(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201302812 A1
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：101122554 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 06 月 22 日
(51)Int. Cl.： *C08F212/32 (2006.01)* *C09K11/06 (2006.01)*
H01L51/00 (2006.01) *H05B33/14 (2006.01)*
(30)優先權：2011/06/22 英國 1110564.0
(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：祖貝理 塔尼亞 ZUBERI, TANIA (GB)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：47 項 圖式數：1 共 68 頁

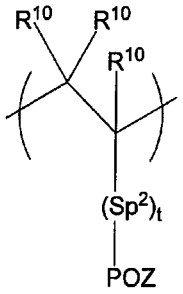
(54)名稱

聚合物及光電裝置

POLYMER AND OPTOELECTRONIC DEVICE

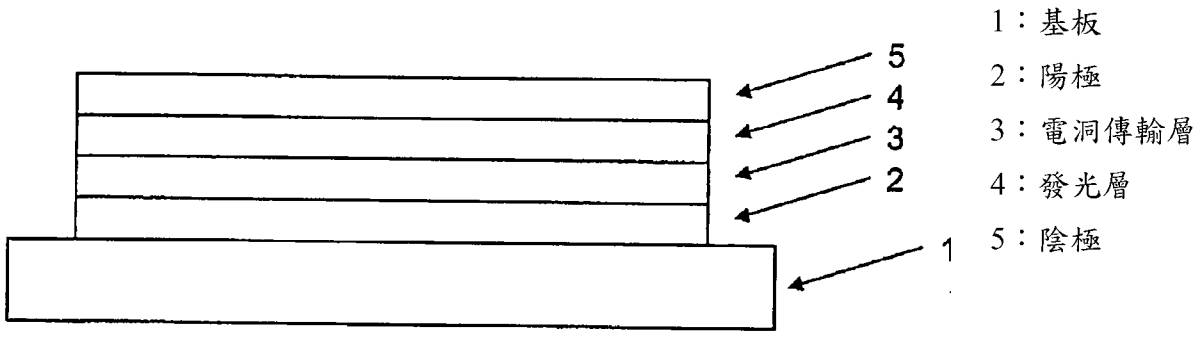
(57)摘要

本發明係關於一種聚合物，其包含式(X)重複單元：



(X)

其中 R^{10} 在每次出現時各代表 H 或取代基；Sp^2 代表間隔基；t 係 0 或 1；且 POZ 代表視情況經取代、視情況稠和之吩噁嗪基。



(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201302812 A1
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：101122554 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 06 月 22 日
(51)Int. Cl.： *C08F212/32 (2006.01)* *C09K11/06 (2006.01)*
H01L51/00 (2006.01) *H05B33/14 (2006.01)*
(30)優先權：2011/06/22 英國 1110564.0
(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：祖貝理 塔尼亞 ZUBERI, TANIA (GB)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：47 項 圖式數：1 共 68 頁

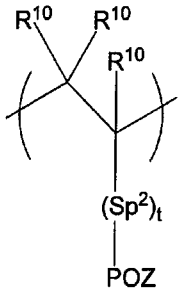
(54)名稱

聚合物及光電裝置

POLYMER AND OPTOELECTRONIC DEVICE

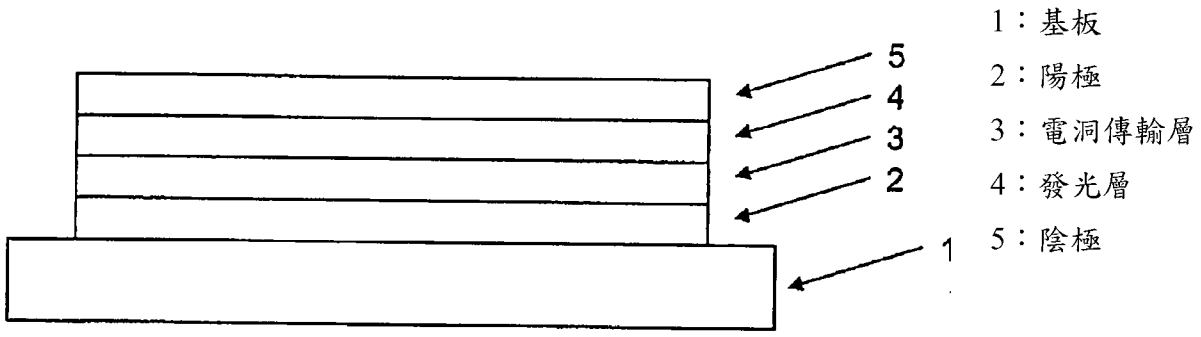
(57)摘要

本發明係關於一種聚合物，其包含式(X)重複單元：



(X)

其中 R^{10} 在每次出現時各代表 H 或取代基；Sp^2 代表間隔基；t 係 0 或 1；且 POZ 代表視情況經取代、視情況稠和之吩噁嗪基。



201302812

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：101122554

※ 申請日：101.6.22 ※IPC 分類：C08F 212/32 (2006.01)
C08K 11/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

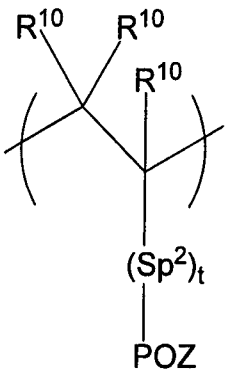
一、發明名稱：（中文/英文）

聚合物及光電裝置

POLYMER AND OPTOELECTRONIC DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種聚合物，其包含式(X)重複單元：

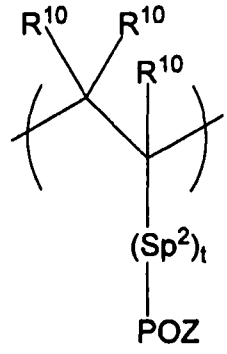


(X)

其中R^{10}在每次出現時各代表H或取代基；Sp^2代表間隔基；t係0或1；且POZ代表視情況經取代、視情況稠和之吩噁嗪基。

三、英文發明摘要：

A polymer comprising a repeat unit of formula (X):



(X)

wherein R^{10} in each occurrence represents H or a substituent; Sp^2 represents a spacer group; t is 0 or 1;and POZ represents an optionally substituted, optionally fused phenoxazine group.

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

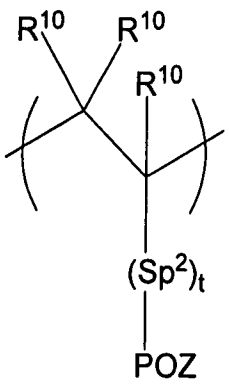
2　陽極

3　電洞傳輸層

4　發光層

5　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：



(X)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚合物、包含該等聚合物之有機光電裝置以及製備該等聚合物及裝置之方法。

【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、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。

有機光電裝置可包含基板，其攜載陽極、陰極及陽極與陰極之間之包含發光材料之有機半導體層。

在裝置係有機發光裝置(OLED)之情形下，有機半導體層係有機發光層。在裝置之作業期間，電洞經由陽極(例如氧化銦錫或ITO)注入裝置且電子經由陰極注入。光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。用於發光層中之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(例如聚茀)。或者或另外，發光層可包含主體材料及發光摻雜劑(例如螢光或磷光摻雜劑)。

有機光伏打裝置或光感測器之作業使得需要逆轉上述製程，其中於有機半導體層上入射之光子生成激子，該等激子分離成電洞及電子。

為促進電洞及電子轉移至OLED之發光層中(或在光伏打裝置或光感測器裝置之情形下，分離電荷朝向電極之轉移)，可在陽極與陰極之間提供其他層，例如陽極與發光層之間之電洞傳輸層及/或陰極與發光層之間之電子傳輸層。

一類已知電洞傳輸材料係富電子三苯胺。WO 01/66618揭示有機發光裝置，其中電洞傳輸聚合物之三苯胺重複單元經拉電子三氟甲基取代以調整彼等重複單元之HOMO值。

另外或或者，可在陽極與發光層之間提供電洞注入層。已知之電洞注入層包括導電有機材料，例如聚(乙烯基二氧噻吩) (PEDT)，具體而言摻雜有電荷平衡聚酸(例如聚磺苯乙烯(PSS))之PEDT，如在EP 0901176中所揭示；及導電無機材料，例如Vox、MoOx及RuOx，如在Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753中所揭示。

Bardecker等人，Adv. Funct. Mater. 2008, 1, 3964-3971揭示一種OLED，其具有ITO陽極表面上之自組裝單層(SAM)及SAM上方之包含交聯4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺雙(乙烯基苄基醚)或「BVB-TCTA」之電洞傳輸層。裝置係使用具有膦酸基以結合至ITO之SAM來形成。

包含懸垂電洞傳輸基團之聚合物及單層裝置闡述於J.

Mater. Chem., 2001, 11, 3023-3030中，其揭示具有咔唑懸垂基團之聚伸苯基伸乙烯基衍生物。

Adv. Mater. 2009, 21, 1972-1975揭示具有交聯於ITO/PEDT:PSS之陽極/電洞注入雙層頂部上之懸垂電洞傳輸基團之聚苯乙烯。

包含三芳基胺及藉由自由基聚合共聚合之氧雜環丁烷官能化苯乙烯之光可交聯電洞傳輸聚合物揭示於Macromolecules 2005, 38, 1640-1647中。

Macromolecules 2009, 42, 4053-4062揭示具有懸垂電荷傳輸基團之聚茀。

Chem. Mater. 2007, 19, 4827-4832揭示藉由使非共軛主鏈與懸垂苯并環丁烷(BCB)交聯劑及電洞傳輸基團交聯形成之中間層。

WO 03/086026揭示電洞傳輸聚合物，其包含聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或聚苯乙烯聚合主鏈及懸垂稠和芳香族電洞傳輸單元。

EP0712171、EP0850960、EP0851017、FR2736061、FR2785615、WO0002936、WO9965961揭示用作活性懸垂基團之電洞傳輸、電子傳輸及發射單元。所揭示活性懸垂基團之實例包括萘基醯亞胺、咔唑、吡唑啉、苯并噁唑、苯并噻唑、蒽、菲。聚合物主鏈包括聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯。亦闡述熱誘導及光誘導交聯單元。

具有懸垂活性單元之聚合物之製備及用途亦闡述於以下參考文獻中：

J. Mat. Chem., 2007, 17, 4122-4135闡述四硫富烯(tetrathiafulvalene，TTF)衍生物，其用作供電子聚合物之懸垂基團。

J. Mat. Chem, 1993, 3(1), 113-114闡述含有懸垂寡聚噻吩之聚合物，其用作新穎類別之電致變色材料。

Macromolecules, 1995, 28, 723-729闡述聚噻吩之合成，其用作乙烯基型電化學摻雜聚合物之懸垂基團。

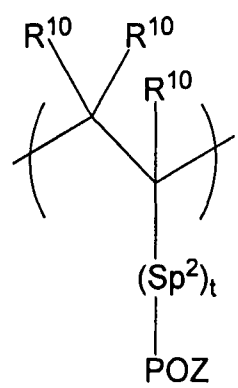
Appl. Phys Lett., 2006, 88, 093505闡述四苯基二胺以及咔唑及三苯胺衍生物，其用於磷光聚合物LED。Proc. Of SPIE，第6333 63330G-1卷闡述電洞傳輸及發射懸垂聚合物，其用於OLED。

Synthetic Metals, 2008, 158, 670-675闡述具有懸垂咔唑基部分之新穎電洞傳輸分子玻璃之合成。

J. Mat. Chem., 2008, 18, 4495-4509揭示可交聯電洞傳輸材料，其用於溶液處理之OLED。

【發明內容】

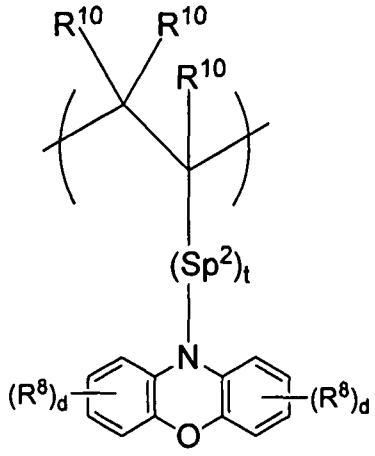
在第一態樣中，本發明提供包含式(X)重複單元之聚合物：



(X)

其中R^{10}在每次出現時代表H或取代基；Sp^2代表間隔基；t係0或1；且POZ代表視情況經取代、視情況稠和之吩噁嗪基。

視情況，聚合物包含式(Xa)重複單元：



(Xa)

其中R^{10}在每次出現時代表H或取代基；Sp^2代表間隔基；t係0或1；d在每次出現時獨立地係0、1、2、3或4；R^8在每次出現時代表取代基；且附接至同一苯環之兩個取代基R^8可形成飽和或不飽和環。

視情況，R^8及R^{10}在每次出現時獨立地選自由以下組成之群：H；視情況經取代之芳基；視情況經取代之雜芳基；及烷基、視情況C_{1-20}烷基，其中該烷基中之一或多個非毗鄰C原子可經O、S、經取代之N、-C=O及-COO-、-Si-替代，且烷基中之一或多個H原子可經F或芳基或雜芳基替代。較佳基團R^8包括C_{1-20}烷基及可未經取代或經一或多個C_{1-20}烷基取代之苯基。較佳基團R^{10}包括H、C_{1-20}烷基及可未經取代或經一或多個C_{1-20}烷基取代之苯基。

視情況，Sp^2包含至少一個間隔吩噁嗪單元與聚合物主

鏈之非環原子。

視情況，Sp^2包含芳基、視情況苯基。

視情況，Sp^2包含烷基鏈(視情況C_{1-20}烷基鏈)、烷氧基或醚基。

視情況，聚合物包含一或多個不同於式(X)重複單元之其他重複單元。

視情況，一或多個其他重複單元包括可交聯重複單元。

視情況，一或多個其他重複單元包括包含電荷傳輸單元之重複單元，該電荷重複單元之HOMO值不同於式(X)重複單元。

在第二態樣中，本發明提供包含第一態樣之聚合物之有機電子裝置。

視情況，有機電子裝置係包含陽極、陰極及陽極與陰極之間之發光層之有機發光裝置。

視情況，發光層包含第一態樣之聚合物。

視情況，發光層進一步包含發光摻雜劑。

視情況，在陽極與發光層之間或在陰極與發光層之間提供電荷傳輸層，該電荷傳輸層包含第一態樣之聚合物。電荷傳輸層視情況係電洞傳輸層。

可提供包含第一態樣之聚合物及至少一種溶劑之組合物，且此組合物可用於藉由自存於溶劑中之溶液沈積組合物且蒸發溶劑來形成有機電子裝置之層。若第一態樣之聚合物包含可交聯重複單元，則可使該單元交聯。然後可自溶液將另一層沈積至交聯層上。

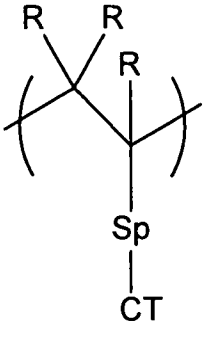
在第三態樣中，本發明提供具有主鏈且包含第一及第二重複單元之聚合物，其中：

第一重複單元包含第一主鏈區段及自第一主鏈區段懸垂且藉由第一間隔基與第一主鏈區段間隔開之第一電荷傳輸基團，該第一間隔基在連接第一電荷傳輸基團與聚合物主鏈之路徑中包含至少4個非環原子；且

第二重複單元包含第二主鏈區段及自第二主鏈區段懸垂且藉由第二間隔基與第二主鏈區段間隔開之可交聯基團。

視情況，根據第三態樣，主鏈實質上非共軛。

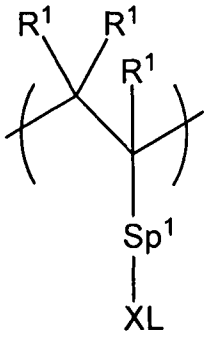
視情況，根據第三態樣，第一重複單元具有式(I)：



(I)

其中，每一R獨立地代表H或取代基；Sp代表第一間隔基；且CT代表第一電荷傳輸基團。

視情況，根據第三態樣，第二重複單元具有式(II)：



(II)

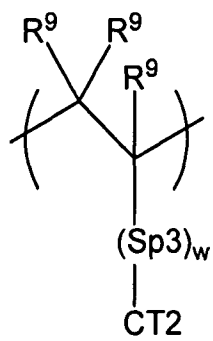
其中每一R^1獨立地代表H或取代基；Sp^1代表第二間隔基；且XL代表可交聯基團。

