



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101870766 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201010217383. X

(22) 申请日 2006. 02. 22

(30) 优先权数据

60/655, 678 2005. 02. 22 US

(62) 分案原申请数据

200680009357. X 2006. 02. 22

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 M·L·马洛克 V·J·李

F·J·莫塔梅迪

(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 陈季壮

(51) Int. Cl.

C08G 61/10 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

C07F 5/04 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0745658 A1, 1996. 12. 04, 权利要求

1-20.

CN 1179164 A, 1998. 04. 15, 说明书第 3 页第 15 行至第 16 页第 4 行.

CN 1211999 A, 1999. 03. 24, 说明书第 4 页倒数第 3 行至第 5 页第 6 行.

Anna Helms et al.. Electron transfer in bis-porphyrin donor-acceptor compounds with polyphenylene spacers shows a weak distance dependence. 《Journal of the American chemical society》. 1992, 第 114 卷 (第 15 期), 6227-6238.

审查员 陈洁

权利要求书5页 说明书20页

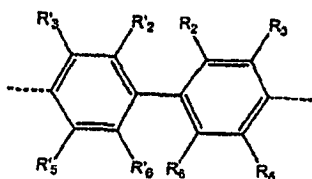
(54) 发明名称

高带隙亚芳基聚合物

(57) 摘要

提供了具有空间扭转亚芳基重复单元的发光聚合物, 它们尤其适合用作电致发光聚合物。提供了合成该空间扭转聚亚芳基所必需的单体, 还提供了使用这些聚合物的电致发光装置。

1. 包含亚芳基重复单元的聚合物, 其中至少 10mol % 芳基 - 芳基二分体具有以下结构:



其中或者

1) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少两个不是氢并且 R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少一个选自 $-CR_7R_8R_9$ 、 $-OCR_7R_8R_9$ 、 $-N(CR_7R_8R_9)R_{10}$ 、 $-SCR_7R_8R_9$ 和 $-SiR_{10}R_{11}R_{12}$, 其中 R_7 选自 $-H$ 、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基, R_8 和 R_9 独立地选自烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基, 和 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 $-H$ 、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟代烷基和氟代芳基,

2) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少一个分别与其相应的邻位取代基 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 形成桥联单元, 并且 R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少一个是非桥联的,

或者 3) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少三个不是氢;

和, 任选地, R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中任一个可以分别与 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 形成一个桥或多个桥; R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 中任一个可以与连接到重复单元上的取代基形成一个桥或多个桥, 所述重复单元与该芳基 - 芳基二分体邻接; 该芳基 - 芳基二分体的环中的任何碳原子及其缔合的 R 基团可以被氮替代而形成杂环; 和 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 中任一个可以与任何其它的 R 基团形成一个桥或多个桥, 和进一步其中 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 各自选自 H、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基、酯、酰胺、酰亚胺、硫代烷基、硫代芳基、烷基酮和芳基酮。

2. 权利要求 1 的包含亚芳基重复单元的聚合物, 其中该芳基 - 芳基二分体的至少 10mol % 仅在一个邻位带有氢原子或在 4 个可能的邻位都没有氢原子。

3. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物是共聚物, 重复单元中的至少一个是芳基胺。

4. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物是共聚物, 重复单元中的至少一个是空穴传递单元。

5. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物相对于 $Ag/AgNO_3$ 参考电极具有 0.2-2.2V 的氧化电势。

6. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物相对于 $Ag/AgNO_3$ 参考电极具有 0.5-1.5V 的氧化电势。

7. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物具有由显示小于 0.08V 的峰峰间距的环状伏安图测量的可逆或半可逆氧化并且在正极 (阳极) 扫描中通过的电荷的至少 75% 在反向扫描中返回。

8. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物是共聚物, 重复单元中的至少一个是电子传递单元。

9. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物具有由显示小于 0.08V 的峰峰间距的环状伏安图测量的可逆或半可逆还原并且在负极 (阴极) 扫描中通过的电荷的至少 75%

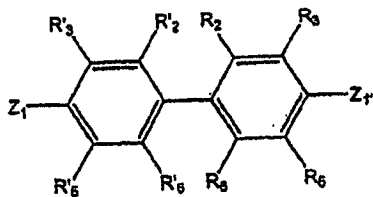
在反向扫描中返回。

10. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物相对于 Ag/AgNO_3 参考电极具有在 -1 和 -3V 之间的还原电势。

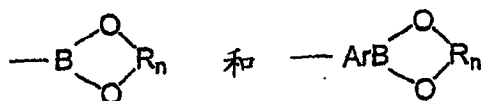
11. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物相对于 Ag/AgNO_3 参考电极具有在 -1.5 和 -2.5V 之间的还原电势。

12. 权利要求 1-2 中任一项的聚合物, 其中该聚合物是共聚物, 重复单元中的至少一个选自噁二唑、噻二唑、苯并噻二唑、苯并三唑、喹啉、喹喔啉、喹唑啉、噌啉、吡嗪、吡唑、三唑、苯并三唑、二氧杂噻吩、四氟亚苯基、菲绕啉、氮杂菲绕啉和二氮杂菲绕啉的任何异构体。

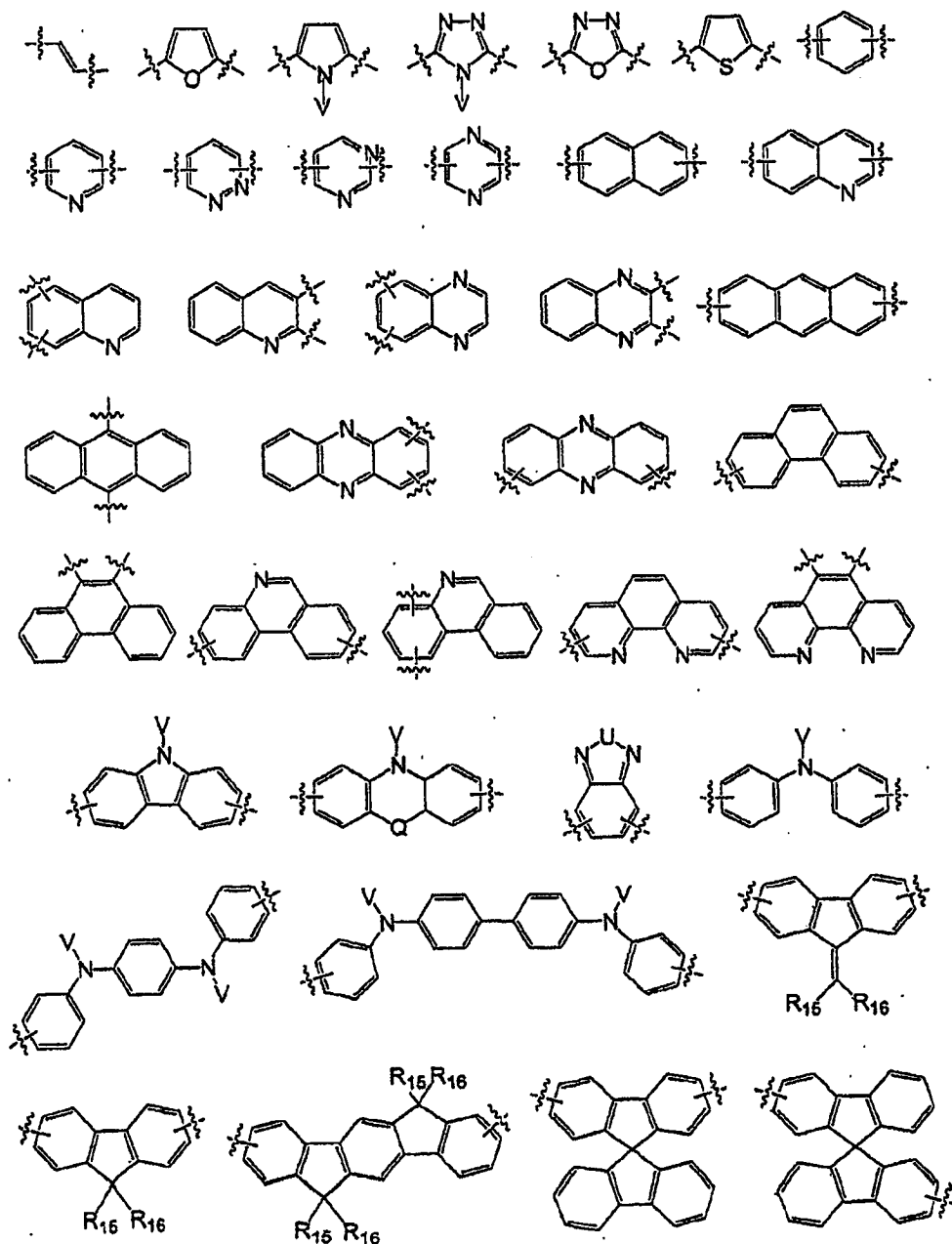
13. 具有以下结构的化合物：



其中 Z_1 和 Z_1' 独立地选自卤素原子、 $-\text{ArCl}$ 、 $-\text{ArBr}$ 、 $-\text{ArI}$ 、 $-\text{COR}_m$ 、 ArCOR_m 、 $\text{B}(\text{OR}_m)_2$ 、 $-\text{ArB}(\text{OR}_m)_2$ 、



其中 Ar 独立地选自以下通式的共轭单元：



其中该共轭单元可以带有独立地选自以下基团的取代基：烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、芳基、取代的芳基、芳氧基、取代的芳氧基、杂芳基、取代的杂芳基、烷基羰氧基、氰基和氟，其中

U 是 -O- 或 -S- 和 V、 R_{15} 和 R_{16} 各自独立地选自烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、芳烷基、取代的芳烷基、杂芳烷基和取代的杂芳烷基；

其中 R_n 独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基和取代的杂芳基；和

R_n 独立地选自亚烷基、取代的亚烷基和 1,2-亚苯基；和其中或者

1) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少两个不是氢并且 R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少一个选自 $-\text{CR}_7\text{R}_8\text{R}_9$ 、 $-\text{OCR}_7\text{R}_8\text{R}_9$ 、 $-\text{N}(\text{CR}_7\text{R}_8\text{R}_9)\text{R}_{10}$ 、 $-\text{SCR}_7\text{R}_8\text{R}_9$ 和 $-\text{SiR}_{10}\text{R}_{11}\text{R}_{12}$ ，其中 R_7 选自 -H、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基， R_8 和 R_9 独立地选自烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基，和 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独

立地选自 -H、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟代烷基和氟代芳基，

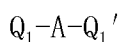
2) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少一个分别与其相应的邻位取代基 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 形成桥联单元，并且 R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少一个是非桥联的，

