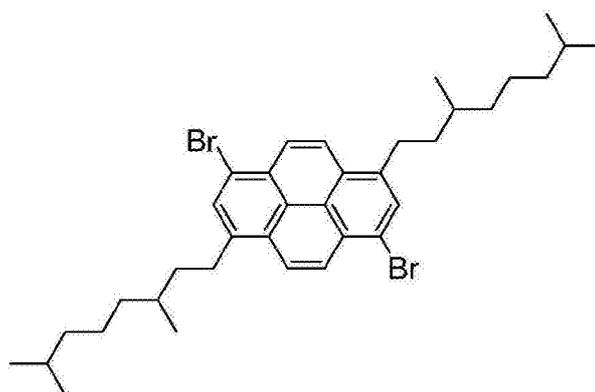
[0258] 对比聚合物1

[0259] 为了比较目的,按关于聚合物实施例1所述方式制备聚合物,区别在于用更多的苄基单体替换单体实施例1。

[0260]



50 摩尔%

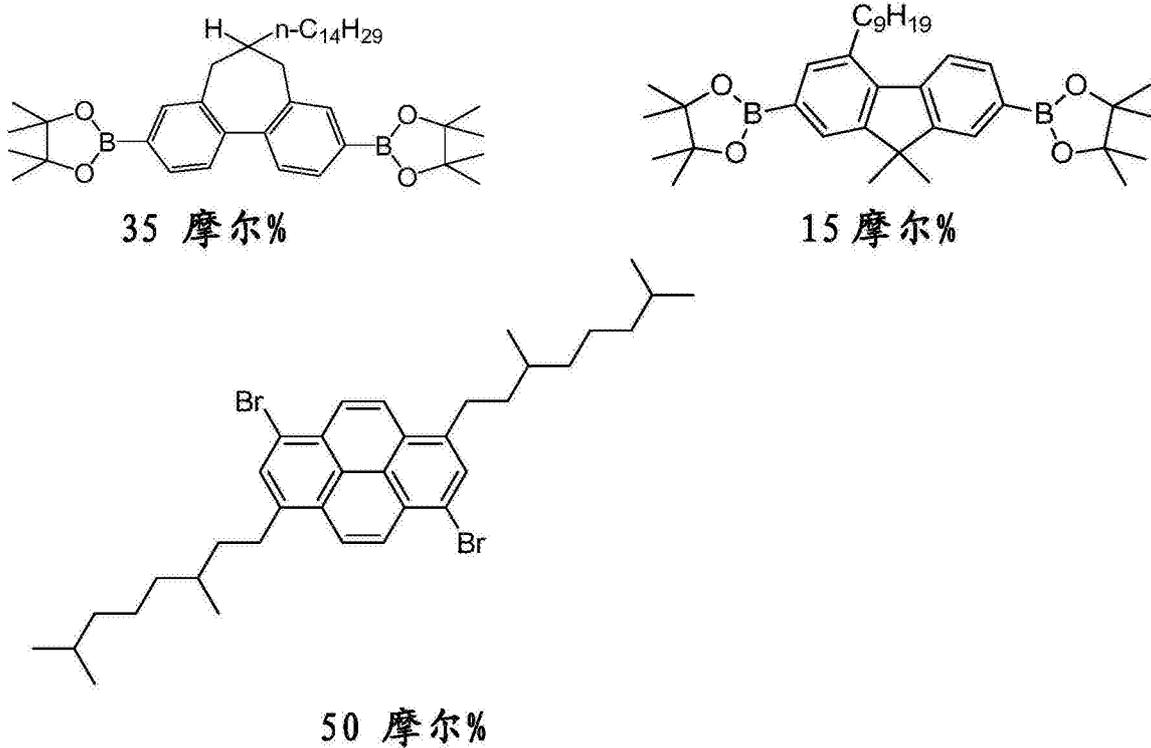


50 摩尔%

[0261] 聚合物实施例2

[0262] 通过如W0 00/53656中所述的Suzuki聚合制备下列单体的聚合物:

[0263]