視情況，根據第三態樣，Sp^1包含至少一個間隔XL與第二主鏈區段之非環原子。

視情況，根據第三態樣，聚合物包含一或多個其他重複單元。

視情況，根據第三態樣，聚合物包含一或多個其他重複單元，該一或多個其他重複單元中之每一者包含與第一電荷傳輸基團不同之另一電荷傳輸基團。

視情況，根據第三態樣，該等其他重複單元具有式(XI)：



(XI)

其中R^9係H或在每次出現時可相同或不同之取代基；Sp^3係間隔基；w係0或1；且CT2係該另一電荷傳輸基團。

視情況，根據第三態樣，聚合物包含另一重複單元，其未經電荷傳輸基團或可交聯基團取代。

視情況，根據第三態樣，該另一重複單元係苯乙烯基重複單元，其視情況經一或多個選自C_{1-20}烷基(其中烷基之一或多個非毗鄰C原子可由O或S替代)之取代基取代。

視情況，根據第三態樣，R及R^1在每次出現時獨立地選自由以下組成之群：H；視情況經取代之芳基；視情況經取代之雜芳基；及烷基，其中烷基之一或多個非毗鄰C原子可經O、S、經取代之N、-C=O及-COO-、-Si-替代，且烷基之一或多個H原子可經F或芳基或雜芳基替代。

視情況，根據第三態樣，Sp包含烷基鏈(視情況C_{4-20}烷基鏈)、烷氧基或醚基。

視情況，根據第三態樣，Sp^1包含烷基鏈(視情況C_{1-20}烷基鏈)、烷氧基或醚基。

視情況，根據第三態樣，第一電荷傳輸基團係電洞傳輸基團、電子傳輸基團或雙極性基團。

視情況，根據第三態樣，可交聯基團含有可聚合雙鍵、視情況經取代之苯并環丁烷基團或氧雜環丁烷基團。

視情況，根據第三態樣，第一間隔基含有不超過8個間隔第一電荷傳輸基團與第一主鏈區段之非環原子。

視情況，根據第三態樣，第二間隔基包含不超過8個間隔可交聯基團與第二主鏈區段之非環原子。

視情況，根據第三態樣，Sp之非環原子數加上Sp1之非環原子數不超過10。

除式(X)重複單元外，第一態樣之聚合物可包含一或多個闡述於本發明之第三態樣中且與式(X)重複單元不同之重複單元。

在第四態樣中，本發明提供包含第三態樣之聚合物及至少一種溶劑之組合物。

視情況，根據第四態樣，該至少一種溶劑選自單或多烷基化苯。

在第五態樣中，本發明提供藉由共聚合第一單體以形成第一重複單元且共聚合第二單體以形成第二重複單元來形成第三態樣之聚合物之方法。

在第六態樣中，本發明提供包含含有第三態樣之聚合物之層之光電裝置。

視情況，根據第六態樣，該裝置係有機發光裝置。

視情況，根據第六態樣，該層係電洞傳輸層。

在第七態樣中，本發明提供形成光電裝置之方法，其包含以下步驟：

提供第一電極；

藉由在第一電極上方沈積第一態樣之聚合物來形成電荷傳輸層；

使可交聯基團交聯；

在電荷傳輸層上方沈積有機半導體層；及

在該有機半導體層上方形成第二電極。

視情況，根據第七態樣，電荷傳輸層係電洞傳輸層。

視情況，根據第七態樣，在第一電極與電洞傳輸層之間沈積電洞注入層。

視情況，根據第七態樣，藉由自組裝單層來修飾第一電極之表面。

視情況，根據第七態樣，形成電荷傳輸層之步驟包含沈積第四態樣之組合物及蒸發至少一種溶劑。

【實施方式】

聚合物主鏈

可自連接在一起形成非共軛鏈之原子形成本發明聚合物之主鏈。

非共軛主鏈可藉由以下方式來形成：聚合反應性單體或包含反應性不飽和基團(例如碳-碳不飽和鍵，具體而言碳-碳雙鍵)之單體，以提供由碳原子鏈形成之主鏈。

形成重複單元以一起形成非共軛主鏈之例示性反應性單體包括視情況經取代之苯乙烯、丙烯酸酯(包括烷基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸酯)及乙烯基。該等單體可藉由熟習此項技術者已知之方法(例如自由基聚合、開環易位聚合(ROMP)以及陽離子或陰離子聚合)來聚合。

聚合物主鏈可進一步包含選自由以下組成之群之取代基：視情況經取代之芳基；視情況經取代之雜芳基；及烷基，其中烷基之一或多個非毗鄰C原子可經O、S、經取代之N、-C=O及-COO-、-Si-替代，且烷基之一或多個H原子可經F或芳基或雜芳基替代。主鏈取代基可係增溶基團，例如烷基。

電荷傳輸聚合物側鏈

聚合物主鏈可攜載式(Ia)電荷傳輸側鏈：

-Sp-CT

(Ia)

下文更詳細地闡述Sp及電荷傳輸基團CT。

聚合物側鏈(Ia)可在聚合物主鏈形成後附接至聚合物。

或者，用於形成聚合物主鏈之單體可經側鏈(Ia)取代。

在一個配置中，聚合物之電荷傳輸側鏈可相同。在另一配置中，可提供兩種或更多種不同電荷傳輸側鏈。不同側鏈中之Sp及CT之一者或二者可不同。

聚合物可攜載吩噁嗪側基，其可能或可能不藉由間隔基(例如上文所闡述之間隔基Sp^2)連接至聚合物主鏈。吩噁嗪側基可經由吩噁嗪單元之一個芳香族碳原子或經由吩噁嗪單元之N原子連接至間隔基。

使聚合物側鏈交聯

聚合物主鏈可攜載式(IIa)交聯側鏈：

$$-Sp^1-XL$$

(IIa)

其中Sp^1係下文更詳細闡述之間隔基，且XL係可交聯基團。

例示性可交聯基團XL包括包含可聚合雙鍵之基團，例如乙烯基或丙烯酸酯基；視情況經取代之苯并環丁烷(BCB)基團或氧雜環丁烷基團。

在開環及隨後之環化且不生成任何副產物後，XL基團可能能在熱條件下發生交聯。

電荷傳輸基團

聚合物之一或多個電荷傳輸基團可各自係電洞傳輸基團、電子傳輸基團或能夠傳輸電洞及電子二者之雙極性基團。

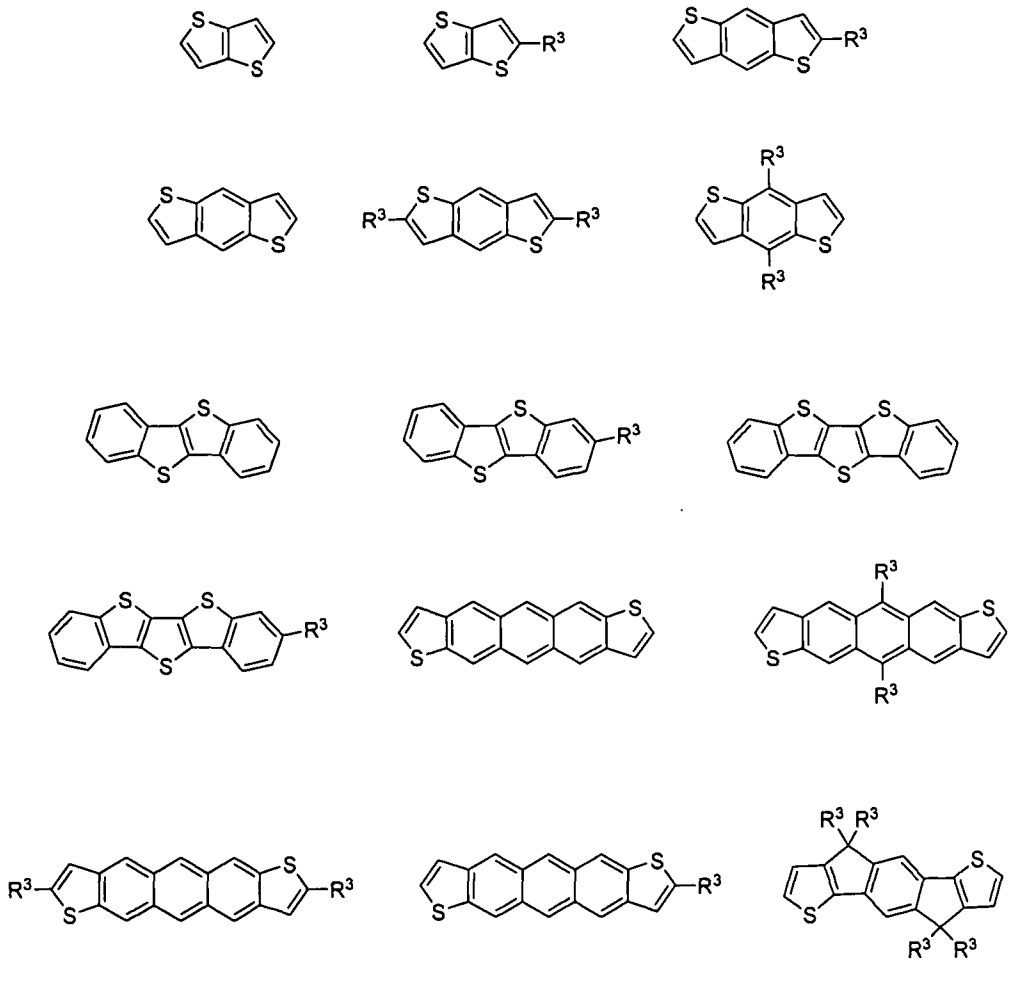
電洞傳輸基團可具有低電子親和力(2 eV或更低)及低電

離電位(5.8 eV或更低，較佳地5.7 eV或更低，更佳地5.6 eV或更低)。

電子傳輸基團可具有高電子親和力(1.8 eV或更高，較佳地2 eV或更高，甚至更佳地2.2 eV或更高)及高電離電位(5.8 eV或更高)。適宜電子傳輸基團包括揭示於(例如)Shirota及Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010中之基團。

電子親和力及電離電位可藉由循環伏安法(CV)來量測。

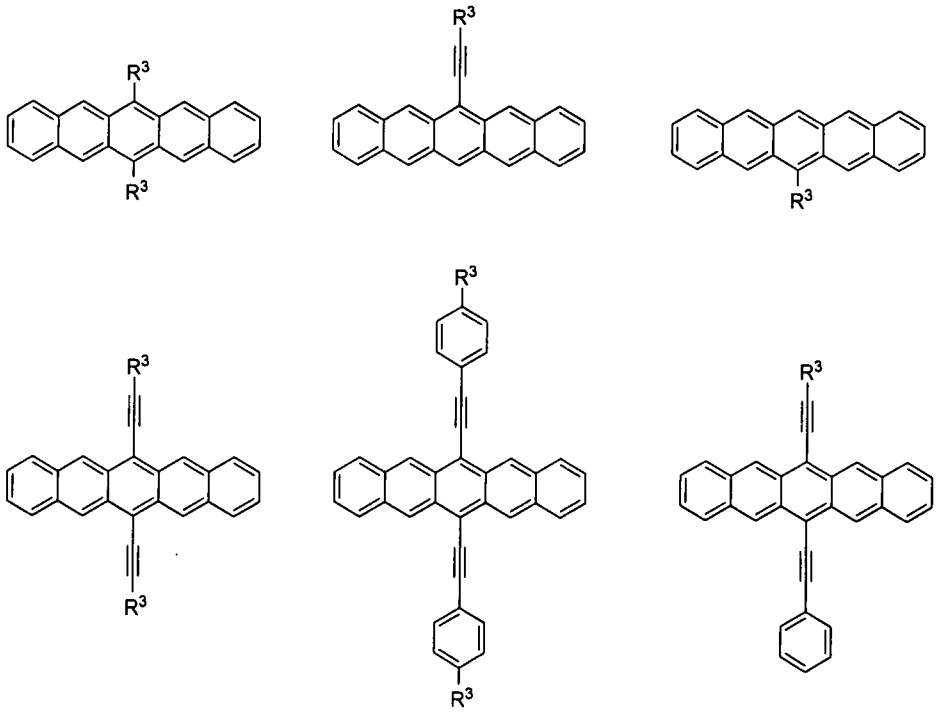
一類例示性電荷傳輸基團係稠和噻吩，其各自視情況經一或多個下文所闡述之取代基R3取代。例示性稠和噻吩包括以下基團：



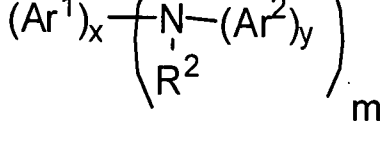
R^3在每次出現時係H或取代基，如下文更詳細地闡述。例示性取代基R^3包括視情況經取代之烷基、視情況經取代之芳基或視情況經取代之雜芳基，較佳係視情況經取代之烷基，例如C_{1-20}烷基。

噻吩可經一或多個其他取代基R^3取代。

另一類例示性電荷傳輸基團係稠和多環芳香族化合物，例如3個至7個稠和苯環，其各自視情況經一或多個下文所闡述之取代基R^3(例如烷基)取代，包括(例如)視情況經取代之稠五苯。



另一類例示性電荷傳輸基團係含胺之電洞傳輸基團，例如具有通式(III)之(雜)芳基胺基團：



(III)

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，m大於或等於1(較佳地1或2)，R^2係H，且x及y各自獨立地係1、2或3。

式(III)重複單元中之任一芳基或雜芳基可藉由直接鍵或二價連接原子或基團來連接。

取代基R^2較佳地選自烷基(例如C_{1-20}烷基)、Ar^3或Ar^3基團之分支鏈或直鏈(例如$-(Ar^3)_r$)，其中Ar^3在每次出現時獨立地選自芳基或雜芳基且r係至少1(視情況1、2或3)。

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原子可經O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可經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原子可經O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可經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。

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。

在一較佳配置中，R^2係Ar^3且Ar^1、Ar^2及Ar^3之每一者皆獨立地且視情況經一或多個C_{1-20}烷基取代。

在另一較佳配置中，式(III)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。

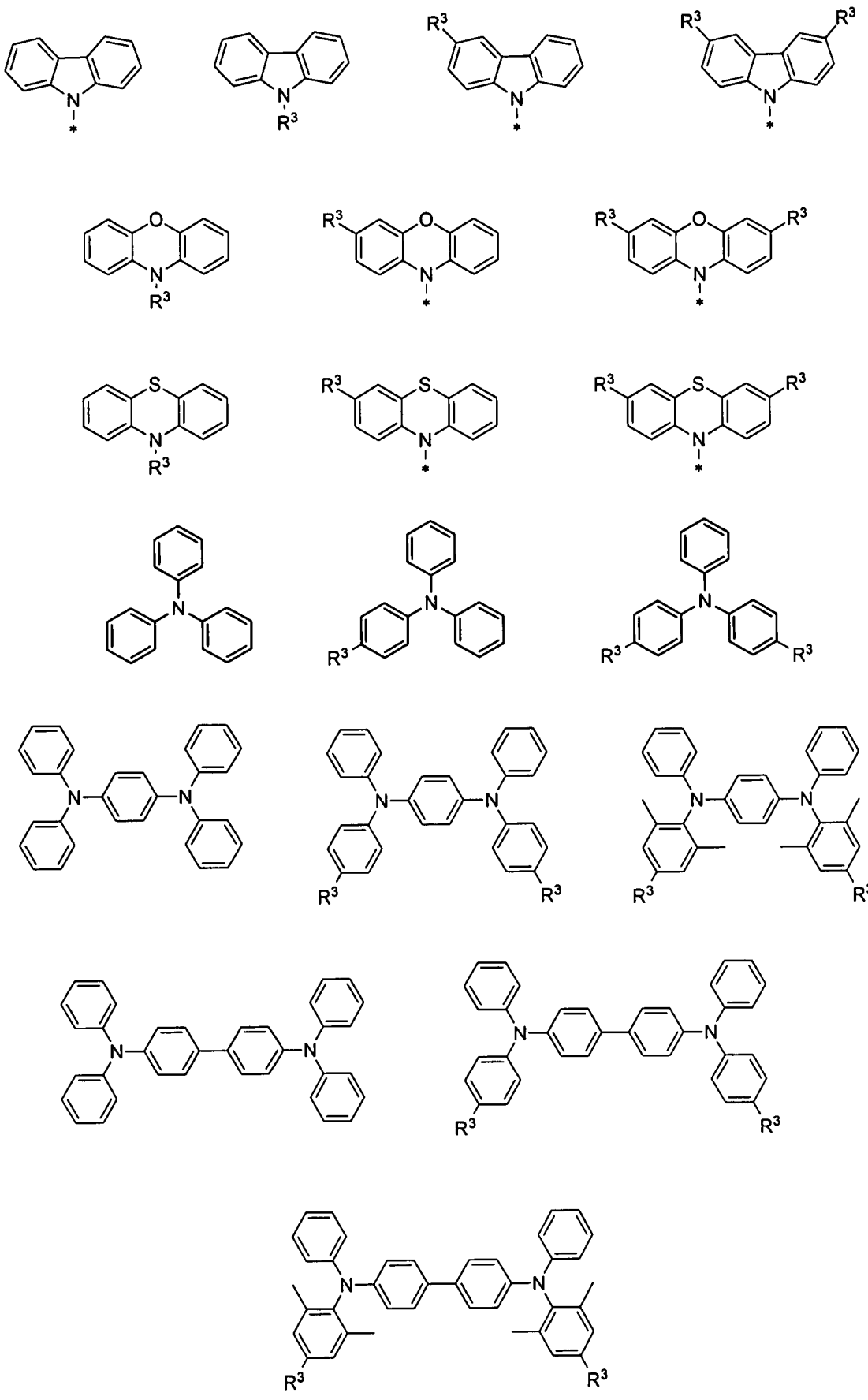
在另一較佳配置中，Ar^1、Ar^2及Ar^3係苯基，其每一者皆可經一或多個C_{1-20}烷基取代，且r、x及y各自係1。