或者 3) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少三个不是氢；

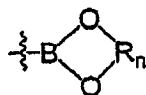
和，任选地， R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中任一个可以分别与 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 形成一个桥或多个桥； R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 中任一个可以与连接到重复单元上的取代基形成一个桥或多个桥，所述重复单元与该芳基-芳基二分体邻接；该芳基-芳基二分体的环中的任何碳原子及其缔合的 R 基团可以被氮替代而形成杂环；和 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 中任一个可以与任何其它的 R 基团形成一个桥或多个桥，和进一步其中 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 各自选自 H、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基、酯、酰胺、酰亚胺、硫代烷基、硫代芳基、烷基酮和芳基酮。

14. 权利要求 13 的化合物，其中所述共轭单元可以带有选自全氟代烷基的取代基。

15. 聚合物或共聚物的制备方法，其中使权利要求 13 或 14 的一种或多种化合物与以下通式的一种或多种化合物反应：



其中 A 是完全或部分共轭的基团， Q_1 和 Q_1' 相同或不同并独立地选自卤素原子、 $-B(OR_m)_2$ ，或



其中 R_m 独立地选自氢、烷基和取代的烷基， R_n 独立地选自亚烷基和取代的亚烷基。

16. 权利要求 15 的方法，其中将该混合物加热。

17. 权利要求 15-16 中任一项的方法，其中通过零价金属、金属络合物、金属盐或它们的混合物促进该反应。

18. 权利要求 17 的方法，其中相对于总单体浓度，所述零价金属、金属络合物、金属盐或它们的混合物的总摩尔浓度小于 10%。

19. 权利要求 18 的方法，其中该金属选自过渡金属。

20. 权利要求 19 的方法，其中该金属选自镍和钯。

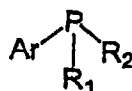
21. 权利要求 15-16 中任一项的方法，其中将一种或多种中性有机配体添加到该聚合方法中。

22. 权利要求 21 的方法，其中该一种或多种中性有机配体选自一齿和多齿膦。

23. 权利要求 22 的方法，其中该中性有机配位体是三（叔丁基）膦。

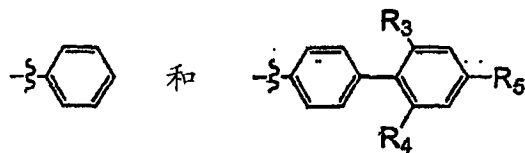
24. 权利要求 22 的方法，其中该中性有机配体是三苯基膦。

25. 权利要求 22 的方法，其中该中性有机配体由以下通式的化合物表示：



其中 Ar 选自芳基、取代的芳基、杂芳基和取代的杂芳基和 R_1 和 R_2 独立地选自烷基和取代的烷基。

26. 权利要求 25 的方法，其中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_3 - C_{12} 烷基，所述烷基具有是直链、支链、环化或它们的组合的结构；和 Ar 选自



其中 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地选自氢、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 。

27. 权利要求 15-16 中任一项的方法，其中将碱添加到该聚合方法中。
28. 权利要求 27 的方法，其中该碱是碳酸盐或碳酸氢盐。
29. 权利要求 15-16 中任一项的方法，其中将还原金属添加到该聚合反应中。
30. 权利要求 29 的方法，其中该还原金属选自锂、钠、钾、镁、钙和锌。

高带隙亚芳基聚合物

[0001] 本申请是申请号为 200680009357X、申请日为 2006 年 2 月 22 日,发明标题:高带隙亚芳基聚合物的分案申请。

[0002] 优先权信息

[0003] 本申请要求于 2005 年 2 月 22 日提交的美国临时申请序列号 60/655,678 的优先权,该文献整体在此引入作为参考。

[0004] 发明背景

[0005] [0001] 有机发光二极管 (OLED) 可用于电子显示器,建筑发光体、信号牌和其它其中需要有效、轻质、薄形光源的应用。通过将荧光或磷光性有机薄膜夹在两个电极(其中至少一个是透明的)之间而形成了 OLED。来自阳极的空穴和来自阴极的电子在有机薄膜中重组并产生光。如果该有机薄膜是聚合物膜,则该装置是聚合物 -OLED 或 p-OLED。通过将各种其它层包括在夹层结构中而如何改进 OLED 和 p-OLED 的效率是本领域中已知的,这些其它层包括但不限于空穴注入层、空穴传递层、缓冲层、电子注入层、电子传递层、空穴阻挡层、电子阻挡层、激发子阻挡层、提高光提取效率的光学层等。本领域中还已知的是,必须小心地设计有机薄膜、或发射层的性能以 1) 允许空穴的传递,2) 允许电子的传递,3) 阻止激发态的非辐射衰变,和 4) 保证在装置操作过程中不发生不可逆化学反应。要求 1-3 与装置效率有关,要求 4 与装置寿命有关。发射层将常常由数种物质或构件组成,包括一种或多种载荷子,荧光或磷光性材料和近乎惰性的基体。

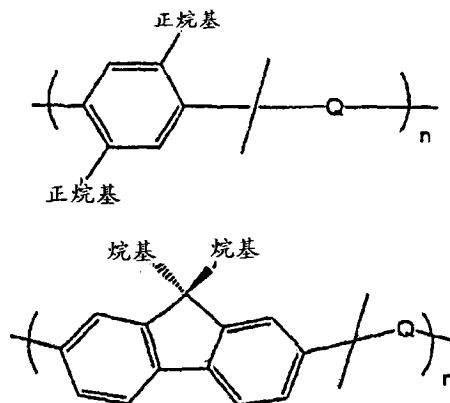
[0006] [0002] 虽然理论暗示 OLED 和 p-OLED 可能具有高的效率,但是商业装置仍然具有比常规荧光灯泡低的效率。在实践中,装置的效率取决于颜色并且与人眼的敏感性有关,以致绿色装置本省比红或蓝色发射装置更有效率,然而,所有颜色的效率方面的改进是希望的。低效率的一个原因是从受激发射化合物(不论它是荧光性或磷光性的小分子或聚合物)向具有较低能量激发态的材料能量转移。具有较低能量激发态的原料可以是,例如,杂质、缺陷或激发物。经常发生的是,基体具有第一三重激发态和第一单重激发态,该三重激发态在能量方面比发射性材料的激发态低或仅稍微高出,该单重激发态高于该发射性材料的激发态。可能令人希望的是减少或消除能量从所需激发态向其它较低能量激发态的转移和消除能量从所需激发态向基体材料的三重态的转移。

[0007] [0003] 随着时间 OLED 和 p-OLED 的降低的亮度是工业应用的主要障碍。许多因数影响寿命。一个重要因素好象是发射层的氧化还原稳定性(也就是说,发射层中原料的还原状态和氧化状态的稳定性)。不希望受到理论的束缚,应该相信当空穴传播穿过发射层时,它们采取阳离子或基团阳离子的形式。基团是具有奇数个电子的分子并且可以是带电的(阴离子或阳离子)或中性的(自由基)。基团一般比具有偶数个电子的分子更具反应性。当电子传播穿过发射层时,它们采取阴离子或基团阴离子的形式。基团阳离子可以分离成阳离子和自由基,而基团阴离子可以分离成阴离子和自由基,阳离子、基团阳离子、阴离子、基团阴离子和自由基都是反应性物质并且可以彼此或与邻近的中性分子进行不需要的化学反应。此类化学反应改变发射层的电子性能并且可能导致亮度、效率降低和(最终)装置失效。由于这个缘故,令人希望的是减少或消除 OLED 和 p-OLED 中这些活性物质

的化学反应。

[0008] [0004] 即使最有前途的 p-OLED 原料也受短寿命限制。例如,亚甲基桥联的聚亚苯基(还称作聚芴)和其它亚芳基单元 Q(如 4,4'-三苯胺,3,6-苯并噻唑、2,5(1,4-二烷氧基亚苯基),或第二桥联的联苯单元)的共聚物常常用于 p-OLED 应用。虽然基于此类聚芴共聚物的发绿光的 p-OLED 已经报导具有超过 10,000 小时的寿命,但是基于这些体系的发红光和蓝光的 p-OLED 是较短寿命的。寿命通常测量为以 100cd/m² 开始在一组电流密度下到达半亮度的时间。事实上,最佳聚芴蓝色磷光体的寿命不适合于工业 p-OLED 应用。因此,令人希望的是改进发射性材料,尤其在蓝色范围中发光的那些。

[0009]



[0010] 聚亚苯基(上部,一般性结构 1)和亚甲基桥联的聚亚苯基(下部,一般性结构 2)的一般性结构 1 和 2。

[0011] [0005] 在聚亚芳基型发绿光和红光的聚合物(包括聚芴作为聚亚芳基的子类)中,发射中心通常是特殊重复单元,所述重复单元经由选择具有合适能量的第一单重激发态以发射绿光或红光。在聚亚芳基型发蓝光聚合物(包括聚芴)中,发射中心通常是一个或多个邻接的亚苯基(或桥联联亚苯基)重复单元。在这种情况下,亚苯基(或桥联联亚苯基)骨架在所有重复单元或其它存在的材料当中具有最低的单重激发态。也就是说,大多数重复单元是发射体。这意味着激发态将它们的大部分时间花费在大多数重复单元上。因为激发态比基态更具反应性,所以大多数重复单元有进行不希望的反应的倾向。

[0012] 发明概述

[0013] [0006] 本发明中提供的一个方面是具有扭转联亚芳基单元的聚合物材料,该聚合物材料相对于类似的但没有此类空间扭转结构的聚合物,提高了第一单重激发态和三重激发态。

[0014] [0007] 本发明中提供的另一个方面是具有空间扭转联亚芳基单元的聚合物材料,该联亚芳基单元适合作为用于 p-OLED 应用的荧光性和磷光性发射体的主体基体。

[0015] [0008] 本发明中提供的另一个方面是由空间扭转联亚芳基单元组成的低聚材料,该联亚芳基单元适合作为用于 p-OLED 应用的荧光性和磷光性发射体的主体基体。

[0016] [0009] 本发明中提供的另一个方面是由空间扭转联亚芳基重复单元和荧光性或磷光性重复单元组成的共聚物材料。

[0017] [0010] 本发明中提供的另一个方面是由以下单元组成的共聚物:

[0018] 1) 空间扭转联亚芳基重复单元,

[0019] 2) 荧光性或磷光性重复单元,和

[0020] 3) 空穴和 / 或电子传递重复单元。

[0021] [0011] 本发明的另一个目的是提供具有改进的亮度和 / 或寿命的 OLED 和 p-OLED 装置。

[0022] 发明详述

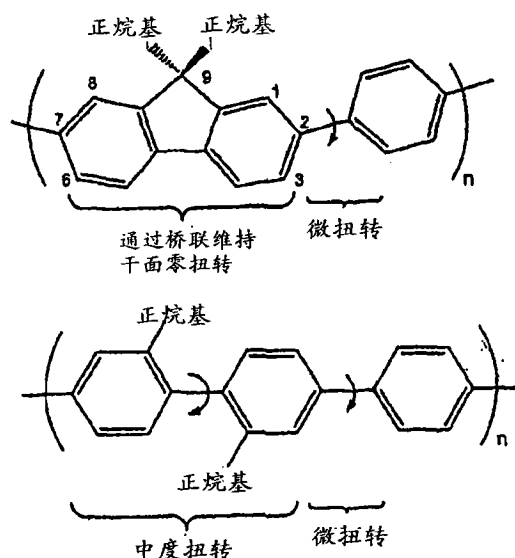
[0023] [0012] 本发明的一个目的是提供具有长寿命的发蓝光聚合物。于 100cd/m^2 开始达到半亮度的寿命应大于 1,000 小时, 优选大于 2,000 小时, 更优选大于 5,000 小时, 更优选大于 10,000 小时, 仍更优选大于 20,000 小时。作为加速老化试验, 经常在更高的初始亮度下测试 P-OLED 装置。于 $1,000\text{cd/m}^2$ 开始达到半亮度的寿命应大于 100 小时, 优选大于 200 小时, 更优选大于 500 小时, 更优选大于 1,000 小时, 仍更优选大于 2,000 小时。

[0024] [0013] 不希望受到理论的束缚, 当前发蓝光的聚亚苯基和桥联聚亚苯基的短寿命很可能是由于该聚合物用作发射中心。如果聚合物本身具有最低位置的单重能级, 与将它的能量转移到具有较低等级的发射体的情形相比, 它必须携带激发子 (激发态) 更长时间。让这一激发子在聚合物上存在长时间具有若干有害影响。首先, 因为激发态是非常化学反应性的物质, 所以为聚合物骨架的大部分重复单元提供了发生不可逆反应的机会。其次, 增加了激发态花费在主聚合物重复单元上的时间, 从而进一步增加了副反应的概率。第三, 与在不多 (通常 $10\text{mol}\%$ - $1\text{mol}\%$ 或更少) 发射性重复单元上孤立的激发态相比, 更难以保护遍布在整个聚合物骨架中的激发态。最后, 如果大多数聚合物重复单元是发射性的, 则与少数聚合物重复单元是发射性的相比, 更难以改变发射光的颜色 (即, 更难以制备经改性发射不同颜色的聚合物)。

[0025] [0014] 设计其中大部分骨架结构不在 p-OLED 应用中用作发射单元的有用聚合物仅具有有限的成果。较低能量的绿色和红色磷光体已经由亚甲基桥联的聚亚苯基共聚物获得, 因为各自的聚合物单元的较低能量的最低位置单重能量级高于发射性重复单元的此种能量级。这表明在这绿色或红色体系内的聚合物单元上形成的激发子是短寿命的, 因为它们迅速地将它们的能量转移到更低能量的发射性重复单元, 而产生更长的寿命。较高能量的蓝色磷光体的情况不是这样, 因为各自的聚合物单元的最低单重能量级与发射性重复单元的那些相当。这意味着激发子在蓝色磷光体的骨架单元上存在较长时间, 从而导致有害的副反应, 这致使这些体系具有较短寿命。

[0026] [0015] 电子共轭是聚合物重复单元的能量级的关键组分, 其中更共轭的体系具有更低的能量。在这方面, 存在两种共轭的成因: 1) 重复单元本身的共轭, 和 2) 重复单元与相邻芳族单元的共轭。这两种成因都可以在聚芳共聚物 (比较结构 3 和 4) 中看出。在这些体系中, 芳单元的亚甲基桥基把持两个呈平面构型 (零扭转) 的相邻亚苯基单元, 从而使这两个单元之间具有最大可能的共轭和最低可能的能量。聚芳 (结构 3, 上部) 和聚亚苯基 (结构 4, 下部) 共聚物加强聚合物扭转

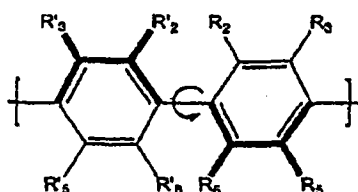
[0027]



[0028] 此外,这些体系中的茱单元通常在与聚合物骨架呈邻位的位置处仅具有小的氢取代基,这也产生增加的共轭和更低的能量。在典型的聚亚苯基体系中,四个邻位当中的一个或两个被直链烷基或烷氧基取代,引起某种扭转。在本发明的实践中,使用比正烷基大的基团,或邻位中的三个或四个被取代,产生了更大了扭转(接近 90 度),获得了带隙的显著增加。

[0029] [0016] 本发明的一个关键方面是空间扭转的聚亚芳基聚合物体系,该聚合物体系提供较高能量的重复单元。这通过迫使相邻的芳基缺乏平面性而降低聚亚芳基重复的共轭性来完成。在一般性结构 5 中,所示的环之间的扭转角取决于取代基 R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 的大小。

[0030]



[0031] 示出两个芳基重复单元的一般性结构 5

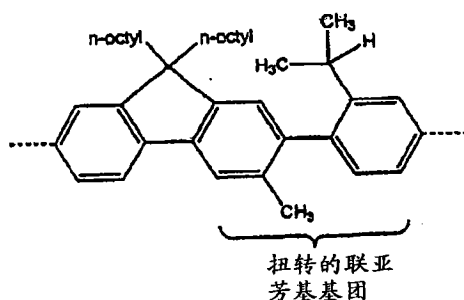
[0032] [0017] 该环将具有足够大的扭转(本文称作“空间扭转联亚芳基”(STB)基团、单元或重复单元)而可用于本发明的实践,倘若:1) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少两个不是 -H 并且 R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少一个选自 $-CR_7R_8R_9$ 、 $-OR_{10}-NR_{10}R_{11}$ 、 $-SR_{10}$ 、 $-SiR_{11}R_{12}R_{13}$ 并且分别与 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 桥联,其中 R_7 选自 -H、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基,其中 R_8 和 R_9 独立地选自烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基,和其中 R_{10} 选自 $-CR_7R_8R_9$, 其中 R_{12} 和 R_{13} 独立地选自 -H、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟代烷基和氟代芳基,或 2) R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中至少三个不是氢;和,任选地, R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 中任一个可以分别与 R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 形成一个桥或多个桥; R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 中任一个可以与在邻近于一般性结构 1 中所示的那些的重复单元上的 R 基团形成一个桥或多个桥,一般性结构 1 的环中的任何碳原子及其缔合的 R 基团可以被氮替代而形成杂环, R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 中任一个可以与任何其它的 R 基团形成一个桥或多个桥,其中在这里和各处氟代烷基和氟代芳基可以是一、二、多或全氟代

的。

[0033] [0018] R_3 、 R'_3 、 R_5 和 R'_5 可以是任何基团,包括但不限于 H、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟、氯、烷氧基、芳氧基、氰基、氟代烷基、氟代芳基、酯、酰胺、酰亚胺、硫代烷基、硫代芳基、烷基酮和芳基酮。

[0034] R_2 和 R_3 , R'_2 和 R'_3 , R_5 和 R_6 , R'_5 和 R'_6 之间的桥联基团的实例是 $-CR_7 = CR_7 - CR_7 = CR_7 -$, $-CR_7 = CR_7 - CR_7 = N -$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2 -$, $-OCH_2CH_2O -$, $=N-S-N =$ (即亚芳基是苯并噻二唑), 和 $-S-CH = CH -$, 与相邻重复单元桥联的 R_3 的非限制性实例是:

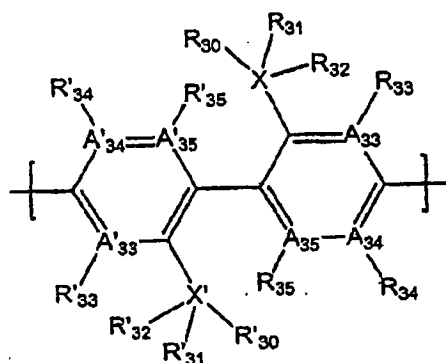
[0035]



[0036] 结构 6

[0037] 在上述结构中, R_6 是甲基, R'_2 是异丙基。在本发明的一个实施方案中,提供了每个以下结构的链平均包含至少一个二分体的聚合物:

[0038]



[0039] 结构 7

[0040] 其中 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R'_{30} 、 R'_{31} 、 R'_{32} 、 R'_{33} 、 R'_{34} 和 R'_{35} 独立地选自氢、烷基、芳基、杂烷基、杂芳基、氟代烷基、氟代芳基、烷基酮、芳基酮、烷氧基和芳氧基,

[0041] X 和 X' 独立地选自 C、N、O、Si、P 和 S,

[0042] 如果 X 是 C 并且 R_{35} 和 R'_{35} 是 H, 则 R_{30} 和 R_{31} 不是 H,

[0043] 如果 X 是 N 或 P, 则没有 R_{30} 并且 R_{31} 具有与 X 键接的仲或叔碳,

[0044] 如果 X' 是 N 或 P, 则没有 R'_{30} 并且 R'_{31} 具有与 X' 键接的仲或叔碳,

[0045] 如果 X 是 O 或 S, 则没有 R_{30} 和 R_{31} 并且 R_{32} 具有与 X 键接的仲或叔碳,

[0046] 如果 X' 是 O 或 S, 则没有 R'_{30} 和 R'_{31} 和 R'_{32} 具有与 X' 键接的仲或叔碳,

[0047] A_{33} 、 A_{34} 、 A_{35} 、 A'_{33} 、 A'_{34} 和 A'_{35} 独立地选自 C 或 N, 其中如果 A 是 N, 则没有相应的 R,

[0048] R_{30} - R_{33} 中任一个独立地可以彼此桥联,

[0049] R_{34} 可以与 R_{35} 桥联,

[0050] R'_{30} - R'_{33} 中任一个独立地可以彼此桥联,

[0051] R'_{34} 可以与 R'_{35} 桥联,

[0052] R_{33} 、 R_{34} 、 R'_{33} 和 R'_{34} 中任一个可以与邻接于该二分体的重复单元桥联。

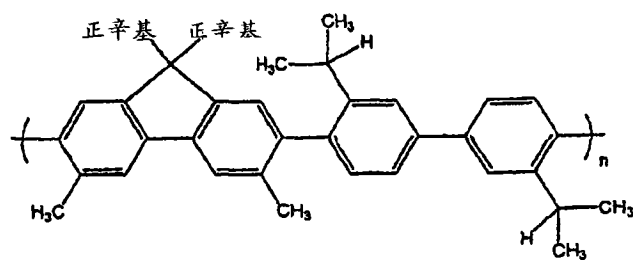
[0053] [0019] 在这个实施方案中, R 基团可以形成饱和或不饱和的稠环。例如, 形成萘基或菲基重复单元。为了维持足够的扭转, 与中心二分体键邻位的 R 基团的数目必须是三个或四个, 或者如果仅两个, 则 R 基团中至少一个应大于简单的直链烷基, 并且在 $X = C$ 的情况, 应该具有叔碳或季碳作为 X, 在 O、N、S、或 P 的情况, 应该具有与 X 键接的仲碳或叔碳 (即分别与 O、N、S 或 P 键接)。