[0264] 器件实施例1

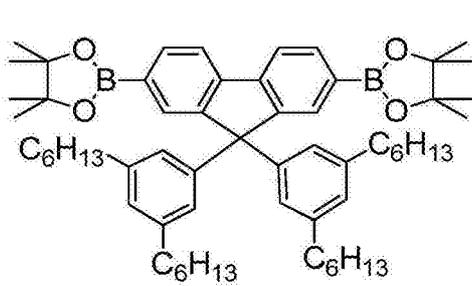
[0265] 制备具有下列结构的蓝色有机发光器件：

[0266] ITO/HIL (35nm) /HTL (22nm) /LE (65nm) /阴极，

[0267] 其中ITO是铟-锡氧化物阳极；HIL是空穴注入层；HTL是空穴传输层；LE是发光层；并且阴极包含与发光层接触的金属氟化物层和银层以及铝层。

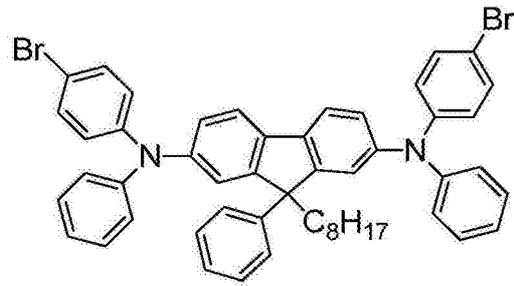
[0268] 为了形成该器件，使用紫外线/臭氧清洁带有ITO的基底。通过旋涂空穴注入材料的含水配制物(可由Plextronics, Inc. 获得)形成空穴注入层。通过如下方式形成厚度为21nm的空穴传输层：旋涂空穴传输聚合物1并且通过加热使该聚合物交联。通过旋涂发光聚合物1和聚合物实施例1(请提供重量比)的混合物从而形成发光层。通过蒸镀金属氟化物的第一层至约2nm厚度、铝的第二层至约100nm厚度以及银的第三层至约100nm厚度从而形成阴极。

[0269] 通过如W0 00/53656中所述的Suzuki聚合由下列单体形成空穴传输聚合物1：

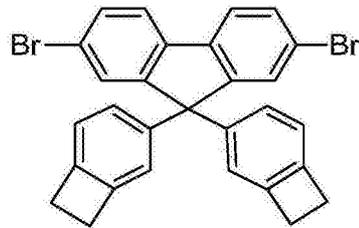


[0270]

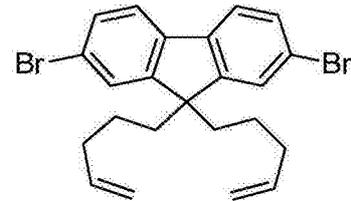
50 摩尔%



40 摩尔%



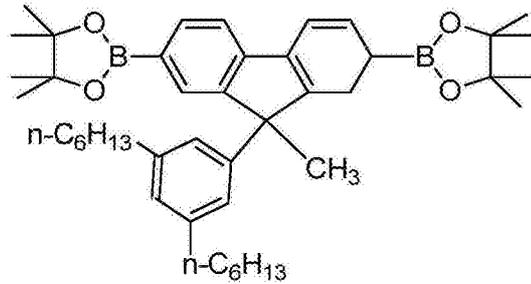
5 摩尔%



5 摩尔%

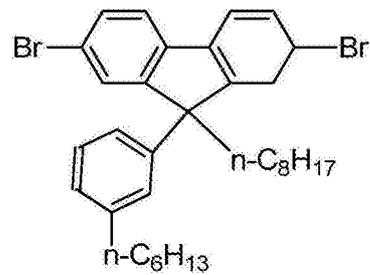
[0271]

通过如W0 00/53656中所述的Suzuki聚合由下列单体形成发光聚合物1:

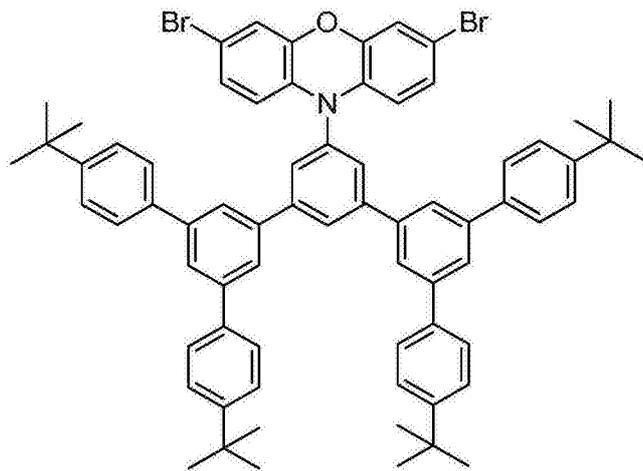


[0272]