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。

在再一較佳配置中，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，r=1且Ar^1及Ar^2係藉由O或S原子來連接，例如經一或多個烷基取代之咔唑。

在再一較佳配置中，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，R^2係C_{1-20}烷基或經一或多個C_{1-20}烷基取代之苯基；m、r、x及y各自係1，且Ar^1及Ar^2係藉由直接鍵來連接，例如經一或多個烷基取代之咔唑。

例示性電荷傳輸胺包括以下：



其中*代表電荷傳輸基團與聚合物主鏈或與Sp之連接點，且R^3係如上文所闡述。倘若未顯示*，則可經由電荷傳輸基團之任一芳香族環原子來連接電荷傳輸基團。

間隔基可結合至上述電荷傳輸基團之任一原子上，例如結合至式(III)基團之芳香族C原子上或結合至N原子上。

在自溶液沈積後，聚合物之側鏈可經受π-π堆疊，其可用於增加電洞傳輸層之電洞遷移率。

間隔基

與不存在間隔基之聚合物相比，間隔基Sp、Sp^1、Sp^2及Sp^3可增加聚合物之溶解性。另外，間隔體可含有非共軛原子以將共軛電荷傳輸基團與主鏈或側鏈之另一部分中可能存在之任一不飽和基團(例如芳香族基團)分離並防止與其共軛。間隔體可含有撓性鏈，其中鏈原子不形成環之一部分(例如烷基，該烷基中之碳原子不係環之一部分)，從而為電荷傳輸基團及交聯基團提供足夠撓性。

例示性間隔基包含：

- 直鏈或分支鏈烷基，例如在Sp之情形下之C_{4-20}烷基鏈及在Sp^1、Sp^2或Sp^3之情形下之C_{1-20}烷基鏈；及
- 醚基或聚醚基，例如式$-(CH_2CH_2O)n-$基團，其中n係至少1。

間隔基Sp、Sp^1、Sp^2及Sp^3可獨立地包含環原子，例如苯，從而將電荷傳輸基團與聚合物主鏈隔開。舉例而言，

苯乙烯單體之苯基可形成間隔基之一部分。然而，Sp及(視情況) Sp^1、Sp^2及Sp^3含有至少4個間隔電荷傳輸基團與聚合物主鏈之非環原子。在一配置中，Sp及Sp1中分別間隔電荷傳輸基團及可交聯基團與聚合物主鏈之非環原子之總數可小於或等於10。在另一配置中，Sp及/或Sp1可分別具有不超過8個間隔電荷傳輸基團及可交聯基團與聚合物主鏈之非環原子。舉例而言，Sp可含有6個非環原子且Sp^1可含有4個非環原子。最多10個非環間隔原子可提供良好聚合物溶解性而不因存在非半導體長間隔基而對聚合物之半導體性質造成不良影響。Sp及/或Sp1之非環原子較佳係在連續鏈、較佳飽和鏈中提供。

聚合物重複單元及組合物

在一配置中，聚合物可係僅含有式(I)及(II)之重複單元之聚合物；僅含有式(X)重複單元之聚合物；或僅含有式(X)及式(II)之重複單元之聚合物。在另一配置中，聚合物可含有一或多個其他重複單元，例如側鏈與單元(I)及(II)之側鏈不同之重複單元，例如間隔共重複單元。該等其他重複單元可經選擇以改良聚合物之性質，例如其電子或物理性質(例如聚合物之溶解性)。

聚合物可含有一種以上之電荷傳輸重複單元。舉例而言，聚合物可包含式(I)重複單元或式(X)重複單元以及一或多種含有不同電荷傳輸重複單元之其他重複單元。該等其他重複單元可提供不同能階，從而允許電極與發光層之間之階梯式電荷傳輸。舉例而言，聚合物可包含式(X)電

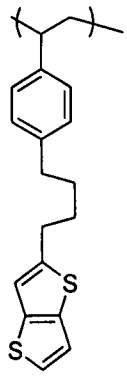
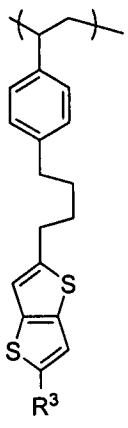
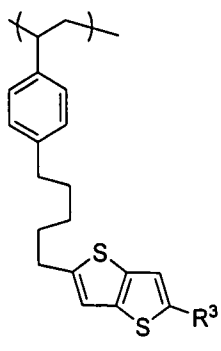
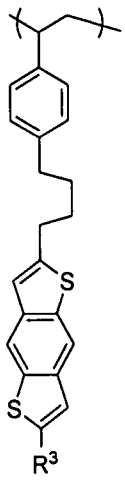
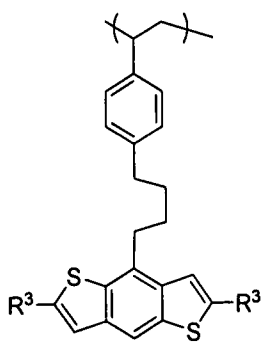
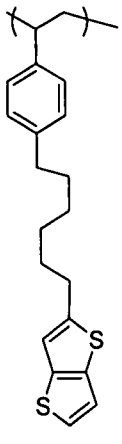
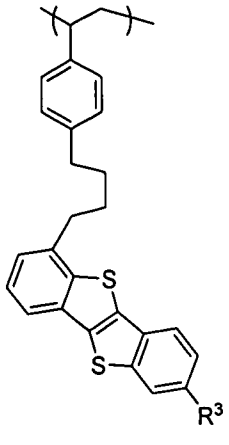
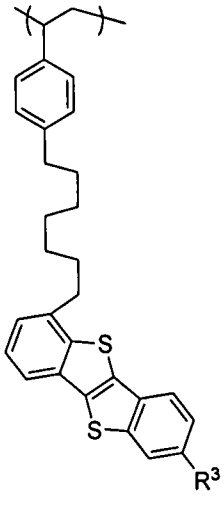
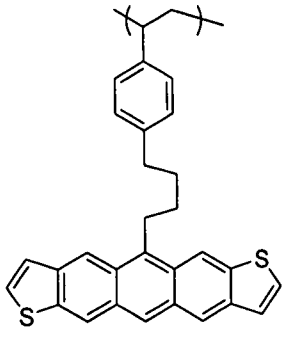
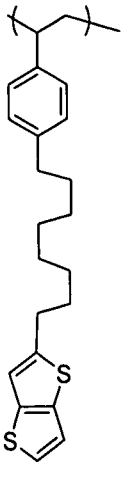
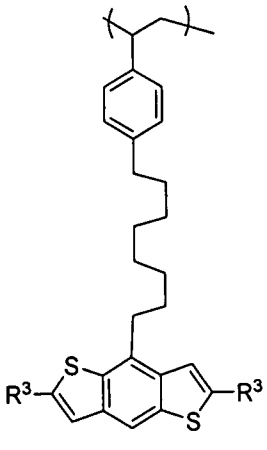
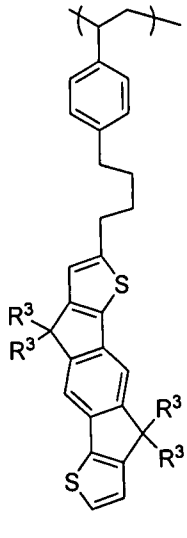
洞傳輸重複單元及另一電洞傳輸重複單元，該另一電洞傳輸重複單元具有不同電洞傳輸單元以提供不同於式(X)重複單元之HOMO值，例如如上文所闡述之式(I)重複單元，其中CT不係吩噁嗪。聚合物亦可包含兩種不同之式(X)重複單元，其中該等不同重複單元因POZ基團上之不同取代基而至少在各別重複單元之POZ基團之HOMO值方面不同。

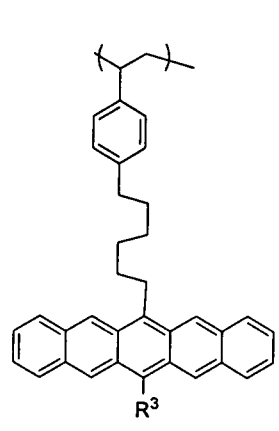
聚合物可呈聚合物之任一形式，包括隨機、嵌段或立體規則聚合物，且可相應地選擇所用聚合方法。

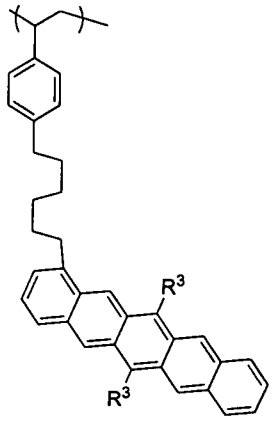
若存在，則可交聯重複單元可以至多20莫耳%、視情況在0.5莫耳%至20莫耳%範圍內、視情況在1莫耳%至15莫耳%範圍內之量於聚合物中提供。

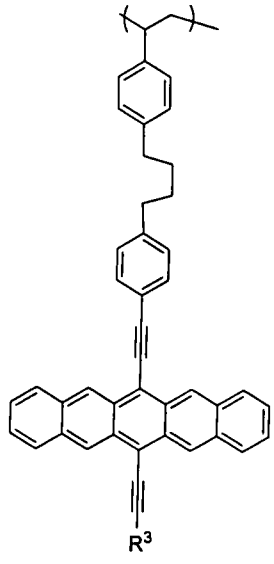
例示性聚合物可包括一或多種電荷傳輸重複單元、一或多種可交聯重複單元以及一或多種選自以下之其他重複單元：

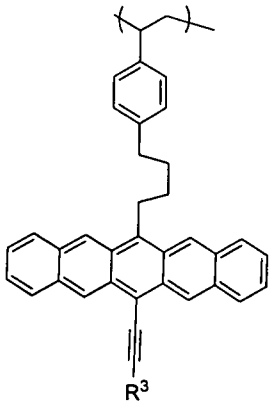
電荷傳輸重複單元：

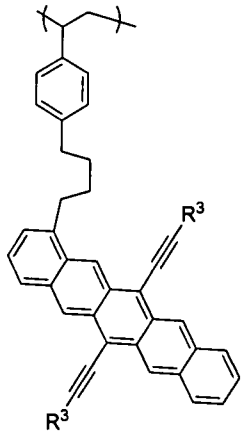













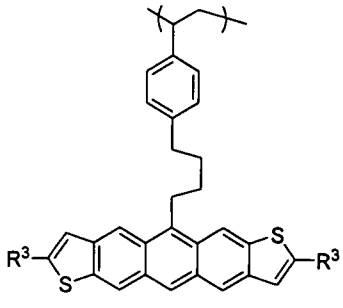

R3

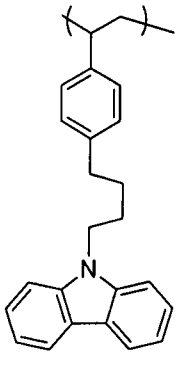

R3
R3

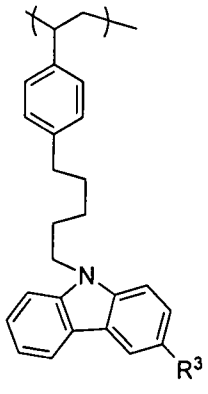

R3

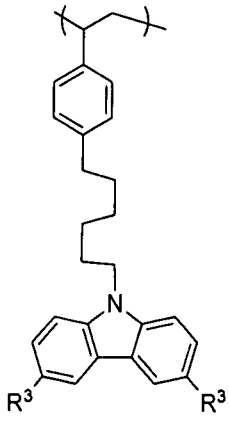

R3

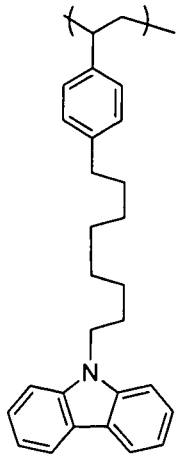

R3
R3

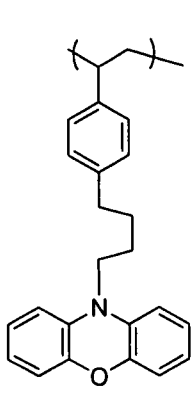
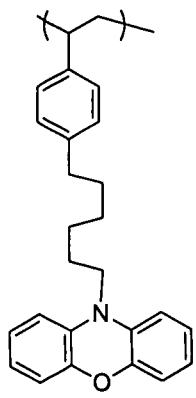
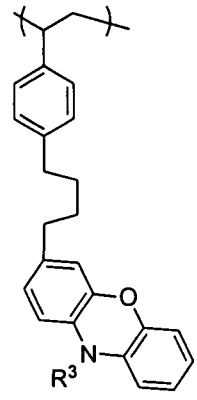
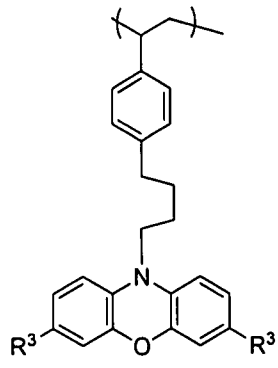
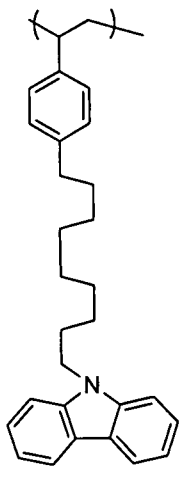
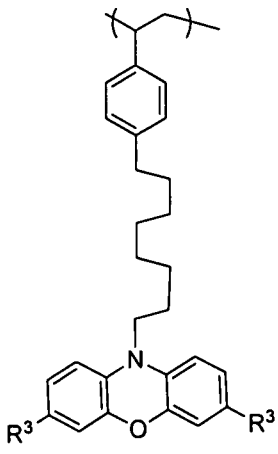
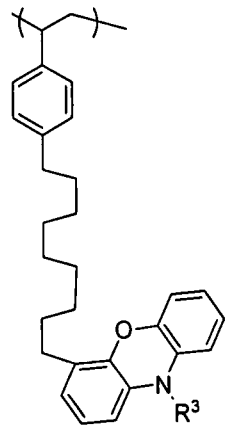
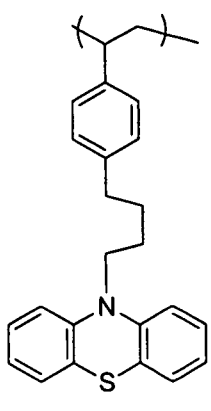
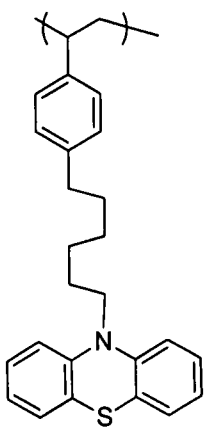
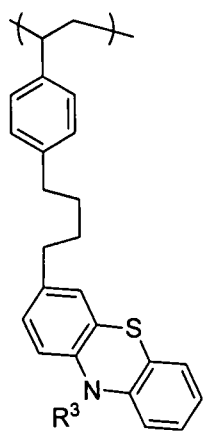