[0054] [0020] 为了维持良好的电荷传递性能, 希望重复单元的显著部分是亚芳基或其它共轭单元 (例如亚乙基、双亚乙基、芳基胺、噻吩), 优选大于 25% 的单元将是亚芳基或其它共轭单元, 更优选大于 45%, 最优选大于 65%。

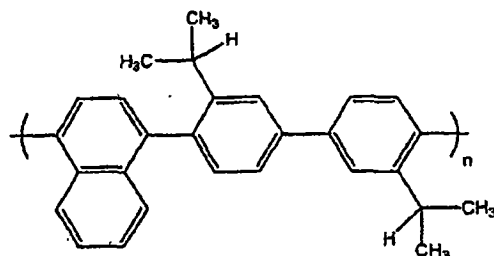
[0055] [0021] 为了维持高的带隙, 该二分体的显著部分应是由结构 7 代表的空间扭转二分体, 优选大于 10% 的二分体, 更优选大于 20%, 甚至更优选大于 30%, 仍然更优选大于 40% 应是该空间扭转二分体。可以将较高量的空间扭转二分体引入本发明聚合物, 包括但不限于 50% 的二分体, 75% 的二分体, 甚至 100% 的二分体。应指出, 均聚物可以具有 50% 扭转的二分体, 或更多。应指出, 均聚物可以具有无规区域化学, 以致于不是所有的二分体是头接头或头接尾的, 并且扭转二分体的数目可以具有统计分布。

[0056] [0022] 空间扭转联亚芳基聚合物的特定非限制性实例由以下结构给出:

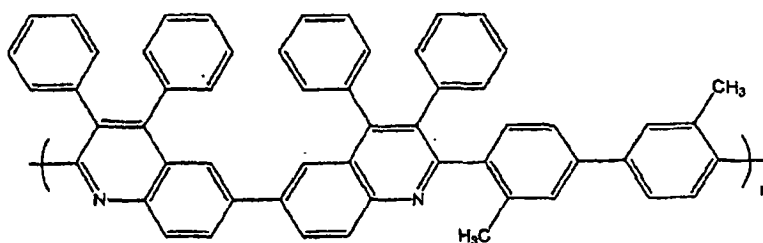
[0057]



结构8



结构9

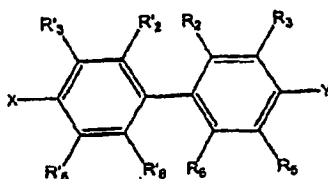


结构10

[0058] [0023] 如上面刚刚给出的实例中那样, 亚芳基基团可以是二环或多环的稠环基团, 并且可以含有杂原子。

[0059] 该聚合物可以由各种芳基-芳基偶联方法中任一种,优选通过 Suzuki 偶联制备。一般性单体结构是:

[0060]



[0061] 结构 11

[0062] 其中 X 和 Y 独立地选自 Cl、Br、I、B(OH)₂、B(OR₁₂)₂ 和 OS(O)₂R₁₃, 其中 R₁₂ 是烷基、芳基, 该两个 R₁₂ 可以桥联形成环, R₁₃ 是烷基、芳基、氟代烷基和氟代芳基, 优选氟代烷基。

[0063] [0024]X 和 Y 还可以选自 MgX、ZnX、Li、Sn(R₁₄)₃ 等,其中 X 是卤素,例如,用于 Yamamoto 偶联聚合, Negishi 偶联聚合或 Stille 偶联聚合,其中 R₁₄ 独立地选自 H、卤化物和烷基。

[0064] [0025] 包含空间扭转亚芳基重复单元的聚合物的单重和三重态高于常规聚亚芳基、聚亚苯基和聚茚的那些。单重能量可以大于大约 3eV(413nm), 优选大于大约 3.1eV(400nm), 更优选大于大约 3.2eV(388nm)。

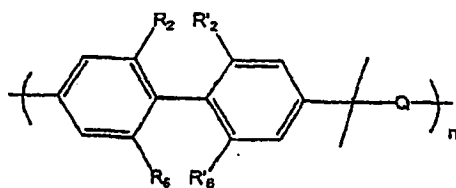
[0065] [0026] 包含空间扭转联亚芳基链段的聚合物还可以包含单峰能量在可见光、IR 或 UV 范围内的发射性重复单元。例如,该发射性重复单元可以具有将发射蓝光的大约 410nm-450nm 的峰值发射。这些发蓝光性重复单元可以按较小摩尔分数存在,优选小于 10mol%,更优选小于 8mol%,甚至更优选小于大约 6mol%,仍然更优选小于 5mol%。发蓝光性重复单元的更低水平也可能是实用的,包括小于 4mol%,小于 2mol%,小于 1mol%,甚至小于 0.5mol%。

[0066] [0027] 存在各种改进本发明发射性单元的稳定性方法。可以使用本领域中已知的方法保护此类发射性重复单元以防止这些单元彼此的或与发射性层的其它组分的反应。例如,发射性重复单元可以具有大的惰性取代基,包括但不限于烷基、芳基、杂烷基和杂芳基。此类惰性取代基的具体实例包括但不限于叔丁基、苯基、吡啶基、环己氧基和三甲基硅烷基。在该单元上的反应性位置附着惰性取代基还可以使发射性单元稳定化。例如,众所周知,三苯胺阳离子主要地在亚苯基单元的 4,4' 和 4'' 位置(与氮对位的那些)处发生反应。还已知的是,用例如烷基取代这些位置会防止这些反应并大大地提高基团阳离子的寿命。本领域技术人员将知道如何通过制造和测试化学模型化合物或通过计算模型找到反应性位置,和如何用惰性取代基如烷基(例如甲基叔丁基)或氟取代这些反应性位置,或用 -N= 替换反应性 -CH= 基团(例如用吡啶基替换苯基)。如果发射性单元能够从较大数目的原子上去除电荷,则它们还可以变得稳定。例如,三苯胺阳离子比烷基二苯基胺阳离子更稳定,因为前者上的电荷从三个苯基环上去除,与之相反,后者中仅从两个苯基环上去除了电荷。最后,在相邻的重复单元上引入庞大的基团可以保护发射性重复单元。

[0067] [0028] 相邻亚芳基单元的扭转、能量转移至少少数发射性重复单元和发射性单元的保护的这种组合致使 OLED 和 p-OLED 装置的寿命更长。此外,通过空间扭转提高聚合物或低聚物的单重和三重能量级将减少或消除非辐射性路径并提高亮度和效率。

[0068] [0029] 本发明的一个实施方案涉及分子量大于大约 1,000 的均聚物或共聚物,该均聚物或共聚物包含具有以下结构的扭转联苯单元:

[0069]



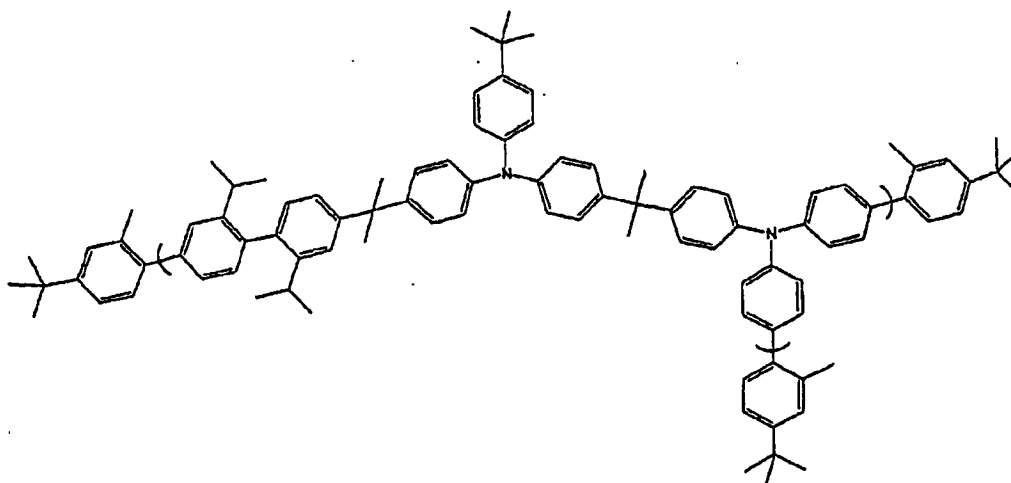
[0070] 结构 12

[0071] 其中所 R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 如上所定义,例如, R_2 、 R'_2 、 R_6 和 R'_6 都是异丙基。

[0072] [0030] 在本发明的一个方面,空间扭转联亚芳基(STB)聚合物是非直链的并且包含支链点。非直链聚合物的一个优点是更容易制备聚合物混合物或共混物。例如,如果两种树枝状聚合物或高度支链聚合物具有不相似的核但是具有相似的壳,则它们将倾向于可混容。另一个优点是中心核受外部壳结构保护。另一个优点是核和一个或多个壳的电子性能可以独立地改变,例如,高度支链聚合物可以具有发射性核,空穴传递内壳和电子传递外壳。轻度支链或交联也可能对 MW 和粘度的控制有利。

[0073] [0031] 具有支链结构的 STB 聚合物的一个非限制性实例由以下结构给出:

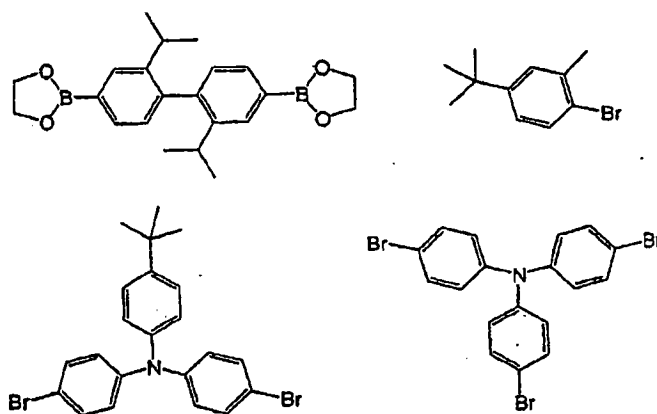
[0074]



[0075] 结构 13

[0076] [0032] 本发明的支链聚合物可以通过将三官能或多官能单体与该双官能单体一起引入来制备。例如,结构 13 可以将以下单体和封端剂 Suzuki 偶联来制备:

[0077]

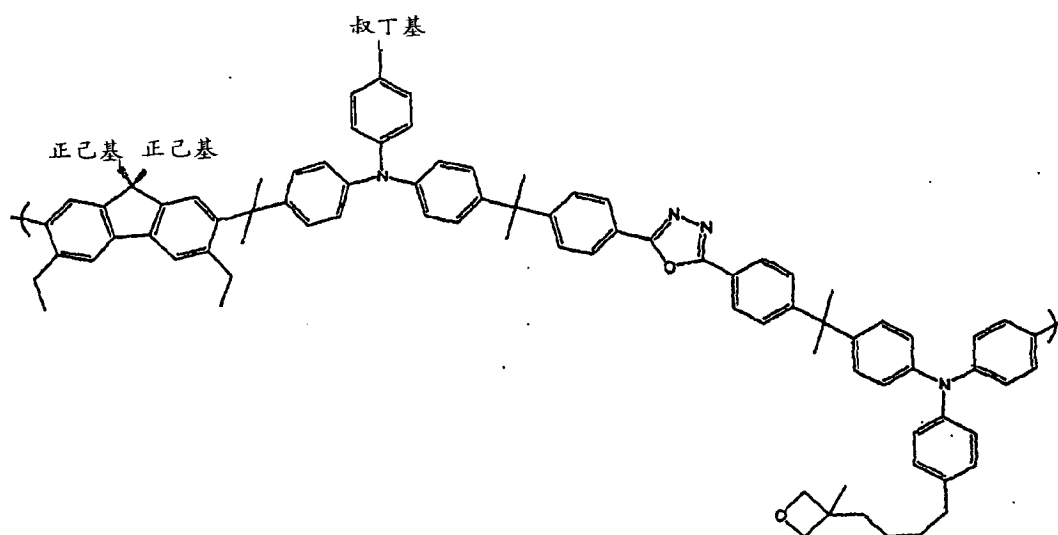


[0078] [0033] 支链度可以通过调节三溴代苯胺的相对量来控制。还将理解的是,通过封端剂的相对量和二硼酸酯单体和二溴单体的比率控制分子量。Suzuki 聚合的一个不寻常的特征是产生最高 MW 的单体比率经常偏向于二硼酸酯。这很可能是由于硼酸酯的一定程度上的均偶联。本领域一般技术人员将知道如何调节单体比率,封端剂的用量和交联单体的用量来获得较高的或较低的 MW。

[0079] [0034] 本发明还涉及包含空间扭转亚芳基单元和反应性端基或侧基的直链聚合物,该直链聚合物可以通过在反应性端基或侧基处的反应受到诱发而形成非直链结构。具有反应性侧基的聚合物在 U. S. 5, 539, 048 和 5, 830, 945 中进行了公开,所述以其全文在此引入供参考。具有反应性端基的聚合物在 U. S. 5, 670, 564 ; 5, 824, 744 ; 5, 827, 927 和 5, 973, 075 中进行了公开,所有文献以其全文在此引入供参考。

[0080] [0035] 具有反应性侧基的 STB 聚合物的非限制性实例由以下结构给出:

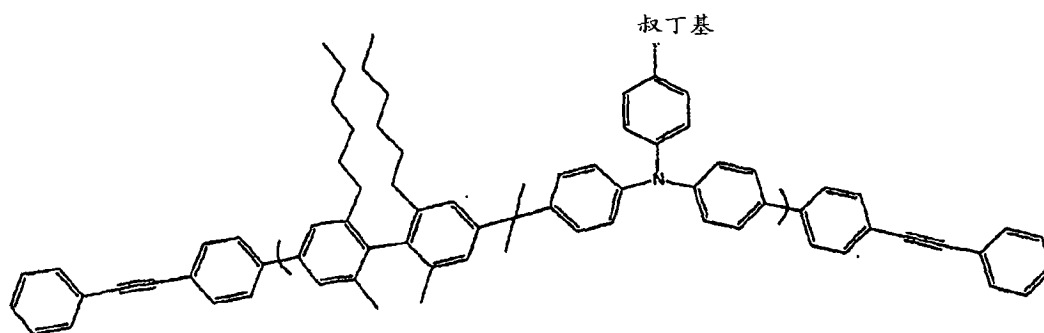
[0081]



[0082] 和

[0083] 结构 14

[0084]



[0085] 结构 15

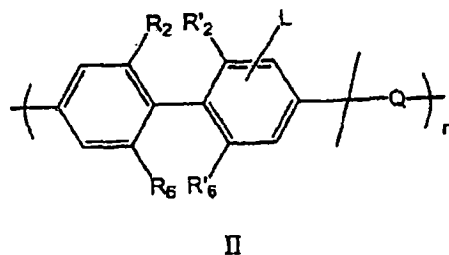
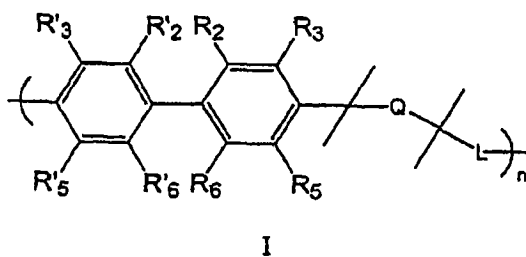
[0086] 支链、高度支链和树枝状聚合物也可以具有反应性基团。

[0087] [0036] 除支链结构的形成之外,具有反应性侧基或反应性端基的聚合物也可以交联成不溶性网络,有时称作热固性材料。交联聚合物提供若干优于未交联聚合物的优点,特别是对于在 OLED 和 p-OLED 区域内的应用。例如, p-OLED 通常由多层聚合物组成,各层非常薄,通常 50nm-1,000nm。在制造过程中,聚合物层必须沉积在预先形成的聚合物层上。基底层必须不溶于正被涂覆以形成上层的聚合物溶液或受该溶液干扰。防止下层的干扰的一种方法是在涂覆上层前将该下层交联。非直链、交联层不受溶剂和后续加工步骤的影响。

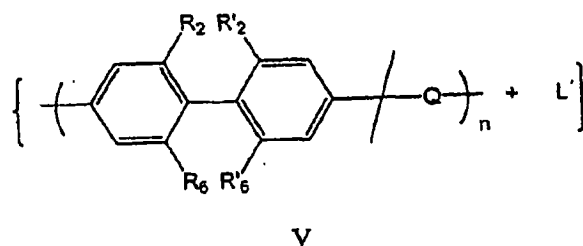
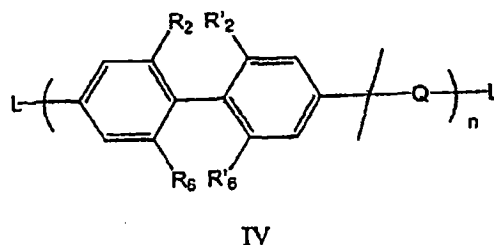
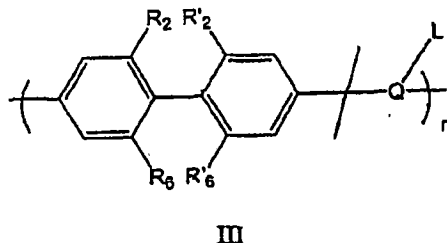
[0088] [0037] 本发明的聚合物和共聚物可以是直链、支链、高度支链、树枝状、接枝、梳形、星形、这些的组合或任何其它聚合物结构。本发明的聚合物可以是区域规则的、区域无规的或其组合。本发明的聚合物可以是头接头、头接尾或混合头接头 / 头接尾的。本发明的共聚物可以是交替、无规、嵌段或这些的组合。本发明的聚合物可以是手性的或包含手性重复单元。手性重复单元的任何结合物应被考虑,包括所有单一旋向的手性单元、单元的外消旋混合物、或混合物(例如得自部分解析的手性单体)。手性单元可以是令人希望的以诱发射光的偏振。偏振的 OLED 和 p-OLED 可以应用于 LCD 背光,从而排除对 LCD 显示器偏振器之一的需要。因为偏振器吸收一些入射光,所以偏振器的排除可以增加效率。

[0089] [0038] 在本发明的一个实施方案中,聚合物包含至少一个空间扭转联亚芳基(STB)重复单元,至少一种发光化合物 L,和非必要的其它重复单元 Q。

[0090] [0039] 可以按任何方式将发光染料引入聚合物。构造类型的非限制性实例包括：
[0091]



[0092]



