

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780027043.7

[51] Int. Cl.

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 22 日

[11] 公开号 CN 101490862A

[22] 申请日 2007.6.28

[21] 申请号 200780027043.7

[30] 优先权

[32] 2006. 7. 25 [33] EP [31] 06015459.8

[86] 国际申请 PCT/EP2007/005722 2007.6.28

[87] 国际公布 WO2008/011953 英 2008.1.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.1.16

[71] 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 潘君友 弗兰克·迈尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 8 页 说明书 82 页 附图 5 页

[54] 发明名称

聚合物共混物和它们在有机发光器件中的用
途

[57] 摘要

本发明涉及新颖的聚合物共混物，其包括一种或多种空穴传输聚合物和一种或多种电子传输聚合物，涉及这些共混物在电子和电光器件中的用途，特别是在有机发光二极管 (OLEDs) 中的用途，并涉及包括该聚合物共混物的 OLEDs。

1. 一种聚合物共混物，其包括
 - 包括具有空穴传输性能的单元（空穴传输单元）的第一聚合物，
 - 第二聚合物，其包括具有电子传输性能的单元（电子传输单元）和具有激子形成性能的单元（激子形成单元），并任选包括一种或多种其他具有发光性能的单元（发光单元）和/或激子形成性能的单元，
 - 其中所述单元的每一种具有HOMO（“最高占有分子轨道”）和LUMO（“最低未占分子轨道”），并且在所述HOMO与LUMO之间的差以下称为“能隙”，

其中所述第一聚合物的所述空穴传输单元和所述第二聚合物的所述激子形成单元的HOMO都比所述第二聚合物的所述电子传输单元的HOMO 至少高0.2eV，

条件是不包括这样的共混物：其包括被取代或未取代的苄和三芳基胺单元的聚合物，并且还包括被取代或未取代的苄和苯并噻二唑单元的聚合物。

2. 根据权利要求1的聚合物共混物，其特征在于该第一聚合物的所述空穴传输单元和该第二聚合物的所述激子形成单元的HOMO都比该第二聚合物的所述电子传输单元的HOMO 高至少 0.3eV。

3. 根据权利要求1或2的聚合物共混物，其特征在于该第二聚合物的所述激子形成单元的HOMO比该第二聚合物的所述电子传输单元的HOMO 高至少 0.4eV。

4. 根据权利要求1~3 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于该第二聚合物的所述激子形成单元的LUMO高于该第二聚合物的所述电子传输单元的LUMO。

5. 根据权利要求1~4 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于所

述第二聚合物包括至少一种具有发光性能的单元。

6. 根据权利要求 1~5 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于所述第二聚合物的激子形成单元本身是发光单元。

7. 根据权利要求 1~6 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于所述第二聚合物包含一种或多种其他发光单元，其中激发能从激子形成单元传递到所述其他发光单元的每一个，而且所述其他发光单元的每一个的能量小于所述激子形成单元的能隙。

8. 根据权利要求 8 的聚合物共混物，其特征在于所述其他发光单元发蓝色、绿色和/或红色光。

9. 根据权利要求 1~8 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于所述激子形成单元的比例为 0.01~10mol%。

10. 根据权利要求 1~9 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于所述其他发光单元的比例为 0.01~10mol%。

11. 根据权利要求 1~10 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于与该第一聚合物相比，该第二聚合物具有可忽略的空穴迁移率。

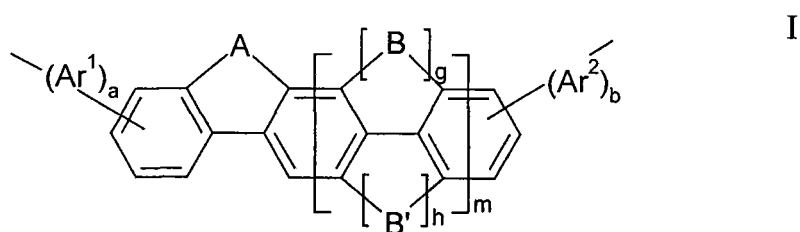
12. 根据权利要求 1~11 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于与该第二聚合物相比，该第一聚合物具有可忽略的电子迁移率。

13. 根据权利要求 1~12 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于在共混物中聚合物 1 的比例为 0.1~50 重量%。

14. 根据权利要求 1~13 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于该第一聚合物包括一种或多种其他发光单元。

15. 根据权利要求 14 的聚合物共混物, 其特征在于所述其他发光单元具有的 HOMO 比该第一聚合物的所述空穴传输单元的 HOMO 低, 并且具有的 LUMO 比该第二聚合物的所述电子传输单元的 LUMO 高, 并通过能量转移接受来自该第二聚合物的所述激子形成单元的激发能。

16. 根据权利要求 1~15 一项或多项的聚合物共混物, 其特征在于第一和/或第二聚合物包括一个或多个相同或不同的通式 I 基团



其中

A, B 和 B' 彼此独立, 在多次出现的情况下彼此独立, 是二价基团, 优选选自 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{PR}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{CSe}-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^1-$ 、 $-\text{P}(=\text{S})\text{R}^1-$ 和 $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$,

R^1 和 R^2 彼此独立, 是相同或不同的基团, 选自 H、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$, 任选取代的甲硅烷基, 或者任选取代的和任选包括一个以上杂原子且具有 1~40 个碳原子的碳基或烃基, 并且任选基团 R^1 和 R^2 与和其连接的苄部分形成螺基团,

X 是卤素,

R^0 和 R^{00} 彼此独立, 是 H 或任选取代的任选包括一个以上杂原子的碳基或烃基,

每一个 g 独立地是 0 或 1, 在相同亚单元中每一个相应的 h 是 0 或 1 的另一个,

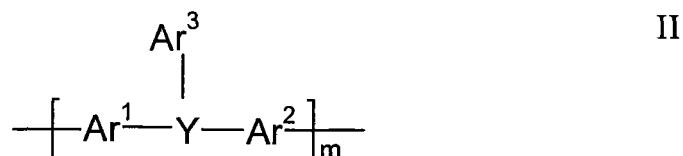
m是 ≥ 1 的整数,

Ar^1 和 Ar^2 彼此独立, 是任选取代的并任选在茛苈基团 7,8-位或 8,9-位稠合的单或多核芳基或杂芳基,

a 和 b 彼此独立, 是 0 或 1。

17. 根据权利要求 1~16 一项或多项的聚合物共混物, 其特征在于在该第一聚合物中通式 I 基团的比例为 10~80mol%。

18. 根据权利要求 1~17 一项或多项的聚合物共混物, 其特征在于该第一聚合物包括一种或多种相同或不同的通式 II 的基团



其中

Y 是 N、P、P=O、PF₂、P=S、As、As=O、As=S、Sb、Sb=O 或 Sb=S,

Ar^1 可以相同或者不同, 如果在不同的重复单元中则是独立的, 表示单键或任选取代的单核或多核芳基基团,

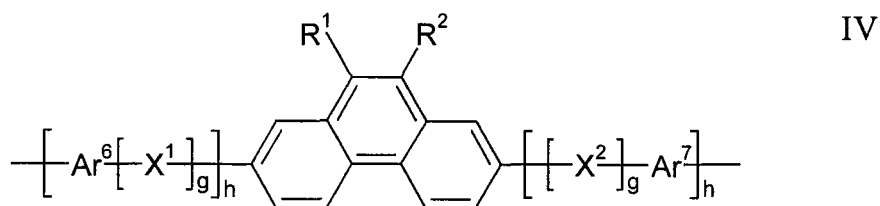
Ar^2 可以相同或者不同, 如果在不同的重复单元中则是独立的, 表示单键或任选取代的单核或多核芳基基团,

Ar^3 可以相同或者不同, 如果在不同的重复单元中则是独立的, 表示任选取代的单核或多核芳基, 它们可以任选被连接通式 II 不同链残基的桥联基团取代, 以及

m 是 1、2 或 3。

19. 根据权利要求 1~18 一项或多项的聚合物共混物, 其特征在于在该第一聚合物中通式 II 的基团的比例为 10~80mol%。

20. 根据权利要求 1~19 一项或多项的聚合物共混物, 其特征在于
该第二聚合物包括一种或多种相同或不同的通式 IV 的基团



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地具有在权利要求 16 中给出的含义之一,

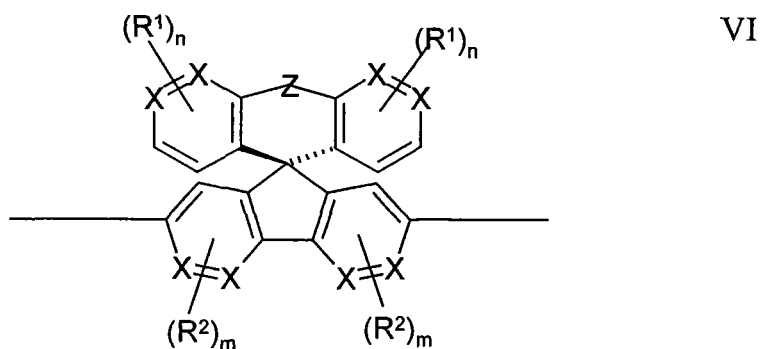
X^1 和 X^2 彼此独立地是 $-CR^1=CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 $-N-Ar^8-$,

Ar^{6-8} 在多次出现情况下彼此独立, 是具有 2~40 个碳原子的二价芳香或杂芳环系, 它们任选被一个以上如权利要求 16 定义的基团 R^1 取代,

g 每次出现彼此独立, 是 0 或 1,

h 每次出现彼此独立, 是 0、1 或 2。

21. 根据权利要求 1~20 一项或多项的聚合物共混物, 其特征在于
该第二聚合物包括一种或多种相同或不同的通式 VI 的基团,



其中

X 每次出现彼此独立, 是 CH 、 CR^1 或 N ,

Z 每次出现彼此独立, 是单键、 CR^5R^6 、 $CR^5R^6-CR^5R^6$ 、 $CR^5=CR^6$ 、 O 、 S 、 $N-R^5$ 、 $C=O$ 、 $C=CR^5R^6$ 或 SiR^5R^6 ;

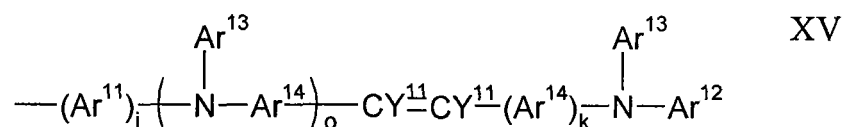
$R^{1,2}$ 彼此独立地具有在权利要求 11 中给出的含义,

$R^{5,6}$ 彼此独立地具有用于 R^1 的含义之一,

m 每次出现彼此独立, 是 0、1、2 或 3,

n 每次出现彼此独立, 是 0、1、2、3 或 4。

22. 根据权利要求 1~21 一项或多项的聚合物共混物, 其特征在于该第二聚合物包括一种或多种相同或不同的通式 XV 的基团,



其中

Ar^{11} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{21} 取代,

Ar^{12} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{22} 取代,

Ar^{13} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{23} 取代,

Ar^{14} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{24} 取代,

Y^{11} 在多次出现的情况下彼此独立, 选自 H、F、Cl, 或者具有 1~40 个碳原子、任选取代和任选包括一个以上杂原子的碳基或烃基, 任选两个基团 Y^{11} , 或者基团 Y^{11} 与相邻的基团 R^{21} 、 R^{24} 、 Ar^{11} 或 Ar^{14} , 一起形成芳香单或多核环系,

R^{21-24} 在多次出现的情况下彼此独立, 表示 H、卤素、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、SF₅, 任选取代的甲硅烷基, 或者具有 1~40 个碳原子、任选被取代和任选包括一个以上杂原子的碳基或烃基, 其中任选两个以上基团 R^{21-24} 一起形成脂肪或芳香的单或多核环系; 且其中 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 也可以表示聚合

物中的共价键，

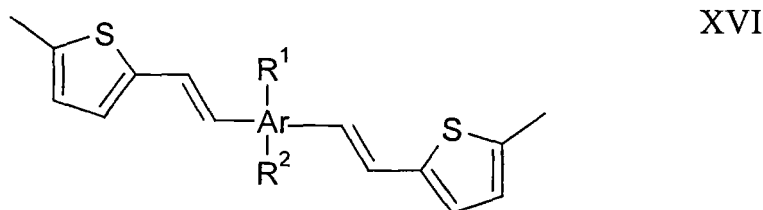
X^0 , R^0 和 R^{00} 如权利要求16中的定义，

i 每次出现彼此独立，是1、2或3，

k 每次出现彼此独立，是1、2或3，

o 每次出现彼此独立，是0或1。

23. 根据权利要求 1~22 一项或多项的聚合物共混物，其特征在于该第二聚合物包括一种或多种相同或不同的通式 XVI 的基团，



其中 R^1 和 R^2 如在权利要求11中的定义，Ar具有权利要求12中给出的 Ar^1 的含义之一。

24. 一种聚合物，其包括电子传输单元和激子形成单元，并任选包括一种或多种其他发光单元和/或激子形成单元，其中所述单元的每一个具有 HOMO 和 LUMO，且所述第一激子形成单元的 HOMO 比所述电子传输单元的 HOMO 高至少 0.3eV。

25. 根据权利要求 24 的聚合物，其特征在于它是如在权利要求 3~10 和 20~23 的一项或多项中定义的第二聚合物。

26. 根据权利要求 1~26 一项或多项的聚合物共混物或聚合物在电子或电光器件中的用途。

27. 包括根据权利要求 1~26 一项或多项的聚合物共混物或聚合物的电子或电光器件。

28. 根据权利要求 27 的电子或电光器件，其中所述器件包括导电聚合物层和/或空穴传输层，并且该聚合物共混物直接涂覆在所述导电聚合物和/或空穴传输层上。

29. 根据权利要求 27 的电子或电光器件，其中所述器件不包含导电聚合物或空穴传输层。

30. 根据权利要求 27~29 的一项或多项的电子或电光器件，其是聚合物发光二极管（PLED）、有机场效应晶体管（OFET）、薄膜晶体管（TFT）、有机太阳能电池（O-SC）、有机激光二极管（O-laser）、有机集成电路（O-IC）、射频识别（RFID）标签、光探测器、传感器、逻辑电路、存储元件、电容器、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电衬底或图案、光导体、电子照相元件或有机发光晶体管（OLET）。

31. 一种制备聚合物共混物的方法，其通过混合如权利要求 1~23 一项或多项中定义的第一聚合物和第二聚合物，并任选与一种或多种其他聚合物混合。

聚合物共混物和它们在有机发光器件中的用途

发明领域

本发明涉及新颖的聚合物共混物，其包括一种或多种空穴传输聚合物以及一种或多种电子传输聚合物。本发明进一步涉及这些共混物在电子和电光器件中的用途，特别是在有机发光二极管（OLEDs）中的用途。本发明进一步涉及包括该聚合物共混物的 OLEDs。

背景技术

基于有机聚合物材料的OLEDs，亦称聚合物发光二极管（PLEDs），由于它们在下一代平板显示器中的潜在应用，已经引起许多关注。尽管近年已经获得了巨大的改进，但PLEDs的性能，特别是寿命（特别是对于蓝色的PLEDs）仍然需要进一步改进以实现商业成功。单层PLEDs，其中该空穴传输、电子传输和发光层结合为一层，具有处理简单的优点，然而它们显示出差的寿命。WO 2004/084260 A2 公开了一种PLED，其中报道在空穴注入层（HIL）与发光聚合物（LEP）之间特定阴极金属与中间层的组合，与常规单层PLED相比改善了寿命。

以下提到的“中间层”意思是在OLED器件中的层，它或者位于空穴注入层（HIL）与发光层（EL）之间，或者位于电子注入层（EIL）与EL之间，分别用于防止电子流入HIL，或防止空穴流入EIL。在HIL和EL之间使用的中间层应该通常包含具有空穴传输和电子阻挡性能的材料，而在EIL和EL之间使用的中间层应该包含具有电子传输和空穴阻挡性能的材料。

然而，在大规模生产中不希望有额外的中间层。同样，因为其处理不容易且不好控制，包括这种中间层的PLED实现的可靠性通常不足以大规模生产。

因此，本发明的目的之一是寻找单层PLEDs，其中间层体系的寿命与现有技术PLEDs相当或者甚至更好。本发明的另一目的是提供用于单层PLEDs的新材料，其具有有利的性能，特别是良好的加工性和高的寿命。本发明的再一目的是扩展本领域普通技术人员可利用的PLED材料库。对于本领域普通技术人员而言，从以下的详细说明中，本发明其他的目的是直接而明显的。

已经发现这些目的能通过提供如本发明所要求的聚合物共混物而实现。特别是，令人惊讶地发现，通过使用空穴传导聚合物（以下也称为“聚合物1”）与电子传导聚合物（以下也称为“聚合物2”）的共混物作为单层PLED器件的LEP，与聚合物1具有中间层的功能和聚合物2具有发光层功能的PLED相比，可以实现更长的寿命。

WO 2005/053052 A1公开了包括具有三芳基胺单元的第一和第二聚合物的聚合物共混物，其中两种聚合物都具有空穴传输性能。相反，根据本发明的聚合物共混物特征在于：两种聚合物传输不同类型的载流子，优选每一聚合物仅传输一种类型的载流子。

Morteani等, Adv. Mater. 2003, 15(20), 1708和WO 02/28983 A1公开了一种聚合物共混物及其在PLEDs中的用途，该聚合物共混物包括具有芴单元和苯并噻二唑单元的聚合物与具有芴单元和三芳基胺单元的聚合物。然而，建议这些参考文献描述的聚合物具有小于激子结合能的能带补偿，使得激子能被稳定在共混物界面，因此实现无阻挡的异质结，并因此实现使用这些共混物的高效绿色PLED。相反，由具有大能带补偿的聚合物组成的共混物通常认为仅有利地用于光伏电池中，但用于PLEDs中是不利的。这报道在例如J.J.M. Halls等, Phys. Rev. B. 1999, 60, 5721页中。WO 02/28983 A1也仅公开了用于该共混物中的狭窄的、指定的分子量的聚合物。

Birgerson等, *Adv. Mater.* 1996, 8卷, 982页, “Efficient blue-light emitting devices from conjugated polymer blends (源自共轭聚合物共混物的有效发蓝光器件)”公开了一种器件, 其中发光层由PDHPT (聚(2,5-二庚基-1,4-亚苯基-交替-2,5-亚噻吩基)) 与PDPP (聚(2,5-二庚基-2',5'-二戊氧基亚联苯基)) 的共混物组成。US 5,378,519公开的PLED包含具有三芳基胺骨架和羰基的化合物。该化合物能与其他聚合物共混作为发光层。Cimrova等, *Adv. Mater.* 1998, 10卷, 676页, “blue light emitting devices based on novel polymer blends (基于新型聚合物共混物的发蓝光器件)”中公开了一种器件, 其中发光层由PPBSi (聚(苯基联苯基亚甲硅烷基))、P3V (聚(对三联苯二基亚乙烯基)) 和PBD (2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) 组成。该两种聚合物具有类似的HOMO等级。Berggren等, *Nature* 1994, 372卷, 444页中公开了一种包括聚合物共混物的PLEDs, 其中颜色作为操作电压的函数变化。用于该器件中的聚合物是四种不同的噻吩均聚物。

Cina等, *Proceedings of SPIE* 4279卷 221页公开的PLED基于两种通过Suzuki交叉偶联制备的聚芴的共混物, 其中第一组分是电子传输体和发光体, 第二组分是空穴传输体。没有给出聚合物组合物的信息。然而, 在该文献中指出: 在第一组分中发光体和电子传输单元由相同单元提供。Morgado等, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80卷, 2436页描述了一种PLED, 其使用均聚物聚(9,9'-二辛基芴) (PFO) 与交替聚合物聚(9,9'-二辛基芴-交替-苯并噻二唑) (F8BT) 的共混物作为发光层, 并使用经由标准的前体途径制备的PPV作为中间层。Wilkinson等, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79卷 171页讨论了相同共混物的性能对于像素尺寸的依赖性。Niu等描述了由MEHPPV与二辛基芴 (F8)、苯并噻二唑 (BT) 和二噻吩基苯并噻二唑 (DBT) 三元聚合物的共混物组成的红色PLED。该MEHPPV用作空穴传输组分, 该三元共聚物的聚合物骨架作为电子传输单元, 并且BT和DBT作为发光体单元。此处, 所有电子传输和发光体单元的HOMO都比空穴传输单元MEHPPV的HOMO低。Suh等在*Adv. Mater.* 2003, 15卷 1254页中报道, 通过与空穴传输小分子

(HTSM)，例如1,3,5-三(N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基苯基)苯(TDAPB)、4,4',4''-三(N-3-甲基-苯基-N-苯基氨基)三苯胺(MTDATA)、N,N'-二(4-(N,N'-二苯基-氨基)苯基)-N,N'-二苯基联苯胺(DNTPD)和1,1-双(4-双(4-甲基苯基)氨基-苯基)环己烷(TAPC)共混，能增强蓝色二螺芴聚合物。此处，所有的HTM具有类似蓝色聚合物的HOMO。Yong Cao等在Science 1999, 397卷 414页中研究了共轭聚合物中单线态/三重态的比例，该共轭聚合物通过将电子传输材料与共轭聚合物、OC1C10-PPV和MEHPPV共混得到。

在WO 99/48160A1中，公开了使用空穴传输组分（第一组分）、电子传输组分（第二组分）和发光组分（第三组分）混合物的OLED，其中第一、第二和第三组分的至少一个与第一、第二和第三组分的另一个形成II型半导体界面。该II型界面定义为这样的界面：其中在最高HOMO和最低LUMO状态间的最小能量差是在异质结不同侧面上的能级。还公开了第三组分和第一与第二组分之一能作为相同分子（比如共聚物）的官能部分（比如作为侧基）。然而，在这个方向没有进一步提供充分的技术公开。事实上，迄今为止还没有这种具有长寿命的共混物体系被报道。

现在令人惊讶地发现，通过使用如本发明所要求的具有大HOMO能级补偿的两种聚合物的共混物，可以获得具有改进性能的PLED器件，特别是具有与中间层PLEDs相当或者甚至更好寿命的单层PLED，因此导致大规模生产中简单的工艺和更高的可靠性。还令人惊讶地发现在根据本发明的共混物中，甚至能使用具有高分子量的聚合物，而这些不能从现有技术中预期。

根据本发明的聚合物共混物能有利地用于具有和不具有中间层的PLEDs。一方面，如果根据本发明的聚合物共混物用于PLED器件中，可能增加器件的寿命而不需要中间层，使得能省略该中间层并简化器件的组装。另一方面，如果根据本发明的聚合物共混物用于包括中间

层的PLED器件中，则它们仍能显著改善所述器件的性能。

发明内容

本发明涉及一种聚合物共混物，其包括：

- 第一聚合物（聚合物1），其包括具有空穴传输性能的单元（空穴传输单元），
- 第二聚合物（聚合物2），其包括具有电子传输性能的单元（电子传输单元）和具有激子形成性能的单元（激子形成单元），以及任选包括一种或多种具有发光性能（发光单元）和/或激子形成性能的其他单元，其中优选所述第二聚合物包括至少一种具有发光性能的单元，
- 其中所述单元的每一个具有HOMO（“最高占有分子轨道”）和LUMO（“最低未占分子轨道”），并且在所述HOMO和LUMO之间的差以下称为“能隙”。

其中所述第一聚合物的所述空穴传输单元以及所述第二聚合物的所述激子形成单元的HOMO，比所述第二聚合物的所述电子传输单元的HOMO要高，优选高至少0.2eV，非常优选高至少0.3eV，条件是不包括这样的共混物：该共混物包括含有被取代或未取代的苐和三芳基胺单元的聚合物，还包括含有被取代或未取代的苐和苯并噻二唑单元的聚合物。

优选地，该第二聚合物的所述激子形成单元的LUMO比该第二聚合物的所述电子传输单元的LUMO高。

优选地，该第一聚合物的所述空穴传输单元的HOMO比该第二聚合物的所述电子传输单元的HOMO高至少0.4eV，非常优选高0.5ev。

优选地，该第二聚合物的所述激子形成单元的HOMO比该第二聚合物的所述电子传输单元的HOMO高至少0.4eV，非常优选高0.5ev。

任选地，激子形成单元本身是发光单元，即，它具有激子形成性能和发光性能。

优选地，该第二聚合物包含一种或多种其他发光单元，其中激发能从激子形成单元传递到所述其他发光单元的每一个，优选通过Förster跃迁，并且所述其他发光单元每一个的能隙小于所述激子形成单元的能隙。

该其他发光单元优选发蓝色、绿色和/或红色光。

优选地，与该第一聚合物相比，该第二聚合物具有可忽略的空穴迁移率，即比该第一聚合物的空穴传输率低3个数量级以上。

优选地，与该第二聚合物相比，该第一聚合物具有可忽略的电子迁移率，即比该第二聚合物的电子迁移率低3个数量级以上。

该第一和第二聚合物优选是共轭聚合物。

任选地，该第一聚合物包括一种或多种其他发光单元，它们具有的HOMO优选比该第一聚合物的所述空穴传输单元的HOMO低，并且具有的LUMO比该第二聚合物的所述电子传输单元的LUMO高，并通过能量转移接受来自该第二聚合物的所述激子形成单元的激发能，优选通过Förster跃迁。

本发明还涉及如上和如下所述的聚合物共混物在电子或电光器件中的用途，特别是在聚合物发光二极管（PLED）中的用途。

本发明还涉及包括如上和如下所述聚合物共混物的电子或电光器件，特别是PLED。

其他的电子或电光器件包括但不限于有机场效应晶体管(OFET)、薄膜晶体管(TFT)、有机太阳能电池(O-SC)、有机激光二极管(O-laser)、有机集成电路(O-IC)、射频识别(RFID)标签、光探测器、传感器、逻辑电路、存储元件、电容器、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电衬底、导电图案、光导体、电子照相元件或有机发光晶体管(OLET)。

本发明还涉及包括阳极、阴极、半导体或发光层以及中间层的电子器件,该半导体或发光层包括如上和如下所述的聚合物共混物,该中间层包括具有空穴传输和电子阻挡性能的材料并设置在阳极与半导体或发光层之间。具有这种中间层的器件概括地公开于WO 2004/084260 A2中。

本发明还涉及包括如上和如下所述聚合物共混物的电子器件,其进一步包括导电聚合物层和/或空穴传输层,其中该聚合物共混物直接涂覆在所述的导电聚合物和/或空穴传输层上。

本发明还涉及电子器件,其包括如下所述顺序的

- 任选的第一基材,
- 阳极层,
- 任选的空穴注入层,
- 任选的包括具有电子阻挡性能材料的中间层,
- 包括如上和如下所述聚合物共混物的层,
- 阴极层,
- 任选第二基材。

第二聚合物本身是本发明的另一目的。因此,本发明还涉及这样的聚合物:其包括电子传输单元和激子形成单元,并任选包括一种或多种其他发光单元和/或激子形成单元,其中所述单元每一个具有HOMO和LUMO,所述第一激子形成单元的HOMO比所述电子传输单元