R3
S
S
R3

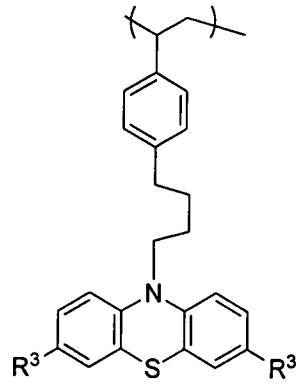

N

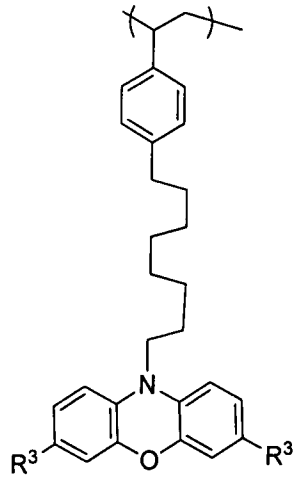

N
R3

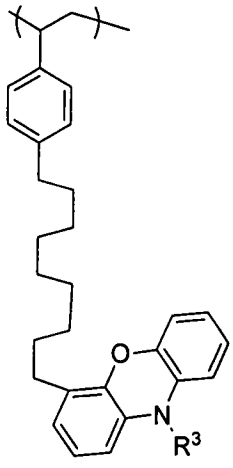

N
R3
R3

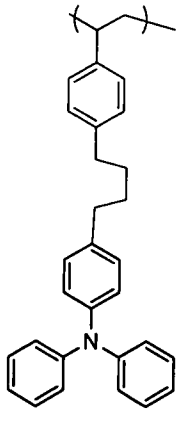

N

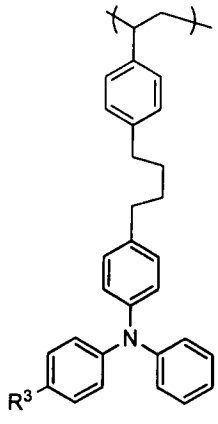











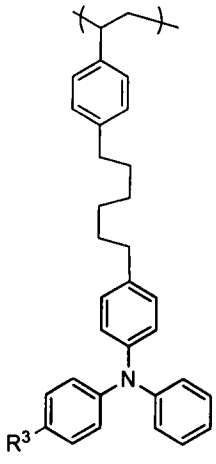

R3
S
R3

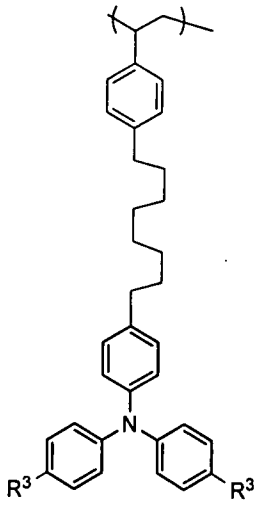

R3
N
O
R3

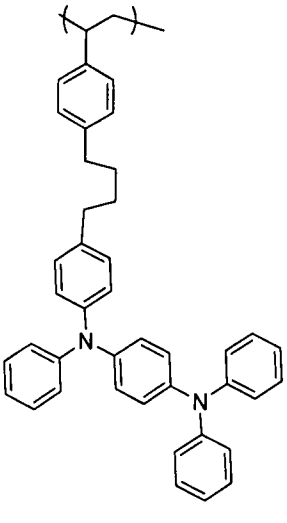

O
N
R3

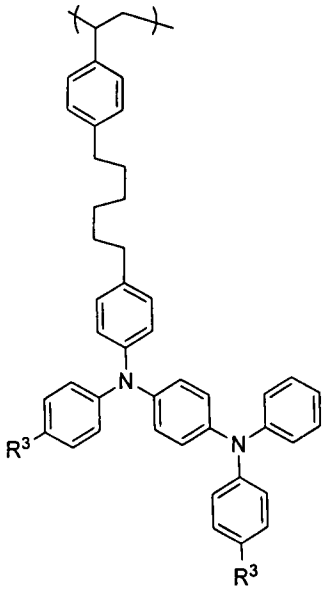

N

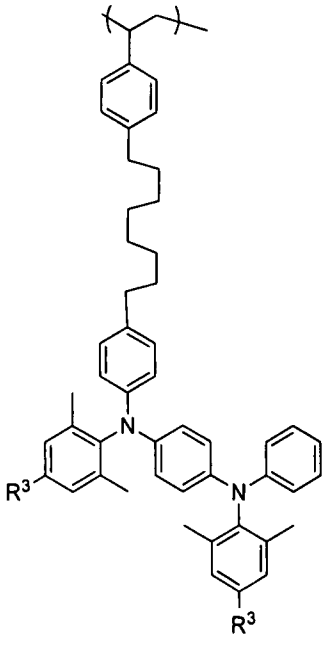

R3
N

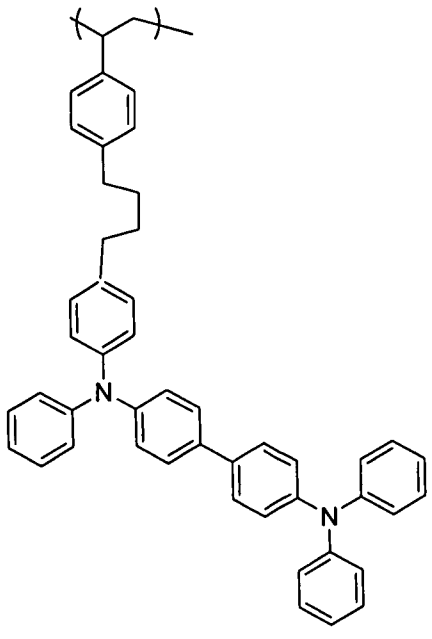

R3
N

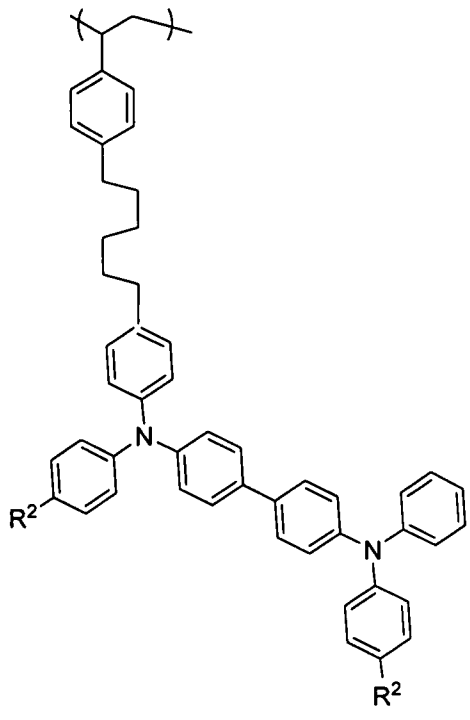

R3
N
R3


N
N

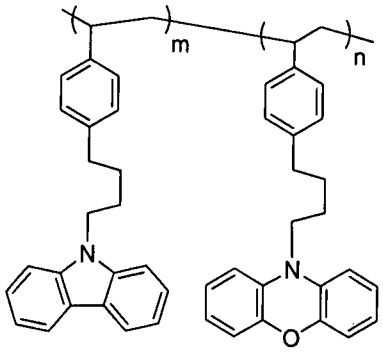

R3
N
N
R3

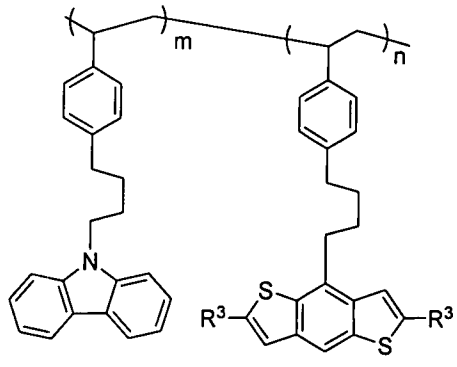

R3
N
N
R3

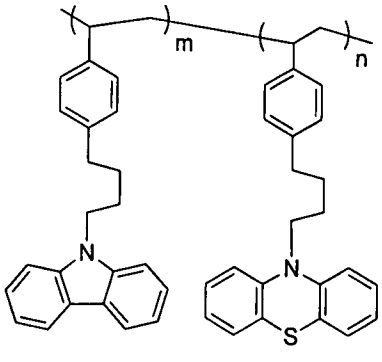


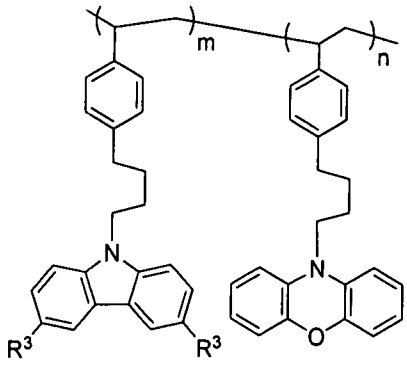


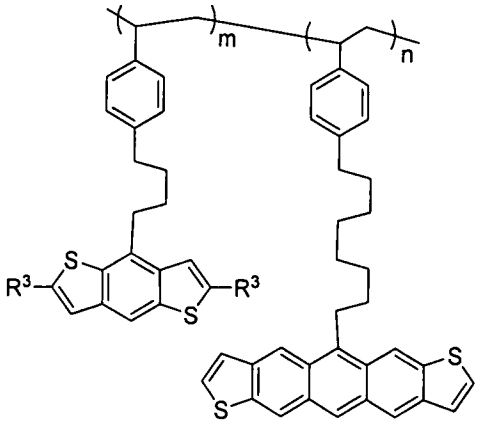
下文闡釋包含一種以上電荷傳輸重複單元之聚合物：

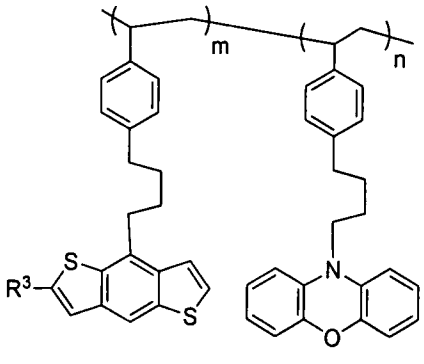

m
n
N
N
O

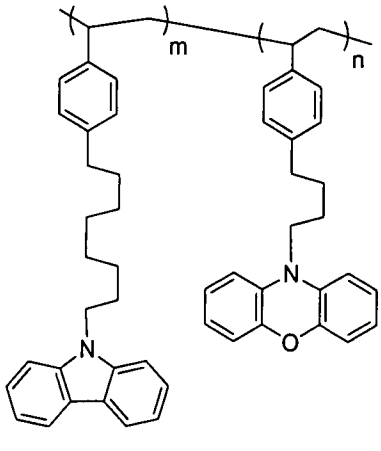

m
n
N
S
R3
R3
S

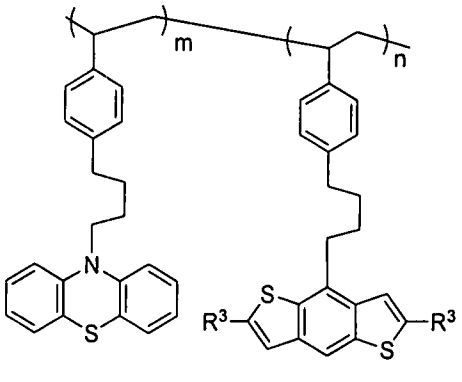

m
n
N
N
S

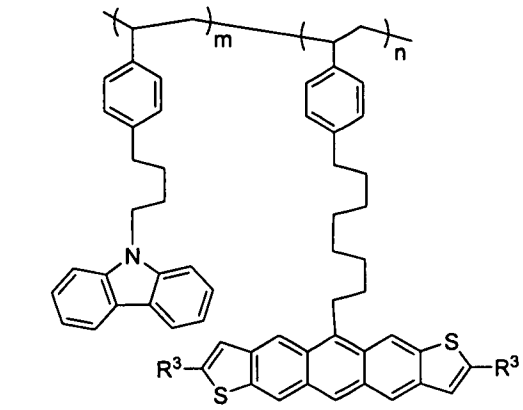

m
n
N
R3
R3
N
O