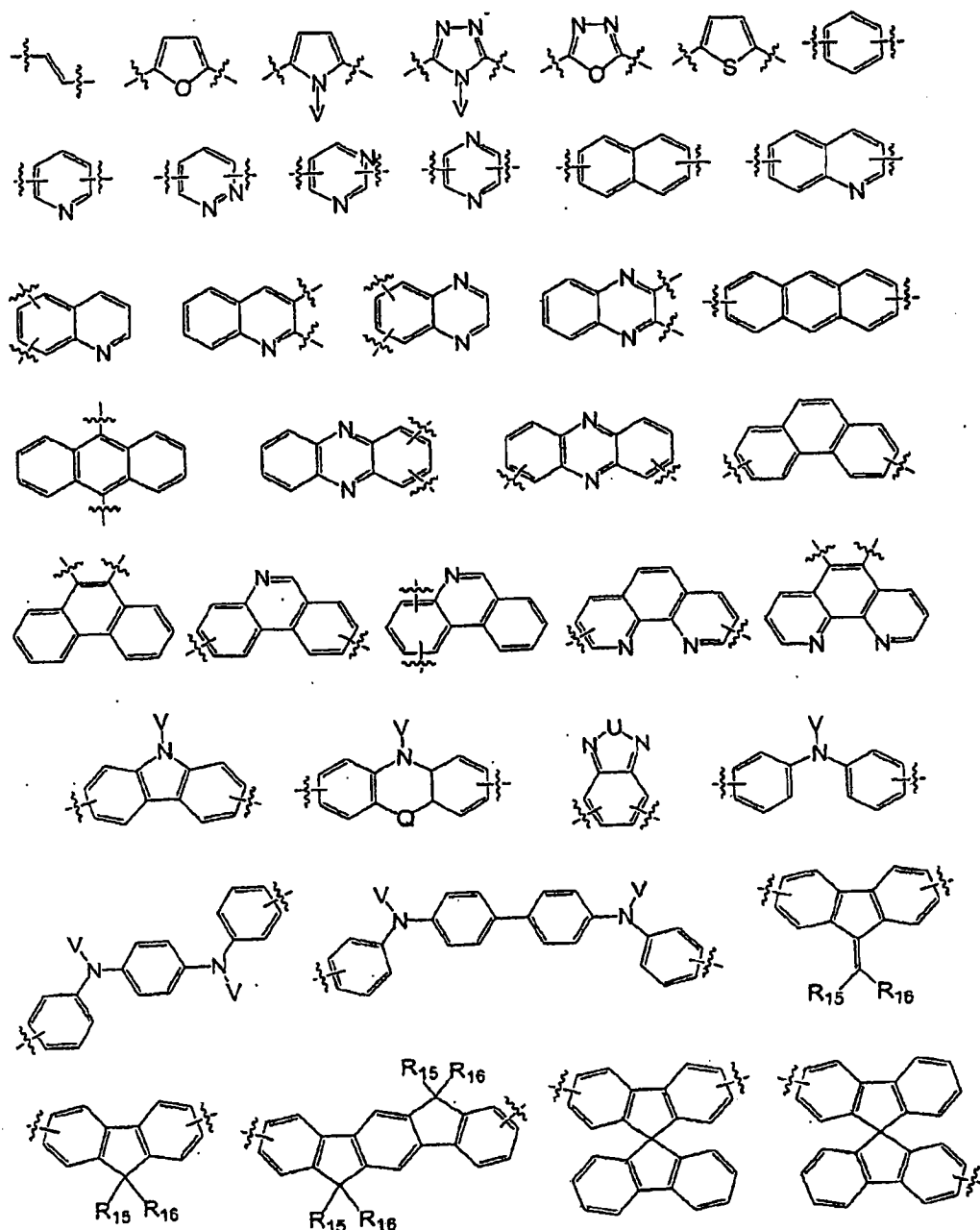
[0093] 其中 X 如上所定义，

[0094] Q 没有，或是任何共轭的重复单元，

[0095] 其中结构 I-V 是共聚物，它们可以是交替、嵌段或无规共聚物的任何结合物，L 是任何发光化合物或基团，和其中如果 L 如在 I 中那样属于聚合物链骨架，则 L 是二价的，如果 L 如在结构 II-V 中那样附着于聚合物，则 L 是一价的，如果如结构 V 中那样属于共混物，则 L 是零价的（即不与 STB 聚合物链共享任何键），在结构 II 中，L 可以与芳族环直接地化学附着或与 R₂, R'₂, R₆ 和 R'₆ 中任一个直接地化学附着。该结构可以表示均聚物，例如

STB 单元和 Q 是完全交替的, 包含许多类型的重复单元的共聚物, 无规、嵌段、区域规则、区域-无规、接枝、梳形、支链、高度支链、树枝状、交联或其任何结合的结构。共轭重复单元 Q 的非限制性实例包括:

[0096]



[0097] [0040] 在结构 I 中, 发光单元 L 是二价单元, 和属于主链。在结构 II 中, 发光单元 L 是与 STB 单元的任何位置附着的一价单元, 包括联亚芳基结构部分上的任何位置 and 任何桥联结构部分上的任何位置。在结构 III 中, 发光单元 L 是与重复单元 Q 中至少一个附着的一价单元。在结构 IV 中, 发光单元 L 是端基。在结构 V 中, 发光化合物不与聚合物化学附着, 但是作为聚合物共混物或混合物的组分存在。在结构 V 中, 发光化合物可以是溶于聚合物基体中的小分子。在结构 V 的另一个实施方案中, 发光化合物是与含 STB 的聚合物共混在一起的低聚物或聚合物。当 L 属于共混物或混合物时, 其它化合物可以存在以增加 L 与含 STB 的聚合物的溶解性或相容性。L 不必完全地可溶于含 STB 的聚合物或与该聚合物相

容,只要制造方法引起非平衡状态,其中 L 被俘获在聚合物中并被动态地防止结晶或分离。

[0098] [0041] 每个聚合物链中将平均存在至少一个 STB 单元,然而,优选存在至少 10mol% STB 单元,更优选至少 20mol% STB 单元,最优选至少 25mol% STB 单元。至多可以存在 99.99mol% STB 单元。可以存在 0-99mol% 之间任何量的 Q 单元,优选 0-50mol%。可以存在 0.01-50mol% 发光单元 L,更优选大约 0.1-25mol%,甚至更优选大约 0.2-15mol% 发光 L 单元,最优选大约 0.5mol% -5mol% 发光 L 单元。

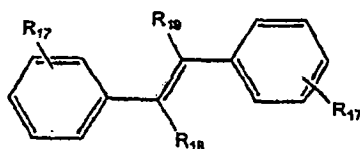
[0099] [0042] 在本发明的组合物中,发光组分 L 与 STB 聚合物组分相比将在更长的波长(更低的能量)下发光。如本领域中已知的那样(参见例如, M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O' Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, and A. J. Heeger, Adv. Materials, 1999, 11(6), 1349-1354), 如果将较低能量的发光材料嵌入在较高能量下发光的基体(没有 L), 则能量从基体转移到发光材料并且来自该发光材料的发射光占支配地位。这在 EL 装置中似乎是尤其有效的,其中可以完全没有来自基体的光,高效率地转移到 L,即使当来自基体和 L 的光都存在于光致发光谱中。有时据说基体的光被 L 猝灭。

[0100] [0043] 对于本发明的实践,基体的光的全部或一部分可以被 L 猝灭,优选 20%,更优选 40%,甚至更优选 60%,仍然更优选 80%,甚至仍然更优选 90%,甚至更优选 95% 被 L 猝灭,最优选地,基体光的大于 99% 由于 L 的存在而猝灭(或者减少)在不超过实验误差范围的情况下,基体的光的 100% 可以被 L 猝灭。

[0101] [0044] 能量转移到发光组分是令人希望的,因为 1) 发光组分可以受到保护以减少或排除激发态的化学反应,2) 能量不存在于大多数骨架重复单元上,使得大多数重复单元的不合需要的化学反应更不可能,和 3) 可以与各种发光重复一起使用单一基体重复单元以产生许多颜色。

[0102] [0045] 发光材料、基团,染料或颜料可以选自本领域中已知的任何发光材料、基团、染料或颜料。发光染料的非限制性实例是均二苯乙烯:

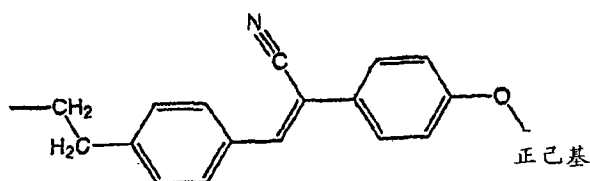
[0103]



[0104] 结构 16

[0105] 其中每个环可以具有 0-5 个 R_{17} 基团,这些可以是一价或二价的,或可以提供与聚合物的键,其中连接在一起的任何两个 R_{17} - R_{19} 可以是桥连的。一价 R 是指该基团 R 仅具有一个连接键。一价 R 的非限制性实例是甲基、己氧基和 4-叔丁基苯基。二价 R 是指该基团 R 具有两个连接键。二价 R 的非限制性实例 $-\text{CH}_2-(\text{亚甲基})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(1,3-\text{亚丙基})$ 、 $1,2-\text{亚苯基}$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{亚乙二氧基})$ 。例如,特定的一价均二苯乙烯是 (R_{17} 是烷氧基, R_{18} 是氰基,第二个 R_{17} 是提供与聚合物链的键的二价烷基):

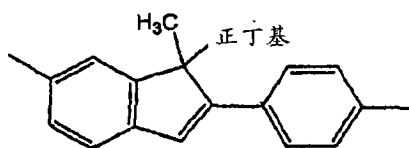
[0106]



[0107] 结构 17

[0108] 其中二价 R 中的两个是桥联的 (R_{17} 和 R_{18} 是桥连的并且另外两个 R_{17} 提供与聚合物链的键) 特定二价均二苯乙烯是:

[0109]

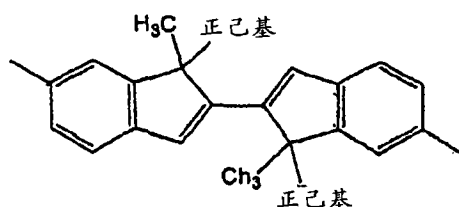


[0110] 结构 18

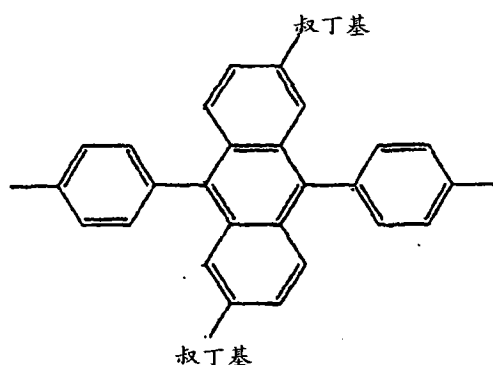
[0111] [0046] 类似地, 发光染料的其它非限制性实例是: 蒽、并四苯、菲、蔡、芴、双蔡、联苯、三联苯、四联苯、双噻吩、双喹啉、双茚等, 其中任何氢可以独立地被一价或二价 R 取代, 或者可以提供与聚合物的键, 其中连接在一起的任何两个 R 可以是桥联的。

[0112] [0047] 发光染料的非限制性的特定实例包括:

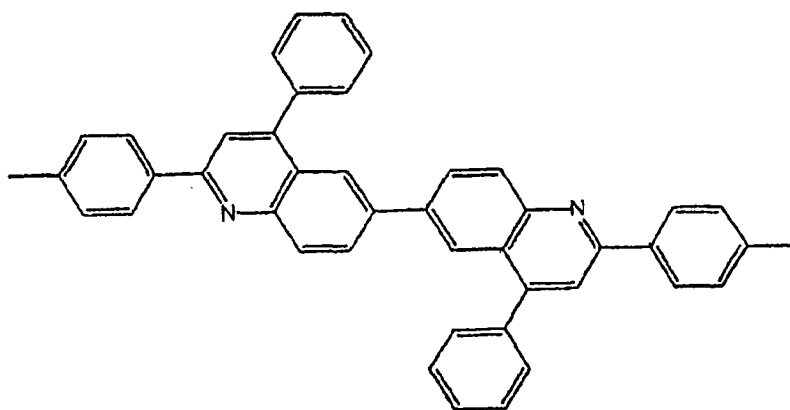
[0113]