的HOMO高至少0.2eV, 优选至少0.3eV。优选该聚合物包括至少一种发光单元。还优选该聚合物是如上和如下对于聚合物2描述的聚合物。

术语的定义

“空穴传输性能”是指材料或单元能够传输从空穴注入材料或阳极注入的空穴（即正电荷）。“电子传输性能”是指材料或单元能够传输从电子注入材料或阴极注入的电子（即负电荷）。“激子形成性能”涉及这样的材料和单元，其中空穴和电子能再结合以形成激子元，或能通过光激发，即通过吸收一个光子形成激子。“发光性能”涉及这样的材料和单元，当通过能量转移，或通过电或光形成激子，接收来自其他单元的激发能时，能经历辐射衰减以发光。

“电子阻挡性能”涉及这样的材料和单元，其如果在多层结构中覆盖邻近的电子传输层，能防止电子流动穿过。通常，它具有比相邻的电子传输层中电子传输材料高的LUMO。

“骨架基团”，除非另有说明，意思是在聚合物中存在的所有基团中具有最高含量的基团，优选比例为 $\geq 20\%$ ，非常优选 $\geq 30\%$ ，特别是 $\geq 40\%$ ，最优选 $\geq 50\%$ 。骨架基团还能够单独或与其他基团结合形成电子传输单元、空穴传输单元、激子形成单元或发光单元。例如，如果在聚合物中有两种基团的含量明显高于存在的其他基团的含量，或者如果在聚合物中仅存在两种基团，则两种基团都被认为是骨架基团。优选地，骨架基团是空穴传输基团或电子传输基团。

术语“聚合物”包括均聚物和共聚物，例如统计、交替或嵌段共聚物。另外，以下使用的术语“聚合物”还包括树枝状高分子，其是典型支化的大分子化合物，该大分子化合物由以常规方式在其上添加其他支化单体的多官能核基团组成，得到树状结构，例如在 M.Fischer 和 F.Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 885 中所描述的。

术语“共轭聚合物”意思是在其骨架（或主链）中主要包含 sp^2 -杂化（或还任选 sp -杂化）的碳原子的聚合物，该碳原子也可以被杂原子替代。在最简单的情况下，这例如是具有交替的 C-C 单键和双键（或三键）的骨架，而且还包括具有像 1,3-亚苯基单元的聚合物。就此而论“主要”意思是，具有可能导致共轭中断的自然（自发）存在的缺陷的聚合物，仍然认为是共轭聚合物。在该含义中还包括这样的聚合物：其中骨架包括例如像芳基胺、芳基膦和/或某些杂环（即经由 N-、O-、P-或 S-原子共轭）和/或有机金属络合物（即，经由金属原子共轭）。

根据本发明的聚合物中，术语“单元”意思是聚合物中的重复单元，其可以由单一的单体基团组成，或者也可以由两种以上单体基团形成。例如，发光单元可以由发光体基团 A^{em} 和两个聚合物骨架基团 B 形成，于是给出通式 $B-A^{em}-B$ 。除非另有说明，对该通式的单元进行量子化学模拟（如上所述）。

本发明的聚合物 1 和 2 的单元优选具有通式 $-B-A^x-B-$ ，其中基团 B 彼此独立地表示相同或不同的骨架基团，优选相同的骨架基团，并且 A^x 是选自具有空穴传输性能 (A^h)、电子传输性能 (A^e)、激子形成性能 (A^{ex}) 或发光性能 (A^{em}) 的基团。因此，聚合物 1 优选包括一种或多种通式 $-B-A^h-B-$ 的空穴传输单元，其中 A^h 是具有空穴传输性能的基团。聚合物 2 优选包括一种或多种通式 $-B-A^e-B-$ 的电子传输单元，其中 A^e 是具有电子传输性能的基团，以及一种或多种通式 $-B-A^{ex}-B-$ 的激子形成单元，其中 A^{ex} 是具有激子形成性能的基团。而且，聚合物 1 和 2 的至少一个，优选聚合物 2，优选包括一种或多种通式 $-B-A^{em}-B-$ 的发光单元，其中 A^{em} 是具有发光性能的基团。

然而，聚合物 1 和/或聚合物 2 还可以包含由单一基团 B、 A^h 、 A^e 、 A^{ex} 、 A^{em} 形成的一种或多种单元，它们不以如上所述三元 $B-A^x-B$ 的形式存在。

以下阐明一些重要的能级。对于共轭聚合物，重要的特征是结合能，其相对于电子能级的真空能级测量，特别是“最高占有分子轨道”（HOMO）和“最低未占分子轨道”（LUMO）能级。这些能通过光发射，例如 XPS（X 射线光电子能谱）和 UPS（紫外光电子能谱）或者通过用于氧化和还原的循环伏安法（以下简称 CV）进行测量。本领域充分地理解，绝对能级依赖于所使用的方法，甚至依赖于对于相同方法的评价方法，例如，在 CV 曲线上的开始点和峰值点得到不同的值。因此，合理的比较应该通过相同测量方法的相同评价方法进行。最近，也已经完全接受量子化学方法，例如密度泛函理论（以下称作 DFT），用于计算分子轨道，特别是占有分子轨道；尤其是，通过该方法能很好地评估 HOMO 能级。因此，在 DFT 帮助下，通过可商业获得的软件比如“Gaussian 03W”（Gaussian 公司）提供的帮助下，能计算共轭聚合物中不同单元的 HOMO/LUMO。

本申请人建立了非常一致的组方法以确定有机材料的能级。一组材料（多于 20 种不同的材料）的 HOMO/LUMO 能级通过 CV 用稳定的评价方法测量，并通过具有相同校正函数（例如 B3PW91）和相同基组（例如 6-31G(d)）的 Gaussian 03W 的 DFT 计算。然后根据测定值校准计算值。这种校准因子用于其他计算。如以下所示，计算和测量之间很好地吻合。因此，本发明能级的比较基于可靠的基准。这样做，申请人发现，对于大多数等于或大于联苯基的基团，对上述三元组（例如-B-A^h-B-）的模拟给出了非常一致的结果。

为了确定能隙或带隙，不同单元的能级如 HOMO 应该用相同的方法测量或计算。用于本发明优选的方法是校准的 DFT 方法和 CV 测量，最优选校准的 DFT 方法，特别是当聚合物中单元的浓度很低时。

除非另有说明，贯穿本发明给出的能隙或带隙的值通过校准的 DFT 方法得到。

还应该指出, 整个共轭聚合物的 HOMO 通过其不同单元的最高 HOMO 确定, 整个共轭聚合物的 LUMO 通过其不同单元的最低的 LUMO 确定。因此, 所述第二聚合物的 HOMO 能通过其激子形成单元的 HOMO 确定, 所述第二聚合物 LUMO 能通过其电子传输单元的 LUMO 确定。

除非另有说明, 在多次出现的情况下, 基团或标记如 Ar^1 、 R^1 、a 等彼此独立地选择, 可以彼此相同或不同。因此, 几个不同的基团可以由单一标记如 “ R^1 ” 表示。

术语“芳基”或“亚芳基”意思是芳烃基团或源自芳烃基团的基团。术语“杂芳基”或“亚杂芳基”意思是包括一个或多个杂原子的“芳基”或“亚芳基”基团。术语“烷基”、“芳基”、“杂芳基”等也包括多价的物种, 例如亚烷基、亚芳基、“亚杂芳基”等。

以上和以下使用的术语“碳基”表示任何的一价或多价的有机基部分, 其包括至少一个碳原子, 或者不含任何的非碳原子(例如 $-\text{C}\equiv\text{C}-$), 或任选与至少一个非碳原子诸如 N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge 相结合(例如羰基等)。术语“烃基”和“烃基基团”表示另外包含一个或多个 H 原子的碳基基团, 任选包含一个或多个杂原子, 例如 N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge。

包括 3 个以上个碳原子链的碳基或烃基可以是线性、支化和/或环状的, 包括螺和/或稠环。

优选的碳基和烃基基团包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基羰氧基和烷氧基羰氧基, 它们每个任选被取代, 且具有 1~40, 优选 1~25, 非常优选 1~18 个碳原子, 以及具有 6~40, 优选 6~25 个碳原子的任选被取代的芳基或芳氧基, 已经烷基芳基、芳基烷基、烷基芳氧基、芳基烷氧基 芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基和芳氧基羰氧

基，它们每个任选被取代且具有 6~40，优选 6~25 个碳原子。

该碳基或烃基基团可以是饱和或不饱和非环基团，或饱和或不饱和和环状基团。不饱和的非环或环状基团是优选的，尤其是烯基和炔基基团（特别乙炔基）。如果 C_1-C_{40} 碳基或烃基是非环的，则该基团可以是线性或支化的。

C_1-C_{40} 碳基和烃基包括例如： C_1-C_{40} 烷基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_2-C_{40} 炔基、 C_3-C_{40} 烯丙基、 C_4-C_{40} 二烯基、 C_4-C_{40} 多烯基、 C_6-C_{40} 芳基、 C_6-C_{40} 芳氧基、 C_6-C_{40} 烷基芳基、 C_6-C_{40} 芳基烷基、 C_6-C_{40} 烷基芳氧基、 C_6-C_{40} 芳基烷氧基、 C_6-C_{40} 杂芳基、 C_4-C_{40} 环烷基、 C_4-C_{40} 环烯基等。非常优选的是 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_3-C_{20} 烯丙基、 C_4-C_{20} 二烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{20} 芳基烷基和 C_6-C_{20} 杂芳基。

其他优选的碳基和烃基包括具有 1~40，优选 1~25 个 C 原子的直链、支化或者环状烷基，它们是未取代的，或被 F、Cl、Br、I 或 CN 单或多取代的，以及其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团任选在每一情况下彼此独立地以 O 和/或 S 原子彼此不直接连接的形式被 -O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰⁰-、-CY¹=CY²-或-C≡C-替代，其中 Y¹ 和 Y² 彼此独立地是 H、F、Cl 或 CN，以及 R⁰ 和 R⁰⁰ 彼此独立地是 H 或任选取代的具有 1~20 个碳原子的脂肪或芳香烃。

R⁰ 和 R⁰⁰ 优选选自 H，具有 1~12 个碳原子的直链或支化烷基，或者具有 6~12 个碳原子的芳基。

卤素是 F、Cl、Br 或者 I。

优选的烷基基团包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊

基、正己基、环己基、2-乙基己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、十二烷基、三氟甲基、全氟正丁基、2,2,2-三氟乙基、全氟辛基、全氟己基等。

优选的烯基基团包括但不限于此乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基等。

优选的炔基基团包括但不限于乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等。

优选的烷氧基基团包括但不限于甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、2-甲基丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基等。

优选的氨基基团包括但不限于二甲基氨基、甲基氨基、甲基苯基氨基、苯基氨基等。

芳基基团可以是单核的,即仅具有一个芳环(例如苯基或亚苯基),或多核的,即具有两个以上可以耦合的芳环(例如萘基或亚萘基),独立共价连接的(如二苯基),和/或耦合和独立连接的芳环的组合。优选芳基是在基本上整个基团之内基本上共轭的芳基。

优选的芳基包括但不限于苯、二亚苯、三亚苯、[1,1':3',1'']三联苯-2'-亚基、萘、蒽、二亚萘、菲、芘、二氢芘、蒾、茈、茈省、戊省、苯并茈、芴、茛、茛并芴、螺二芴等。

优选的杂芳基包括但不限于：5元环，如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二

唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑，6元环，如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪，以及稠合体系，如呋唑、吡唑、异吡唑、中氮茚、吡啶、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹喔啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并异喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹喔啉、吩嗪、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋喃、菲啶、菲咯啉、噻吩并[2,3b]噻吩、噻吩并[3,2b]噻吩、二噻吩并噻吩、二噻吩并吡啶、异苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并噻二唑并噻吩，或其组合。该杂芳基可以被烷基、烷氧基、硫代烷基、氟、氟代烷基或另外的芳基或杂芳基取代基取代。

优选的芳基烷基包括但不限于2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,6-二叔丁基苯基、邻叔丁基苯基、间叔丁基苯基、对叔丁基苯基、4-苯氧基苯基、4-氟苯基、3-甲氧羰基苯基、4-甲氧羰基苯基等。

优选的烷基芳基包括但不限于苄基、乙基苯基、2-苯氧基乙基、丙基苯基、二苯基甲基、三苯基甲基或萘基甲基。

优选的芳氧基包括但不限于苯氧基、萘氧基、4-苯基苯氧基、4-甲基苯氧基、联苯氧基、蒽氧基、菲氧基等。

该芳基、杂芳基、碳基和烃基任选包含一个或多个取代基，优选选自甲硅烷基、磺基、磺酰基、甲酰基、氨基、亚氨基、次氨基、巯基、氰基、硝基、卤素、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₂芳基、C₁₋₁₂烷氧基、羟基和/或其组合。任选的取代基可以包含相同的基团和/或上述多个基团（优选两个）所有的化学可能的组合（例如氨基和磺酰基，如果彼此直接

连接则代表磺酰胺基团)。

优选的取代基包括但不限于：增溶基团，诸如烷基或烷氧基，吸电子基团，诸如氟、硝基或氰基，以及增加聚合物玻璃化转变温度(T_g)的取代基，诸如大体积的基团，例如特丁基或任选取代的芳基。

优选的取代基包括但不限于 F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NR⁰R⁰⁰，任选取代的甲硅烷基，具有 4~40，优选 6~20 个碳原子的芳基或杂芳基，以及具有 1~20，优选 1~12 个碳原子的直链或支化烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其中一个或多个 H 原子任选被 F 或 Cl 替代，其中 R⁰ 和 R⁰⁰ 如上定义，且 X⁰ 是卤素。

详细说明

通过使用包括空穴传导聚合物（聚合物1）和电子传导聚合物（聚合物2）的本发明的聚合物共混物作为单层PLED器件的LEP，与使用聚合物1作为中间层和使用聚合物2作为LEP的多层PLED器件相比，可以实现更长的寿命。

在根据本发明的PLED器件中，期望因而优选的是，在形成该共混物的聚合物骨架上，即，在聚合物2情况下的电子传输骨架和在聚合物1情况下的空穴传输骨架上，保持尽可能低的激子密度。换句话说，优选保持聚合物骨架为单一的载体状态，并将激子主要仅保持在激子形成单元或发光单元上。这能通过使用包含聚合物1和聚合物2的共混物体系实现，其中所述聚合物1的空穴传输单元和所述聚合物2的激子形成单元，具有的HOMO与聚合物2的电子传输单元相比，优选高至少 0.3eV，非常优选0.4eV，最优选0.5eV；并且聚合物2包含至少一个激子形成单元，优选其HOMO比聚合物1骨架单元的HOMO高，而其LUMO比聚合物2骨架单元的LUMO高。如果a)没有能量传递到其他发光单元，或b)在聚合物1或聚合物2中不存在其他发光单元，或c)传递到其他发光

单元的能量仅仅是一部分，则激子形成单元本身是发光单元。

在聚合物1中空穴传输单元的比例优选为25~99mol%。

在聚合物2中的电子传输单元的比例优选为25~99mol%。

在聚合物2中的激子形成单元的比例优选为0.01~10mol%，非常优选0.01~4mol%，最优选0.01~2.5mol%。对于一些用途，优选其中激子形成单元的比例至少为0.1mol%的聚合物2。

在聚合物2和/或聚合物1中的其他发光单元的比例优选为0.01~10mol%，非常优选0.01~4mol%，最优选为0.01~2.5mol%。对于一些用途，优选其中其他发光单元的比例至少为0.1mol%的聚合物2。

在该共混物中聚合物1的比例优选为0.1~50mol%，非常优选为5~25mol%，最优选为10~20mol%。

在该共混物中聚合物2的比例优选为50~99.9mol%，非常优选为75~95mol%，最优选为80~90mol%。

尤其优选共混物仅由聚合物1和聚合物2组成。

在该共混物中聚合物1的重均分子量 M_w 优选为10,000~900,000，非常优选为50,000~500,000，最优选为200,000~400,000。

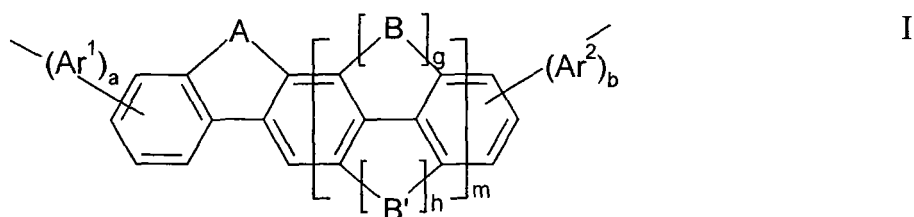
在该共混物中聚合物2的重均分子量 M_w 优选为10,000~900,000，非常优选为50,000~500,000，最优选为200,000~400,000。

除聚合物1和2之外，该聚合物共混物可以包含一种或多种其他聚合物，优选选自具有一种或多种电子传导、空穴传导、激子形成和

发光性能的聚合物。

优选聚合物 1 和 2 包含一个以上如上定义的基团 A^x 和 B，该基团选自亚苯基、二亚苯、萘、蒽、菲、二氢菲、茱、二茱、螺二茱、亚苯基-亚乙烯基、咔唑、茈、茈、9,10-二氢菲、稠合的噻吩如噻吩并[2,3b]噻吩或噻吩并[3,2b]噻吩、二噻吩并噻吩、二苯并噻吩、菲咯啉、反式茱并茱、顺式茱并茱、二苯并茱并茱、茱并萘、三芳基胺或它们的衍生物。

优选的骨架基团 B 是通式 I 的那些（顺式的或反式的茱并茱衍生物）



其中

A, B 和 B' 彼此独立，在多次出现的情况下彼此独立，是二价基团，优选选自 $-CR^1R^2-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-CSe-$ 、 $-P(=O)R^1-$ 、 $-P(=S)R^1-$ 和 $-SiR^1R^2-$ ，

R^1 和 R^2 彼此独立，是相同或不同的基团，选自 H、卤素、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ ，任选取代的甲硅烷基，或者任选取代和任选包括一个以上杂原子、具有 1~40 个碳原子的碳基或烃基，并且任选基团 R^1 和 R^2 和与其连接的茱部分形成螺基团，

X 是卤素，

R^0 和 R^{00} 彼此独立, 是 H 或任选取代的任选包括一个以上杂原子的碳基或烃基,

每一个 g 独立地是 0 或 1, 在相同亚单元中每一个相应的 h 是 0 或 1 的另一个,

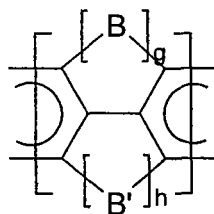
m 是 ≥ 1 的整数,

Ar^1 和 Ar^2 彼此独立, 是任选取代的并任选在茛苳基团的 7,8-位或 8,9-位耦合的单或多核芳基或杂芳基,

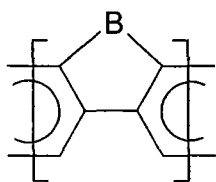
a 和 b 彼此独立, 是 0 或 1。

如果基团 R^1 和 R^2 和与其连接的茛苳基团形成螺基团, 则它优选是螺二茛苳。

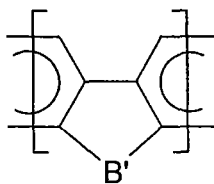
在通式 I 中的术语“亚单元”的意思是基团



因此, 其中 g 是 1 且 h 是 0 的通式 I 的亚单元具有 Ia 的结构, 其中 g 是 0 且 h 是 1 的亚单元具有 Ib 结构:

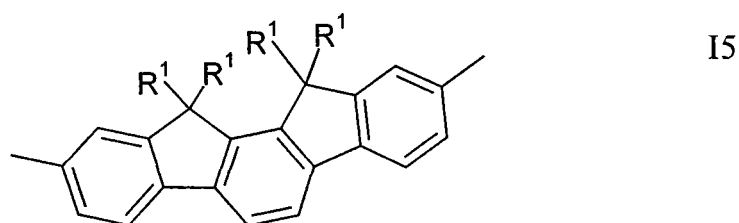
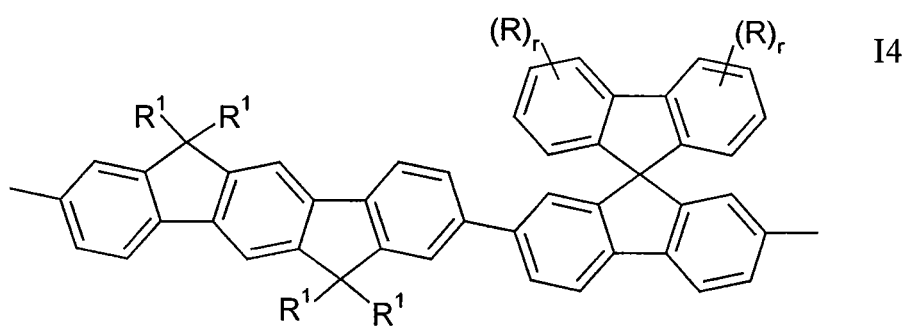
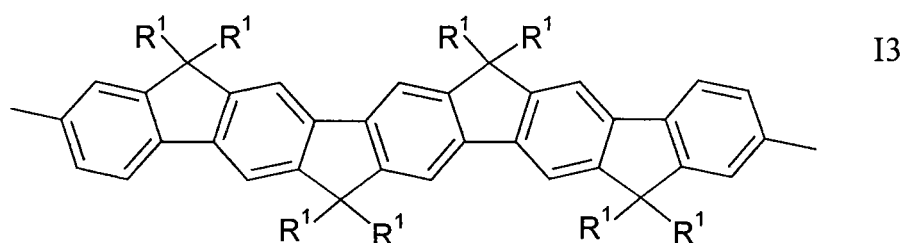
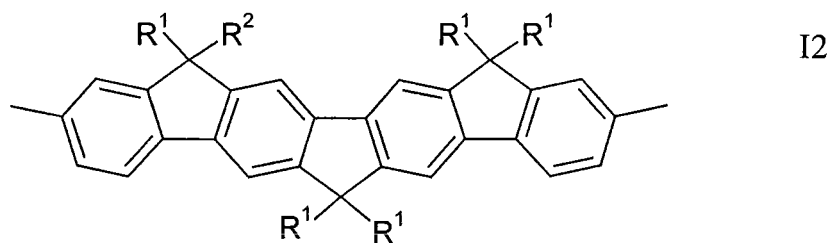
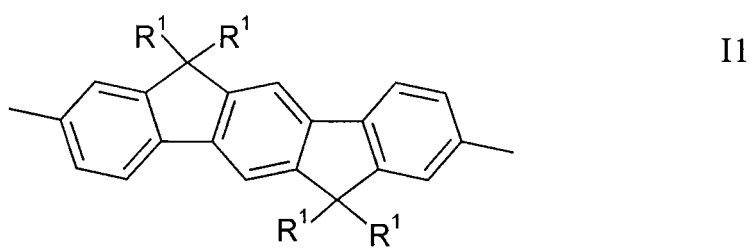


Ia



Ib

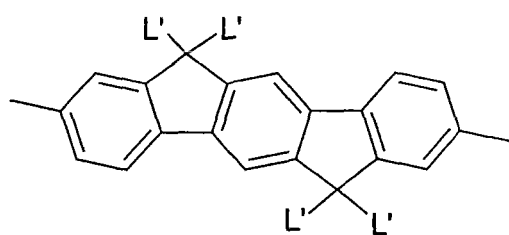
通式 I 的基团优选选自以下的亚通式:



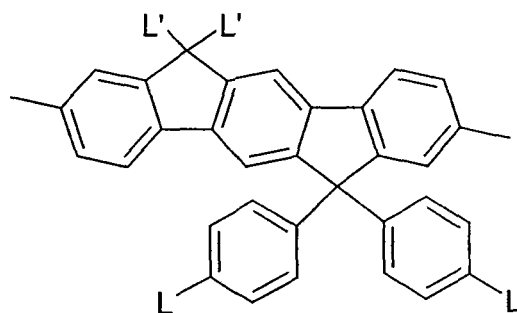
其中 R^1 如通式 I 的定义, r 是 0、1、2、3 或 4, 且 R 具有 R^1 的含义之一。

R 优选为 F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NR⁰R⁰⁰，任选取代的甲硅烷基，具有 4~40，优选 6~20 个碳原子的芳基或杂芳基，或者具有 1~20，优选 1~12 个碳原子的直链或支化或环状烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其中一个或多个 H 原子任选被 F 或 Cl 替代，其中 R⁰、R⁰⁰ 和 X 如上定义。

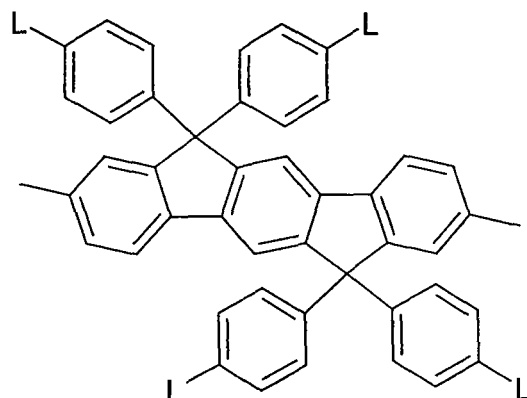
通式 I 优选的基团选自以下的亚通式：



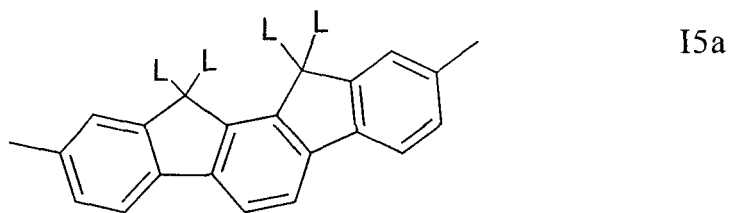
I1a



I1b



I1c



其中

L 是 H, 卤素, 或者任选氟化的、具有 1~12 个碳原子的线性或支化烷基或烷氧基, 优选是 H、F、甲基、异丙基、叔丁基、正戊氧基或三氟甲基, 和

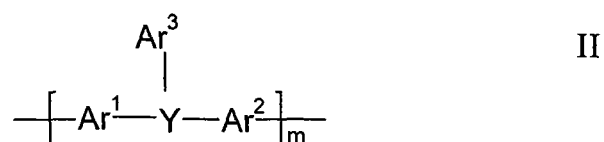
L' 是任选氟化的、具有 1~12 个碳原子的线性或支化烷基或烷氧基, 优选是正辛基或正辛基氧。

当与其他具有低 LUMO 的基团一起使用时, 通式 I 的基团也适合作为电子传输基团 A^e, 尤其优选通式 II 的那些, 非常优选通式 IIb 的那些。

在聚合物 1 中通式 I 的基团的总比例优选为 10~80mol%, 非常优选为 30~70mol%, 最优选为 40~60mol%。

在聚合物 2 中通式 I 的基团的总比例优选为 1~95mol%, 非常优选为 5~60mol%, 最优选为 10~50mol%。

优选的空穴传输基团 A^h 是通式 II 的那些 (三芳基胺衍生物):