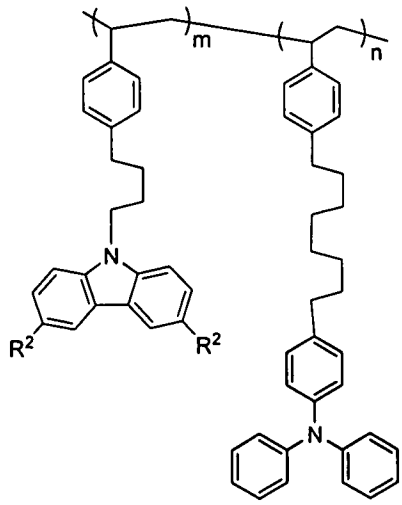

m
n
S
R3
R3
S
S
S

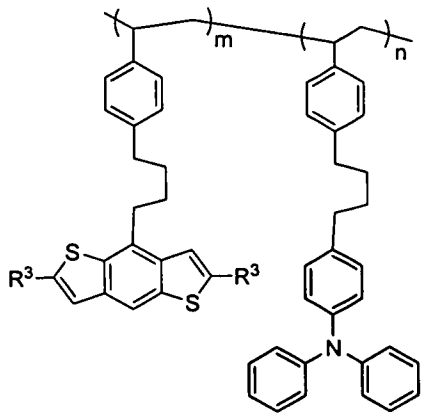

m
n
S
R3
S
N
O

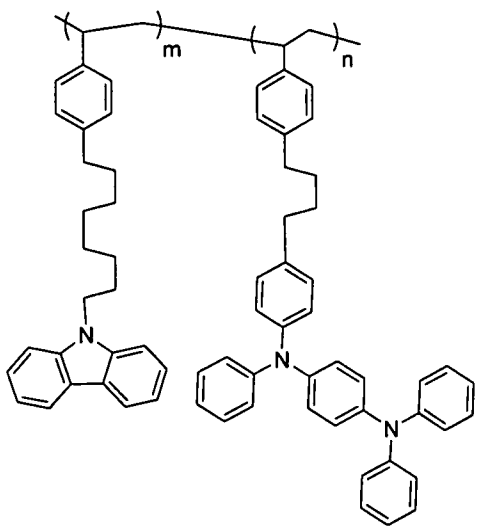

m
n
N
N
O

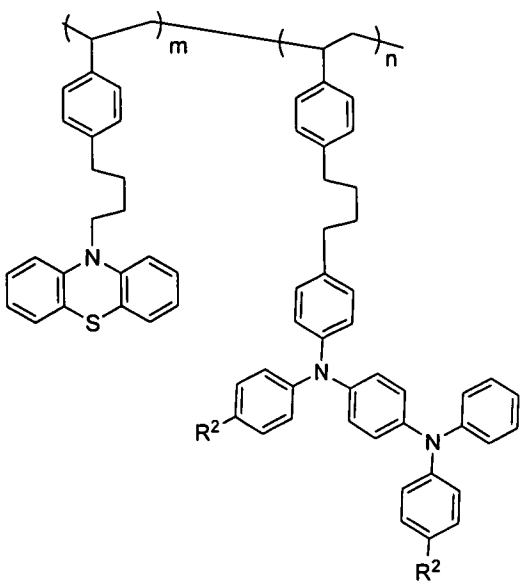

m
n
N
S
S
R3
R3
S

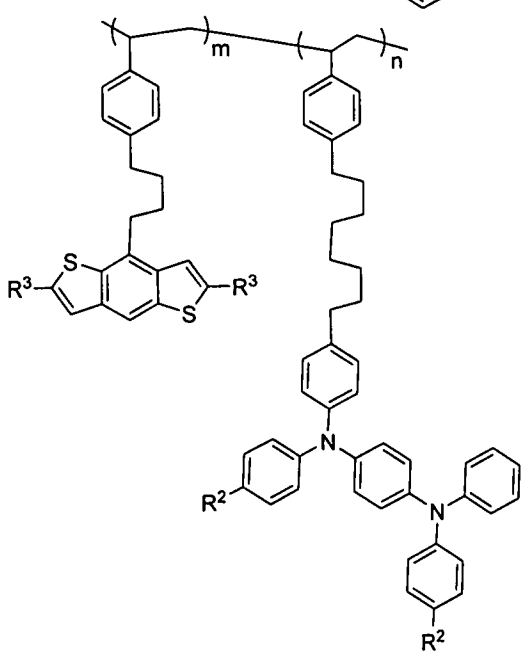


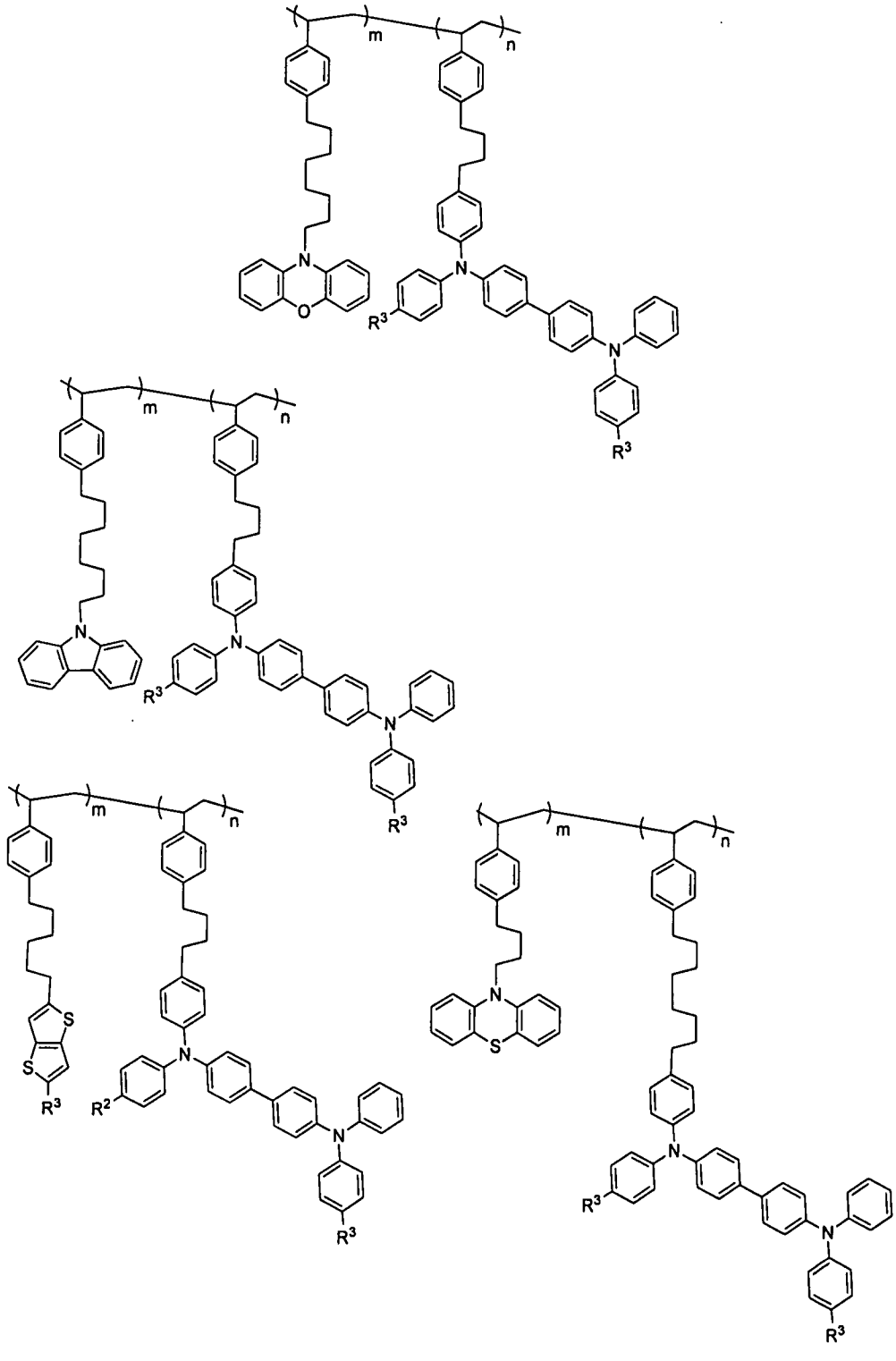




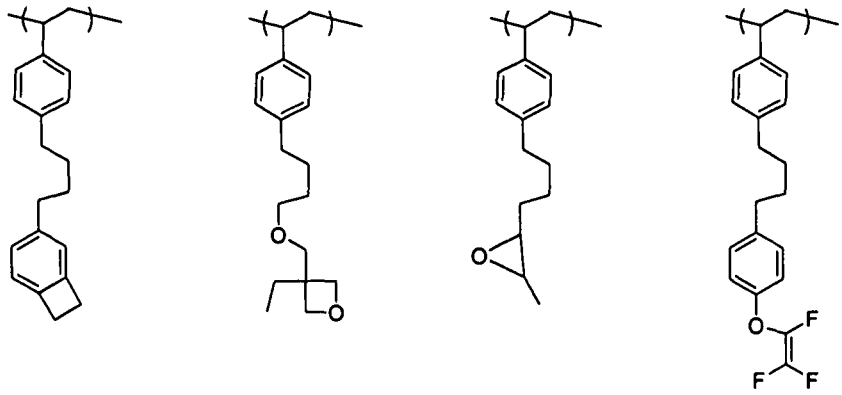




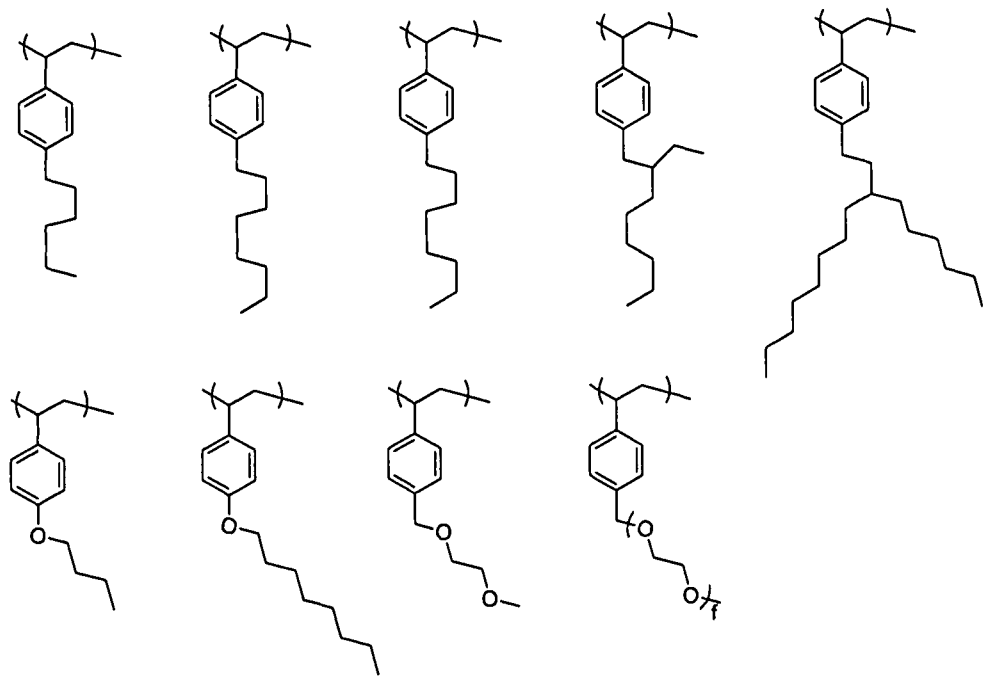




可交聯重複單元：

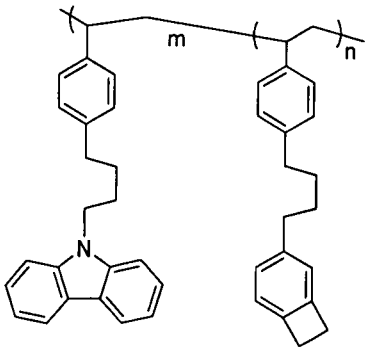
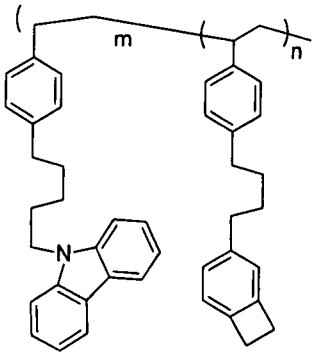
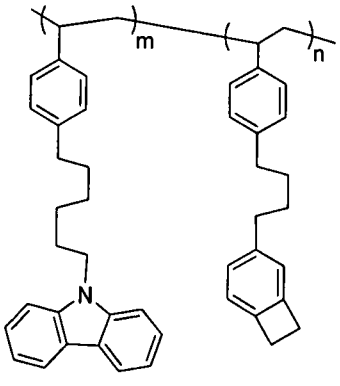
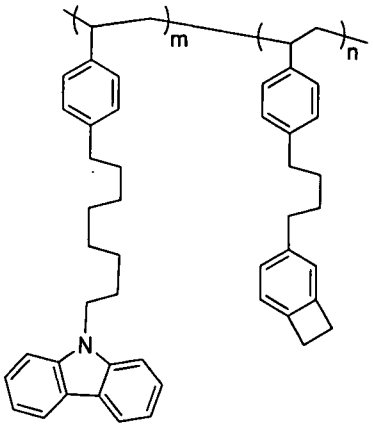
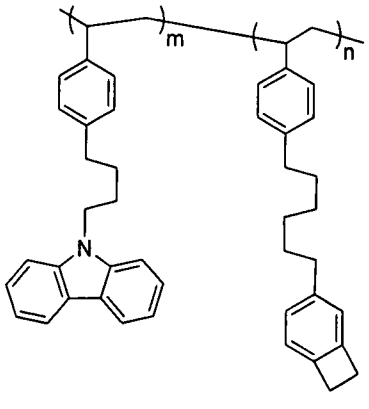
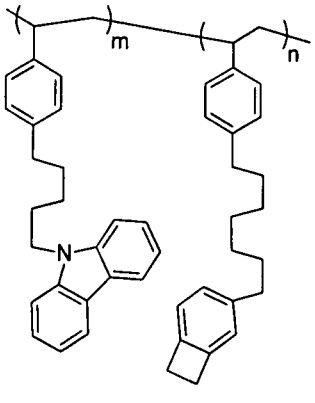
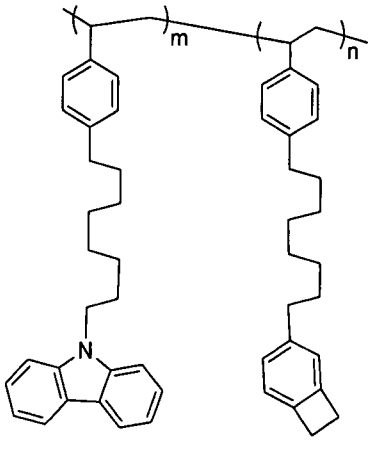
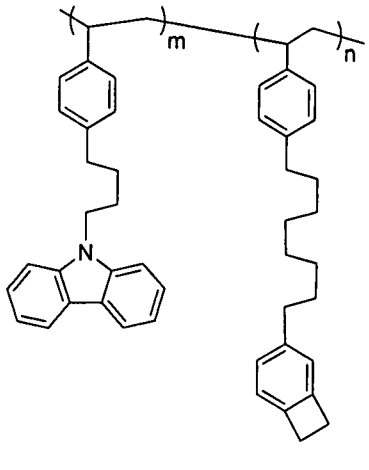


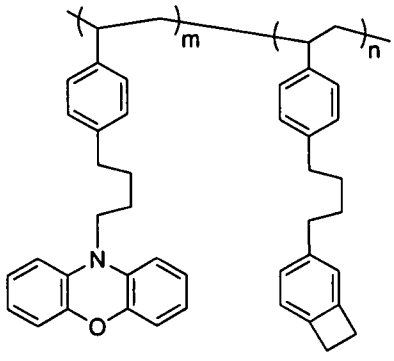
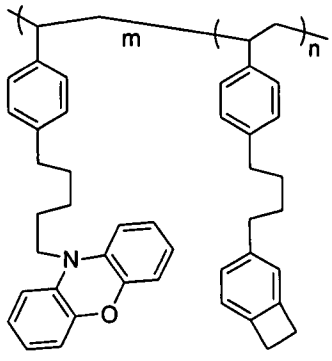
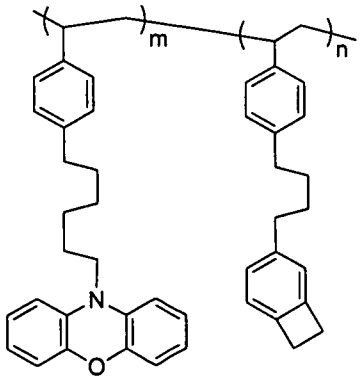
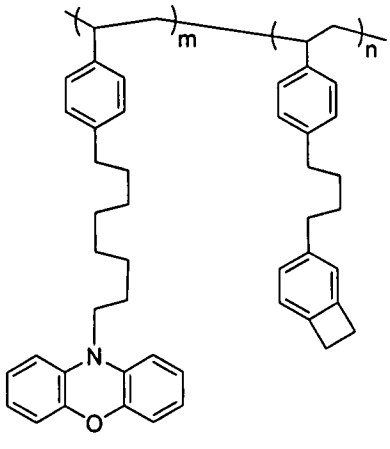
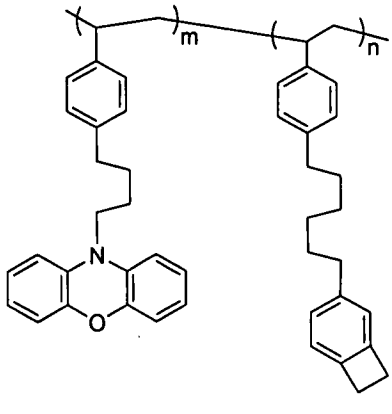
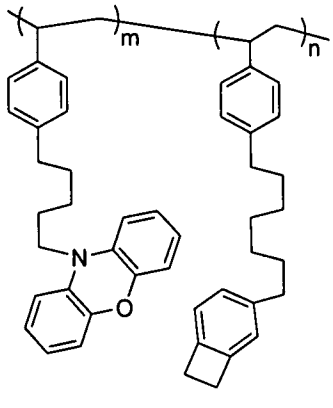
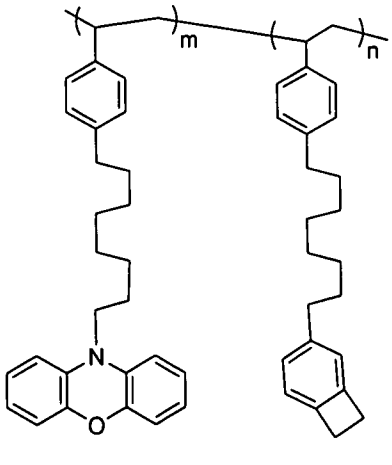
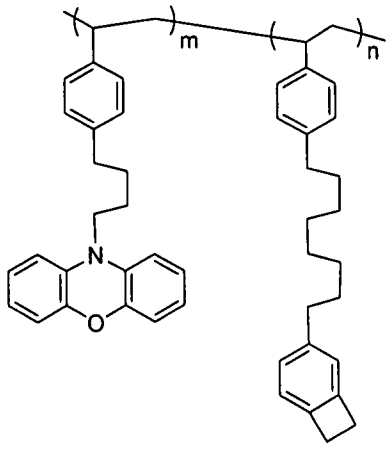
下文闡釋不提供任一電荷傳輸或交聯功能之其他重複單元：