50 摩尔%

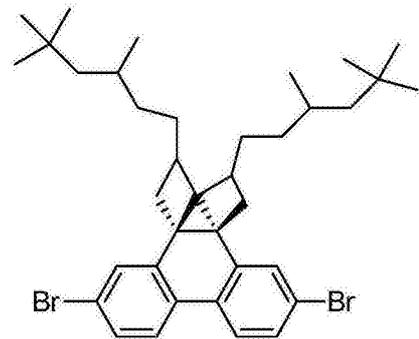


18 摩尔%

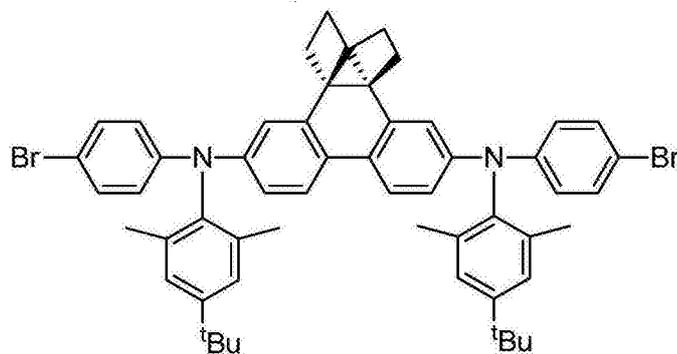


[0273]

3 摩尔%



25 摩尔%



4 摩尔%

[0274] 比较器件1

[0275] 按器件实施例1中所述方式制备器件,区别在于使用对比聚合物1替代聚合物实施例1。

[0276] 参照图4,器件实施例1的效率高于比较器件1的效率。不希望受任何理论束缚,认为与对比聚合物1相比,聚合物实施例1中的式(I)重复单元沿着聚合物主链产生扭曲,这可降低三重态激子的扩散。通过以这种方式限制三重态激子,TTA的几率可大于允许三重态激子更大扩散的材料,这可增加三重态猝灭而非三重态-三重态湮没的几率。

[0277] 参考表1,与比较器件1相比,器件实施例1产生具有较低CIE y值的蓝光(更深的蓝色)。不希望受任何理论限制,认为该蓝色是由于聚合物实施例1的共轭程度降低。

[0278] 表1

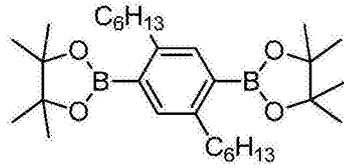
[0279]

器件	CIE x	CIE y
器件实施例1	0.138	0.122
比较器件1	0.137	0.134

[0280] 器件实施例2和3

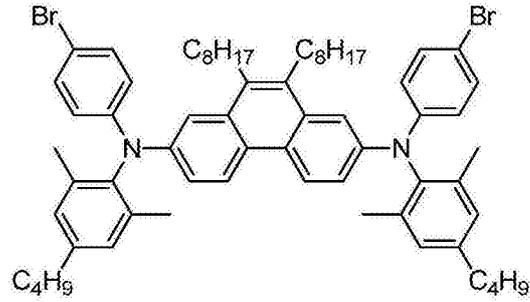
[0281] 按参照器件实施例1所述方式制备蓝色有机发光器件,区别在于通过旋涂空穴传输聚合物2形成空穴传输聚合物,以及通过旋涂发光聚合物1与聚合物实施例1(器件实施例2)或聚合物实施例2(器件实施例3)的混合物形成发光层。

[0282] 通过如WO 00/53656中所述的Suzuki聚合由下列单体形成空穴传输聚合物2:

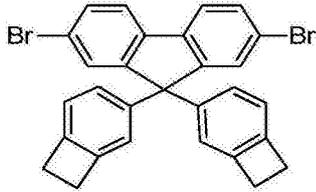


[0283]

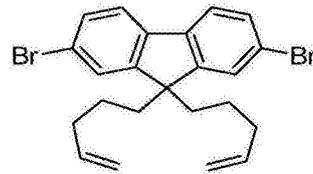
50 摩尔%



40 摩尔%



5 摩尔%



5 摩尔%

[0284] 器件实施例2的寿命和效率与器件实施例3的寿命和效率非常相似。

[0285] 使用Minolta CS200照度色度计测量CIE坐标。参考表2,与器件实施例2相比,器件实施例3产生具有较低CIE y值(更深的蓝色)的蓝光。与聚合物实施例1中的式(I)重复单元(A=CH(n-C₇H₁₅))相比,聚合物实施例2中的式(I)重复单元包含更长的烷基链(A=CH(n-C₁₄H₂₉))。

[0286] 表2

[0287]