其中

Y 是 N、P、P=O、PF₂、P=S、As、As=O、As=S、Sb、Sb=O 或 Sb=S, 优选 N,

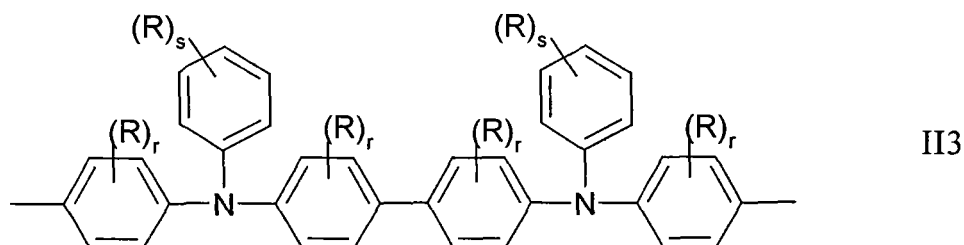
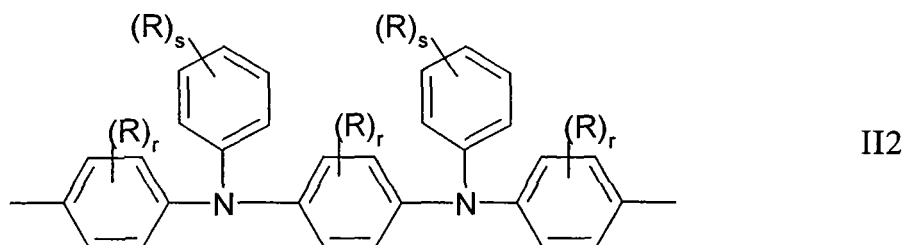
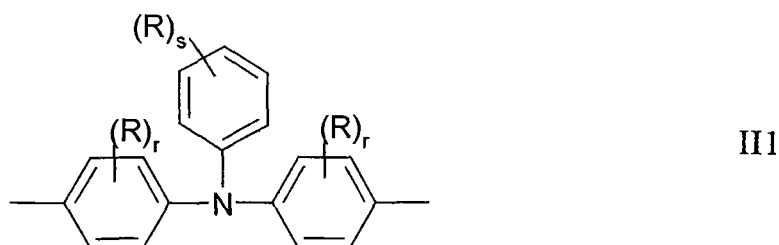
Ar^1 可以相同或者不同, 如果在不同的重复单元中则是独立的, 表示单键或任选取代的单核或多核芳基基团,

Ar^2 可以相同或者不同, 如果在不同的重复单元中则是独立的, 表示单键或任选取代的单核或多核芳基基团,

Ar^3 可以相同或者不同, 如果在不同的重复单元中则是独立的, 表示任选取代的单核或多核芳基基团, 它们可以任选被连接通式 II 不同链残基的桥联基团取代, 以及

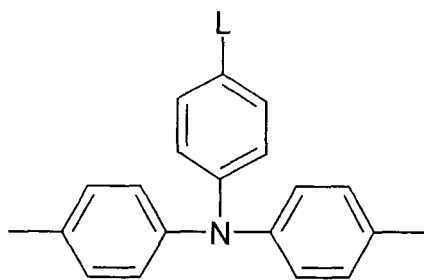
m 是 1、2 或 3。

通式 II 的基团优选选自以下的亚通式:

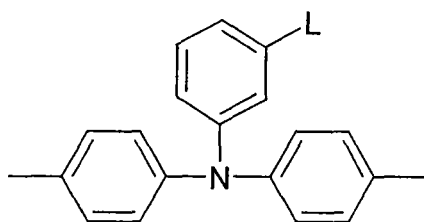


其中 R 和 r 如上定义, 且 s 是 0、1、2、3、4 或 5。

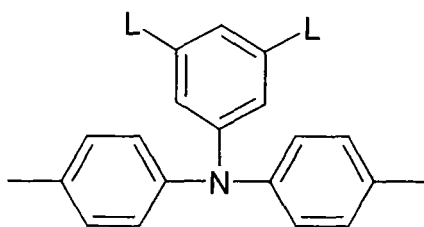
特别优选的通式 II 的基团选自以下的亚通式:



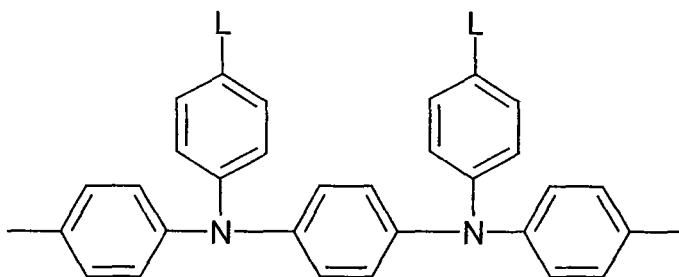
II1a



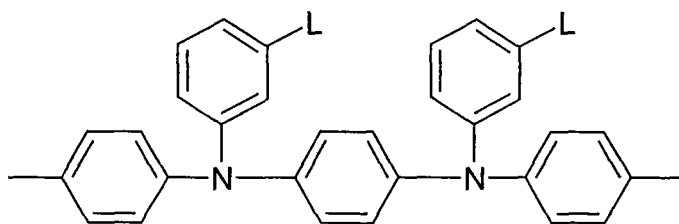
II1b



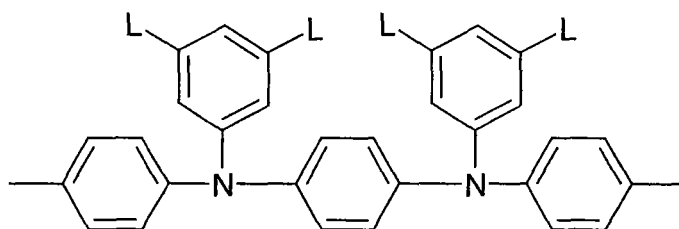
II1c



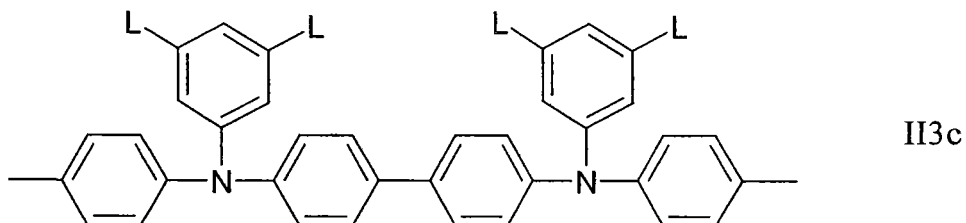
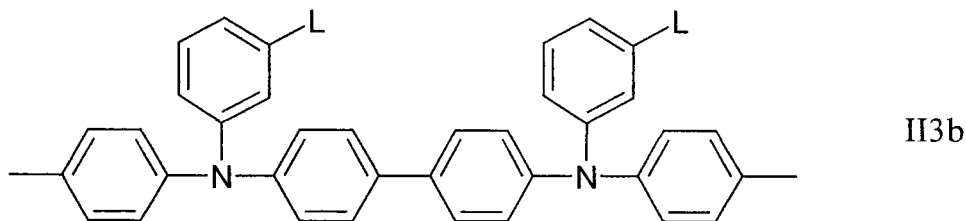
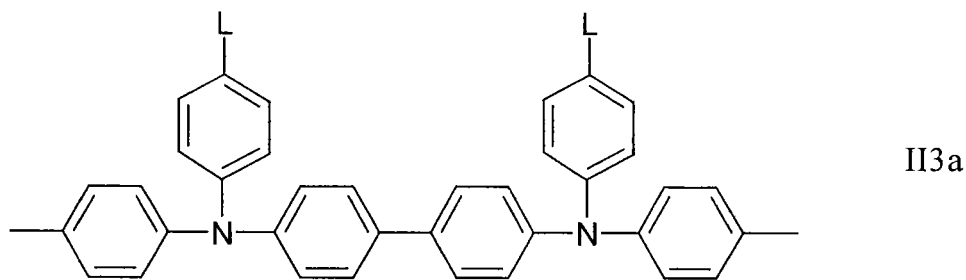
II2a



II2b



II2c



其中 L 如上定义。

非常优选的空穴传输基团 A^h 是通式 II1 的那些。

通式 II 的基团还适合作为激子形成基团 A^{ex} ，尤其优选通式 II2 的那些。

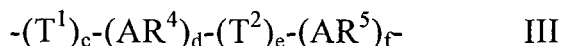
在聚合物 1 中通式 II 的基团的总比例优选为 10~80mol%，非常优选为 30~70mol%，最优选为 40~60mol%。

在聚合物 2 中通式 II 的基团的总比例优选为 0.01~10mol%，非常优选为 0.1~5mol%，最优选 1~2.5mol%。

聚合物 2 可以包含一个以上通式 I 的基团和一个以上通式 II 的基团作为激子形成单元，或作为激子形成单元的一部分，其浓度使得它

们作为空穴陷阱而不是空穴传输材料。典型的浓度为 0.01~10mol%，非常优选为 0.1~5mol%，最优选为 1~2.5mol%。

其他优选的空穴传输基团 A^h 是通式 III 的那些（噻吩衍生物）：



其中

T^1 和 T^2 彼此独立地选自噻吩、硒吩、噻吩并[2,3b]噻吩、噻吩并[3,2b]噻吩、二噻吩并噻吩和吡咯，它们全部任选用一个或多个相同或不同的基团 R^5 取代，

Ar^4 和 Ar^5 彼此独立地是单核或多核的芳基或杂芳基，它们任选被一个或多个相同或不同的基团 R^5 取代，并任选稠合至相邻的一个或两个噻吩或硒吩基团的 2,3-位，

R^5 在多次出现的情况下彼此独立，具有在通式 I 中的 R^1 的含义之一，但不是 H，并任选两个以上基团 R^5 与一个以上基团 $T^{1,2}$ 和 $Ar^{4,5}$ 形成稠环基团，其中所述稠环基团是完全或部分不饱和的并任选被取代，

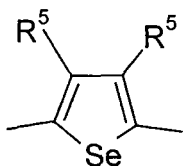
c 和 e 彼此独立地是 0、1、2、3 或 4，其中 $1 < c+e \leq 6$ ，

d 和 f 彼此独立是 0、1、2、3 或 4。

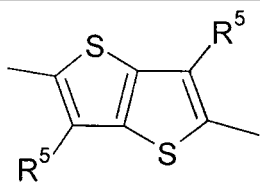
基团 T^1 和 T^2 优选选自：



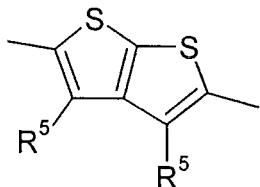
噻吩-2,5-二基，



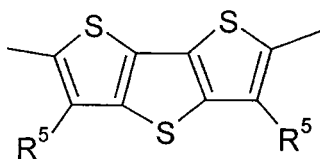
硒吩-2,5-二基，



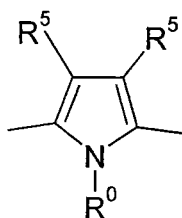
噻吩并[3,2b]噻吩-2,5-二基,



噻吩并[2,3b]噻吩-2,5-二基,



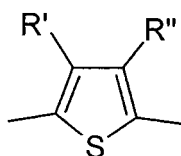
二噻吩并噻吩-2,6-二基, 或



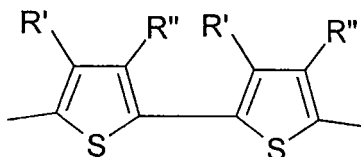
吡咯-2,5-二基,

其中 R^0 如在通式 I 中的定义, 且 R^5 如在通式 III 中的定义。

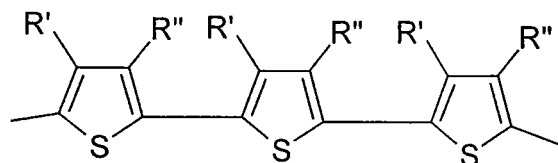
通式 III 的基团优选选自以下的亚通式:



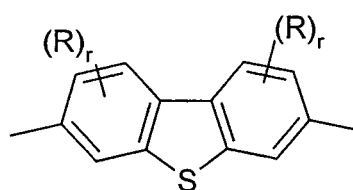
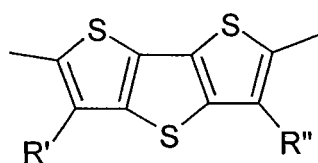
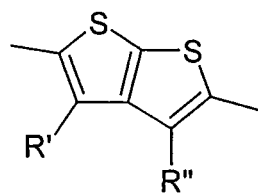
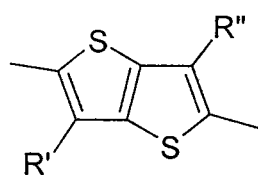
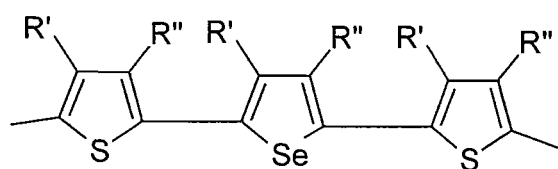
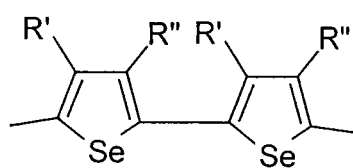
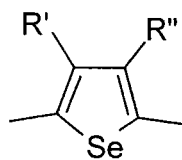
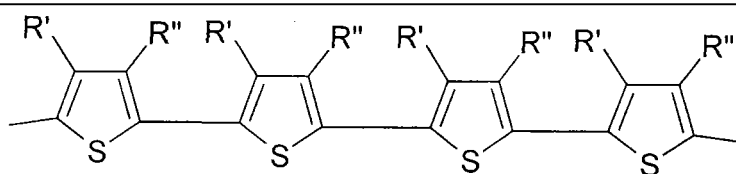
III1

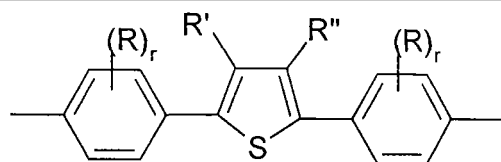


III2

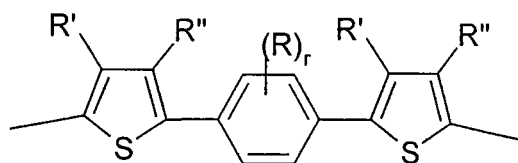


III3

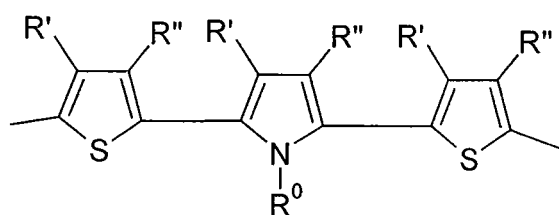




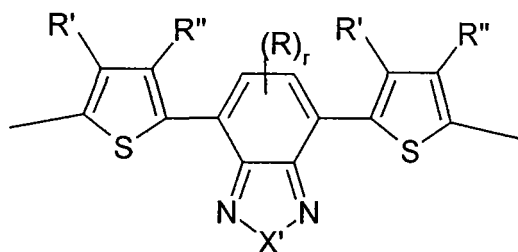
III12



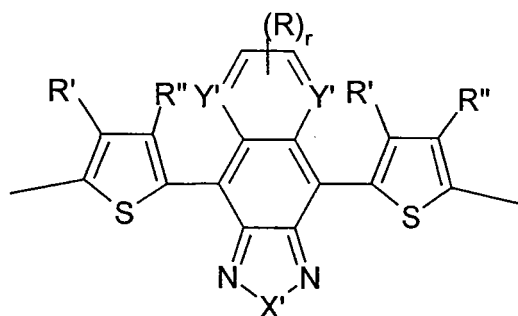
III13



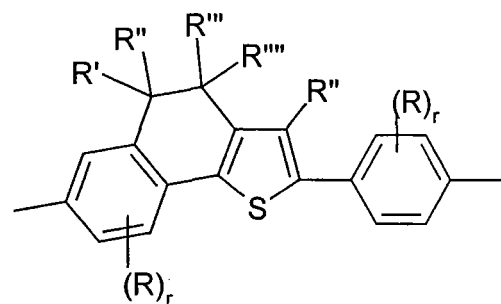
III14



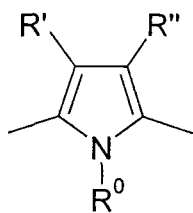
III15



III16



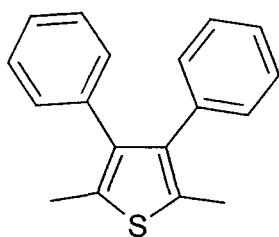
III17



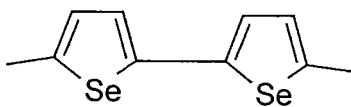
III18

其中 Y'是 CH 或 N, X'是 S 或 Se, R^0 、R 和 r 如上定义, 并且 R'、R''、R'''和 R''''彼此独立地具有 R 的含义之一。

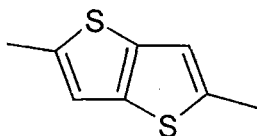
特别优选的通式 III 的基团选自以下的亚通式;



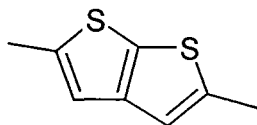
III1a



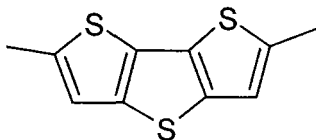
III6a



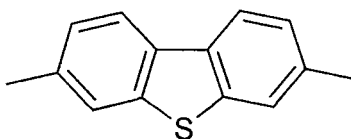
III8a



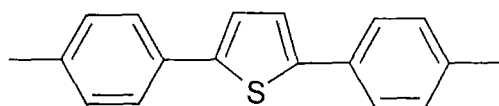
III9a



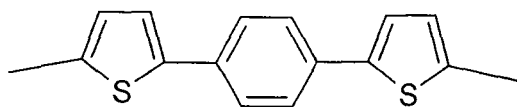
III10a



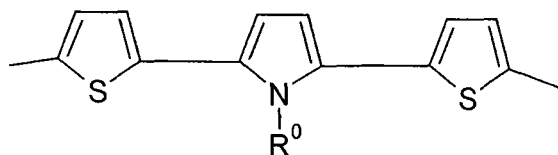
III11a



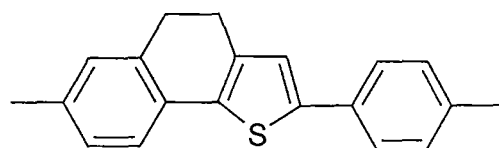
III12a



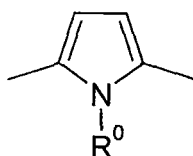
III13a



III14a



III17a



III18a

其中噻吩、噻吩并噻吩和苯基也可以被一个以上如上定义的基团 R' 取代, R^0 如上定义且优选为 C_{1-8} -烷基, 非常优选甲基。

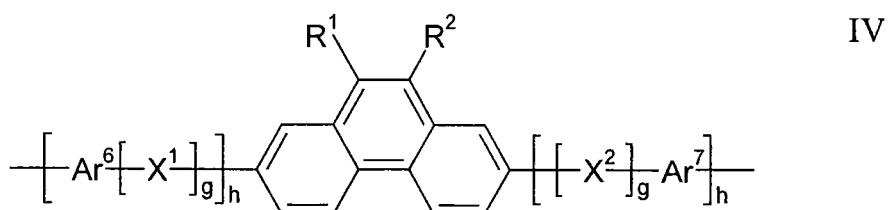
在聚合物 1 中通式 III 的单元比例为 10~80mol%, 非常优选为 30~70mol%, 最优选为 40~60mol%。

除如上和如下公开的通式 I、II 和/或 III 的基团之外, 聚合物 1 可以包含一种以上优选选自具有空穴传输性能的其他基团。适合的空穴传输基团 A^h 包括但不限于联苯胺、三芳基胺、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻嗪、噻蒽、二苯并对二噻英、吩噻噻、吡唑、萘、吡咯和呋喃衍生物, 或其他优选具有高 HOMO 的含 O、S 或 N 的杂环。在聚合物中所述其他基团的量优选为 1~15mol%。

另外, 聚合物 2 可以包含一种以上通式 I 的单元和一个以上通式

II 的单元作为激子形成单元,其浓度使得它们作为空穴陷阱而不是空穴传输材料。典型的浓度为 0.01~15mol%, 非常优选为 0.1~10mol%, 最优选为 1~5mol%。

其他优选的骨架基团 B 是通式 IV 的那些(菲衍生物), 如在 WO 2005/104264 A1 中公开的那些:



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地具有通式 I 中给出的含义之一,

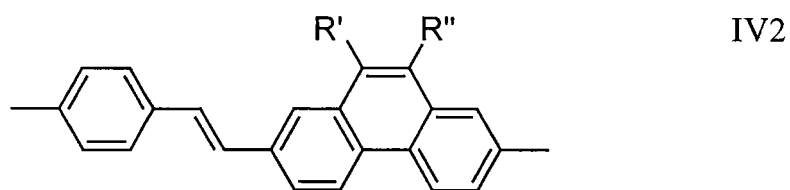
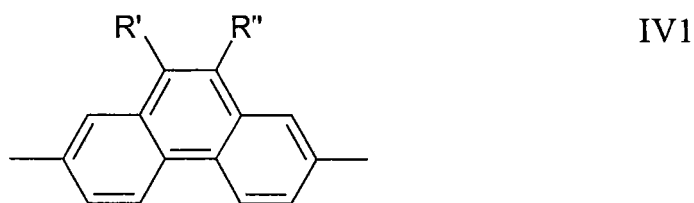
X^1 和 X^2 彼此独立地是 $-CR^1=CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 $-N-Ar^8-$

Ar^{6-8} 在多次出现情况下彼此独立, 是具有 2~40 个碳原子的二价芳香或杂芳环系, 它们任选被一个以上如通式 I 定义的基团 R^1 取代,

g 每次出现彼此独立, 是 0 或 1,

h 每次出现彼此独立, 是 0、1 或 2。

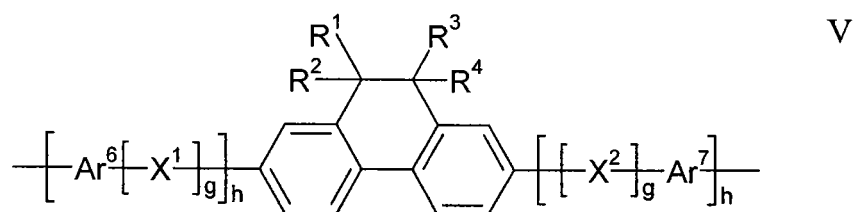
通式 IV 的基团优选选自以下亚通式:



其中 R'和 R"如上定义，并优选是具有 1~12 个碳原子的烷基或烷氧基，或者具有 5~12 个碳原子的芳基或杂芳基，它们任选被取代。

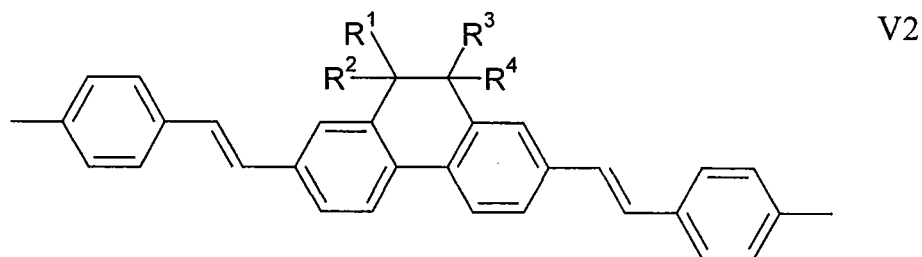
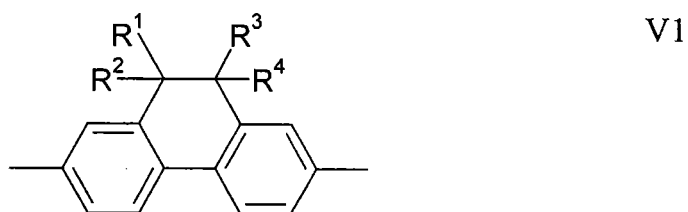
在聚合物 2 中通式 IV 的基团的比例优选为 1~95mol%，非常优选为 5~60mol%，最优选为 10~50mol%。

其他优选的骨架基团 B 是通式 V 的那些（二氢菲衍生物），如在 WO 2005/014689 A2 中公开的那些：



其中 R¹ 和 R² 如通式 I 中的定义，R³ 和 R⁴ 彼此独立地具有 R¹ 含义之一，且 Ar^{6,7}、X^{1,2}、g 和 h 如通式 IV 中的定义。

通式 V 的基团优选选自以下亚通式。

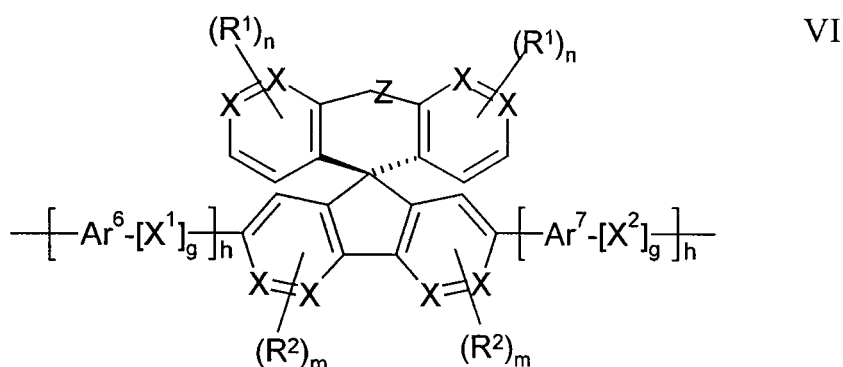


其中 R¹⁻⁴ 如上定义。

在聚合物 2 中通式 V 的基团的总比例优选为 1~90mol%，非常优选为 5~60mol%，最优选为 10~50mol%。

通式 V2 的基团也适合作为发光基团 A^{em} 。

其他优选的骨架基团 B 是通式 VI 的那些（螺二芴衍生物），如在 WO 03/020790 A1 中公开的那些。



其中 $Ar^{6,7}$ 、 $X^{1,2}$ 、 g 和 h 如通式 IV 中的定义，

X 每次出现彼此独立，是 CH 、 CR^1 或 N ，

Z 每次出现彼此独立，是单键、 CR^5R^6 、 $CR^5R^6-CR^5R^6$ 、 $CR^5=CR^6$ 、 O 、 S 、 $N-R^5$ 、 $C=O$ 、 $C=CR^5R^6$ 或 SiR^5R^6 ；

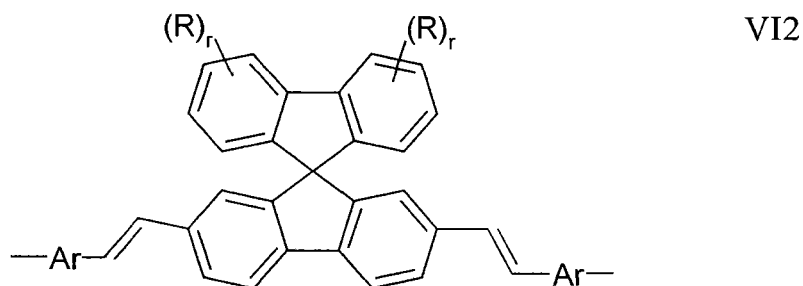
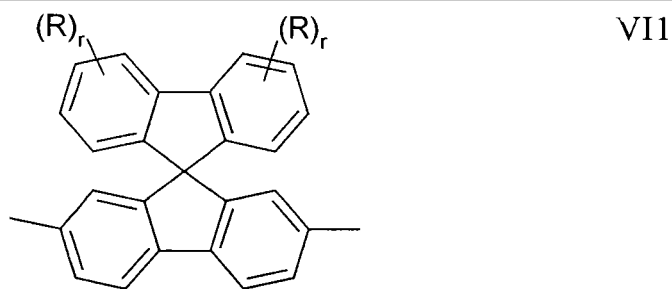
$R^{1,2}$ 彼此独立地具有通式 I 中给出的含义，