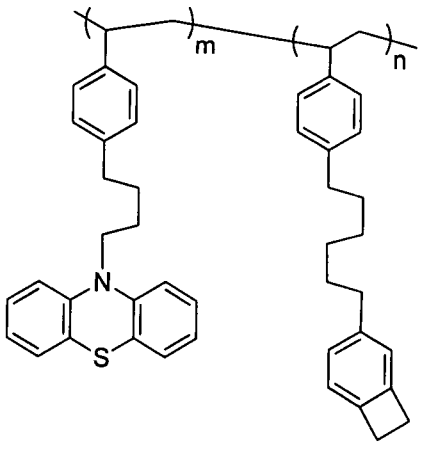


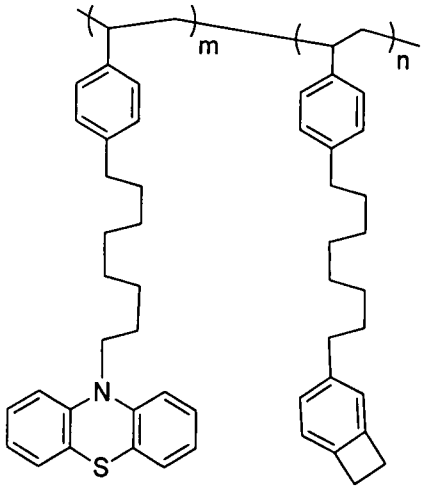
其中f係1-5，視情況1-3。

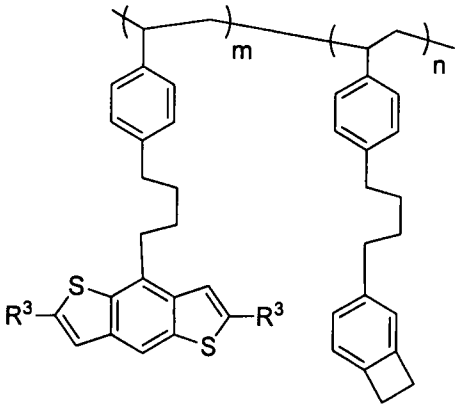
交聯電荷傳輸聚合物：

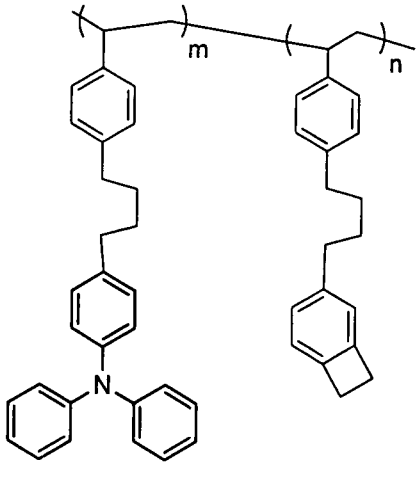









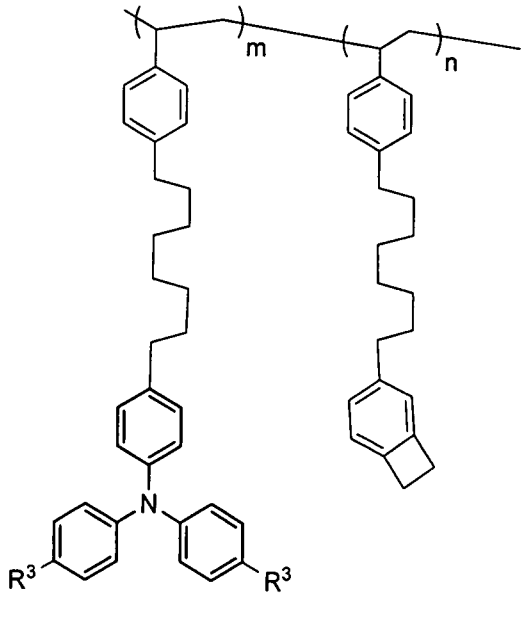









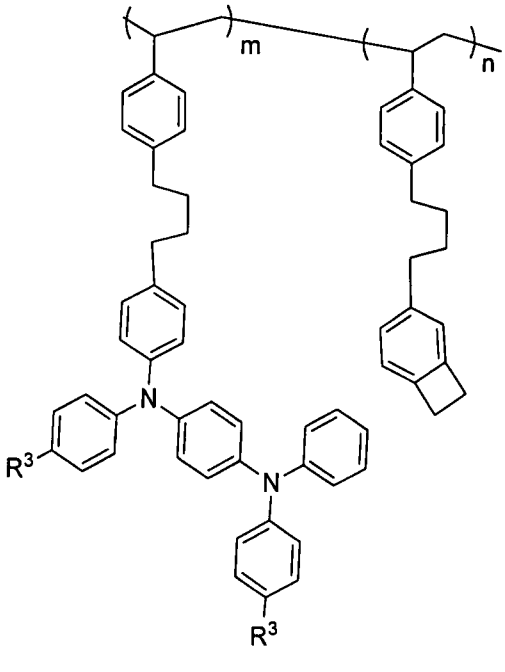

m
n
N
S

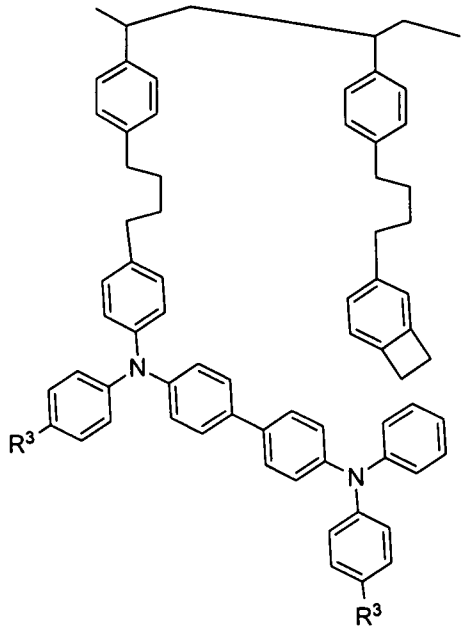

m
n
N
S


m
n
S
R3
R3
S

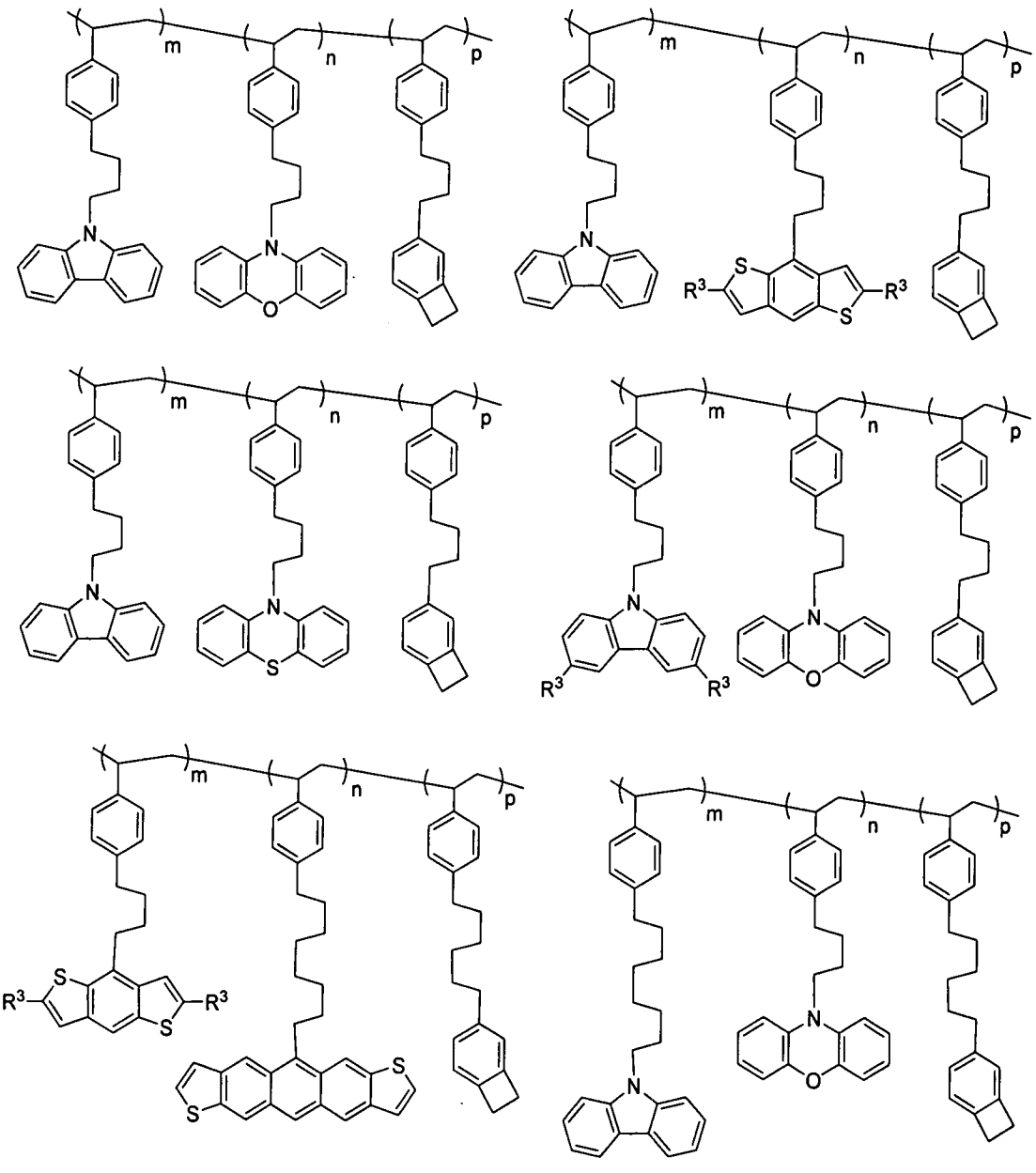

m
n
N

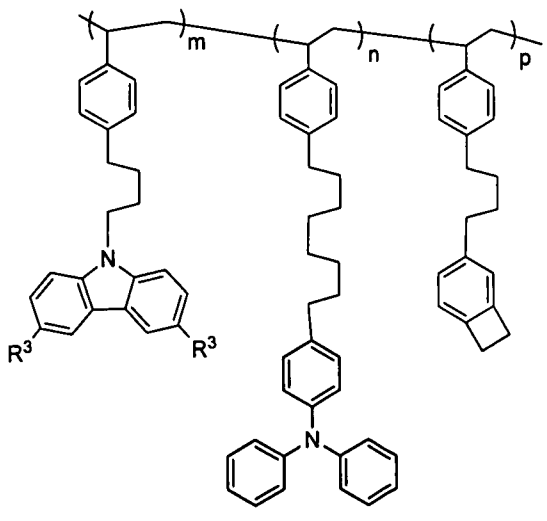

m
n
N
R3
R3

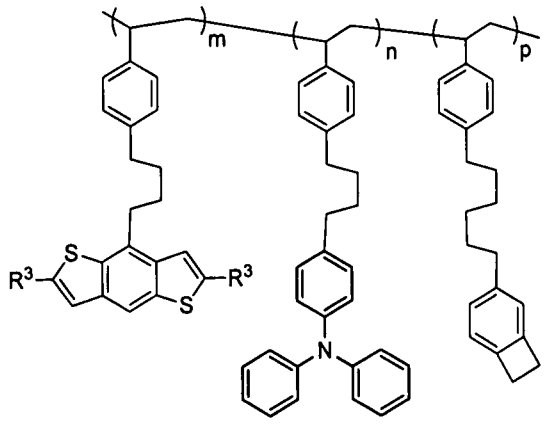

m
n
N
R3
N
R3

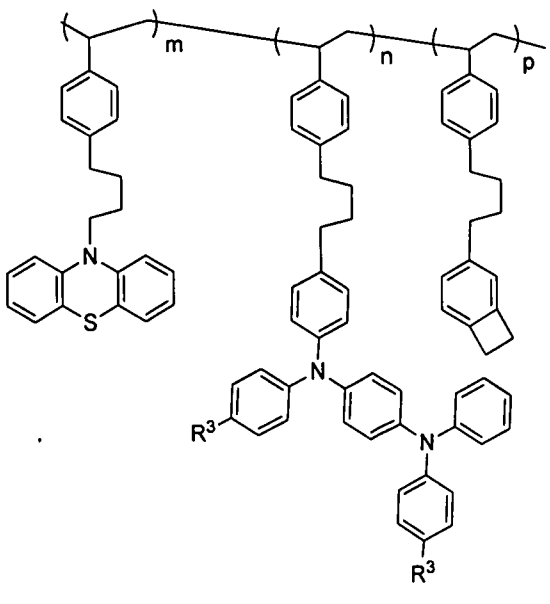


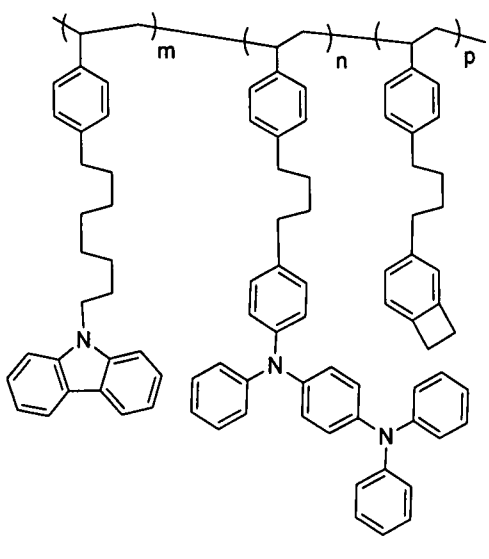
其中n+m代表重複單元在聚合物中之莫耳百分比，且n+m=100。在其他配置中，可能存在其他重複單元，在此情形下，n+m小於100。

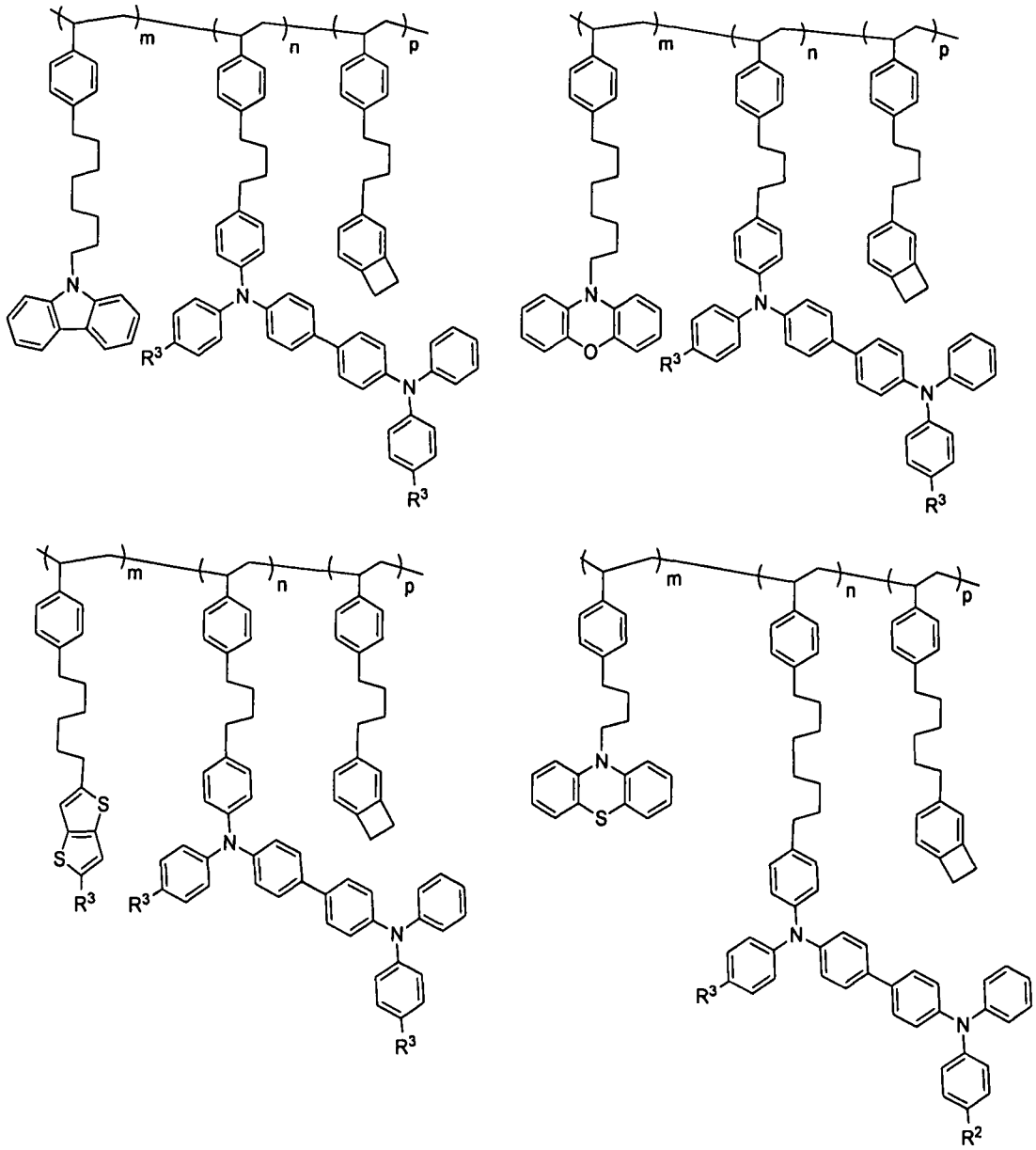

m
n
p
N
O
S
R3


m
n
p
N
R3
R3
N


m
n
p
S
R3
R3
S
N


m
n
p
N
S
N
R3
N
R3


m
n
p
N
N
N



其中n+m+p代表重複單元在聚合物中之莫耳百分比，且n+m+p=100。在其他配置中，可能存在其他重複單元，在此情形下，n+m+p小於100。

上述例示性聚合物並無限制，且應瞭解，熟習此項技術者將得知如本文所闡述之一或多種電荷傳輸重複單元及可交聯重複單元之組合。舉例而言，上文所闡釋之任一苯并環丁烷可交聯重複單元可經包含上文所闡述之可交聯基團