结构19



结构20, 和

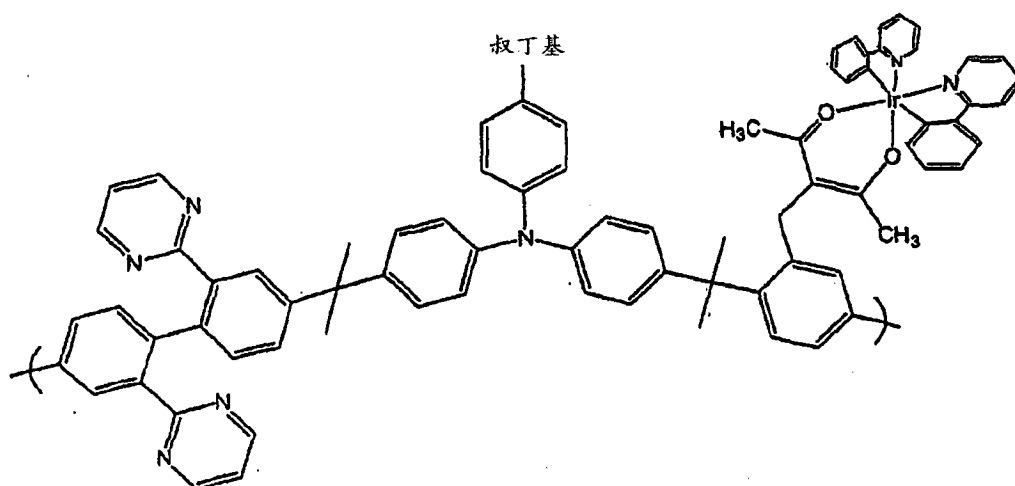


结构21

[0114] 另外的发光染料在 U. S. 6, 723, 811 中进行了公开, 该文献在此引入作为参考。

[0115] [0048] 本领域一般技术人员将会理解,对于磷光性的发光材料,即对于从三重能级发射的那些,STB 聚合物的相关能量级也是三重能级。也就是说,STB 聚合物的最低的三重能级必须具有比发光材料的三重能级更高的能量。这种对三重能级的限制是更加限制性的,因为该三重能级几乎总是低于单重能级。然而,三重能级预计随单重能级而增加,并且“蓝色”或更高能量的三重发射体可以更受本发明的 STB 聚合物支持胜过相应的更少扭转或未扭转的聚合物。例如,用 STB 聚合物实现绿色三重发射体是可能的,而相应的未扭转或更少扭转的聚合物不能实现,因为其三重态过低。因此,在本发明的一个实施方案中,磷光性发射体与 STB 聚合物键接以与其混合。例如,发绿光的铱双苯基吡啶发射体与和 STB 聚合物连接的乙酰丙酮基团配位以提供发绿光的 EL 磷光体:

[0116]



[0117] 结构 22

[0118] 其中 STB/ 三苯胺 /Ir 重复单元的摩尔比是 74/22/4, 并且 LSTB 和含 Ir 的重复单元是区域无规的。

[0119] [0049] 确定发光化合物是否可用于本发明的实践的一种方法是比较存在 L 的聚合物的可见光发射光谱与没有 L 的聚合物的可见光发射光谱。有用的 L 将有效地使聚合物基体光致发光或电致发光猝灭。因此,与没有 L 的聚合物相比,存在 L 的聚合物的发射光谱在可见光谱区 (400nm-650nm) 的平均能量将向红色方向偏移至少 4nm, 更优选至少 8nm, 更优选至少 12nm, 最优选至少 20nm。因为波长标度在能量方面不是直链的, 所以使用能量单位可能是优选的, 其中与没有 L 的聚合物相比, 存在 L 的聚合物的发射光谱在可见光谱区 (400nm-650nm) 的平均能量将向红色方向偏移至少 0.025eV, 更优选至少 0.050eV, 更优选至少 0.075eV, 最优选至少 0.125eV。

[0120] [0050] 此种对比的实例在 McGehee et al. 中进行了给出, 其中铱配合物使聚亚苯基聚合物的发射光猝灭。给出了光致发光的差的猝灭和基本上完全猝灭的实例 (参见 McGehee et al. 中的图 3)。

[0121] [0051] 换句话说, 因为发光化合物在比 STB 重复单元低的能量下发光, 所以受激的 STB 重复单元将把它们的能量转移到发光化合物。反向过程是热力不利的并因此激发态能量集中于发光化合物。如果 STB 重复单元具有链中任何重复单元的最低的激发态能量, 则它们可以发光。

[0122] [0052] 如果 L 是化合物或重复单元, 则它可以简单地从共混物或聚合物组合物中

省去。应该指出,如果 L 属于聚合物(例如,作为重复单元、侧基或端基),则对比将必然地对没有任何 L 基团或单元的不同聚合物,例如,如果 L 是侧基或端基,则它可以被 H 或苯基替换。在 L 属于聚合物的情形下,可能存在其它不可避免的也可能影响发射光谱的变化,例如,分子量,或 STB 单元之间的距离,然而,通常 mol % L 将是低的并且这些影响将是最小的。

[0123] [0053] 确定可用于本发明实践的发光化合物、基团或重复单元 L 的能力的另一种方法是将具有苯基的发光模型化合物 L' 的可见发射光谱,其中该发光化合物与聚合物链附着,与具有单个被苯基封端的 STB 单元的 STB 模型化合物 Ph-STB-Ph 的可见发射光谱进行比较。L' 将与 L 相同,其中 L 是不与 STB 聚合物链附着的化合物。为了可用, L 必须具有比 Ph-STB-Ph 低的发射能量。

[0124] [0054] 另一种方法是比较 L'' 和 H-STB-H 的谱,其中 L'' 是被 H 封端的 L 的模型, H-STB-H 是被 H 封端的 STB 单元的模型。L'' 的谱在能量方面应该比 H-STB-H 的谱低。

[0125] [0055] 确定 L 化合物是否可用于本发明实践的上述方法不取决于 EL 装置操作的任何具体理论或机理。一种理论性论点暗示,在由高能量发射体和低能量发射体组成的 EL 装置中,仅来自低能量发射体的发射光可以由激发态能量从高能量发射体转移到低能量发射体而产生。替代的理论性论点暗示,仅来自低能量发射体的发射光可以由直接地在低能量发射体上的空穴和电子的重组而产生,而且激发态能量从高能量发射体向低能量发射体的转移不是重要的。不管那个理论是正确的(如果有的话),有用的 L 可以通过上述方法选择。

[0126] [0056] 在另一个实施方案中,将通过引入空间庞大的基团保护发光化合物、单元或基团 L。该庞大的基团通过防止接近另一个 L 或聚合物链来保护 L。庞大基团的稳定作用是众所周知的并且本领域一般技术人员将理解怎样设计具有空间庞大的基团的分子 L。

[0127] [0057] 在另一个实施方案中,将通过在活性位置安排惰性基团来保护发光化合物、单元或基团 L。例如,众所周知的是,三苯胺的基团阳离子是非常反应性的并快速地与中性三苯胺反应形成四苯基联苯胺。然而,用甲基取代与氮对位的三个氢产生非常稳定的三-对-甲苯胺基团阳离子。

[0128] [0058] 本领域一般技术人员将理解如何确定材料中的活性位置,例如,通过烷基的烷基化和定位确定,以制备那些材料的受保护型式。保护基包括但不限于烷基、芳基、卤素(优选 F 和 Cl)、氰基、烷氧基、芳氧基、杂烷基和杂芳基。

[0129] [0059] 如果在装置的使用过程中聚合物小于 T_g,则降解将较低。因此,将通过利用较刚性的重复单元和侧链保护 L,并避免柔性基团如长烷基链。

[0130] [0060] 本发明的 STB 聚合物可以具有帮助电荷传递的重复单元、侧基或端基。这些重复单元或基团可以有助于电子传递或空穴传递。空穴传递单元的非限制性实例是三芳基胺、联苯胺和二烷氧基芳烃。上面所示的重复单元 Q 的一些非限制性实例是良好的空穴传递单元。电子传递单元的是噻二唑、苯并噻唑、全氟芳烃和喹啉。上面所示的重复单元 Q 的一些非限制性实例是良好的电子传递单元。通过用 -H 或 -Ph(即苯基)替换该两个连接基中的一个,为 Q 示出的任何二价结构可以用作一价基团,例如端基或侧基,电荷传递单元或基团的量可以为 0-99%,优选小于 75%,更优选小于 50%。电荷传递基团的有用量包括大约 5mol %, 10mol %, 15mol %, 20mol %, 25mol %, 30mol % 和 35mol %。本领域技术人员将知道如何制备一系列具有各种量的电荷传递单元的聚合物和通过测量电荷迁移性,例如,

通过飞行时间测量,或通过测量由它们制备的 p-OLED 的效率来测试它们的性能。已经表明,良好的发光层将同样好地携带电子和空穴,并且令人希望的是通过添加或扣除电荷传递单元或基团将空穴和电子迁移率调节至相等。

[0131] [0061] 除了例如电荷传递层中的发光层之外,本发明的 STB 聚合物还可以用于 OLED 和 p-OLED 的层。如本领域中已知的那样,共轭聚合物的电荷携带能力可以通过引入可容易还原的重复单元(增强电子传递)或可容易氧化的重复单元(增强空穴传递),或两者来增强。包含可容易氧化的三芳基胺的聚合物组合物在 U. S. 6, 309, 763 中进行了公开,该文献在此引入作为参考。包含电子传递单元的聚合物组合物在 U. S. 6, 353, 083 中进行了公开,该文献在此引入作为参考。可用于本发明实践的另外的载流子传递重复单元在 U. S. 2002/0064247 和 U. S. 2003/0068527 中进行了公开,所述文献也在此引入作为参考。

[0132] [0062] OLED 和 p-OLED 的电荷携带层可以具有另外的功能,例如,但不限于,阻挡相反类型的电荷载流子,阻挡激发子,使结构平面化,提供光逸出设备的装置,和作为缓冲层。

[0133] [0063] 当用作 OLED 或 p-OLED 中的任何层时,本发明的聚合物和低聚物可以与其它材料共混或混合,包括但不限于聚合物或小分子电荷载流子、光散射体、交联剂、表面活性剂、湿润剂、流平剂、Tg 改进剂等。例如,将本发明的发射性聚合物与空穴传递聚合物共混可以是令人希望的。或者将本发明的在较高能量下发射的聚合物与也用作电子传递材料的小分子发射体或聚合物发射体共混可能是令人希望的。

[0134] [0064] 本发明的单体可以通过本领域中已知的任何方法制备。专利申请 U. S. 2004/0135131 公开许多芳基化合物和它们的合成并在此引入作为参考。