$R^{5,6}$ 彼此独立地具有用于 R^1 的含义之一，

m 每次出现彼此独立，是 0、1、2 或 3，优选 0、1 或 2，非常优选 0 或 1，

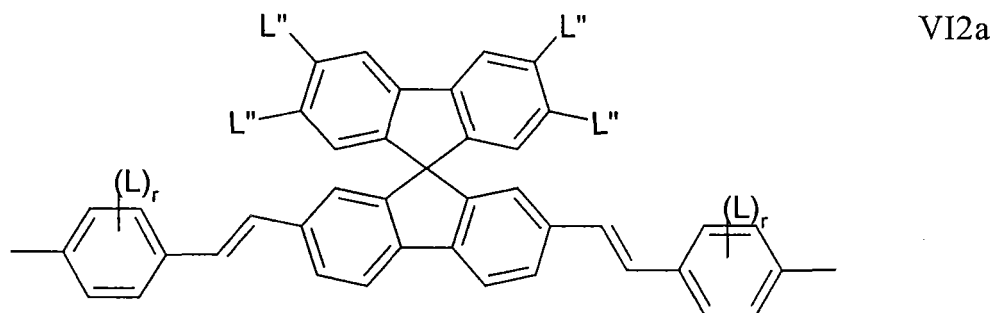
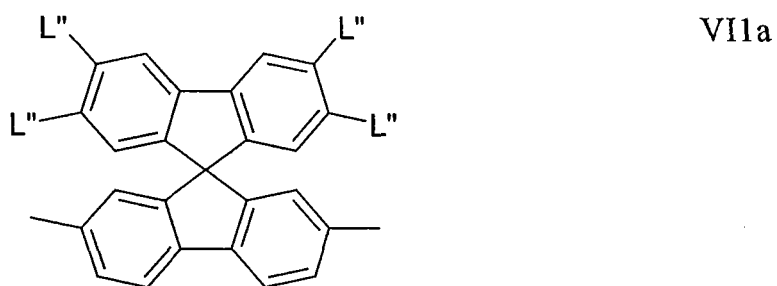
n 每次出现彼此独立，是 0、1、2、3 或 4，优选 0、1 或 2，非常优选 1 或 2，

通式 VI 的基团优选选自以下的亚通式：



其中 R 和 r 如上定义, Ar 具有 Ar⁶ 的含义之一且优选是任选被一个以上如上定义的基团 L 取代的 1,4-亚苯基。

特别优选的通式 VI 的基团选自以下的次通式;



其中 r 和 L 如上定义, 并且 L'' 是 H 或具有 1~20 个碳原子的线性、支化或环状烷基或烷氧基, 或任选取代的具有 5~30 个碳原子的芳基,

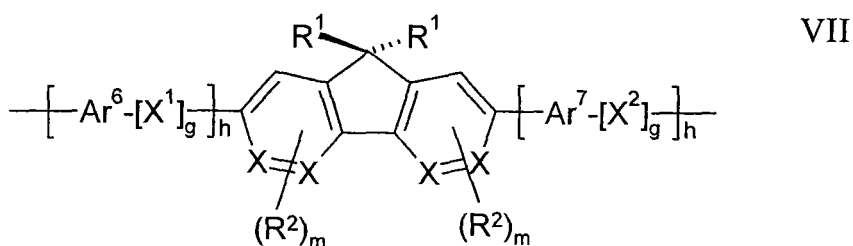
或-N(Ar)₂, 其中 Ar 具有如上定义的 Ar⁶ 的含义之一。

通式 VI1 的基团 (其中 L" 是 -N(Ar)₂) 也适合作为空穴传输基团 A^h。

通式 VI2 和 VI2a 的基团也适合作为发光基团 A^{em}。

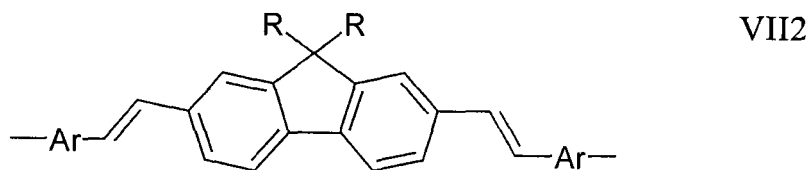
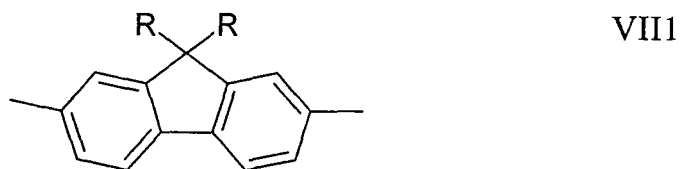
在聚合物 2 中通式 VI 的基团的总比例优选为 1~95mol%, 非常优选为 5~60mol%, 最优选为 10~50mol%。

其他优选的骨架基团 B 是通式 VII 的那些 (茚衍生物):



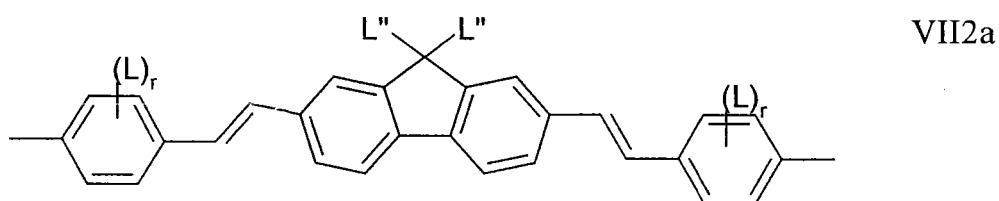
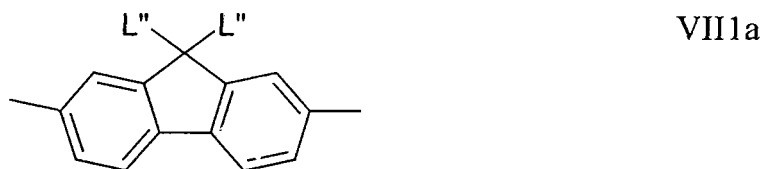
其中 R^{1,2} 每次出现彼此独立, 具有通式 I 中给出的含义之一, Ar^{6,7}、X^{1,2}、g 和 h 如通式 IV 中的定义。

通式 VII 的基团优选选自以下的亚通式, 如在 US 5,962,631 中公开的:



其中 R 和 r 如上定义, Ar 具有 Ar^6 的含义之一且优选是任选被一个以上如上定义的基团 L 取代的 1,4-亚苯基。

特别优选的通式 VII 的基团选自以下的亚通式:

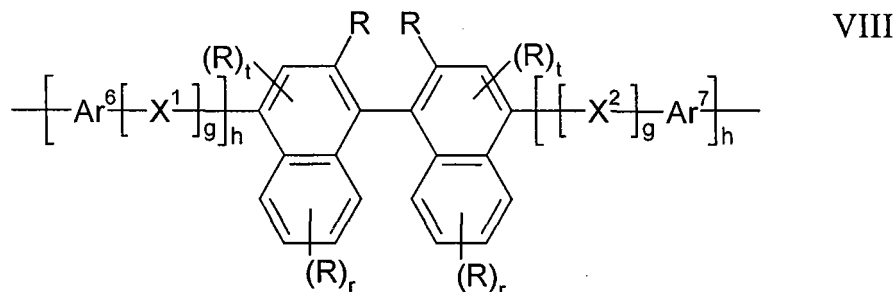


其中 r 和 L 如上定义, 并且 L'' 是 H 或者具有 1~20 个碳原子的线性、支化或环状烷基或烷氧基, 或者任选取代的具有 5~30 个碳原子的芳基, 或 $-N(Ar)_2$, 其中 Ar 具有如上定义的 Ar^6 的含义之一。

通式 VII2 和 VII2a 的基团也适合作为发光基团 A^{em} 。

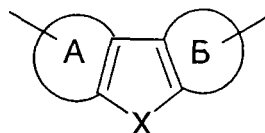
其他优选的骨架基团 B 是选自以下通式的那些:

- 通式 VIII 的联萘基团, 如在 WO 2006/063852 A1 中公开的:

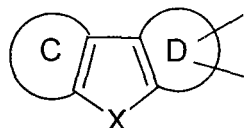


其中 R、 Ar^6 、 Ar^7 、 X^1 、 X^2 、r、g 和 h 如上定义, 且 t 是 0 或 1。

- 通式 IX 的基团,例如在 WO 2005/056633 A1、EP 1344788 A1 和 WO 2007/043495 A1 中公开的;



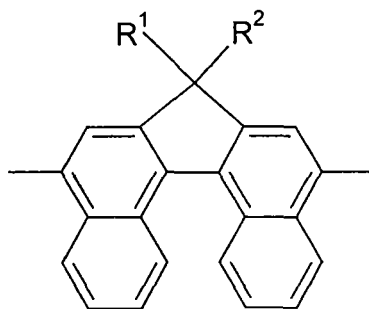
IX-1



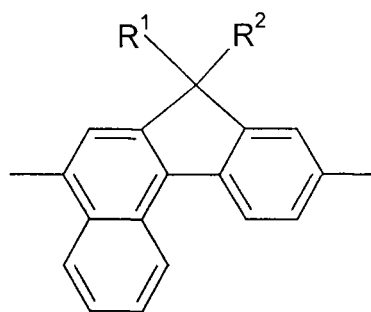
IX-2

其中环 A、环 B、环 C 和环 D 彼此独立,代表任选取代的芳烃环;
X 代表 $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ 、 $-\text{B}(\text{R}^1)-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^1)-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ 或 $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)-$ 。如果 X 是 $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)_2$,那么环 A 和环 B 的至少之一,或环 C 和环 D 的至少之一,是通过稠合多个苯环得到的芳烃环;并且 R^1 和 R^2 具有以上给出的含义之一,并且也可以一起形成环系。环 A、环 B、环 C 和环 D 可以具有选自如下的取代基:烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基烯基、芳基炔基、氨基、被取代的氨基、甲硅烷基、被取代的甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基和亚氨基。

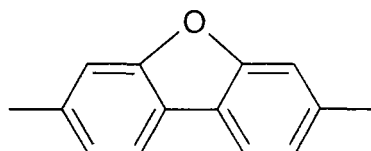
通式 IX 优选的基团选自以下的亚通式:



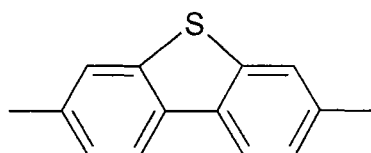
IXa



IXb



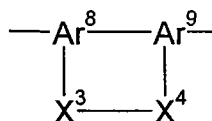
IXc



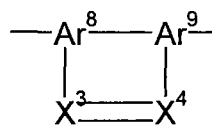
IXd

其中 R^1 和 R^2 如上定义,

- 以下通式的基团, 如在 WO 2005/033174 A1 中公开的:



X



XI

其中

Ar^8 和 Ar^9 彼此独立地表示三价芳烃基团或三价杂环基团,

X^3 和 X^4 彼此独立地表示 O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹)(R²)、Si(R¹)(R²)、N(R¹)、B(R¹)、P(R¹)或 P(=O)(R¹),

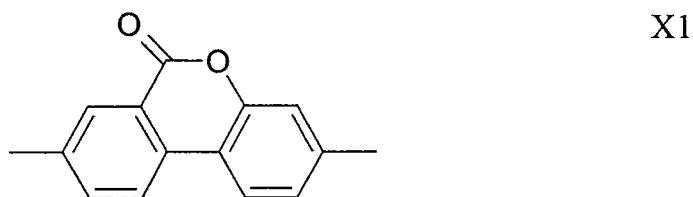
X^5 和 X^6 彼此独立地表示 N、B、P、C(R¹)或 Si(R¹),

$R^{1,2}$ 如上定义,

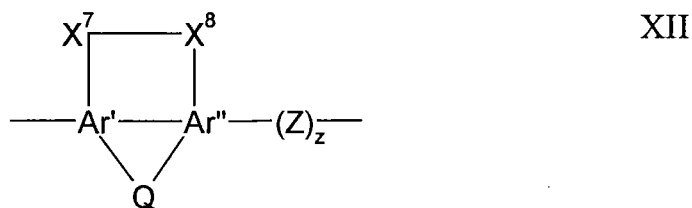
且其中

X^3 和 Ar^9 结合到 Ar^9 芳环中相邻的碳原子，
 X^4 和 Ar^8 结合到 Ar^9 芳环中相邻的碳原子，
 X^5 和 Ar^9 结合到 Ar^8 芳环中相邻的原子，和
 X^6 和 Ar^8 结合到 Ar^9 芳环中相邻的原子。

通式 X 的基团优选是以下的亚通式：



- 通式 XII 的基团，如在 WO 2003/099901 A1 中公开的：



其中

Ar' 和 Ar'' 表示芳烃基团或杂环基团；

X^7 和 X^8 之一 表示 $C(=O)$ 或 $C(R^1)(R^2)$ ，而另一个表示 O 、 S 、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、 SO_2 、 $C(R^1)(R^2)$ 、 $Si(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^1)$ 、 $B(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 或 $P(=O)(R^1)$ ，

Q 是 X^9 、 X^9-X^{10} 或 $X^{11}=X^{12}$ ，

X^9 和 X^{10} 彼此独立地表示 O 、 S 、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、 SO_2 、 $C(R^1)(R^2)$ 、 $Si(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^1)$ 、 $B(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 或 $P(=O)(R^1)$ ，

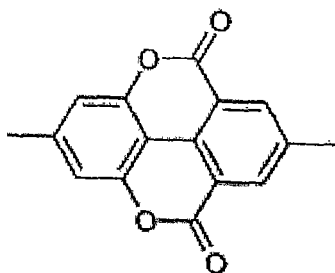
X^{11} 和 X^{12} 彼此独立地表示 N 、 B 、 P 、 $C(R^1)$ 或 $Si(R^1)$ ，

Z 表示 $-CR^1=CR^2-$ 或 $-C\equiv C-$ ，

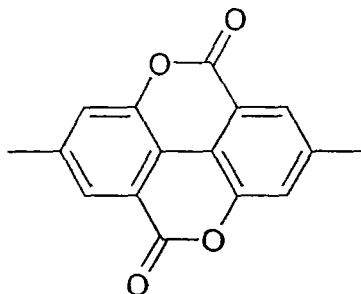
z 是 0 或 1，

$R^{1,2}$ 如上定义。

通式 XII 的基团优选选自以下的亚通式：

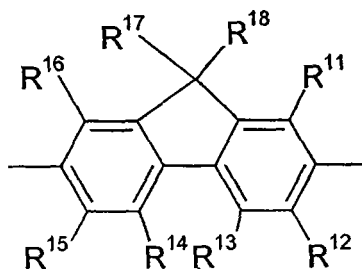


XII1



XII2

- 通式 XIII 的基团，如在 WO 2006/052457 A2 和 WO 2006/118345 A1 中的公开：



XIII

其中

R^{11} - R^{18} 彼此独立地选自 H、卤素、烷基、被取代的烷基、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}^{20}$ 、 $-\text{CR}^{20}=\text{NR}^{19}$ 、 $-\text{OR}^{20}$ 、 $-\text{SR}^{20}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ 、 $-\text{POR}^{20}\text{R}^{19}$ 、 $-\text{PO}_3\text{R}^{20}$ 、 $-\text{OCOR}^{20}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{20}$ 、 $-\text{NR}^{20}\text{R}^{19}$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^{20}\text{R}^{19}$ 、 $-\text{NR}^{20}\text{COR}^{19}$ 和 $-\text{CONR}^{20}\text{R}^{19}$ ；和任意的 R^{11-18} 任选与聚合物中相邻的重复单元形成环系；且 R^{17} 和 R^{18} 任选

一起形成环系；

R^{19} 和 R^{20} 彼此独立地选自 H、烷基、被取代的烷基、芳基、被取代的芳基、杂芳基和被取代的杂芳基；且相邻的 $R^{19,20}$ 基团任选一起形成环系；

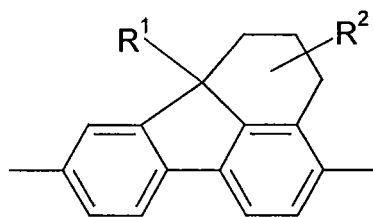
且其中或者

a) R^{17} 与 R^{16} 形成环系，或者

b) R^{17} 与 R^{16} 形成环系，且 R^{18} 与 R^{11} 形成环系，

其中该两个环系任选共用多于一个原子。

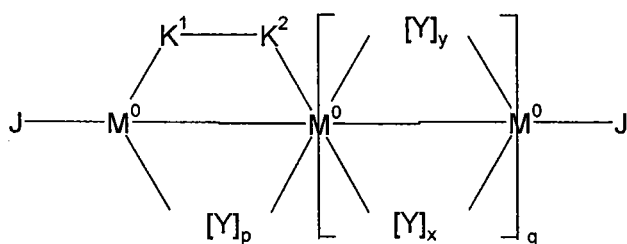
通式 XIII 的基团优选是以下的亚通式：



XIIIa

其中 R^1 和 R^2 如上定义。

- 通式 XIV 的基团，如在 DE 102006003710.3 中的公开：



XIV

其中

M^0 在多次出现情况下彼此独立，是具有 2~40 个碳原子的芳香、杂芳或非芳香环系，它们未被取代或被一个以上相同或不同的基团 R^1 取代，

$K^{1,2}$ 和 Y 在多次出现情况下彼此独立, 是与 M 形成环状体系的桥联基团, 选自 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=Te$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $S(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 、 $P(=O)R^1$ 、 $P(=S)R^1$ 、 $C\equiv C$ 或这些基团一个、两个、三个或四个的组合;

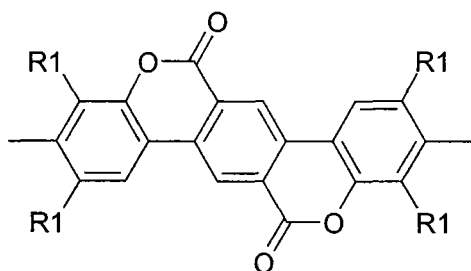
J 是与聚合物的连接基团, 也可以是被取代或未取代的碳碳双键或三键, 具有 2~40 个碳原子、被取代的芳香或杂芳或非芳香环系, 它们未被取代或被一个以上相同或不同的基团 R^1 取代,

R^1 如在通式 I 中的定义,

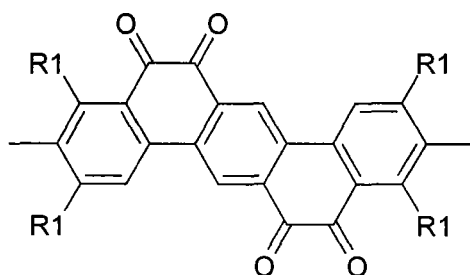
x, y, p 在多次出现情况下彼此独立, 是 0 或 1, 条件是 x 和 y 的至少一个是 1,

q 是 ≥ 1 的整数。

通式 XIV 的基团优选选自以下的亚通式:



XIV1

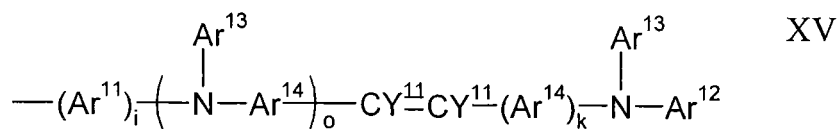


XIV2

其中 R^1 如以上的定义。

其他优选的发光基团 A^{em} 是选自以下通式的那些:

- 通式 XV 的乙烯基三芳基胺, 如在 DE 2005060473.0 中公开的:



其中

Ar^{11} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{21} 取代,

Ar^{12} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{22} 取代,

Ar^{13} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{23} 取代,

Ar^{14} 每次出现彼此独立, 是单或多环的芳基或杂芳基, 它们任选被一个以上基团 R^{24} 取代,

Y^{11} 在多次出现的情况下彼此独立, 选自H、F、Cl, 或者具有1~40个碳原子、任选被取代和任选包括一个以上杂原子的碳基或烃基, 任选两个基团 Y^{11} , 或者基团 Y^{11} 与相邻的基团 R^{21} 、 R^{24} 、 Ar^{11} 或 Ar^{14} , 一起形成芳香单或多核环系,

R^{21-24} 在多次出现的情况下彼此独立, 表示H、卤素、 $-\text{CN}$, $-\text{NC}$, $-\text{NCO}$, $-\text{NCS}$, $-\text{OCN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{X}^0$, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}^0$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{R}^0$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SF}_5$, 任选取代的甲硅烷基, 或者具有1~40个碳原子、任选被取代和任选包括一个以上杂原子的碳基或烃基, 其中任选两个以上基团 R^{21-24} 一起形成脂肪或芳香的单或多核环系; 且其中 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 也可以表示聚合物中的共价键,

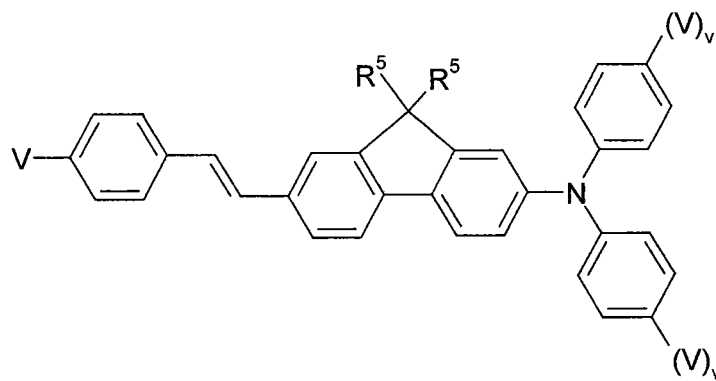
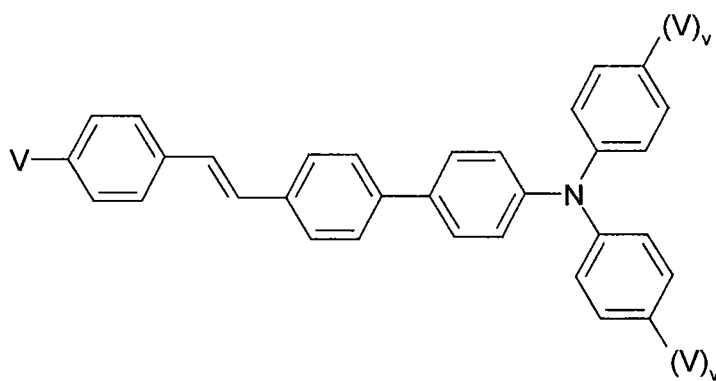
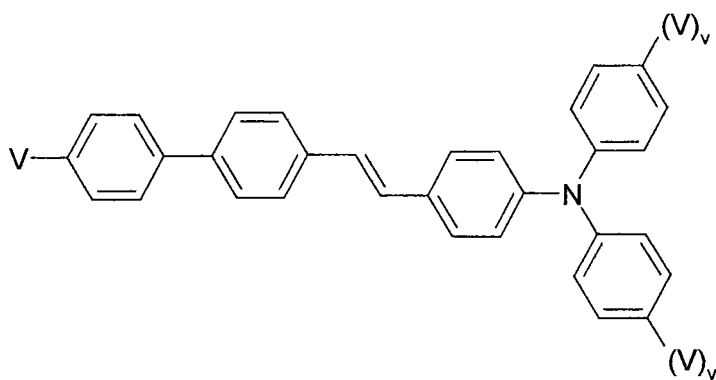
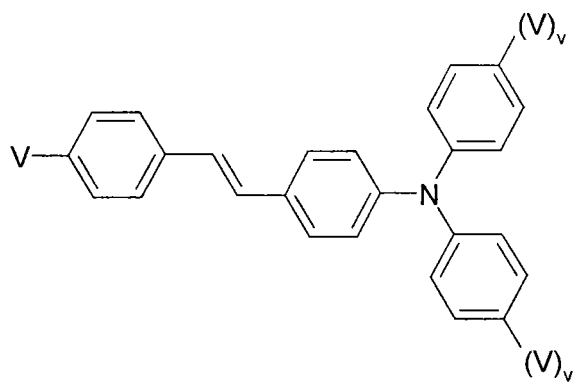
X^0 、 R^0 和 R^{00} 如在通式I中的定义,

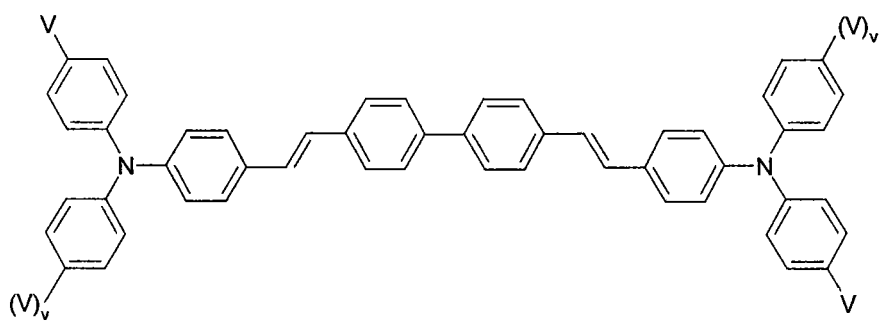
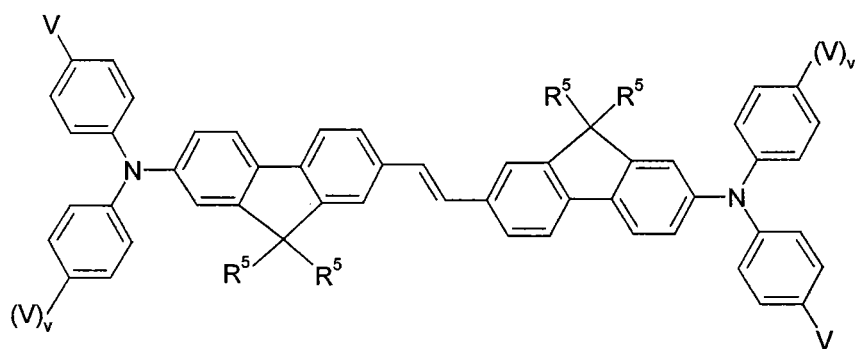
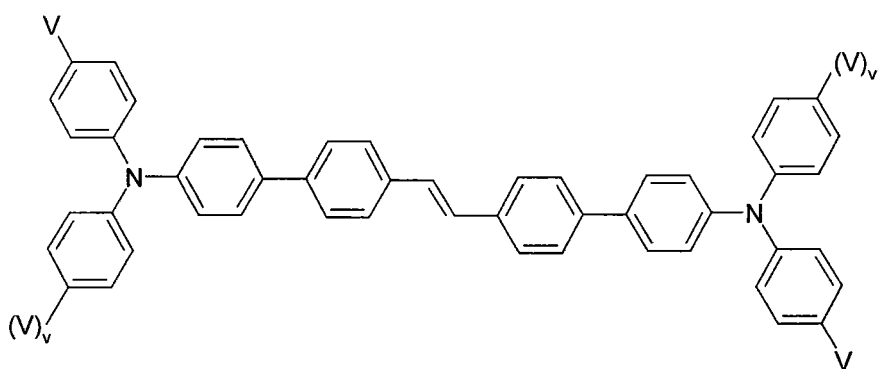
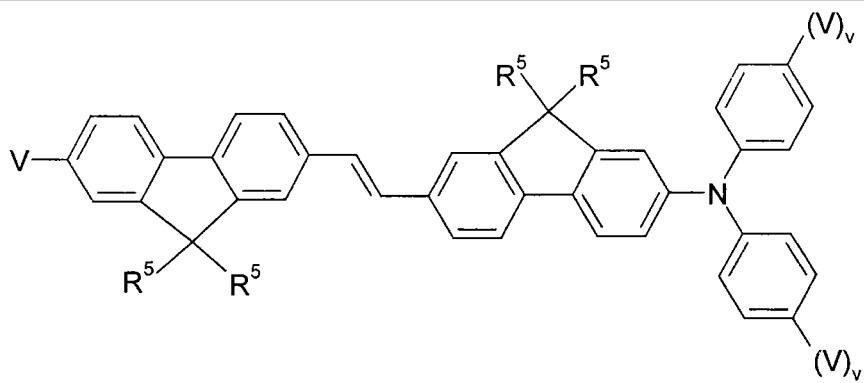
i 每次出现彼此独立, 是1、2或3,