XL之另一可交聯重複單元替代。

電荷傳輸重複單元、可交聯重複單元以及其他重複單元之每一者皆可經一或多個取代基R^3(例如一或多個烷基)取代。

聚合物中存在兩種具有不同能階之不同電荷傳輸基團可允許經由OLED之電極與發光層之間之含有該聚合物之電荷傳輸層將電荷自電極階梯式注入發光層中。

圖1示意性圖解說明本發明實施例之OLED。

OLED包含基板1；陽極2，其用於將電洞注入裝置中；陽極上方之包含本發明聚合物之電洞傳輸層3；電洞傳輸層上方之發光層4；及發光層上方之陰極5，其用於將電子注入裝置中。可在陽極與陰極之間提供其他電荷傳輸層、電荷阻擋層及/或電荷注入層。

若光係穿過陽極及基板發射，則基板可係自透明材料(例如玻璃或透明塑膠)形成，且陽極可係自透明導電材料形成。若陰極5透明，則基板及/或陽極可不透明。

陽極

陽極2可係自任一適於注入電洞之材料形成。適宜材料包括金屬、金屬合金及導電金屬氧化物。例示性透明陽極材料係氧化銦錫。陽極表面可係藉由自組裝單層(例如氟化膦酸)來修飾。

電洞注入層

可在陽極2與電洞傳輸層3之間提供可係自導電有機或無機材料形成之導電電洞注入層。經摻雜有機電洞注入材料

之實例包括視情況經取代之經摻雜聚(乙烯基二氧噻吩)(PEDT)，具體而言摻雜有電荷平衡聚酸(例如如在EP 0901176及EP 0947123中所揭示之聚磺苯乙烯(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸(例如Nafion ®))之PEDT；聚苯胺，如在US 5723873及US 5798170中所揭示；以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。

電荷傳輸層

可在陽極2與發光層4之間提供另一電洞傳輸層。同樣，可在陰極5與發光層4之間提供電子傳輸層。

類似地，可在陽極2與發光層4之間提供電子阻擋層，且可在陰極5與發光層4之間提供電洞阻擋層。傳輸層與阻擋層可組合使用。端視單一層之HOMO及LUMO值，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。

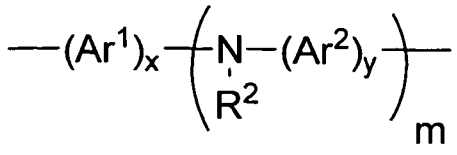
發光層

適用於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，例如視情況經取代之聚(伸芳基伸乙烯基)(例如聚(對伸苯基伸乙烯基))及視情況經取代之聚伸芳基，例如：聚茀，尤其2,7-連接之9,9二烷基聚茀或2,7-連接之9,9二芳基聚茀；聚螺茀，尤其2,7-連接之聚-9,9-螺茀；聚茚并茀，尤其2,7-

連接之聚茚并芴；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。

用作本發明裝置中之發光材料之聚合物可包含選自視情況經取代之胺重複單元及/或視情況經取代之伸芳基或伸雜芳基重複單元之重複單元。

例示性胺重複單元具有式(IV)：



(IV)

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，m大於或等於1(較佳地1或2)，R^2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^2較佳地係烷基(例如C_{1-20}烷基)、Ar^3或Ar^3基團之分支鏈或直鏈(例如$-(Ar^3)_r$)，其中Ar^3在每次出現時獨立地選自芳基或雜芳基，且r係至少1(視情況係1、2或3)。

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原子可經O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可經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及

氟、硝基及氰基；

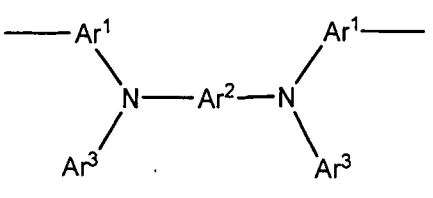
其中每一R^4皆獨立地係烷基(例如C_{1-20}烷基)，其中一或多個非毗鄰C原子可經O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代，且烷基之一或多個H原子可經F替代，且每一R^5皆獨立地選自由烷基及視情況經一或多個烷基取代之芳基或雜芳基組成之群。

式(IV)重複單元中之芳基或雜芳基中之任一者可藉由直接鍵或二價連接原子或基團來連接。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。

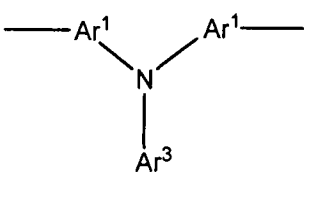
若存在，則R^3、R^4或二價連接基團之經取代之N或經取代之C在每次出現時可分別獨立地係NR^6或CR^6_2，其中R^6係烷基或視情況經取代之芳基或雜芳基。芳基或雜芳基R^6之可選取代基可選自R^4或R^5。

在一較佳配置中，R^2係Ar^3，且Ar^1、Ar^2及Ar^3之每一者皆獨立地且視情況經一或多個C_{1-20}烷基取代。

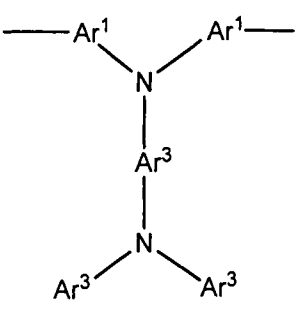
符合式(IV)之尤佳單元包括式1-3之單元：



1



2



3

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所闡述之取代基，具體而言烷基及烷氧基。

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

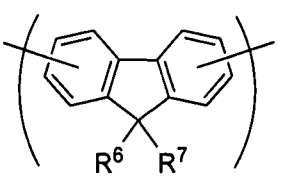
在另一較佳配置中，式(IV)之芳基或雜芳基係苯基，每一苯基皆視情況經一或多個烷基取代。

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係3,5-二苯基苯，其中每一苯基皆可經一或多個烷基取代。

例示性伸(雜)芳基重複單元包括視情況經取代之茀、伸苯基及/或茚并茀重複單元。

例示性茀重複單元包括式(V)重複單元：



(V)

其中R^6及R^7獨立地係H或取代基，且其中R^6及R^7可經連接以形成環。

R^6及R^7視情況選自由以下組成之基團：氫；視情況經取代之Ar^3或Ar^3基團之直鏈或分支鏈，其中Ar^3係如上文所闡述；以及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原子可經O、S、經取代之N、C=O及-COO-替代。

在R^6或R^7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係如上文所闡述。

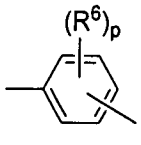
在R^6或R^7包含芳基或雜芳基之情形下，每一芳基或雜芳基皆可獨立地經取代。芳基或雜芳基之較佳可選取代基包括一或多個取代基R^3。

除取代基R^6及R^7以外，茀單元之可選取代基較佳地選自由以下組成之群：烷基，其中一或多個非毗鄰C原子可經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。

在一較佳配置中，R^6及R^7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。

式(V)重複單元可經2,7-連接。

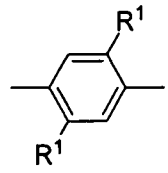
例示性伸苯基重複單元包括式(VI)重複單元：



(VI)

其中R^6係如上文針對式(V)所闡述，且p係1、2、3或4，視情況係1或2。在一配置中，重複單元係1,4-伸苯基重複單元。

式(VI)重複單元可具有式(VIa)：



(VIa)

發光層可由單獨之發光材料組成，或可包含此材料與一或多個其他材料之組合。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，如上文所闡述之式(IV)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、綠色及藍色發光材料中之一或多者。

藍色發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、綠色及藍色發光材料來獲得白色發射光。

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闡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，主體材料之單重激發態能階(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磷光發光摻雜劑中。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螢光發光摻雜劑中。

例示性磷光發光摻雜劑包括金屬錯合物，其包含視情況經取代之式(VII)錯合物：

$$ML^1_qL^2_rL^3_s$$

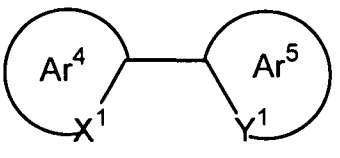
(VII)

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、銠、鈀、銥、鋨、鉑及金。鉑尤佳。

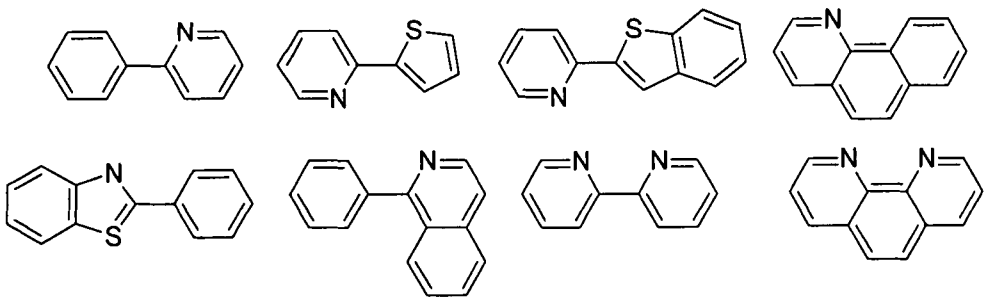
例示性配體L^1、L^2及L^3包括碳或氮供體，例如卟啉或式(VIII)二齒配體：



(VIII)

其中Ar^4及Ar^5可相同或不同且獨立地選自視情況經取代之芳基或雜芳基；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為碳且Y^1為氮之配體尤佳。

二齒配體之實例如下所示：



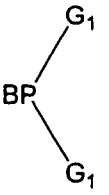
Ar^4及Ar^5之每一者皆可攜載一或多個取代基。該等取代基之兩者或更多者可連接以形成環，例如芳香族環。

適用於d區元素之其他配體包括二酮酸鹽，具體而言乙醯丙酮酸鹽(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針對式(IV)所闡述之基團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；咔唑，其在使用錯合物作為發射材料時可用於輔助電洞傳輸至該錯合物，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。

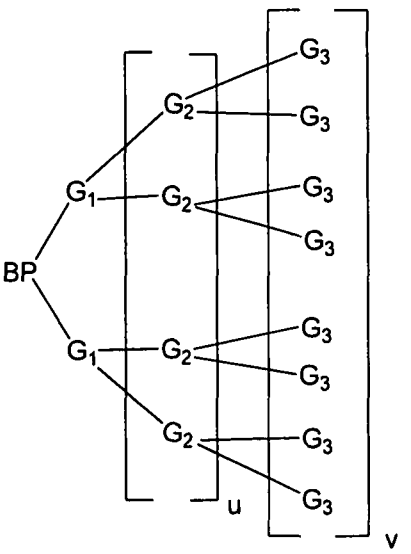
樹枝狀基團可具有視情況經取代之式(IX)



(IX)

其中BP代表附接至核心之分支點，且G_1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。G_1可經兩個或更多個第二代分支基團G_2等取代，如在視情況經取代之式(IXa)中：



(IXa)

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，或可將其以上文針對發光摻雜劑與電荷傳輸材料之結合所闡述者相同之方式化學結合至主體材料。

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。

發光層可包含含有如上文所闡述之式(X)重複單元之聚合物。包含式(X)重複單元之聚合物可包含發光重複單元。或者，聚合物可係與螢光或磷光摻雜劑(例如如上文所闡述之金屬錯合物)摻和之主體。

陰極

陰極5選自具有允許將電子注入發光層4中之功函數之材料。其他因素影響陰極之選擇，例如陰極與發光層材料之間發生不利相互作用之可能性。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中所揭示；元素鋇，如WO 98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634及WO 02/84759中所揭示；或有助於電子注入之金屬化合物(具體而言鹼金屬或鹼土金屬之氧化物或氟化物)之薄層，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。金屬之功函數可見於(例如) Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977中。

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。透明陰極將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，電子注入材料層係與較厚透明導電材料層(例如氧化銦錫)組合使用。

應理解，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。

溶液處理

聚合物較佳可溶，以允許其自包含溶劑溶液之組合物沈積。聚合物較佳可溶於普通有機溶劑中，且可包括於包含(例如)烷基化苯(例如二甲苯及甲苯)及氯化溶劑(例如三氯

甲烷)之組合物中。例示性沈積方法包括旋塗、浸塗、刮塗、噴墨印刷、滾筒印刷及絲網印刷。

本發明聚合物之例示性溶劑包括有機溶劑(例如單或多烷基苯，例如甲苯及二甲苯)及氯化溶劑。

可藉由任一方法(包括真空蒸發及自存於溶劑中之溶液沈積)來沈積發光層。

塗佈(例如旋塗)尤其適用於無需對發光層實施圖案化之裝置，例如尤其適用於照明應用或簡單單色分段顯示器。

印刷(例如噴墨印刷)尤其適用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中所闡述。

可將電洞傳輸層、發光層及(若存在)電洞注入層印刷至單一孔中。

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

可經由彼等熟習此項技術者已知之方法來製備電荷傳輸單體及交聯單體。以下實例闡釋本發明之某些特徵。其意欲闡釋而非限制本發明。

中間體(I)

在-78℃及氮下，將正丁基鋰(11 ml, 1.0 eq, 2.5 M，存於己烷中)逐滴添加至溴苯乙烯(5 g, 0.03 mol)存於THF (100 ml)中之溶液中。在此溫度下攪拌1 hr後，快速添加1,4-二溴丁烷(58 g, 0.3 mol)並使反應混合物升溫至環境溫度過夜。然後添加水(100 ml)並在減壓下移除溶劑。用DCM (3×50 ml)萃取有機相，用水洗滌，乾燥($MgSO_4$)並在真空中濃縮。用3,5-二-第三丁基-兒茶酚(1%)處理所得黃色油，且經由蒸餾(99℃，約10毫巴壓力)移除過量二溴丁烷。經由二氧化矽塞(100%己烷:3% EtOAc)過濾橙色殘餘物且蒸發濾液，得到呈透明油之4-(4-溴-丁基)-苯乙烯(3.6 g, 65%)。

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：7.34 (2H, d, Ar*H*)，7.14 (2H, d, Ar*H*)，6.38 (1H, dd, =C*H2*)，5.71 (1H, d, C*H*=)，5.20 (1H, d)，3.42 (2H, t, ArCH_2)，2.64 (2H, t, Br-CH_2)，1.89 (2H, m, CH_2CH_2)，1.78 (2H, m, CH_2CH_2)；MS：M^+238 (100%)。

中間體(II)

在0℃及氮下，將吩噁嗪(35 g, 19 mmol)存於DMF (50 ml)中之溶液逐滴添加至NaH (8.4 g，21 mmol，60%，存於礦物油中)存於DMF (250 ml)中之懸浮液中，以便維持<5℃之內部溫度。攪拌1 hr後，逐滴添加(I) (45.7 ml, 19 mmol)存於DMF (50 ml)中之溶液，且使反應混合物升溫至環境溫度過夜。將水(100 ml)添加至反應混合物中，並用

甲苯(3×50ml)萃取有機相，用水洗滌，乾燥($MgSO_4$)並在減壓下濃縮。將所得粗製材料溶解於甲苯中，過濾(弗羅矽爾(florisil)/二氧化矽塞)，濃縮，並使所得油重結晶(IPA/甲苯)，以得到呈白色固體之產物(53 g, 81%)。

MS：M^+341 (100%)。

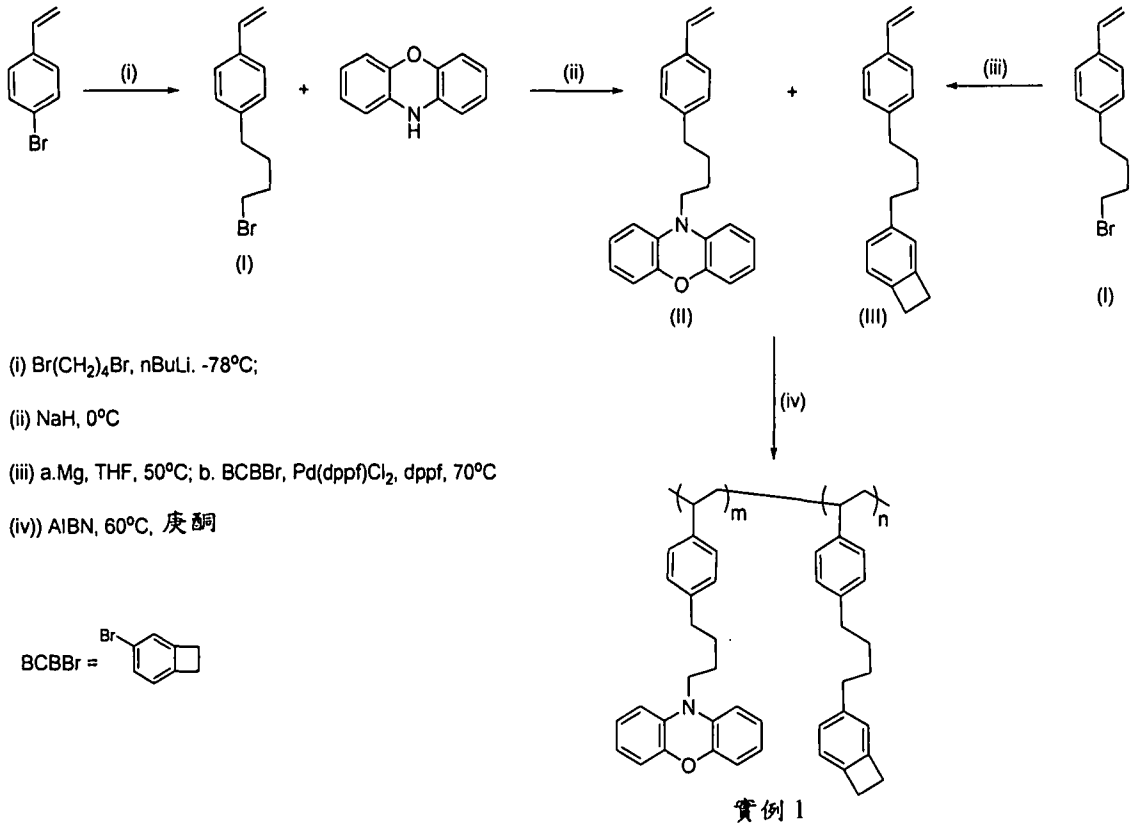
中間體(III)