器件	CIE x	CIE y
器件实施例2	0.137	0.124
器件实施例3	0.137	0.120

[0288] 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。

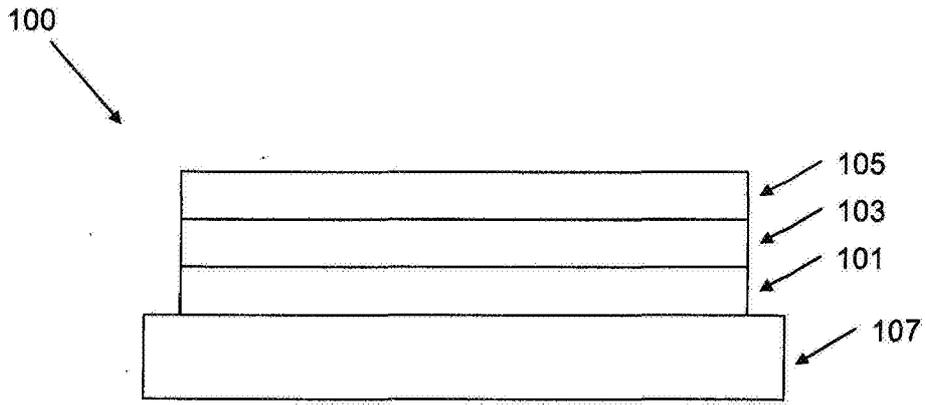


图1