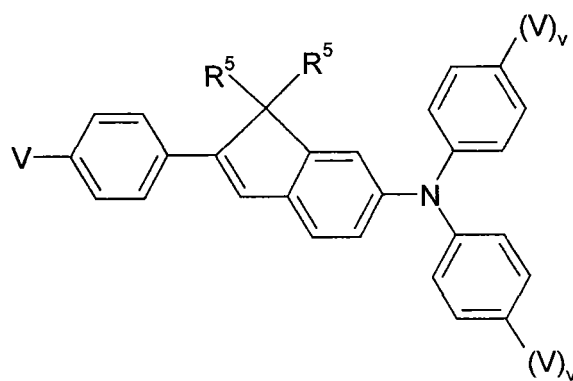
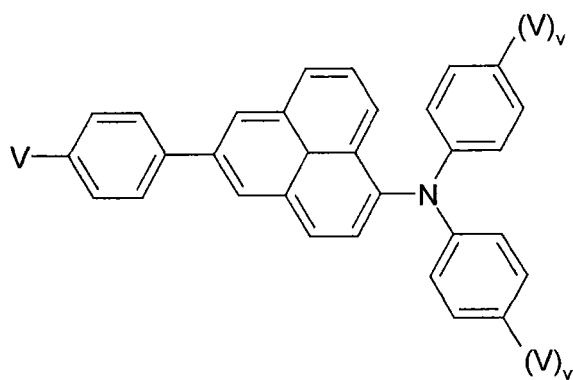
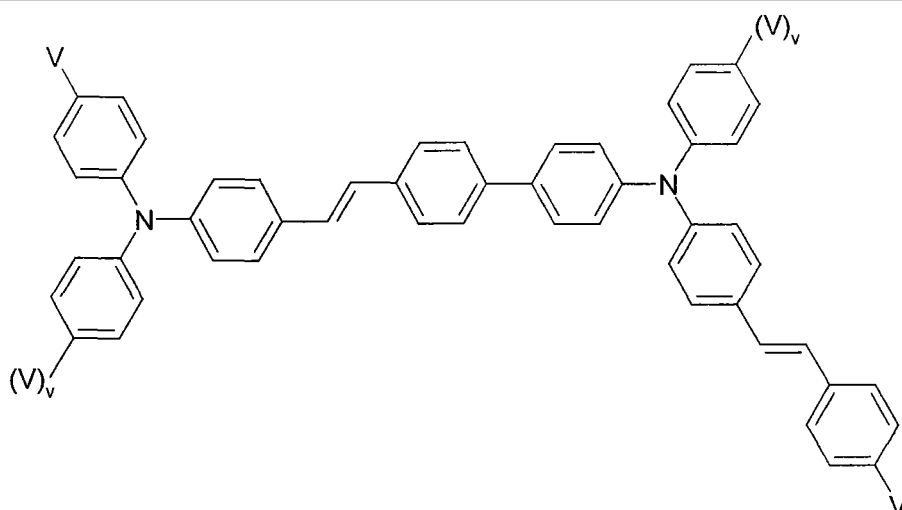
k 每次出现彼此独立, 是1、2或3,

o 每次出现彼此独立, 是0或1。

通式 XV 的基团优选选自以下的亚通式:



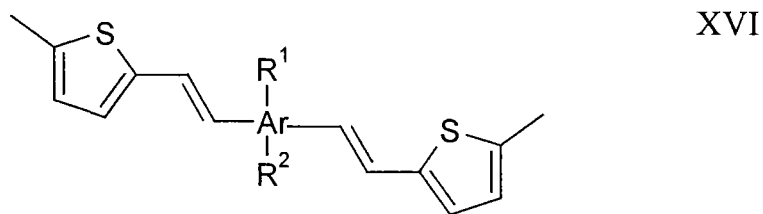




其中 V 是聚合物中的共价键，v 是 0 或 1，且 R^5 具有以上给出的 R^{24} 的含义之一。苯环任选被一个以上基团 R^5 取代。

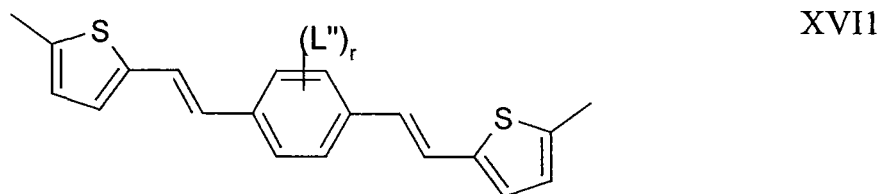
在聚合物 2 中通式 XV 的单元比例优选为 0.01~10mol%，非常优选为 0.5~5mol%，最优选为 1~2.5mol%。

- 通式 XVI 的 1,4-双(2-噻吩基乙烯基)苯, 如在 WO 2005/030827 中公开的:



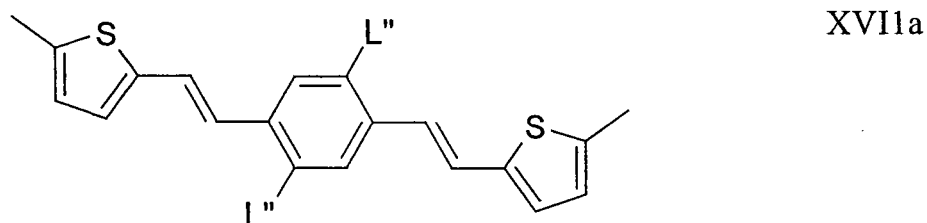
其中 R^1 和 R^2 如通式 I 中的定义, Ar 具有通式 II 中给出的 Ar^1 的含义之一。

通式 XVI 的基团优选具有以下的亚通式:



其中 L'' 和 r 如上定义, 且 L'' 优选是烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基, 非常优选 H、苯基、 C_{1-12} -烷基或烷氧基。

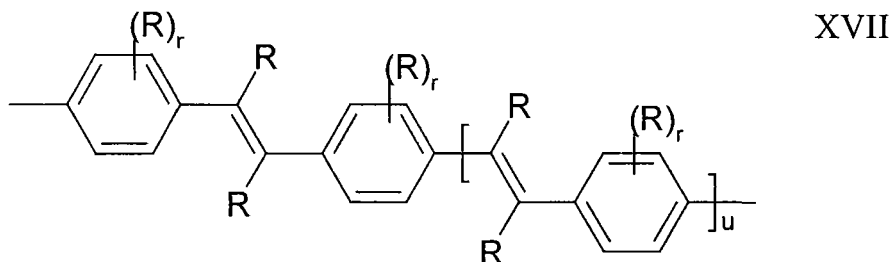
非常优选的通式 XVI 的基团具有以下的亚通式:



其中 L'' 优选是烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基, 非常优选 H、苯基、 C_{1-12} -烷基或烷氧基。

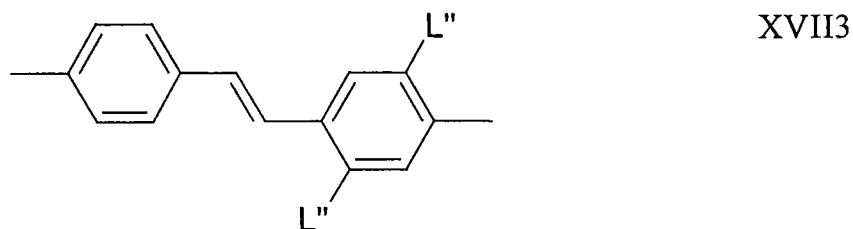
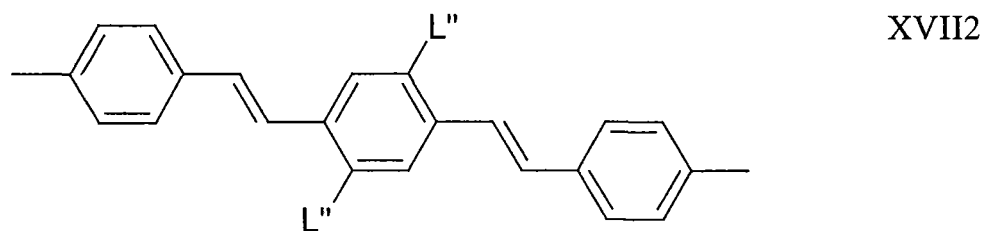
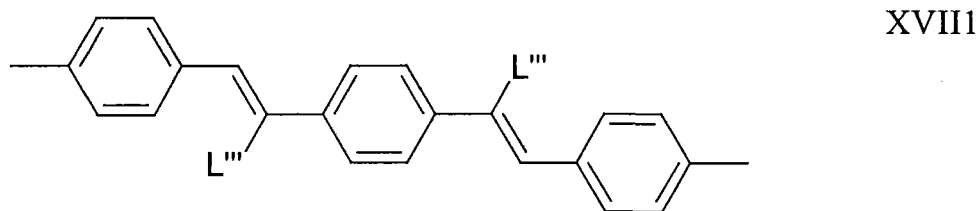
基。

- 通式 XVII 的 1,4-双(2-亚芳基乙烯基)苯, 如在 WO 00/46321 中公开的:



其中 R 和 r 如上定义, 且 u 是 0 或 1。

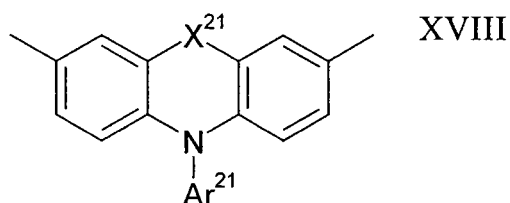
通式 XVII 的基团优选选自以下的亚通式:



其中 L'' 优选是烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基, 非常优选 H、苯基、C₁₋₁₂-烷基或烷氧

基；且 L''' 是 H、F、Cl、CN 或者任选氟化的具有 1~20 个碳原子的线性、支化或环状烷基，或者任选取代的具有 5~30 个碳原子的芳基，优选为 H 或苯基。

- 通式 XVIII 的基团：

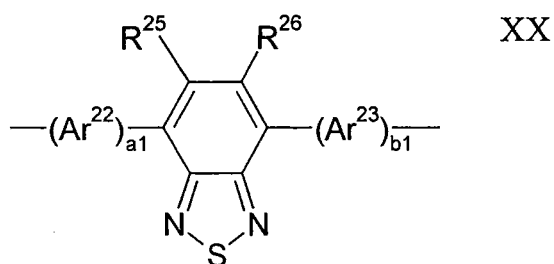
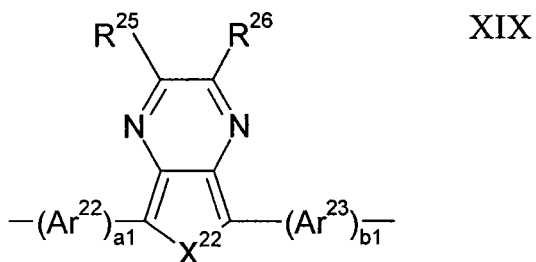


其中

X^{21} 是 O、S、 SO_2 、 $C(R^x)_2$ 或 $N-R^x$ ，其中 R^x 是具有 6~40 个碳原子的芳基或被取代的芳基或芳烷基，或者具有 1~24 个碳原子的烷基，优选具有 6~24 个碳原子的芳基，非常优选具有 6~24 个碳原子的烷基化的芳基，

Ar^{21} 是任选取代的具有 6~40，优选 6~24，非常优选 6~14 个碳原子的芳基或杂芳基。

以下通式的基团：



其中

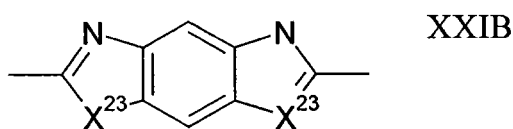
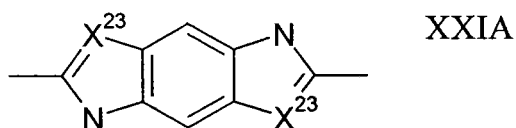
X^{22} 是 $R^{27}C=CR^{27}$ 或 S, 其中优选每个 R^{27} 独立地选自氢、烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基,

R^{25} 和 R^{26} 是相同或不同的, 每一个是取代基团,

Ar^{22} 和 Ar^{23} 在多次出现情况下彼此独立, 是具有 2~40 个碳原子的二价芳香或杂芳环系, 它们任选被一个以上基团 R^{25} 取代, 且

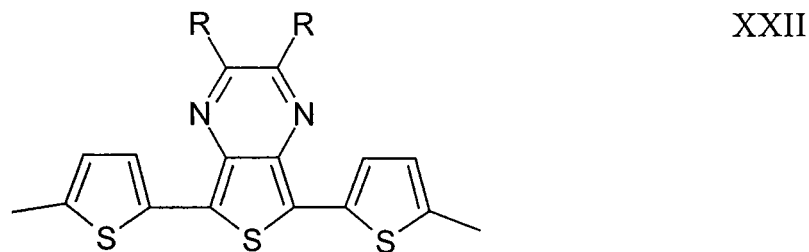
a1 和 b1 每次出现彼此独立, 是 0 或 1。

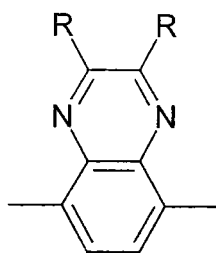
以下通式的基团:



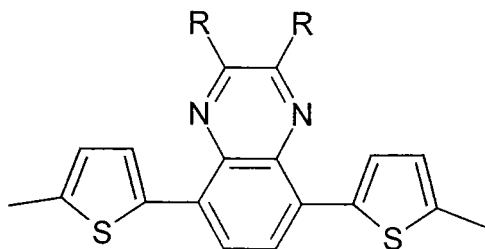
其中 X^{23} 是 NH、O 或 S。

- 以下通式的基团:

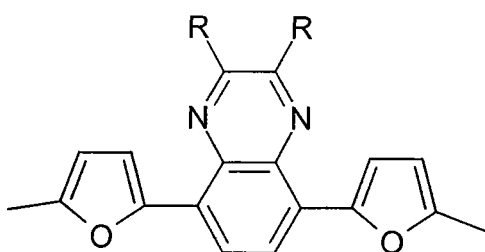




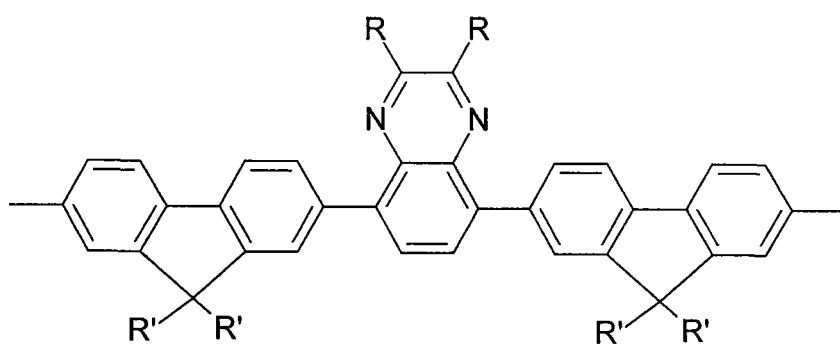
XXIII



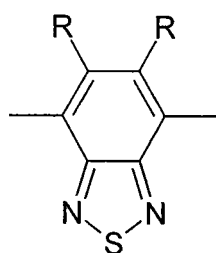
XXIV



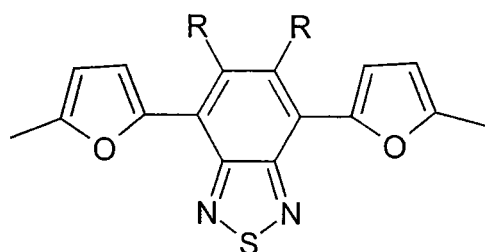
XXV



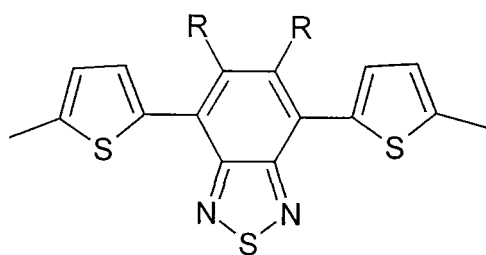
XXVI



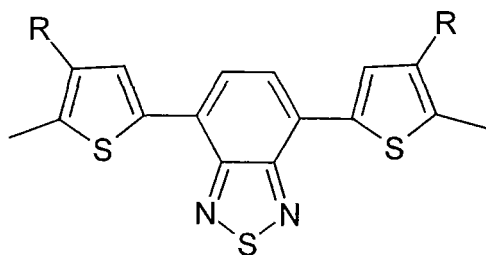
XXVII



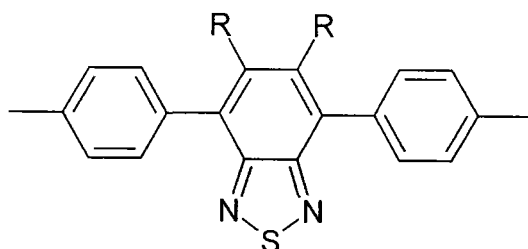
XXVIII



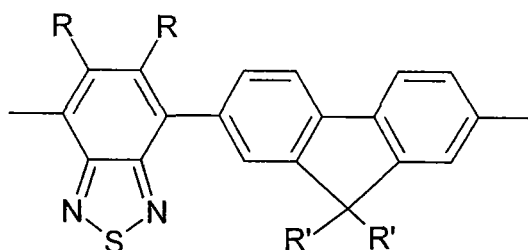
XXIX



XXX



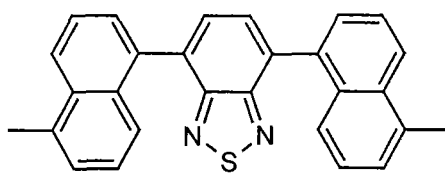
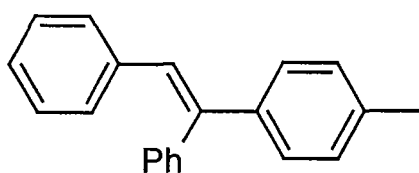
XXXI

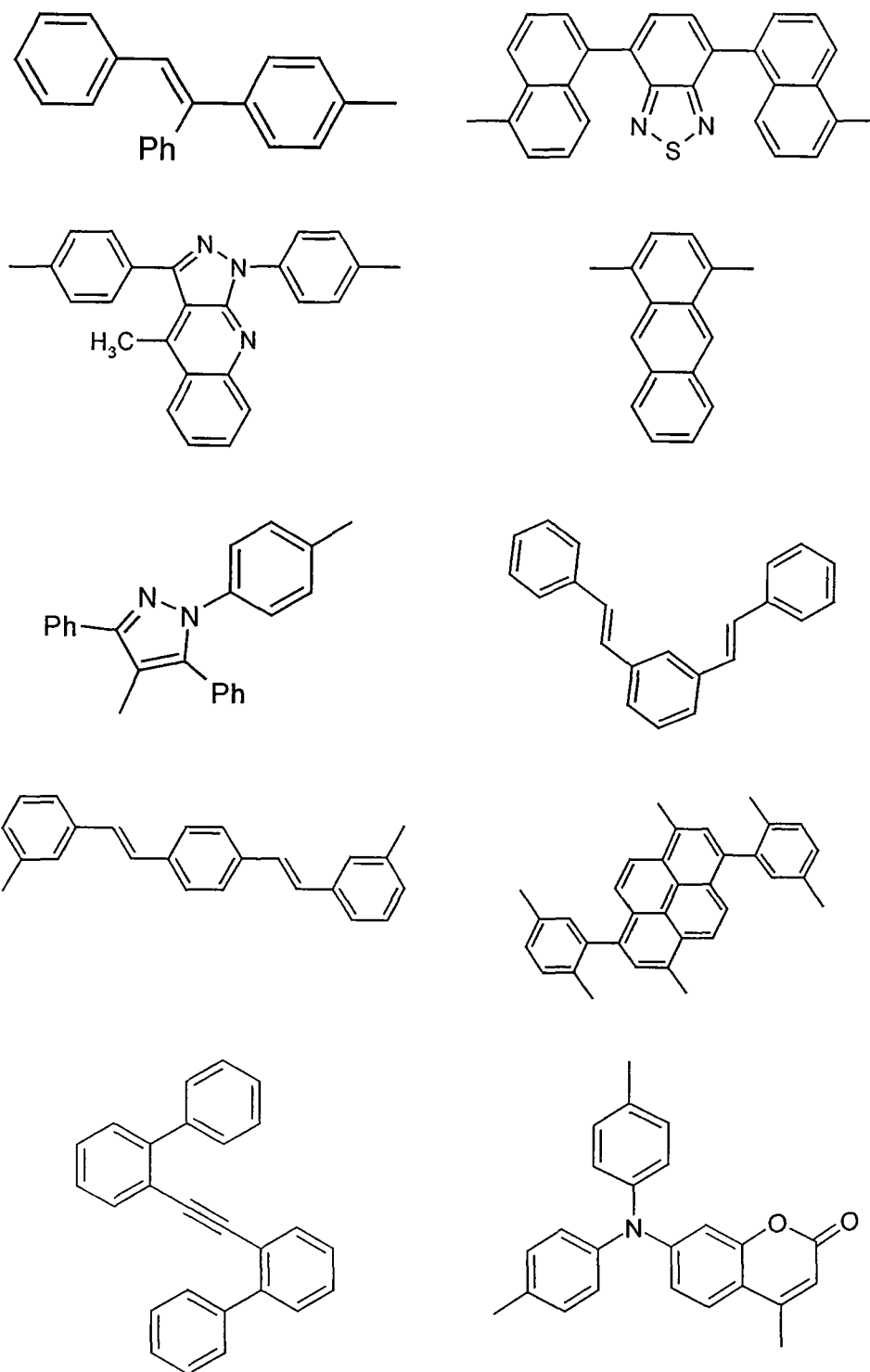


XXXII

其中R和R'如上定义，每次出现彼此独立，优选是H、烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基。R优选是H、苯基或具有1、2、3、4、5或6个碳原子的烷基。R'优选是正辛基或正辛氧基；

- 选自以下通式的基团：



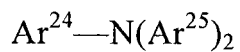


其中Ph表示苯基；

其他能用作激子形成基团A^{ex}或发光基团A^{em}适当和优选的基团是选自以下通式的那些：

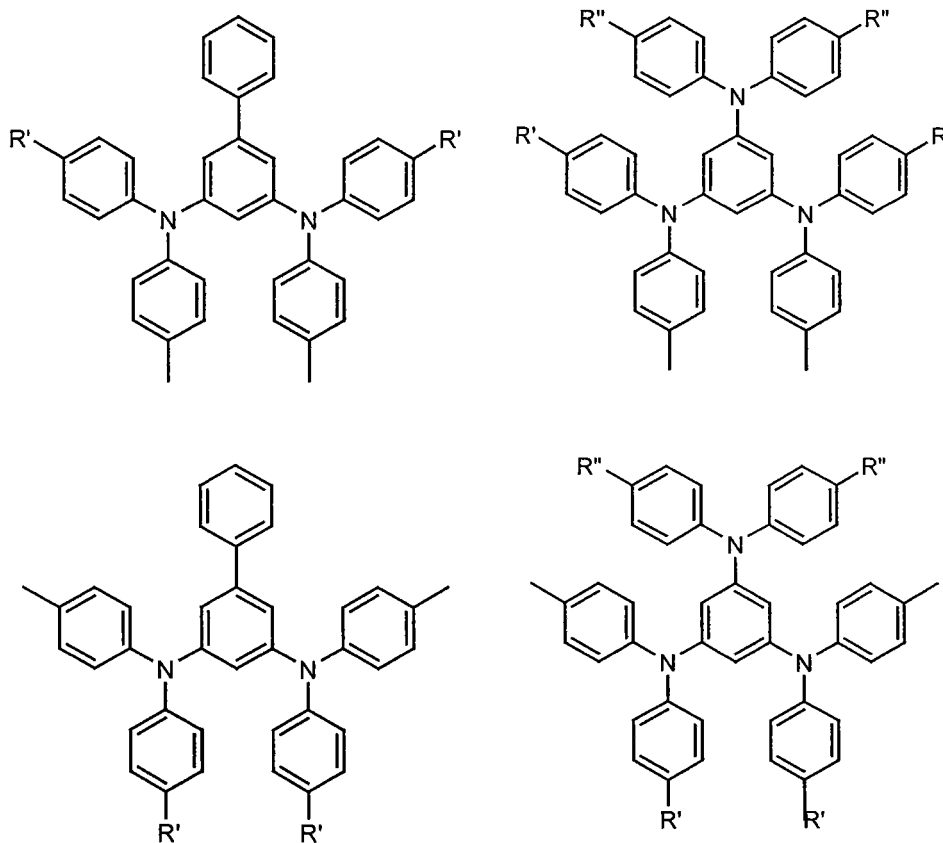
- 通式 XXXIII 的三

嗪（如在 WO 01/49769 中公开的）：



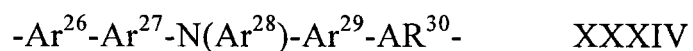
XXXIII

其中 Ar^{24} 是被取代或未取代的杂芳基，且每个 Ar^{25} 是相同或不同的并包括被取代或未取代的芳基或杂芳基。该类型优选的基团如下：



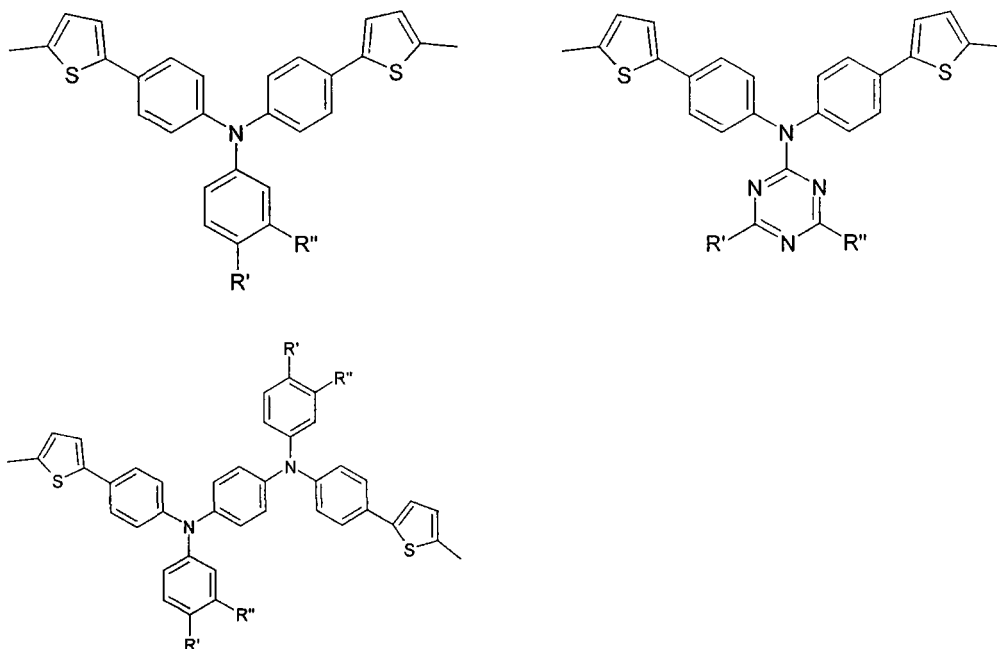
其中 R' 和 R'' 如上定义；

- 包括一个以上杂芳基团的通式 XXXIV 的三芳基胺（如在 WO 03/35714 中公开的）：



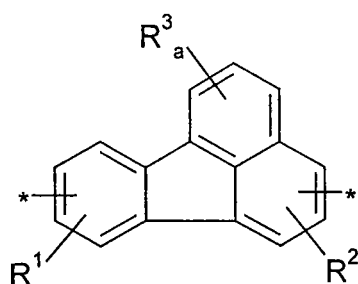
其中 Ar^{26-30} 彼此独立地具有以上给出的 Ar^1 的含义之一，且 Ar^{26-30}