在氮下，將苯乙烯(I) (9.8 g, 41 mmol)存於THF (15 ml)中之溶液之第一部分逐滴添加至鎂屑(magnesium turning，1.32 g, 55 mmol)及碘晶體存於THF (26 ml)中之懸浮液中。加熱混合物以引發反應，且繼續逐滴添加(I)以便維持溫和回流。添加完成後，將反應混合物加熱至60℃並保持1 hr 30 min，使其冷卻至室溫，並將其逐滴添加至苯并環丁基溴(BCBBr) (5 g, 27 mmol)、$PdCl_2$(dppf) (1.11 g, 0.05 eq)及dppf (1.51 g, 0.1 eq)存於THF (50 ml)中之溶液中，並將所得混合物在70℃下加熱過夜。然後用水(500 ml)驟冷，將混合物冷卻至室溫，用甲苯(3×50 ml)萃取，且用水洗滌有機相，乾燥($MgSO_4$)並在減壓下濃縮。藉由管柱層析(SiO_2，己烷)來純化粗製材料以得到呈透明油之產物(1.3 g, 18%)。

MS：M^+ 262 (100%)

聚合物實例1

聚合物實例1之合成如下所述：



實例 1

將(II) (7.37 g, 21 mmol)及(III) (0.63 g, 2.4 mmol)存於20 ml庚酮中之懸浮液(使用前用氮脫氣30 min)加熱至40℃。添加偶氮雙異丁氰(AIBN) (35.4 mg, 1.0 mol%)並將反應混合物在60℃下加熱24 hr。用甲苯(30 ml)稀釋反應混合物，並將其逐滴添加至二乙基醚(500 ml)中以使聚合物沈澱。將所得聚合物再次溶解於甲苯(20 ml)中，並使其於二乙基醚(400 ml)中再次沈澱以得到產物。

Mw 95,000，Mp 85,000，PD 2.01。

聚合物實例2

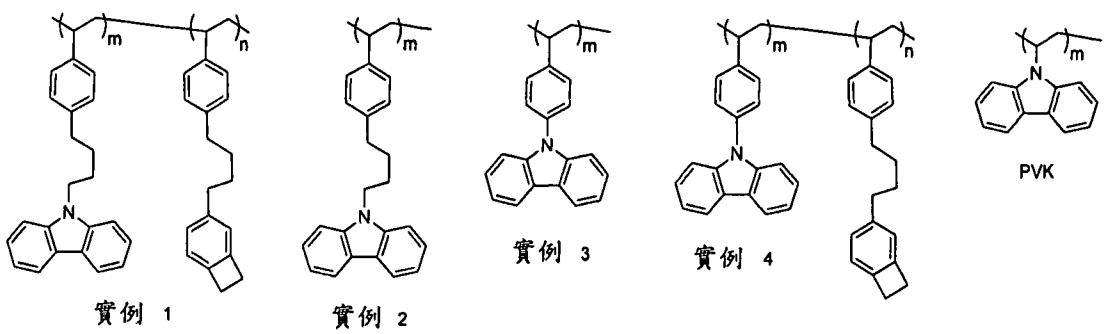
將(II) (8.0 g, 23 mmol)存於20 ml庚酮中之懸浮液(使用前用氮脫氣30 min)加熱至40℃。添加偶氮雙異丁氰(AIBN) (38.5 mg, 1.0 mol%)並將反應混合物在60℃下加熱24 hr。用甲苯(30 ml)稀釋反應混合物，並將其逐滴添加至

二乙基醚(500 ml)中以使聚合物沈澱。將所得聚合物再次溶解於甲苯(20 ml)中，並使其在二乙基醚(400 ml)中再次沈澱以得到均聚物。

Mw 81,000，Mp 72,000，PD 1.94。

實例3

人們發現在非共軛主鏈與電洞傳輸單元之間含有至少4個碳原子之間隔體之電荷傳輸聚合物(實例2)可溶於鄰二甲苯中，如同其交聯對等物(實例1)一般。在不存在間隔基時(實例3)，發現聚合物極難溶於鄰二甲苯，且其在苯甲醚中之溶解性即使在延長加熱後亦有限。對於PVK觀察到類似結果。相比之下，發現在交聯基團與聚合物主鏈之間含有4個碳原子之間隔基之相應交聯衍生物(實例4)可溶。



裝置實例1

製備具有以下結構之裝置：

ITO/HIL/HTL/EL/陰極

其中ITO係氧化銦錫陽極；HIL係電洞注入層，其包含購自Plextronics公司之電洞注入材料；HTL係電洞傳輸層，其包含實例1之電洞傳輸聚合物；EL係發光層，其包含聚

茀；且陰極係陰極，其包含氟化物層、鋁層及銀層。

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瞭解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所述之本發明範圍。

【圖式簡單說明】

現將參照附圖更詳細地闡述本發明，其中：

圖1圖解說明本發明實施例之有機發光裝置。

【主要元件符號說明】

1 基板

2 陽極

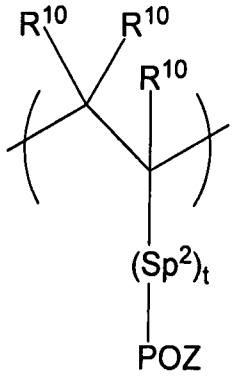
3 電洞傳輸層

4 發光層

5 陰極

七、申請專利範圍：

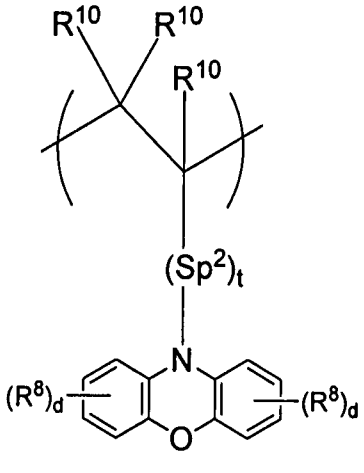
1. 一種聚合物，其包含式(X)重複單元：



(X)

其中R^{10}在每次出現時各代表H或取代基；Sp^2代表間隔基；t係0或1；且POZ代表視情況經取代、視情況稠和之吩噁嗪基團。

2. 如請求項1之聚合物，其具有式(Xa)：



(Xa)

其中d在每次出現時獨立地係0、1、2、3或4；R^8在每次出現時代表取代基；且兩個附接至同一苯環之取代基R^8可形成飽和或不飽和環。

3. 如請求項1或2之聚合物，其中R^8及R^{10}在每次出現時獨立地選自由以下組成之群：H；視情況經取代之芳基；視

情況經取代之雜芳基；及烷基，其中該烷基之一或多個非毗鄰C原子可經O、S、經取代之N、-C=O及-COO-、-Si-替代，且烷基之一或多個H原子可經F或芳基或雜芳基替代。

4. 如請求項1或2之聚合物，其中Sp^2包含至少一個間隔吩噁嗪單元與聚合物主鏈之非環原子。

5. 如請求項1或2之聚合物，其中Sp^2包含芳基、視情況苯基。

6. 如請求項1或2之聚合物，其中Sp^2包含烷基鏈、視情況C_{1-20}烷基鏈；烷氧基或醚基。

7. 如請求項1或2之聚合物，其中該聚合物包含一或多個不同於該式(X)重複單元之其他重複單元。

8. 如請求項7之聚合物，其中該一或多個其他重複單元包括可交聯重複單元。

9. 如請求項7之聚合物，其中該一或多個其他重複單元包括包含HOMO值不同於該式(X)重複單元之電荷傳輸單元之重複單元。

10. 一種有機電子裝置，其包含如請求項1至9中任一項之聚合物。

11. 如請求項10之有機電子裝置，其中該有機電子裝置係包含陽極、陰極及該陽極與該陰極之間之發光層之有機發光裝置。

12. 如請求項11之有機發光裝置，其中該發光層包含如請求項1至9中任一項之聚合物。

13. 如請求項12之有機發光裝置，其中該發光層進一步包含發光摻雜劑。

14. 如請求項11之有機發光裝置，其中在該陽極與發光層之間或在該陰極與發光層之間提供電荷傳輸層，該電荷傳輸層包含如請求項1至9中任一項之聚合物。

15. 一種組合物，其包含如請求項1至9中任一項之聚合物及至少一種溶劑。

16. 如請求項15之組合物，其中該至少一種溶劑選自單或多烷基化苯。

17. 一種形成如請求項10至14中任一項之有機發光裝置之方法，其包含以下步驟：

藉由在陽極及陰極中之一者上沈積如請求項1至9中任一項之聚合物來形成包含該聚合物之電荷傳輸層或發光層；及

在該電荷傳輸層或發光層上沈積該陽極及陰極中之另一者。

18. 如請求項17之方法，其中該電荷傳輸層或發光層係藉由沈積如請求項15或16之組合物並蒸發該至少一種溶劑來形成。

19. 一種聚合物，其具有主鏈且包含第一及第二重複單元，其中：

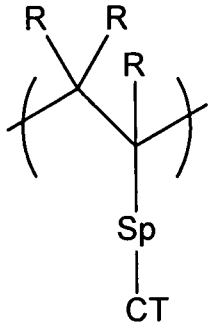
該第一重複單元包含第一主鏈區段及自該第一主鏈區段懸垂且藉由第一間隔基與該第一主鏈區段間隔開之第一電荷傳輸基團，該第一間隔基在連接該第一電荷傳輸

基團與該聚合物主鏈之路徑中包含至少4個非環原子；且

該第二重複單元包含第二主鏈區段及自該第二主鏈區段懸垂且藉由第二間隔基與該第二主鏈區段間隔開之可交聯基團。

20. 如請求項19之聚合物，其中該主鏈實質上非共軛。

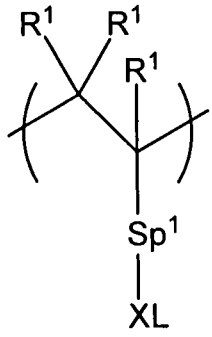
21. 如請求項19或20之聚合物，其中該第一重複單元具有式(I)：



(I)

其中，每一R獨立地代表H或取代基；Sp代表該第一間隔基；且CT代表該第一電荷傳輸基團。

22. 如請求項19或20之聚合物，其中該第二重複單元具有式(II)：



(II)

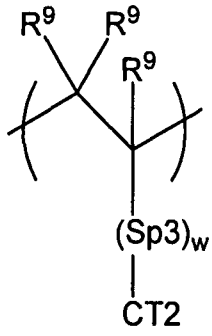
其中每一R^1獨立地代表H或取代基；Sp^1代表該第二間隔基；且XL代表該可交聯基團。

23. 如請求項22之聚合物，其中Sp^1包含至少一個間隔XL與該第二主鏈區段之非環原子。

24. 如請求項19或20之聚合物，其中該聚合物包含一或多個其他重複單元。

25. 如請求項24之聚合物，其中該聚合物包含一或多個其他重複單元，該一或多個其他重複單元中之每一者包含與該第一電荷傳輸基團不同之另一電荷傳輸基團。

26. 如請求項25之聚合物，其中該等其他重複單元具有式(XI)：



其中R^9係H或在每次出現時可相同或不同之取代基；Sp3係間隔基；w係0或1；且CT2係該另一電荷傳輸基團。

27. 如請求項24之聚合物，其中該聚合物包含未經電荷傳輸基團或可交聯基團取代之另一重複單元。

28. 如請求項27之聚合物，其中該另一重複單元係苯乙烯基重複單元，其視情況經一或多個選自C_{1-20}烷基之取代基取代，在該等C_{1-20}烷基中，該等烷基之一或多個非毗鄰C原子可經O或S替代。

29. 如請求項19或20之聚合物，其中R及R^1在每次出現時獨立地選自由以下組成之群：H；視情況經取代之芳基；

視情況經取代之雜芳基；及烷基，其中該烷基之一或多個非毗鄰C原子可經O、S、經取代之N、-C=O及-COO-、-Si-替代，且烷基之一或多個H原子可經F或芳基或雜芳基替代。

30. 如請求項19或20之聚合物，其中Sp包含烷基鏈、視情況C_{4-20}烷基鏈；烷氧基或醚基。

31. 如請求項19或20之聚合物，其中Sp^1包含烷基鏈、視情況C_{1-20}烷基鏈；烷氧基或醚基。

32. 如請求項19或20之聚合物，其中該第一電荷傳輸基團係電洞傳輸基團、電子傳輸基團或雙極性基團。

33. 如請求項19或20之聚合物，其中該可交聯基團含有可聚合雙鍵、視情況經取代之苯并環丁烷基團或氧雜環丁烷基團。

34. 如請求項19或20之聚合物，其中該第一間隔基含有不超過8個間隔該第一電荷傳輸基團與該第一主鏈區段之非環原子。

35. 如請求項19或20之聚合物，其中該第二間隔基包含不超過8個間隔該可交聯基團與該第二主鏈區段之非環原子。

36. 如請求項19或20之聚合物，其中Sp中該等非環原子之數目加上Sp^1中該等非環原子之數目不超過10。

37. 一種組合物，其包含如請求項19至36中任一項之聚合物及至少一種溶劑。

38. 如請求項37之組合物，其中該至少一種溶劑選自單或多

烷基化苯。

39. 一種形成如請求項19至36中任一項之聚合物之方法，其係藉由共聚合第一單體以形成該第一重複單元且共聚合第二單體以形成該第二重複單元來實施。

40. 一種光電裝置，其包含含有如請求項19至36中任一項之聚合物之層。

41. 如請求項40之光電裝置，其中該裝置係有機發光裝置。

42. 如請求項40或41之光電裝置，其中該層係電洞傳輸層。

43. 一種形成光電裝置之方法，其包含以下步驟：

提供第一電極；

藉由在該第一電極上沈積如請求項19至36中任一項之聚合物來形成電荷傳輸層；

使該可交聯基團交聯；

在該電荷傳輸層上沈積有機半導體層；及

在該有機半導體層上形成第二電極。

44. 如請求項43之方法，其中該電荷傳輸層係電洞傳輸層。

45. 如請求項44之方法，其中在該第一電極與該電洞傳輸層之間沈積電洞注入層。

46. 如請求項44或45之方法，其中藉由自組裝單層來修飾該第一電極之表面。

47. 如請求項43至45中任一項之方法，其中形成該電荷傳輸層之該步驟包含沈積如請求項37或38之組合物及蒸發該至少一種溶劑。

八、圖式：

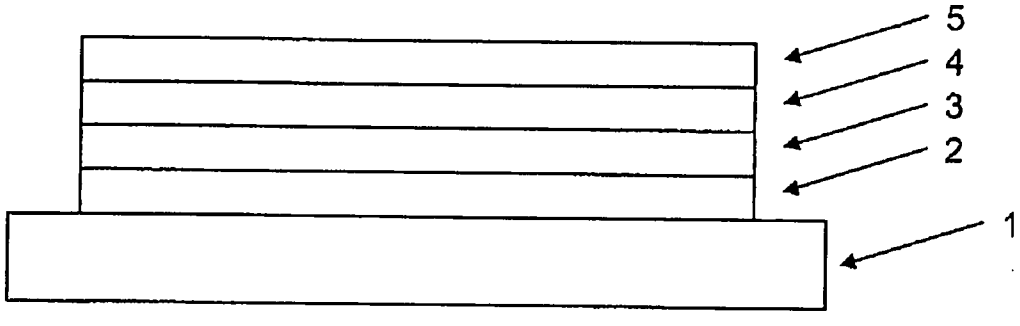


圖 1