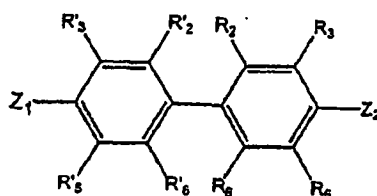
[0135] [0065] 本发明的聚合物可以通过芳基偶联聚合的任何方法制备,包括但不限于:由镍或其它过渡金属催化的芳基二卤化物与锌或其它还原金属的 Colon 还原偶联,芳基二卤化物与当量镍(0)的 Yamamoto 还原偶联,芳基卤化物和芳基格里尼亚(grignards)与镍催化剂的 Yamamoto 偶联,通常用 Pd 催化的芳基卤化物与芳基锡反应试剂的 Stille 偶联,用 Pd 金属、Pd 配合物或盐催化的芳基卤化物与芳基硼酸或酯的 Suzuki 偶联,通常用 Pd 催化的芳基卤化物与芳基锌反应试剂的 Negishi 偶联,芳基卤化物与芳基格里尼亚或芳基锂反应试剂的 Kumada 催化偶联,例如 Kovacic 和 Jones 的综述,Chemical Reviews,1987,87 卷,357-379 页中描述的富电子芳基化物的氧化偶联,等等。Yamamoto 和 Colon 偶联的实例在 U. S. 2004/0170839 和 U. S. 2002/0177687 中进行了公开,这两篇文献在此引入作为参考。

[0136] [0066] 本发明的聚合物也可以通过任何其它方法制备,例如但不限于,例如由 Schilling 等人在 Macromolecules,第 2 卷,85-88 页,1969 中公开的双-二烯与双-亲二烯物的 Diels-Alder 型缩合,该文献在此引入作为参考。

[0137] [0067] 本发明的聚合物也可以由接枝和嵌段方法制备,例如,其中中间聚合物或低聚物首先形成并且另一种聚合物的臂或链伸长从该中间聚合物上生长出来。接枝共聚物和嵌段共聚物可以是有用的,例如,控制聚合物形态,或防止聚合物链的接近,或结晶。接枝和嵌段也可能用来控制电荷传递,例如,通过引入空穴和/或电子传递链的接枝或嵌段来控制,可以通过使用接枝或嵌段共聚引入发光基团。

[0138] [0068] 可用于本发明实践的单体包括,但不限于,由以下代表的组合物:

[0139]



[0140] 结构 23

[0141] 其中 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_5 和 R'_6 如上所定义, R_m 可以独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基和取代的杂芳基; R_n 可以独立地是亚烷基、取代的亚烷基和1,2-亚芳基; Z_1 和 Z_2 独立地选自卤素原子、 $-ArCl$ 、 $-ArBr$ 、 $-ArI$ 、 $-COR_m$ 、 $ArCOR_m$ 、二卤化硼、三卤化硼盐、硼酸、硼酸酯,其中硼酸或酯可以是,但不限于 $-B(OR_m)_2$ 、 $-ArB(OR_m)_2$ 、

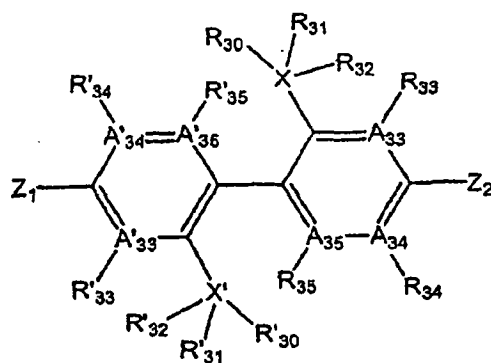
[0142]



[0143] [0069]R_m的非限制性实例是乙基、苯基和2-吡啶基。R_n的非限制性实例是亚乙基(-CH₂CH₂-)、亚丙基(-CH₂CH₂CH₂-)、四甲基亚乙基和1,2-亚苯基。三卤化硼盐的非限制性实例是-BF₃(-)的四丁铵盐。

[0144] [0070] 可用于制备本发明的聚合物的单体包括：

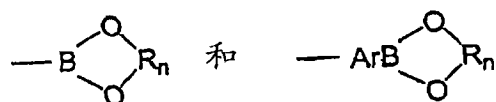
[0145]



[0146] 结构 24

[0147] 其中 Z_1 和 Z_2 独立地选自卤素原子、 $-\text{ArCl}$ 、 $-\text{ArBr}$ 、 $-\text{ArI}$ 、 $-\text{COR}_m$ 、 ArCOR_m 、 $\text{B}(\text{OR}_m)_2$ 、 $-\text{ArB}(\text{OR}_m)_2$ ，

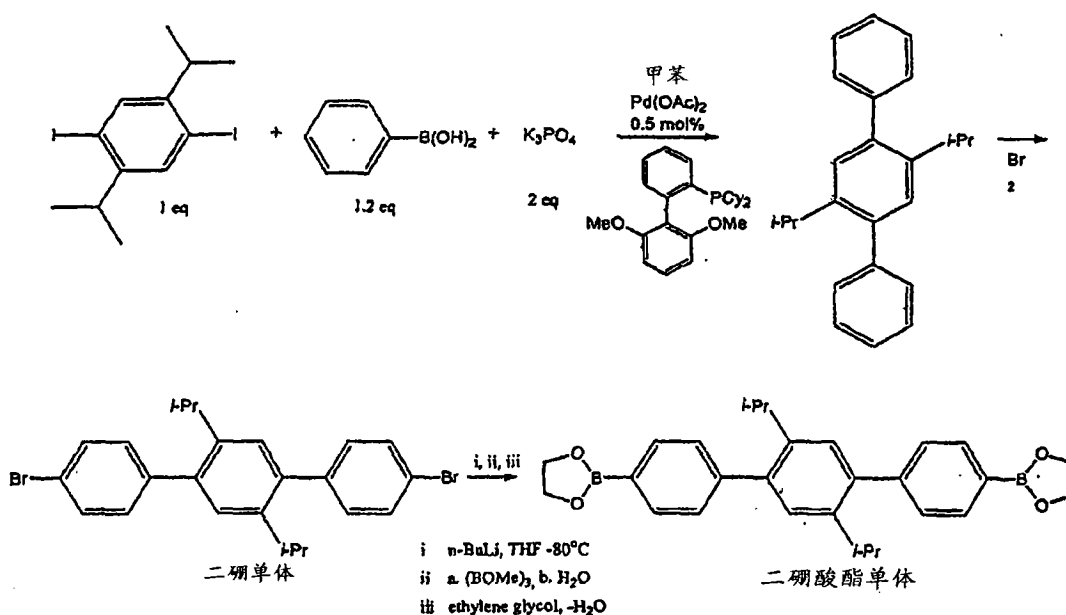
[0148]



[0149] 其中 m、n、Ar、X、X'、 $A_{33}-A_{35}$ 、 $A'_{33}-A'_{35}$ 、 $R_{30}-R_{35}$ 和 $R'_{30}-R'_{35}$ 如上所定义。

[0150] 可以通过任何方法制备单体。例如，

[0151]



[0152] 三联苯单体可以如下制备：Suzuki 偶联接着溴化成二溴单体和将该二溴化物转化成二硼酸酯。已知的 1,4-二碘-2,5-二异丙苯也可以用作单体，或转变成二硼酸或酯。已知的 4,4''-二溴三联苯可以被烷基化或二烷基化以产生二溴单体，并且这可以转变成二硼酸或酯单体。其它单体和它们的制备方法对本领域技术人员来说将是显而易见的。

[0153] [0071] 在甲苯/水或在二甲基乙酰胺中使用 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.5 mol%) 和 Na_2CO_3 (2 当量) 可以使任何二溴单体与，例如，甲苯 2,5-双(1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)和 4-叔丁基-4',4''-二溴三苯胺(通常 5-20 mol%) 聚合。优选添加苯硼酸作为封端剂。

[0154] [0072] 本发明的聚合物具有良好的电子和空穴传递性能是令人希望的。因此使用包含 STB 单元和良好空穴传递和/或电子传递单元的共聚物是令人希望的。良好的空穴传递单元将较容易氧化，显示可逆的电化学性质，并且在氧化状态下较稳定。空穴传递单元应该具有比发射体更高的带隙。优选地，当例如通过循环伏安法 (CV)，在溶液中或作为在电解质中的薄膜，该电解质可以溶胀该薄膜(例如乙腈)，并且在大约 10 mV/sec 的扫描速率下测量时，该空穴传递单元将赋予 0.2-2V 的可逆氧化，相对于 Ag/AgNO_3 参比电极(相对于标准氢电极 (NHE)，大约 1-2.8V)。优选地，CV 峰峰间距将小于 80 mV，更优选小于 70 mV，最优选小于 60 mV。

[0155] [0073] 电子传递单元应该较易于还原，显示可逆的电化学性质，具有比发射体更高的带隙，并且在还原状态下较稳定。优选地，当例如通过循环伏安法 (CV)，在溶液中或作为在电解质中的薄膜，该电解质可以溶胀该薄膜(例如乙腈)，并且在大约 10 mV/sec 的扫描速率下测量时，该空穴传递单元将赋予 -1.3 到 -2.8V 的可逆氧化，相对于 Ag/AgNO_3 参比电极(相对于 NHE，大约 -0.5 到 -2V)。更优选，相对于 Ag/AgNO_3 为 -1.5 到 -2.5V。优选地，CV 峰峰间距将小于 80 mV，更优选小于 70 mV，最优选小于 60 mV。

[0156] [0074] 在这里使用的发光是指在激励后发射光的性能。激励可以通过任何频率的电磁辐射进行，包括可见光(光致发光)、X 射线、γ 射线、红外线和紫外线，通过电子束，通过热或通过任何其它能源进行。发光和光致发光包括荧光和磷光。荧光是具有短衰减时间的发光，并且泛指从激发单重态到基态的发光，或来自任何高度容许的跃迁的发光。磷光是具有长衰减时间的发光，并且泛指从激发三重态到单重基态的发光，或来自禁带跃迁的发

光。

[0157] [0075] 在这里使用的术语过渡金属包括第 IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII、IB 和 IIB 族元素。

[0158] [0076] 众所周知,本领域中,大多数聚合物可以按多于一种方法再分成重复单元。对于本发明的聚亚芳基,将聚合物分成简单的亚芳基单元有时是适宜的,有时分成二芳基单元。启发性划分成二芳基单元有助于使两个相邻的芳基单元通过它们的邻位取代基而扭转具体化。本发明的范围无论如何也不受这里讨论的重复单元的具体选择限制。同样地,给出的聚合物可以经常由多于一组单体产生。本发明的范围无论如何也不受用于实施例的单体的具体选择限制。

[0159] [0077] 在这里使用的二分体是指两个芳基重复单元,其中邻位取代基是与连接两个芳基单元的键邻位的那些。在计算聚亚芳基中的二分体时,每个芳基单元将在两个二分体中出现。

[0160] [0078] 仲碳是正好与两个其它碳原子直接键接的碳;叔碳是正好与三个其它碳原子直接键接的碳。季碳是正好与四个其它碳原子直接键接的碳。

[0161] [0079] 虽然已经根据优选的和可选的实施方案描述了本发明,但是希望本发明涵盖阅读了本文公开内容的本领域技术人想得到的所有改进和改变,在权利要求和它们的要求的最宽合理解释范围之内的那些实施方案。