的至少一个是任选取代的杂芳基，例如噻吩或三嗪。该类型优选的基团如下：

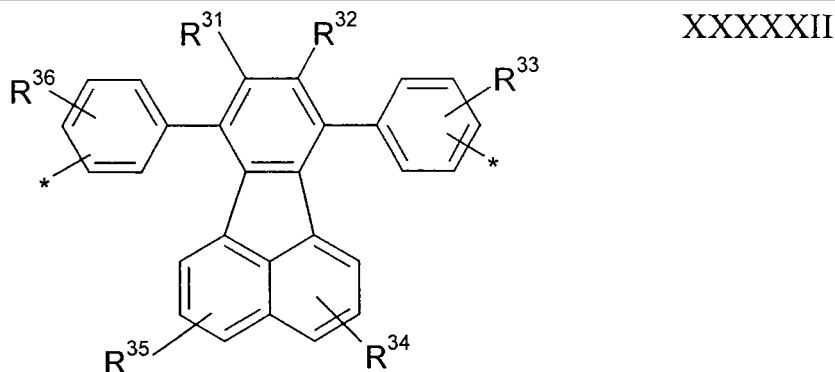


其中 R'和 R''如上定义，优选是烷基、全氟烷基、烷基芳基、芳基烷基、杂芳基、芳基、烷氧基、芳氧基或硫代烷基。

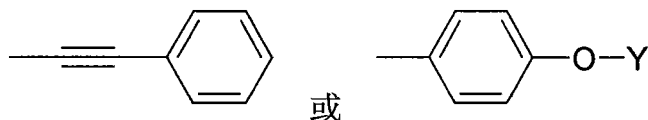
其他适当和优选的骨架基团是选自以下通式的那些，如在 WO 2006/114364 A1和EP 1345477 A2中公开的：



XXXXI



其中 R^{31-36} 彼此独立地选自 H、烷基、芳氧基、芳香残余、稠合的芳香环系、杂芳残余、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{E})$ -或 $(Z)-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、甲基苯乙烯基、 $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或缩水甘油基，



其中 Y 代表丙烯酰基、甲基丙烯酰基、邻-或对甲基苯乙烯基、 $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或缩水甘油基。

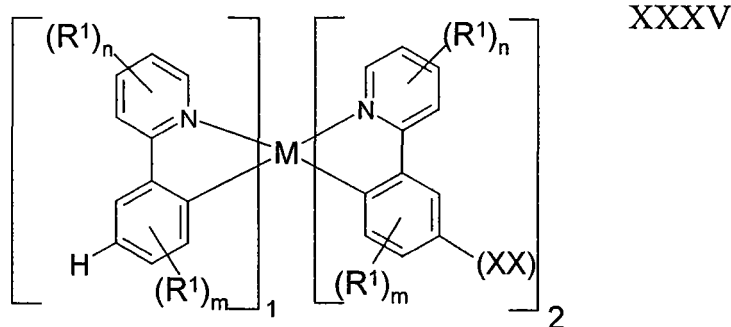
在本发明另外优选的实施方式中，聚合物2包括一个以上相同或不同的从三线态发光的发光基团 A^{em} 。该类型适当的基团是本领域普通技术人员已知并描述于文献中的。尤其优选基于或源自金属络合物的基团。

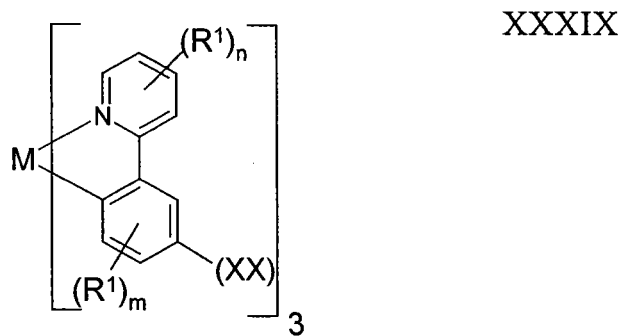
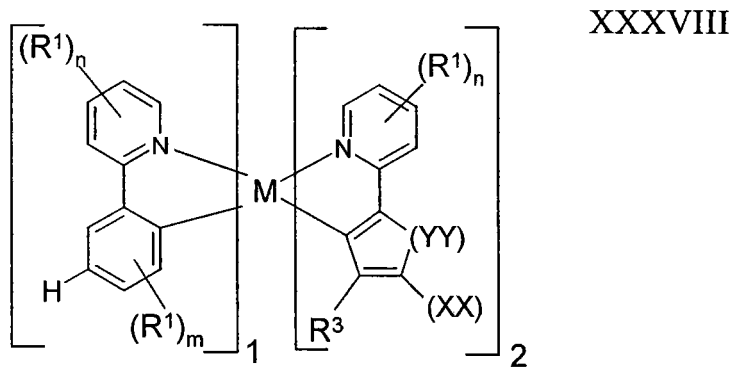
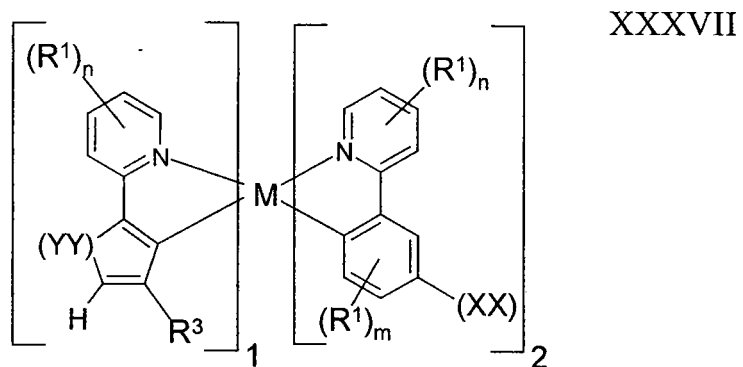
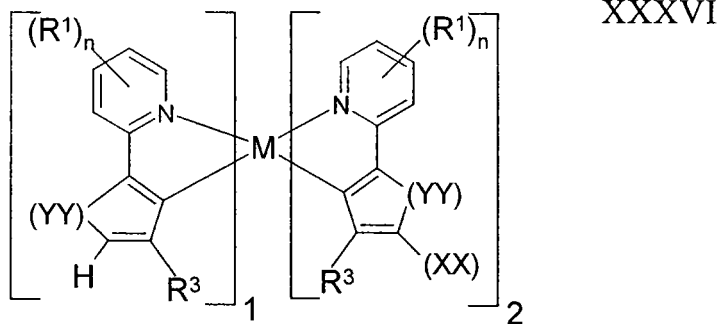
这些基团优选选自通式 $\text{M}(\text{L})_z$ ，其中M是金属原子，L每次出现彼此独立地是经由一个、两个或多个位置与M配位或结合至M的有机配体，z是 >1 的整数，优选1、2、3、4、5或6，其中这些基团经由一个或多个，优选一个、两个或三个位置，优选经由配体L连接至聚合物。

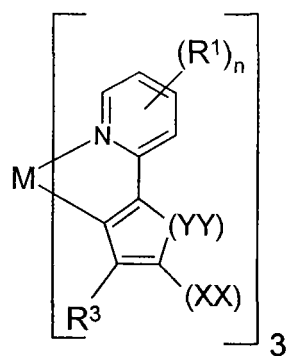
M是优选选自过渡金属的金属原子，特别是第VIII族的或镧系元素的那些，非常优选选自Rh、Os、Ir、Pt、Au、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Re，最优选Os、Ir、Rh或Pt。M也可以表示Al、Be或Zn。

L优选是中性的（非离子的）或阴离子的单或双齿的有机配体。这种配体在本领域中是已知的。适当的中性单齿配体例如是CO、异腈、胺、膦、亚磷酸盐、肼、锍烷，或N-杂环，如吡啶、哒嗪、吡嗪或三嗪。适当的阴离子单齿配体例如是卤离子、氰离子、氰酸根、异氰酸根、硫氰酸根、异硫氰酸根、醇氧根、硫代醇氧根、氨化物根、羧酸根，或阴离子的N-杂环，如吡咯根、咪唑根、吡唑根。适当的二齿配体例如是二胺（如乙二胺或它的N-烷基衍生物），亚胺，二亚胺，具有两个N原子的杂环（如2,2'-联吡啶或邻菲咯啉），二膦，源自1,3-二酮（如乙酰丙酮）的1,3-二酮化物，源自3-酮酯的3-酮化物，源自氨基酸（如吡啶-2-羧酸，喹啉-2-羧酸，皮考啉酸(吡啶-2-羧酸)）的羧酸根，源自水杨基亚胺的水杨基亚胺化物，源自二醇（如乙二醇）的二醇化物，或源自二硫醇的二硫醇化物，如1,2-亚乙基二硫醇化物。其他适当的配体选自具有4~50个碳原子的单或多环的芳香或杂芳基团，优选包含至少一个N原子，它们任选被取代，例如8-羟基喹啉、苯并羟基喹啉、2-苯基吡啶、2-苯基苯并噻唑、2-苯基苯并𠝹唑、紫菜碱或它们的衍生物。

该类型适当和优选的基团例如是以下通式的那些（如在WO 02/68435中公开的）：



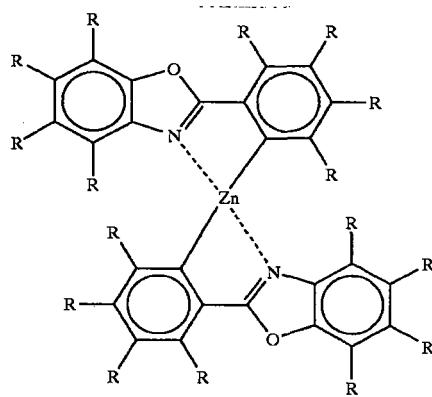
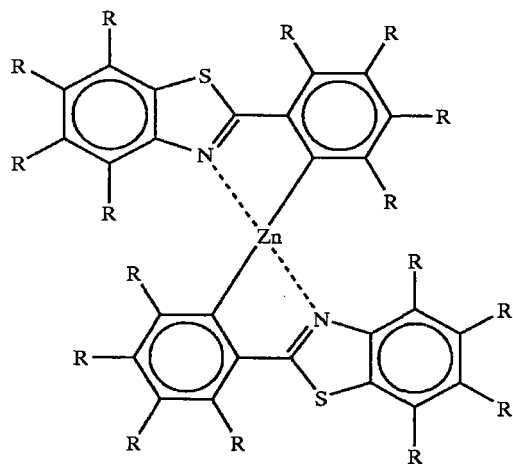
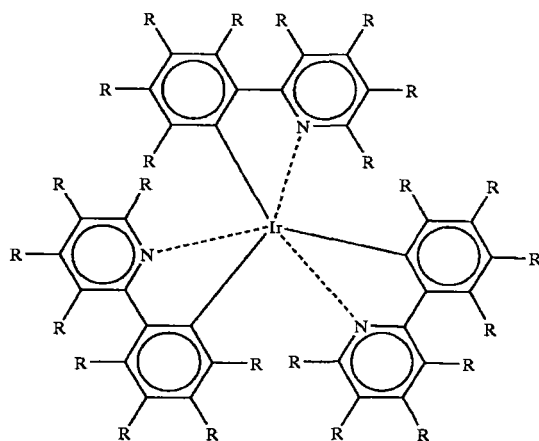
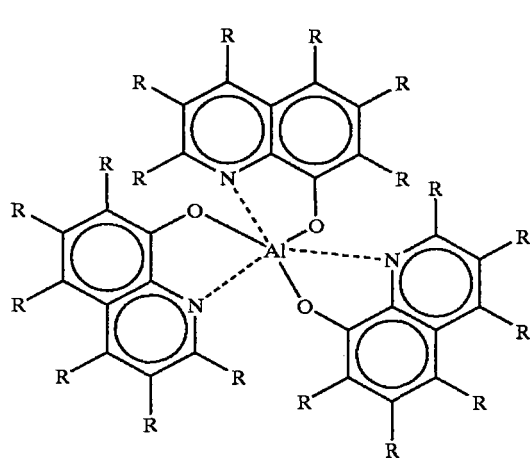


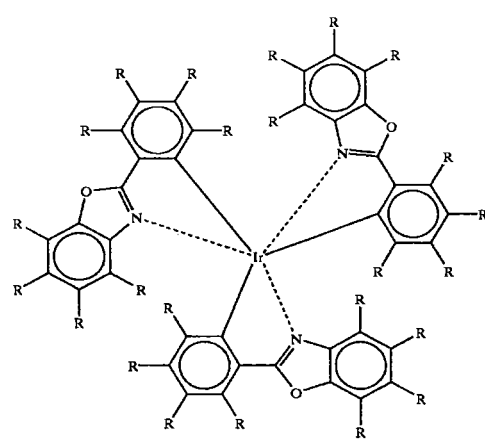
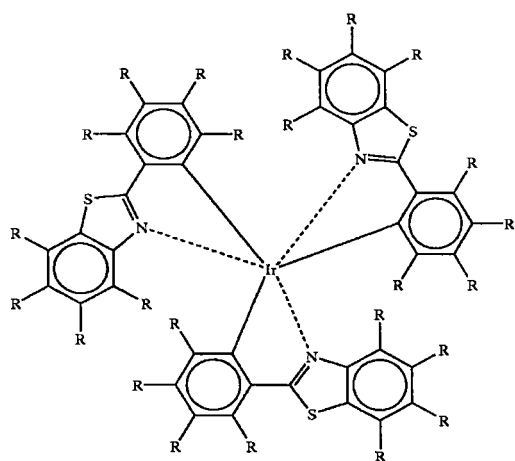
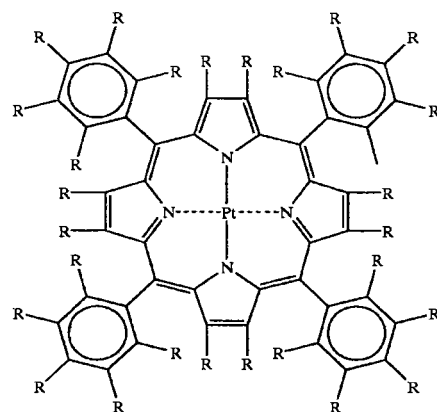
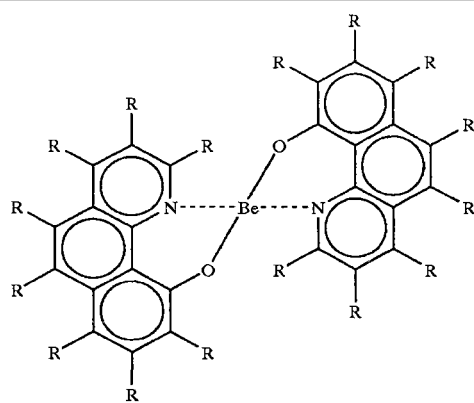
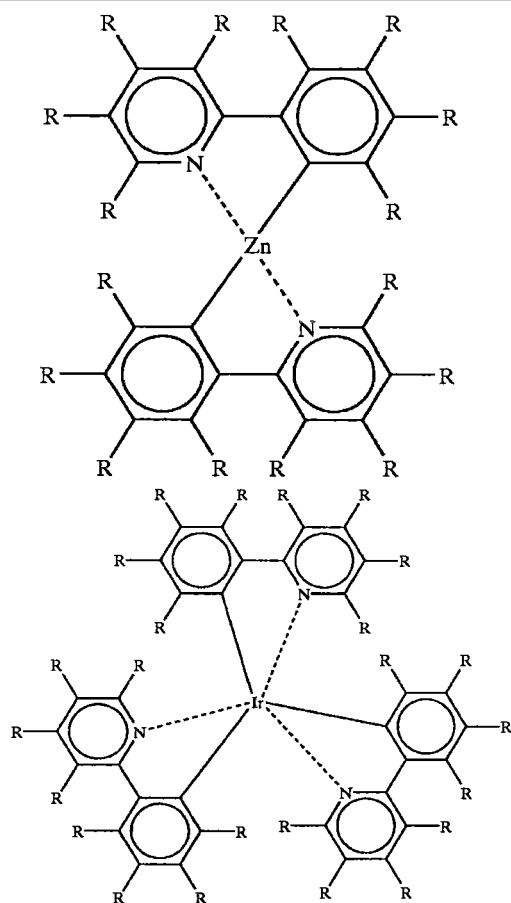


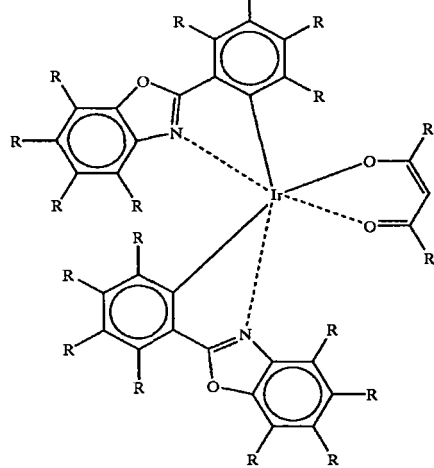
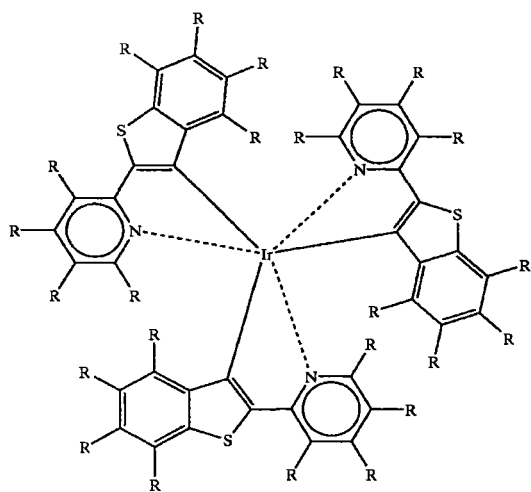
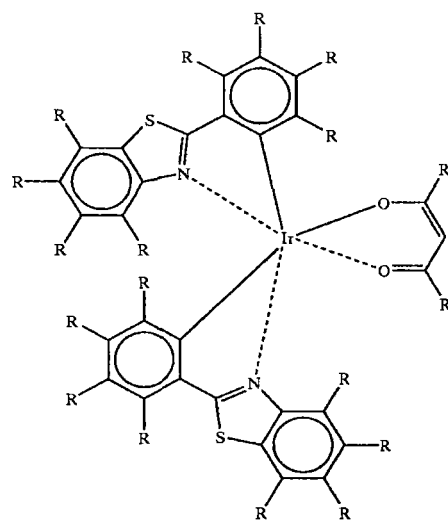
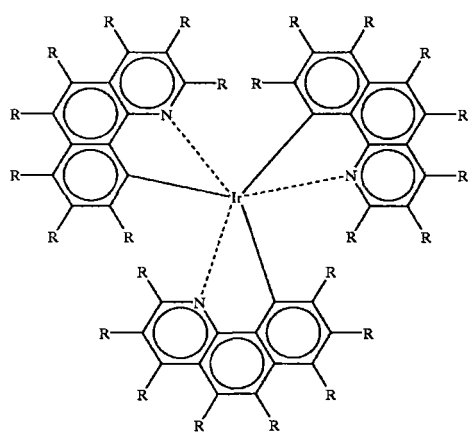
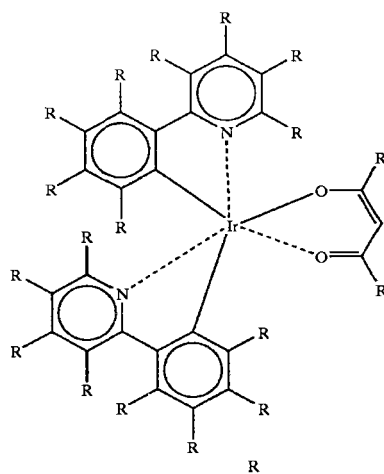
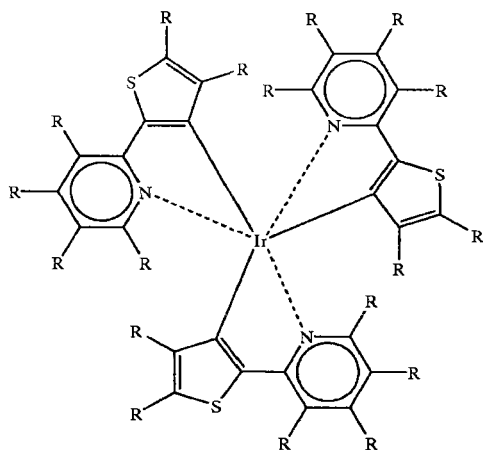
XXXX

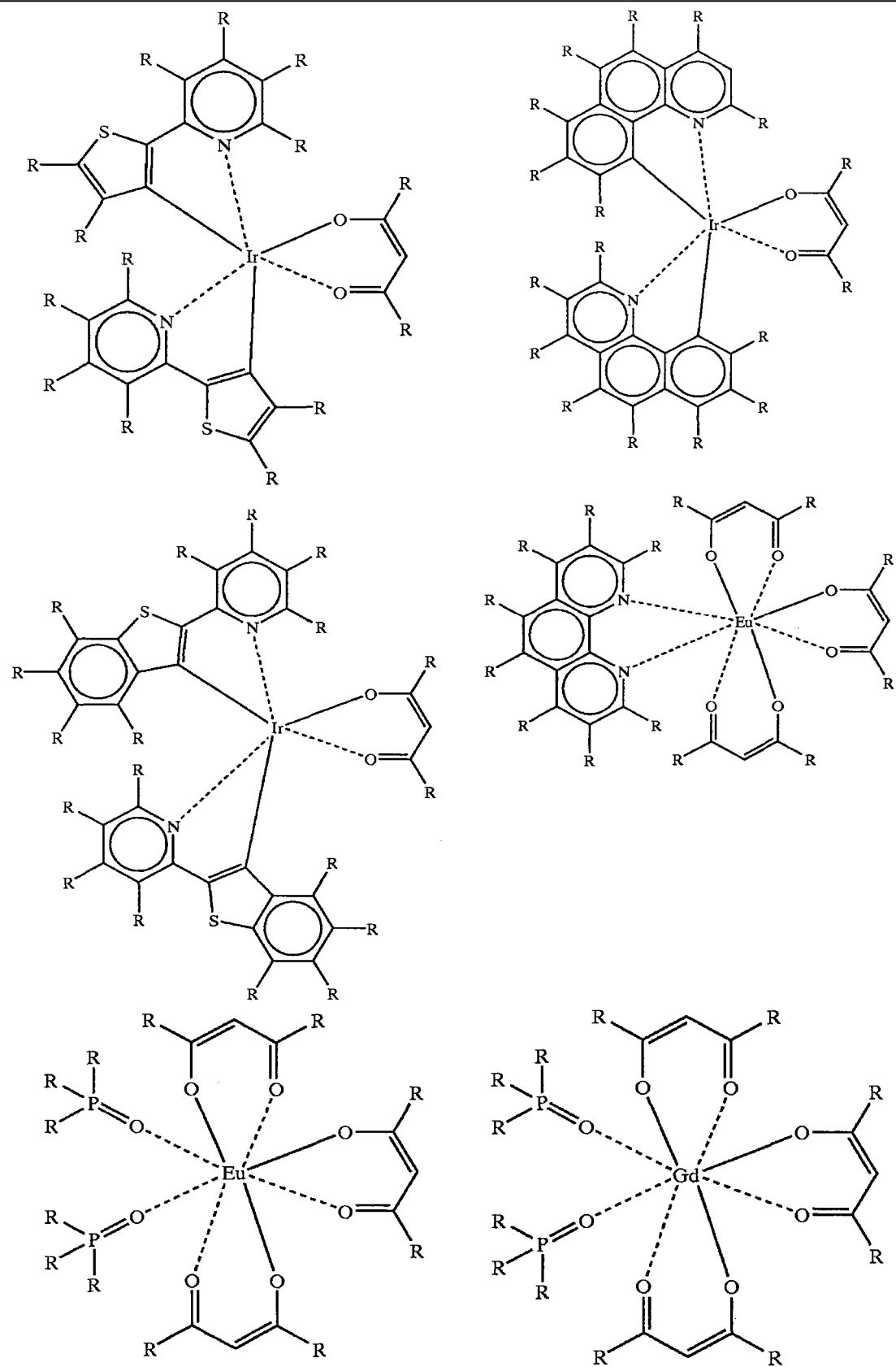
其中 R^1 、 R^3 、 m 和 n 如上定义。M是如上定义的金属原子，优选为Rh或Ir，XX是聚合物中的连接，且YY 每次出现彼此独立地是O、S或Se。