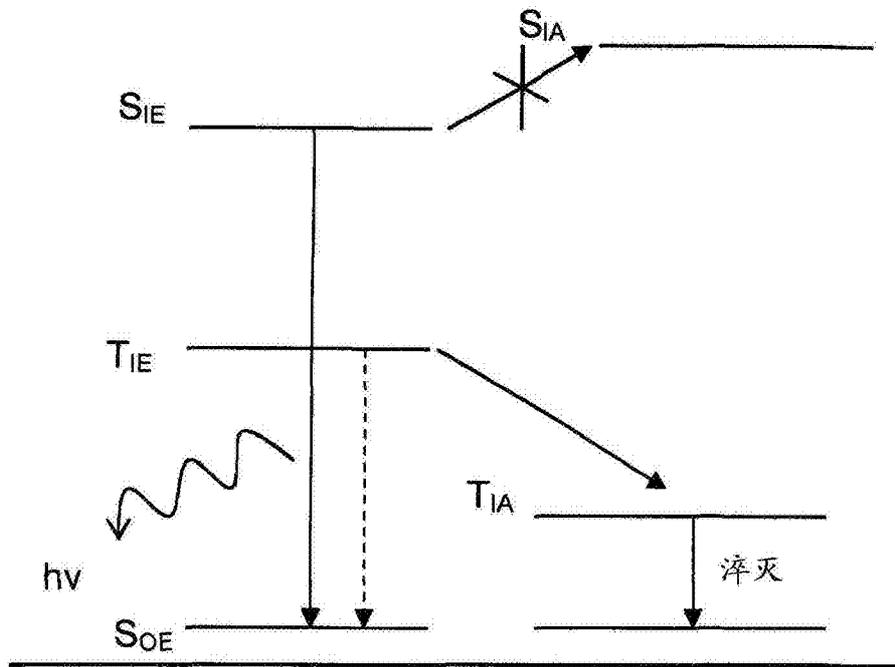


图2

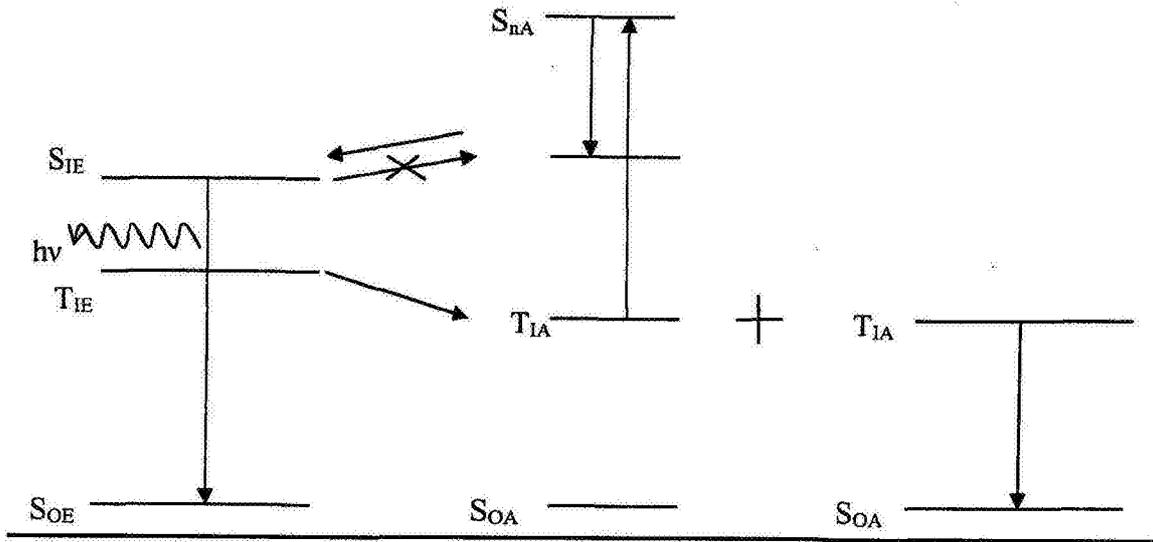


图3

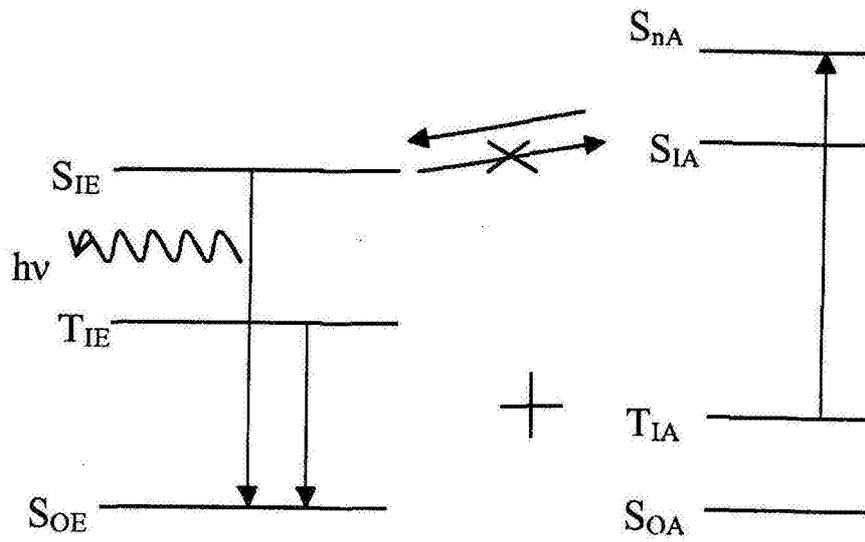


图4

EQE相对于电流密度

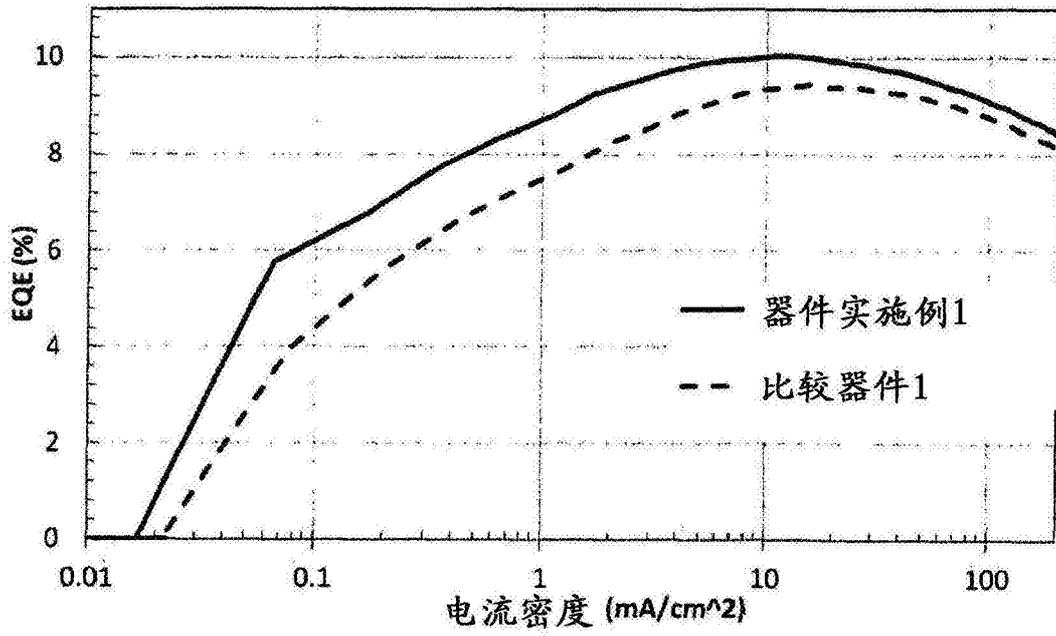


图5