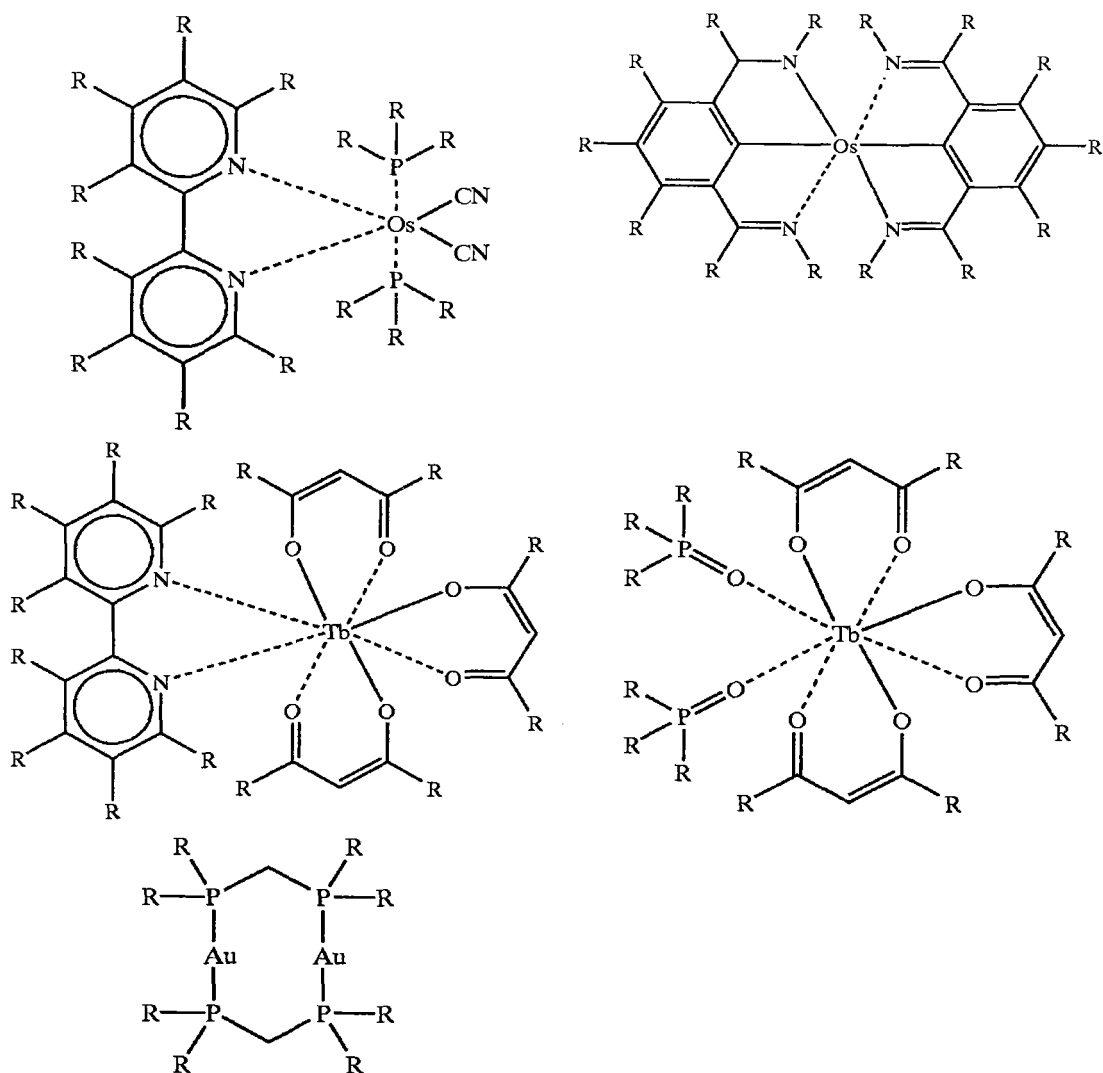
该类型其他适当和优选的基团例如是在US 6,696,180或US 2002/0193532 A1中公开的那些：





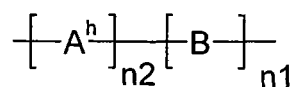




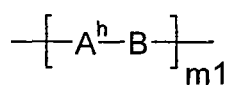


其中R具有以上给定的R¹的含义之一，并且一个以上，优选一个、两个或三个基团R，非常优选一个基团，在一个、两个或三个配体处，代表至聚合物中相邻单元的连接。

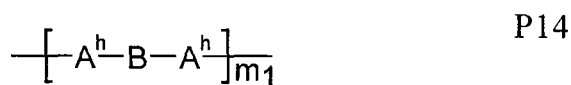
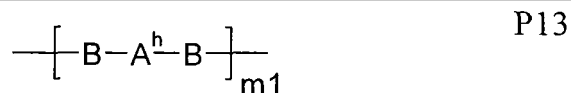
聚合物1优选选自以下的通式：



P11



P12



其中

A^{h} 是如上定义的空穴传输基团,

B 是如上定义的骨架基团,

$\text{m}1$ 是 > 1 的整数,

$0 < \text{n}1 < 1$,

$0 < \text{n}2 < 1$,

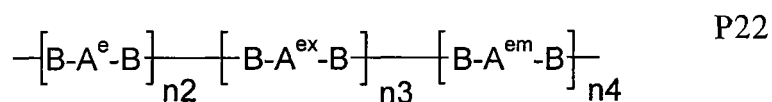
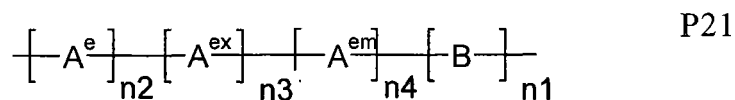
$\text{n}2 < \text{n}1$, 和

优选 $\text{n}1 + \text{n}2 = 1$ 。

在通式P11-14中的 A^{h} 优选选自通式II和III, 且 B 选自通式 I、IV、V、VI、VII、IX、X、XII、XIII和XIV。

其他优选的聚合物1是共聚物, 其包括选自通式P11、P12、P13和P14的一个或多个部分。

聚合物2优选选自以下的通式:



其中

A^{e} 是如上定义的电子传输基团,

A^{ex} 是如上定义的激子形成基团,

A^{em} 是如上定义的发光基团,

B 是如上定义的骨架基团,

$0 < n1 < 1$,

$0 < n2 < 1$,

$0 < n3 < 1$,

$0 \leq n4 < 1$,

优选 $n1 > n2$ 、 $n3$ 和 $n4$ 的每一个, 和

优选 $n1 + n2 + n3 + n4 = 1$ 。

A^{ex} 可以另外具有发光性能。 A^{em} 可以另外具有激子形成性能。
优选基团 A^e 、 A^{ex} 、 A^{em} 和B选自如上指出的通式I-XVII。

除以上公开的基团之外, 本发明聚合物可以包含一种以上通常在发光聚合物中用作主链单元或作为蓝色发光体的单元。这些通常是包含至少一个芳香或者其它的共轭基团的单元, 但是不使发光波长改变为绿色或红色。优选的是具有4~40个碳原子的芳基(以及苊或二苯乙炔衍生物, 和一些双(苯乙烯)亚芳基衍生物)包括单不限于被取代或未取代的1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,4-或9,10-亚蒽基、2,7-或3,6-亚菲基、4,4'-亚联苯基、4,4''-亚三联苯、4,4'-联-1,1'-亚萘基、4,4'-苊、4,5-二氢苊衍生物、4,5,9,10-四氢苊衍生物(例如公开于EP 0699699中的)、芴衍生物(例如公开于EP 0842208、WO 99/54385、WO 00/22027、WO 00/22026、WO 00/46321中的)、螺二芴衍生物(例如公开于EP 0707020、EP 0894107、WO 03/020790、WO 02/077060中的)和5,7-二氢二苯并噻庚英衍生物, 以及所谓的“梯形聚对苯”(LPPP)(例如公开于WO 92/18552中)和包含柄型结构的PPPS(例如公开于EP 0690086中)。

在本发明另外优选的实施方式中, 聚合物2包括一个以上相同或不同的激子形成单元(染料), 当吸收例如来自日光的光子时, 它们形成激子, 进一步通过将空穴传输到聚合物1并将电子传输到聚合物2中的电子传输单元而分离。该类型优选的基团是例如在Angew. Chem. Int.

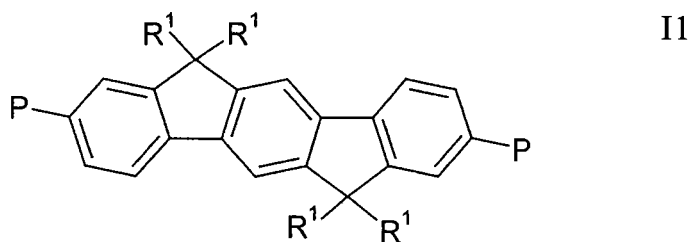
Ed. 2006, 45, 3364-3368中的茈萜生物，例如在Nature 1991, 353, 737页和Angew.Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5740-5744中公开的钌染料和它们的衍生物。

本发明的聚合物可以是统计或无规共聚物、交替的或区域规整的共聚物、嵌段共聚物或其组合。它们可以包含两个、三个或多个不同的单体单元。

本发明的聚合物可以通过任何适合的方法制备。例如，它们能适当地通过芳基-芳基偶联反应制备，例如Yamamoto偶联、Suzuki偶联、Stille偶联、Sonogashira偶联或Heck偶联。Suzuki偶联和Yamamoto偶联是特别优选的。

能聚合形成本发明聚合物重复单元的单体能根据已经公开在文献中并为本领域普通技术人员所知的适当方法制备。用于制备通式 I 茚并芴单体的适当且优选的方法例如描述在 WO 2004/041901 中。用于制备通式 II 三芳基胺单体的适当且优选的方法例如描述在 WO 99/54385 中。用于制备通式 IV 菲单体的适当且优选的方法例如描述在 WO 2005/104264 A1 中。用于制备通式 XV 乙烯基三芳基胺单体的适当且优选的方法描述例如在 DE 102005060473.0 中。

优选该聚合物从包括上述基团之一的单体制备，该基团连接至两个可聚合的基团P。因此，例如，用于通式II的单元的单体选自以下通式：



其中P是可聚合的基团，且 R^1 如上定义。因此，构建了用于上述其他通式的单元的单体。

优选地，基团P彼此独立地选自Cl、Br、I、O-甲苯磺酸酯、O-三氟甲磺酸酯、O-甲磺酸酯、O-全氟丁基磺酸酯、 $SiMe_{3-z}F_z$ （其中z是1或2）、O-SO₂Z、B(OZ¹)₂、-CZ²=C(Z²)₂、-C≡CH和Sn(Z³)₃，其中Z和Z¹⁻³选自烷基和芳基，其每个任选被取代，且两个基团Z¹也可以形成环状基团。

优选用于聚合的方法是Suzuki聚合，例如描述在WO 00/53656中，Yamamoto聚合，例如描述在T. Yamamoto等人，Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205或WO 2004/022626 A1中，以及Stille偶联。例如，当通过Yamamoto聚合合成线性聚合物时，优选使用如上所述具有两个反应性卤化物基团P的单体。当通过Suzuki聚合合成线性聚合物时，优选使用如上所述其中至少一个活性基团P是硼衍生物基团的单体。

Suzuki聚合可用于制备区域规整、嵌段和无规共聚物。特别是，无规共聚物可以从上述单体制备，该单体中一个活性基团P是卤素，另一个活性基团P是硼衍生物基团。作为选择，嵌段共聚物或交替共聚物，特别是AB-类型共聚物，可以从第一和第二上述单体制备，其中第一单体的两个活性基团都是硼，且第二单体的两个活性基团都是卤化物。嵌段共聚物的合成详细描述于例如WO 2005/014688 A2中。

也可以从具有结构P-AB-P的单一单体单元制备例如AB类型的聚合物。

Suzuki聚合使用Pd(0)络合物或钯(II)盐。优选的钯(0)络合物是带有至少一个膦配体（例如Pd(Ph₃P)₄）的那些。另外优选的膦配体是三(邻-甲苯基)膦，即Pd(o-Tol)₃。优选的Pd(II)盐包括乙酸钯，即，Pd(OAc)₂。

Suzuki聚合在碱存在下进行，例如碳酸钠，磷酸钾，或者有机碱比如碳酸四乙基铵。Yamamoto聚合使用Ni(0)络合物，例如双(1,5-环辛二烯基)镍(0)。

作为如上所述卤素的替代方案，能使用通式-O-SO₂Z的离去基团，其中Z如上所述。这种离去基团的特殊实例是甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

本发明另一方面是包含如上和如下所述一种或多种聚合物共混物的电子或电光器件。另一方面是如上和如下所述的聚合物共混物在电子或电光器件中的用途。特别优选的器件是PLEDs。

该器件组件通常由基材（例如，玻璃片或塑料箔），第一电极，包括导电掺杂聚合物的中间层，根据本发明的半导体层，以及第二电极组成。使器件图案化，并根据期望的应用场合提供触点，然后密封，以避免接触会剧烈降低其寿命的水和空气。也可以优选使用导电的电掺杂聚合物作为电极，而在这样情况下，能省略包括该导电聚合物的中间层。对于在 OFETs 和 TFTs 中的使用，除第一和第二电极（源极和漏极）之外，该器件必须包含另外的电极（栅极）。该栅极与有机半导体层通过绝缘体层隔开，该绝缘体包括具有通常高（但是有时也可以是低的）介电常数的绝缘材料。取决于希望的应用场合，器件包括一个或多个另外的层也是适合的。

选择电极使得它们的电势与相邻有机层的电势相匹配，以保证空穴或电极注入尽可能有效。优选的阴极材料是具有低电子逸出功的金属，包括不同金属的金属合金或多层结构，诸如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素（例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb 等）。在多层结构情况下，除上述提及的金属之外，还可以使用其他具有相对高电子逸出功的金属，例如 Ag。在此情况下，通常使用金属的组合，例如 Ca/Ag 或 Ba/Ag。也可以优选在金属阴极与有机半导体之间施加

具有高介电常数的材料的薄中间层。用于该目的有用的材料例如是碱金属或碱土金属的氟化物或氧化物（例如 LiF 、 Li_2O 、 BaF_2 、 MgO 、 NaF 等）。该介电层的厚度优选为 1~10nm。

优选的阳极材料是具有高电子逸出功的那些。优选该阳极的电势大于 4.5eV（相对于真空）。用于该目的适当的材料是具有高氧化还原电势的金属，例如 Ag 、 Pt 或 Au 。也可以优选使用金属/金属氧化物电极（如 Al/Ni/NiO_x 、 Al/Pt/PtO_x ）。对于一些应用场合，至少一种电极必须是透明的，以能够例如辐照该有机材料（在 OSCs 中）或使光去耦（在 OLEDs/PLEDs、O-LASERs 中）。优选的组件包括透明的阳极。用于该目的优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别优选的是氧化锡铟（ITO）或氧化锌铟（IZO）。其他还优选的是导电的掺杂有机材料，特别是导电的掺杂聚合物。

作为阳极上的电荷注入层，能使用各种掺杂的导电聚合物。优选的聚合物是导电率 $>10^{-8} \text{ S/cm}$ 的那些。该层的电势优选为 4~6eV（相对于真空）。优选的层厚度为 10~500nm，非常优选 20~250nm。非常优选使用聚噻吩衍生物，如聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩)（PEDOT），以及聚苯胺（PANI）。掺杂通常用酸或氧化试剂进行。优选用聚合物的或聚合物结合的 Brönsted 酸进行掺杂。用于该目的优选的材料是聚合的磺酸，特别是聚苯乙烯磺酸、聚乙烯磺酸和聚-(2-丙烯酰胺-2-甲基-丙烷磺酸)（PAMPSA）。该导电聚合物通常作为水性溶液或分散体施加，并且不溶于有机溶剂，这使得能自有机溶液施加随后的层。

通常，将该共混物涂覆在由被导电聚合物层覆盖的 ITO 涂覆的玻璃组成的器件结构上。取决于 ITO 的粗糙度，导电聚合物的厚度在 10~200nm 之间变化。然后，自溶液在导电聚合物上涂覆该聚合物混合物，厚度为 20~120nm，优选 60~100nm。通常，导电聚合物和该共混物在涂覆之后烘焙确定的一段时间以除去剩余的溶剂（水和有机溶剂）。烘焙温度因使用的聚合物而不同，通常在 100~200℃ 的范围内进

行 1~120 分钟, 优选在 130~200℃ 下进行 1~60 分钟, 最优选在 150~180℃ 下进行 10~30 分钟。

在该共混物顶部涂覆阴极之后, 通常器件通过盖子覆盖以避免湿气和氧的渗透。

在本发明另一实施方式中, 还能在中间层上涂覆共混物。在该情况下, 具有空穴传输性能的聚合物, 其可以是聚合物 1 或不同的聚合物, 自有机溶液涂覆在导电聚合物上, 并在高温下加热膜以形成中间层。然后, 未固化的中间层残余物用有机溶剂洗去, 直接将共混物涂覆在沉积的中间层上。作为选择, 该共混物还可以直接涂覆在中间层上。在涂覆该共混物之后, 再一次进行如上所述的加热步骤。

电子或电光器件还可以是例如有机场效应晶体管 (OFET)、薄膜晶体管 (TFT)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机激光二极管 (O-laser)、有机集成电路 (O-IC)、射频识别 (RFID) 标签、光探测器、传感器、逻辑电路、存储元件、电容器、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电衬底或图案、光导体、电子照相元件或有机发光晶体管 (OLET)。

本发明另一方面涉及包括如上和如下所述一种或多种聚合物共混物与一种或多种有机溶剂的溶液。

适当和优选的有机溶剂的实例包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、一氯代苯、邻二氯苯、四氢呋喃、茴香醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧六环、丙酮、甲乙酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、萘满、十氢萘、茛满、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯和/或其混合物。

聚合物在溶液中的浓度优选为 0.1~10wt%，更优选为 0.5~5wt%。
任选地，如 WO 2005/055248 A1 中所描述的，该溶液还包括一种或多种粘合剂以调整流变性质。

在适当的混合和老化之后，将溶液评价为以下类别之一：完全溶液、边界溶液或不溶解。绘制等值线以描绘区分溶解性和不溶性的溶解度参数-氢键界限。落入溶解性区域中的“完全”溶剂能从文献值选择，诸如出版在“Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr 和 Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296 (1966)”。也可以使用并能确定溶剂共混物，如描述在“Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, 9-10 页, 1986”中。尽管希望在共混物中具有至少一种真溶剂，但这种方法可以导致“非”溶剂的共混物也会溶解本发明聚合物。

希望在现代微电子器件中产生小的结构或图案以减少成本（更大的器件/单位面积）并降低功率消耗。本发明的层的图案化可以通过例如光刻法或电子束平板印刷进行。

为了在电子或电光器件中用作薄层，本发明的聚合物共混物或溶液可以通过任何适当的方法沉积。与真空沉积技术相比较，更希望液体涂覆的器件，诸如 OLEDs。溶液沉积方法是特别优选的。优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、凸版印刷、丝网印刷、刮刀涂覆、辊筒印刷、反向辊筒印刷、平版印刷术、柔版印刷、轮转印刷、喷涂、刷涂或凹版移印。喷墨印刷是特别优选的，因为它可制备高分辨率显示器。

本发明选择的溶液可以通过喷墨印刷或微分散施用于预制的器件基材上。优选可用工业压电印刷头将有机半导体层施加到基材上，印刷头例如但不限于由 Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, XaAr 提供的那些。另外也

可使用诸如由 Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments Toshiba TEC 制造的那些半工业头, 或诸如由 Microdrop 和 Microfab 生产的单喷嘴微分散器。

为了通过喷墨印刷或微分散施用, 该聚合物应该首先被溶解在适当的溶剂中。溶剂必须满足上述要求, 而且必须不能对选用的印刷头具有任何不利的影响。另外, 溶剂应该具有 $>100^{\circ}\text{C}$, 优选 $>140^{\circ}\text{C}$, 更优选 $>150^{\circ}\text{C}$ 的沸点, 以防止由印刷头内溶液干燥而引起的可操作性问题。除以上提及的溶剂之外, 适当的溶剂包括被取代和未取代的二甲苯衍生物, 二- C_{1-2} -烷基甲酰胺, 被取代和未取代的茴香醚及其他酚醚衍生物, 取代的杂环, 诸如取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮, 被取代和未取代的 N,N-二- C_{1-2} -烷基苯胺以及其他氟化或氯化的芳香化合物。

通过喷墨印刷用于沉积本发明聚合物优选的溶剂包括苯衍生物, 其具有被一个以上取代基取代的苯环, 其中在一个以上取代基之间碳原子的总数至少为 3。例如, 苯衍生物可以用丙基或三个甲基取代, 在任一情况下, 总计至少有三个碳原子。这种溶剂使得能够形成喷墨流体, 该流体包含具有聚合物的溶剂, 能减少或防止喷射阻塞, 以及防止在喷射期间组分的分离。该溶剂可以包括选自以下实例列出的那些: 十二烷基苯、1-甲基-4-叔丁基苯、萘品醇 柠檬烯、异杜烯、萘品油烯、伞花烃、二乙基苯。该溶剂可以是溶剂混合物, 也就是说两种以上溶剂的组合, 每种溶剂优选具有 $>100^{\circ}\text{C}$, 更优选 $>140^{\circ}\text{C}$ 的沸点。这种溶剂也能增强在沉积层中薄膜的形成, 并降低层中的缺陷。

该喷墨流体(也就是说溶剂、粘合剂和半导体化合物的混合物)在 20°C 下优选具有 $1\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$, 更优选 $1\sim 50\text{mPa}\cdot\text{s}$, 最优选 $1\sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

根据本发明的聚合物或溶液能另外包含一种以上其它组份, 例如

表面活性化合物、脱模剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、除气剂、反应性或非反应性稀释剂、助剂、着色剂、染料或颜料、敏化剂、稳定剂或抑制剂。

除上下文另外明确指出之外，本发明所使用术语的复数形式应理解为包括单数形式，反之亦然。

贯穿本说明书的描述和权利要求，词语“包含（comprise）”和“包括（contain）”和字的变化形式，例如“包含（comprising）”和“包括（comprises）”，意思是“包括但不限于”，没有意欲（以及没有）排除其他的组分。

应理解尽管能够对本发明上文实施方式进行变化，但仍落入本发明范围之内。在说明书中公开的每一特征，除非另有说明，可以作为替换地用于相同、等同或类似目的的特征替代。因此，除非另有说明，公开的每一特征仅仅是通用系列相同或类似特征的一个实例。

在说明书中公开的所有特征可以任何组合形式结合，除了其中这种特征和/或步骤的至少一些是互相排斥的组合。特别是，本发明的优选的特征适用于本发明所有的方面，而且可以任何组合形式使用。同样，以非必需组合形式描述的特征可以单独使用（不以组合形式）。

应理解上面描述的许多特征，特别是优选的实施方案，不仅仅作为本发明实施方式的一部分，而是有创造性的并有它们自己的权利。除当前权利要求的任何发明之外或者作为其替代，可以对这些特征寻求独立的保护。

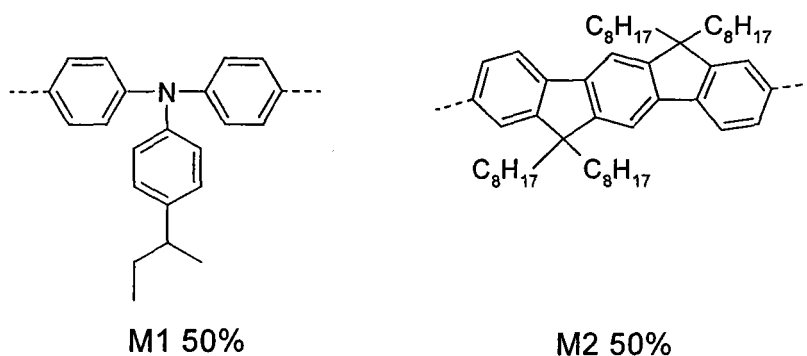
现在参考以下实施例更详细地描述本发明，所述的实施例仅仅是示例性的，不限制本发明的范围。

除非另有说明，以上和以下给出的所有物理参数的特定值如效率、VIL曲线和寿命，指温度为25℃（+/-1℃）。在聚合物中的单体或重复单元的比例以mol%给出。在聚合物共混物中的聚合物的比例以wt%给出。聚合物分子量作为重均分子量 M_w 给出（GPC，聚苯乙烯标样）。

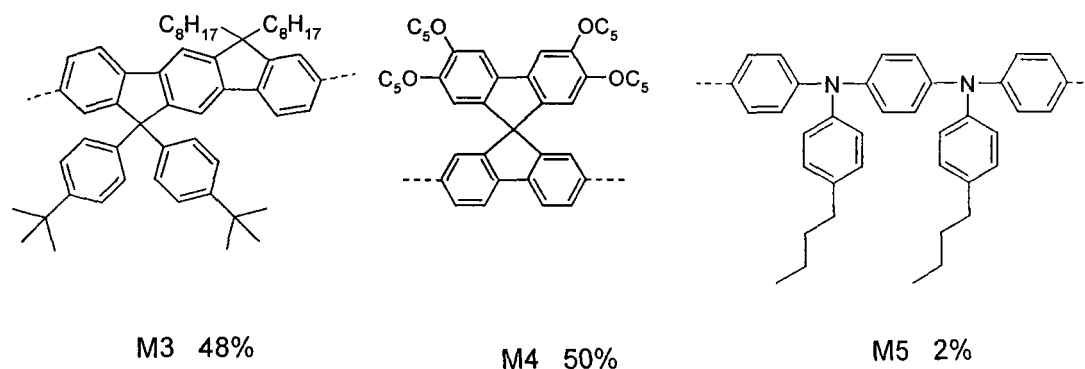
实施例1：聚合物

通过如在WO 03/048225中公开的Suzuki偶联合成以下的聚合物。

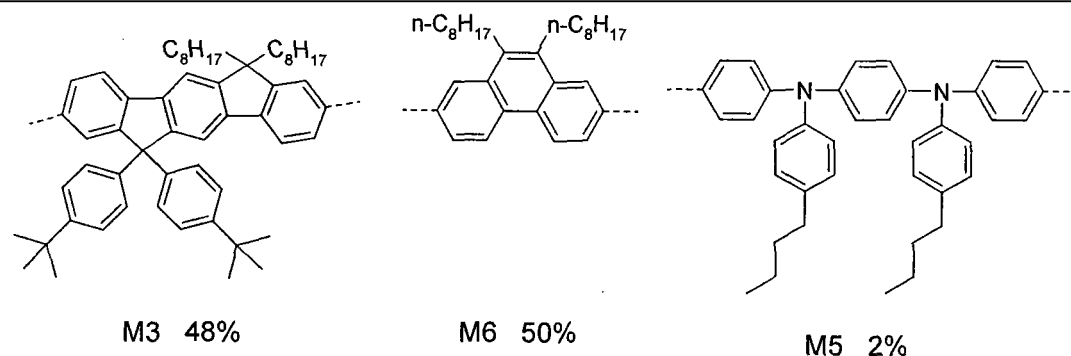
聚合物 1 是如下单体的共聚物：



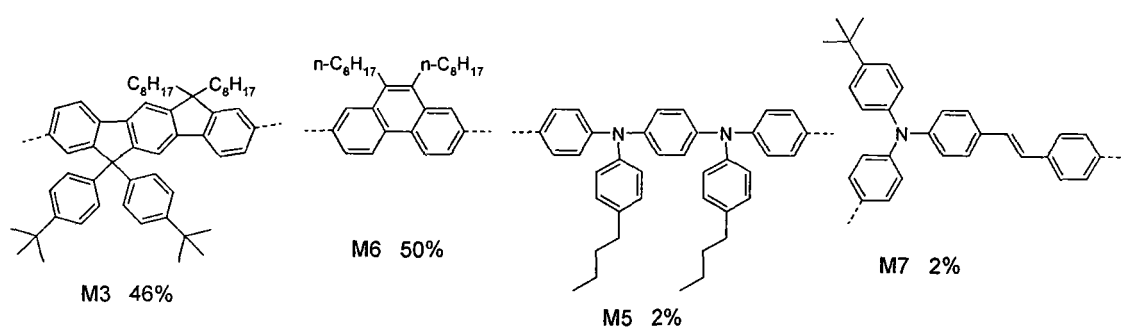
聚合物 2a 是如下单体的共聚物：



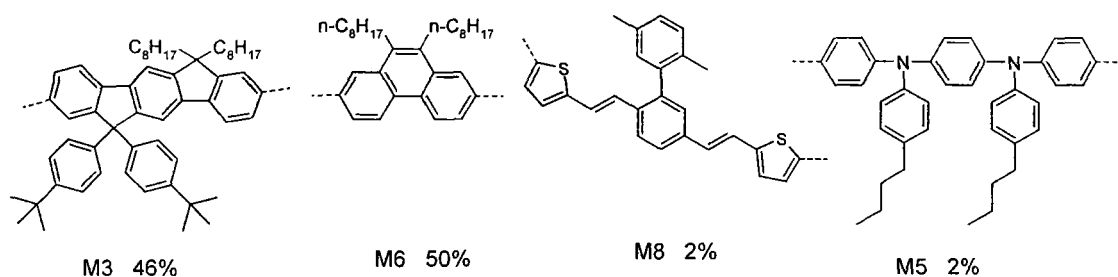
聚合物 2b 是如下单体的共聚物：



聚合物 2c 是如下单体的共聚物：



聚合物2d是如下单体的共聚物：



实施例2：环伏安法测量聚合物

通过环伏安法（CV）测量上述聚合物的HOMO能级。在二氯甲烷溶液中使用氯化四丁基铵作为导电盐，Ag/AgCl/KCl（3mol/l）作为参考电极，Au作为工作电极且Pt作为反电极进行CV测量。图1、图2、图3和图4是聚合物1、聚合物2a、聚合物2c和聚合物2d的CV曲线。对于每个聚合物测量3个循环。通过氧化曲线中的局部最大峰值与相应的还原曲线中局部最小峰值的平均电压计算HOMO能级。应仔细发现正确的局部最小值和最大值，例如改变轴的情形以发现所有峰。该结果总结在表1中，用不同的官能团校正相应的峰。

对于聚合物1、聚合物2a和聚合物2c,能非常清晰地识别所有的峰。所有的3个周期得到基本上相同的结果。对于聚合物2d,峰2看得不是非常清楚。这应归于邻近峰3非常强的氧化和还原。然而,根据在氧化曲线中的肩峰(同样见用虚线的椭圆标记的区域),仍然可以评价峰2。因此,通过CV测量得到非常可靠的HOMO能级。

	CV HOMO [eV]	聚合物中对应的基团	基团的功能
聚合物1			
峰1	-5.14	M2-M1-M2	空穴传输单元
聚合物2a			
峰1	-4.84	M4-M5-M4	激子形成单元
峰2	-5.15	M4-M3-M4	电子传输单元
聚合物2c			
峰1	-4.87	M6-M5-M6	激子形成单元
峰2	-5.18	M6-M7-M6	发光单元
峰3	-5.58	M6-M3-M6	电子传输单元
聚合物2d			
峰1	-4.85	M6-M5-M6	激子形成单元
峰2	-5.29	M6-M8-M6	发光单元
峰3	-5.59	M6-M3-M6	电子传输单元

实施例3: 量子模拟聚合物的能级

如前所述,本申请人建立了非常可靠的量子模拟法以确定有机材料的能级。使用DFT方法通过Gaussian 03W计算单个单元的HOMO和LUMO能级。在计算中,在聚合物1中三聚物M2-M1-M2作为空穴传输单元;在聚合物2a中,M4-M3-M4作为电子传输单元和M4-M5-M4同时作为激子形成单元和发光单元;在聚合物2b中,M6-M3-M6作为电子传输单元和M6-M5-M6同时作为激子形成单元和发光单元;在聚合物2c中,M6-M3-M6作为电子传输单元,M6-M5-M6作为激子形成单元和M6-M7-M6作为发光单元;在聚合物2d中,M6-M3-M6作为电子传输单元,M6-M5-M6作为激子形成单元和M6-M8-M6作为发光单元。

对于聚合物中不同的功能单元,测量的CV能级和DFT计算的能级显示于表2中。应当指出通过DFT计算的LUMO值不如HOMO值精确。因此,在表1中列出的LUMO值应该作为指示的而不是定量的,但是仍然能证实要求的性能。

表 2:

DFT 计算的 三聚物	聚合物中对应的单元	校准的 HOMO [eV]	校准的 LUMO [eV]	通过 CV 测 量的 HOMO [eV]
M2-M1-M2	聚合物 1 中的空穴传输单元	-5.14	-2.47	-5.14 ¹⁾
M4-M3-M4	聚合物 2a 中的电子传输单元	-5.19	-2.55	-5.15
M6-M3-M6	聚合物 2b、2c、2d 中的电子传输单元	-5.55	-2.58	-5.58 ¹⁾
M4-M5-M4	聚合物 2a 中的激子形成单元	-4.89	-2.29	-4.84
M6-M5-M6	聚合物 2b、2c、2d 中的激子形成单元	-4.93	-2.29	-4.86 ¹⁾
M6-M7-M6	聚合物 2c 中的发光单元	-5.17	-2.57	-5.18
M6-M8-M6	聚合物 2d 中的发光单元	-5.27	-2.88	-5.29

¹⁾ 聚合物2c和聚合物2d的平均值

对具有 50%M4/50%M3 和 50%M6/50%M3 的聚合物实施对聚合物 2a 和聚合物 2b 的电子传输单元的 CV 测量。对 50%M6/40%M3/10%M5 的聚合物测量聚合物 2b~d 的激子形成单元的 HOMO。没有对发光单元实施 CV 的测量。如表 2 所见, 计算的 HOMO 能级与测量结果符合得非常好。因此, 建立的模拟法能作为设计根据本发明的材料体系的可靠的工具。稍后, 聚合物 1 将在共混物中作为中间层聚合物和空穴传输组分, 聚合物 2a~2d 将在共混物中作为发光和电子传输组分。应该指出聚合物 2a 的电子传输单元的 HOMO 为刚好 0.01eV (通过 CV) 和 0.05eV (通过 DFT), 比聚合物 1 的空穴传输单元的 HOMO 低。相反, 聚合物 2b~2d 的电子传输单元的 HOMO 为约 0.41eV (通过 DFT) 和 0.44eV (通过 CV), 比聚合物 1 的空穴传输单元的 HOMO 低。该差别对共混物体系不同的性能是必要的。

因此，聚合物1与聚合物2b、2c或2d任一个的共混物代表了根据本发明的共混物。相反，聚合物1与聚合物2a的共混物不是根据本发明的共混物，将用于如下所述比较的目的。

实施例4：器件的制备

根据以下步骤制备具有中间层的PLED器件：

- 1) 通过旋涂在涂覆氧化锡铟的玻璃基材上沉积80nm的PEDOT (Baytron P AI 4083)。
- 2) 通过旋涂自浓度为5% wt/l的甲苯溶液沉积20nm的聚合物1。
- 3) 在180℃加热该器件1小时。
- 4) 通过旋涂自甲苯溶液沉积发光层到约60~80nm厚。
- 5) 通过蒸发在发光层上沉积阴极Ba/Al。
- 6) 密封该器件。

对于没有中间层的器件，省略步骤2和3。

实施例 5(比较实施例)：使用聚合物 1 和聚合物 2a 的共混物作为发光层的发光二极管

作为没有中间层的 PLED 器件中的发光层（80nm 厚），测试 5 重量%、10 重量%和 15 重量%的聚合物 1 分别与聚合物 2a 的共混物。参照物是使用聚合物 1 作为中间层和纯聚合物 2a 作为发光层（80nm 厚度）的器件。表 3 显示这些器件性能的比较。

表 3:

共混物中聚合物 1 的浓度	最大效率 [cd/A]	Uon [V]	U@100Cd ² /m [V]	CIE@ 100cd/m ²	寿命 [小时@尼特]	
参照物	3.44	2.97	4.11	0.16/0.22	443	400
2%聚合物 1	2.36	3.38	5.26	0.18/0.31	66.4	400
5%聚合物 1	2.00	4.1	5.1	0.17/0.27	81	400
10%聚合物 1	2.49	3.7	4.6	0.16/0.24	159	400
15%聚合物 1	2.59	4.1	5.1	0.17/0.25	170	400

图 5 显示使用聚合物 1 和聚合物 2a 的共混物的 PLEDs 与参照物比较的寿命曲线。能够看出没有共混物的 PLED 能得到与参照相当的性能，而且共混物 PLEDs 的衰减性能与参照物非常不同。

这显示如果在第一聚合物的空穴传输单元和第二聚合物的电子传输单元之间的 HOMO 间隙太小，则不能得到具有令人满意性能的工作共混物体系。

实施例 6：使用聚合物 1 与聚合物 2b 的共混物作为发光层的发光二极管

作为没有中间层的 PLED 器件中的发光层，测试 15 重量%的聚合物 1 与聚合物 2b 的共混物。参照物是使用聚合物 1 作为中间层和纯聚合物 2b 作为发光层（65nm 厚度）的器件。

表 4 显示使用 15wt%的聚合物 1 与聚合物 2b 的共混物的 PLEDs 的性能概括，其中 EQE 代表外量子效率。

表 4:

	最大效率 [cd/A]	Uon [V]	U@ (100) [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ 最大效率	LT DC [小时@尼特]	
参照物	4.78	3.4	5.7	0.15/0.16	3.76%	107	1000
2%聚合物 1	3.72	3.3	5.9	0.15/0.16	2.91%	90	1000

在图 6 中，比较了寿命曲线。使用共混物作为发光层而没有其他中间层的 PLED 显示了与参照物相当的寿命，尽管效率有一点偏低。

实施例 7：使用聚合物 1 与聚合物 2c 的共混物作为发光层的发光二极管

作为没有中间层的 PLED 器件中的发光层，测试 2 重量%、10 重量%和 5 重量%和 20 重量%的聚合物 1 分别与聚合物 2c 的共混物。参照物是使用聚合物 1 作为中

间层和纯聚合物 2a（65nm 厚）作为发光层的器件。

表 5 显示使用不同浓度的聚合物 1 与聚合物 2c 的共混物的 PLEDs 性能的概括，其中 EQE 代表外量子效率。

表 5:

共混物中聚合物 1 的浓度	发光层的厚度	最大效率 [cd/A]	Uon [V]	U100 [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ 最大效率	LT DC [小时@尼特]	
参照物	65nm	5.92	3.4	5.7	0.15/0.17	4.41%	304	1001
0%聚合物 1	65nm	4.15	3.7	6.5	0.15/0.18	2.96%	14	999
2%聚合物 1	65nm	5.10	3.5	6.1	0.15/0.17	3.75%	25	1000
10%聚合物 1	65nm	4.95	3.1	5.2	0.15/0.16	3.83%	133	1000
15%聚合物 1	65nm	4.14	3.2	5.2	0.15/0.15	3.36%	201	1000
15%聚合物 1	65nm	4.67	3.4	5.8	0.15/0.17	3.38%	346	1000
20%聚合物 1	65nm	3.07	3.0	4.7	0.15/0.15	3.02%	122	1000

在图 7 中，比较了寿命曲线。能够看出所有的共混物比纯聚合物 2c 作为发光层的单层器件（其仅具有 14 小时的寿命）具有更好的寿命。与参照物相比，所有单层共混物 PLEDs 产生非常类似的 CIE 座标。与参照物相比，EQE 和效率略微较低。令人惊讶的，具有包括 15 重量% 聚合物 1 的共混物的 PLED 具有的寿命甚至优于参照物的中间层器件。

实施例 8：使用聚合物 1 与聚合物 2c 的共混物作为中间层器件发光层的发光二极管

与使用纯聚合物 2c 作为发光层的 PLED 中间层器件相比，作为包括聚合物 1 中间层的 PLED 器件中的发光层，测试聚合物 1 与聚合物 2c（15:85）的共混物。该结果总结在表 6 中。

表 6:

发光层	最大效率 [cd/A]	Uon [V]	U100 [V]	CIE@ 100cd/m ²	LT DC [小时@尼特]	
在 IL 上 65nm 的聚合物 2c	5.92	3.4	5.7	0.15/0.17	304	1001
在 IL 上的 80nm 的共合物	3.96	3.5	6.0	0.15/0.20	470	1000

图 8 明确显示使用根据本发明的聚合物共混物作为中间层器件中的发光层仍能显著改善寿命, 在这种情况下将寿命从 304 小时提高至 470 小时。

实施例 9: 使用聚合物 1 与聚合物 2d 的共混物作为单层器件和中间层器件发光层的发光二极管

作为具有和没有中间层(聚合物 1)的 PLED 器件中的发光层, 测试 15%wt 聚合物 1 与 85%wt 聚合物 2d 的共混物。参照物是使用聚合物 1 作为中间层和使用 65nm 厚的纯聚合物 2d 作为发光层的 PLED 器件。结果总结在表 7 中。

表 7:

发光层	LEP 的 厚度	最大效率 [cd/A]	Uon [V]	U100 [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ Max.Eff.	LT DC [小时@尼特]	
IL/聚合物 2d	65nm	17.41	3.2	4.9	0.31/0.59	5.31%	404	5993
聚合物 1 和 2d 的掺合物	80nm	12.96	3.0	4.8	0.31/0.59	3.96%	365	5898
IL/聚合物 1 和 2d 的掺合物	80nm	12.29	3.1	5.1	0.31/0.59	3.78%	681*	5999

*: 487 小时 @ 57%, 预计为 681 小时

在图 9 中, 比较寿命曲线。与参照物相比较该聚合物共混物显示略微较差的性能, 即效率和寿命。然而, 如果在中间层器件中测试共混物, 则与参照物(404 小时)相比较, 得到更长的寿命(681 小时)。

实施例 10：使用聚合物 2b 与聚合物 2c 作为中间层器件发光层的发光二极管

作为具有中间层（聚合物 1）的 PLED 器件中的发光层，测试纯聚合物 2b 和聚合物 2c。聚合物 2b 和聚合物 2c 的厚度是 65nm。结果总结在表 8 中。

表 8:

	最大效率 [cd/A]	Uon [V]	U100 [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ 最大效率	LT DC [小时@尼特]	
聚合物 2b	4.78	3.4	5.7	0.15/0.16	3.76%	107	1000
聚合物 2c	5.92	3.4	5.7	0.15/0.17	4.41%	304	1001

在图 10 中，比较寿命曲线。总起来说，与仅具有激子形成单元（例如没有其他的发光单元）的聚合物相比，具有发光单元（聚合物 2c）的聚合物显示更好的性能，特别是寿命。

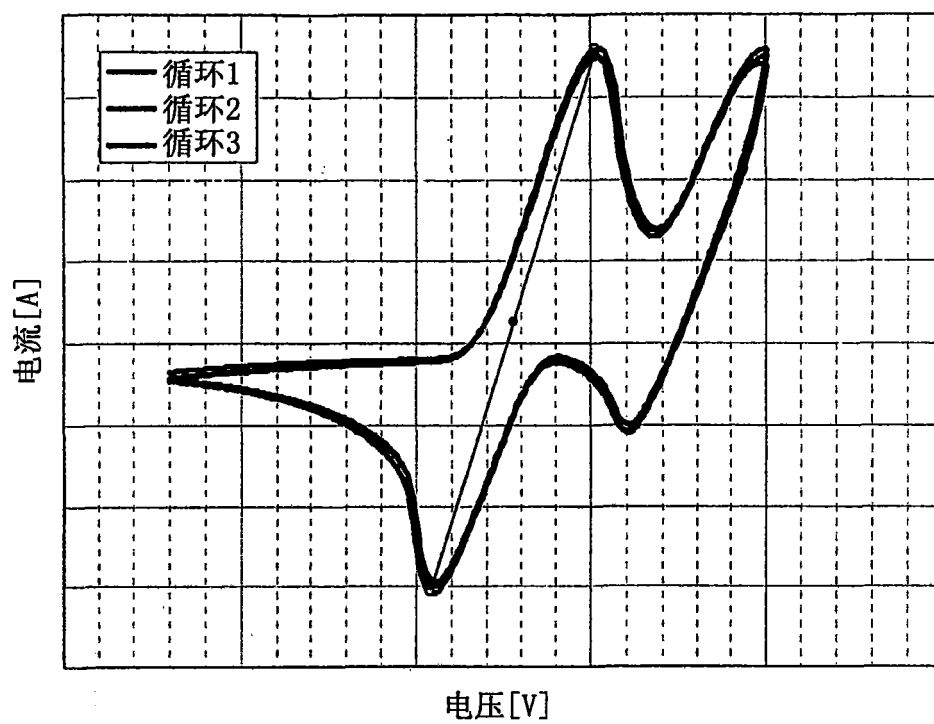


图1

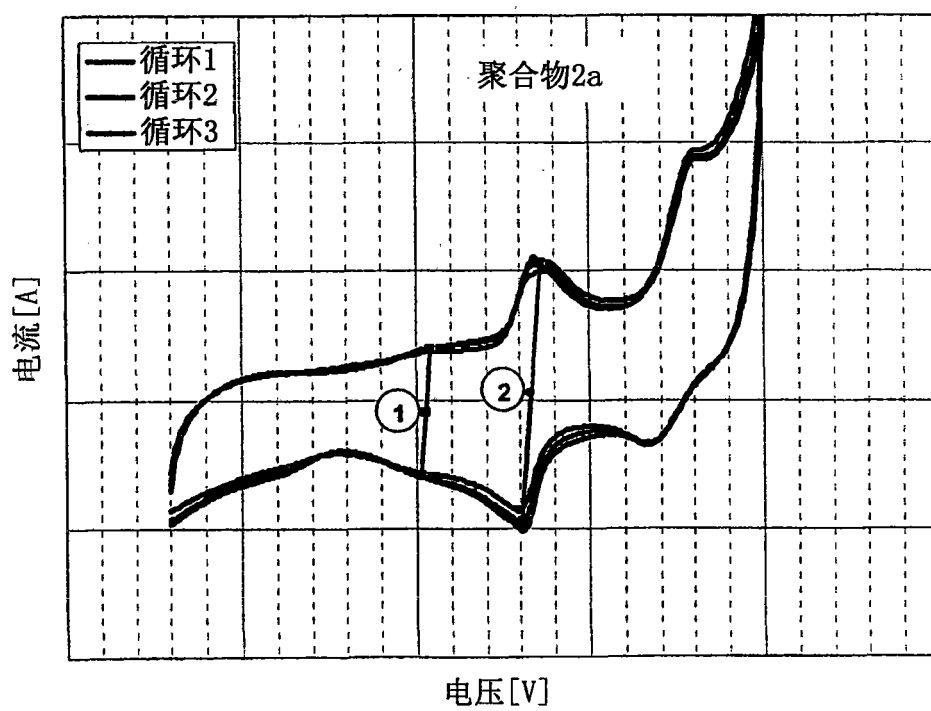


图2

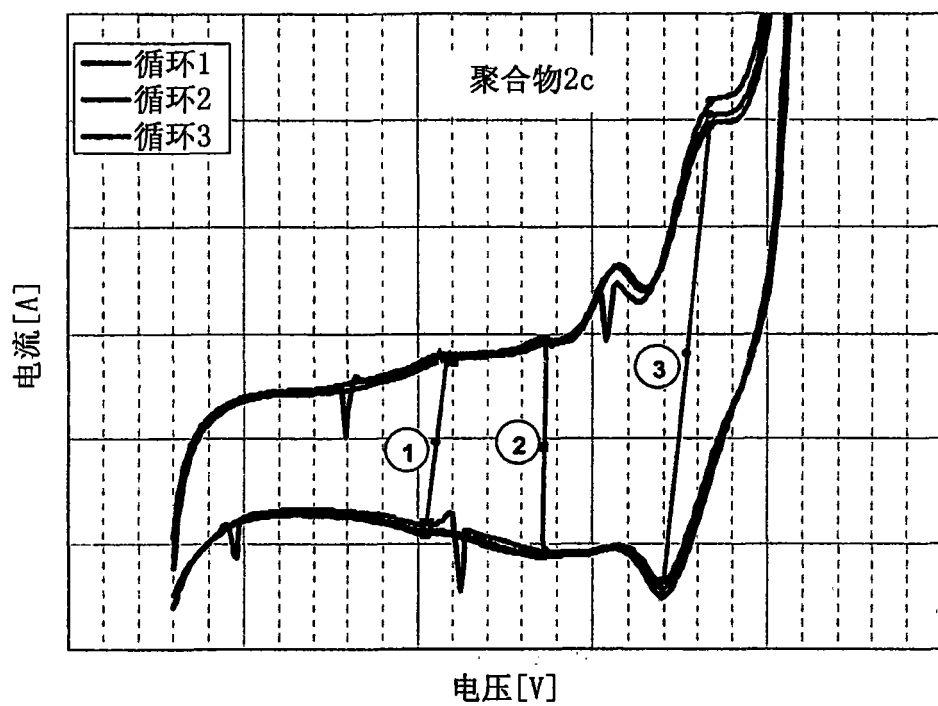


图3

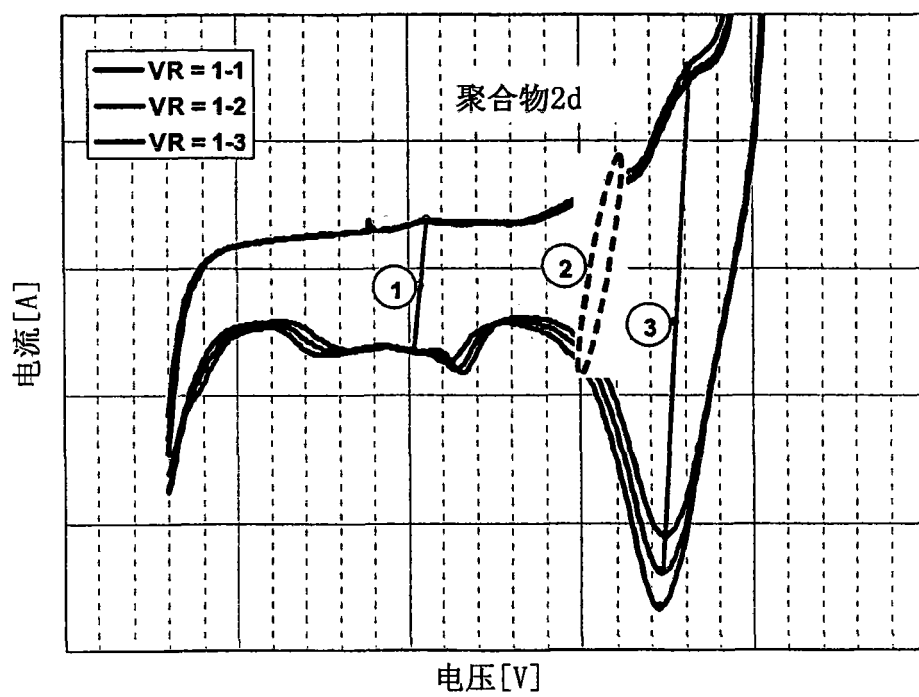


图4

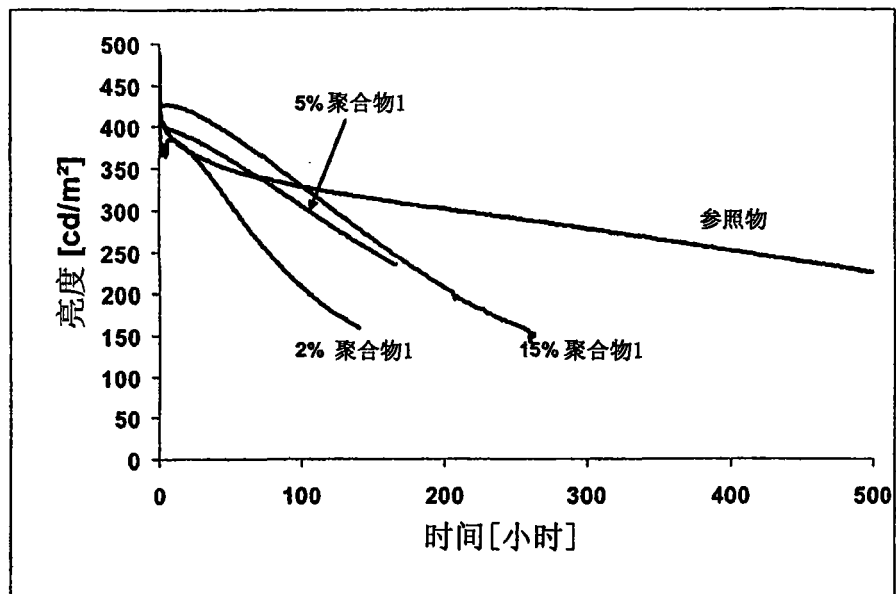


图5

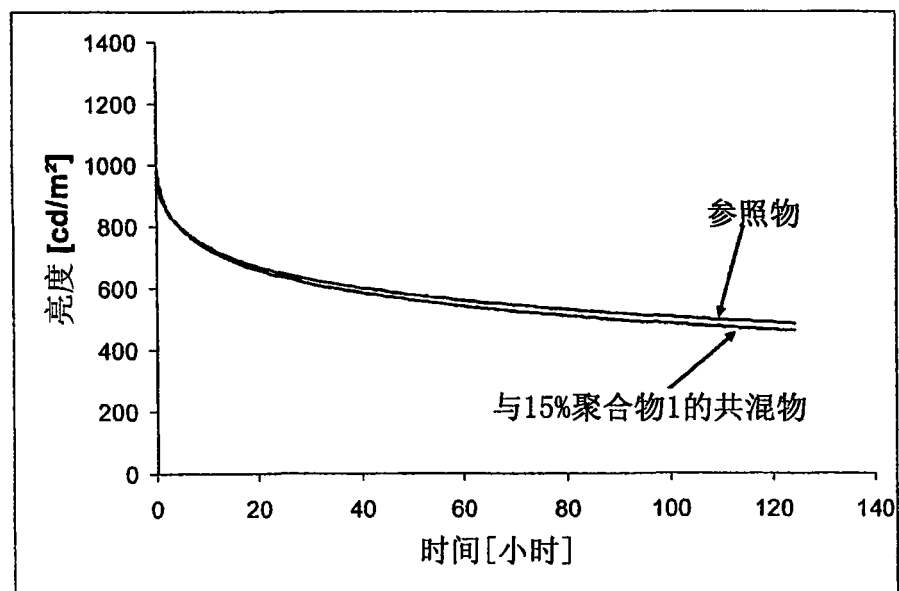


图6

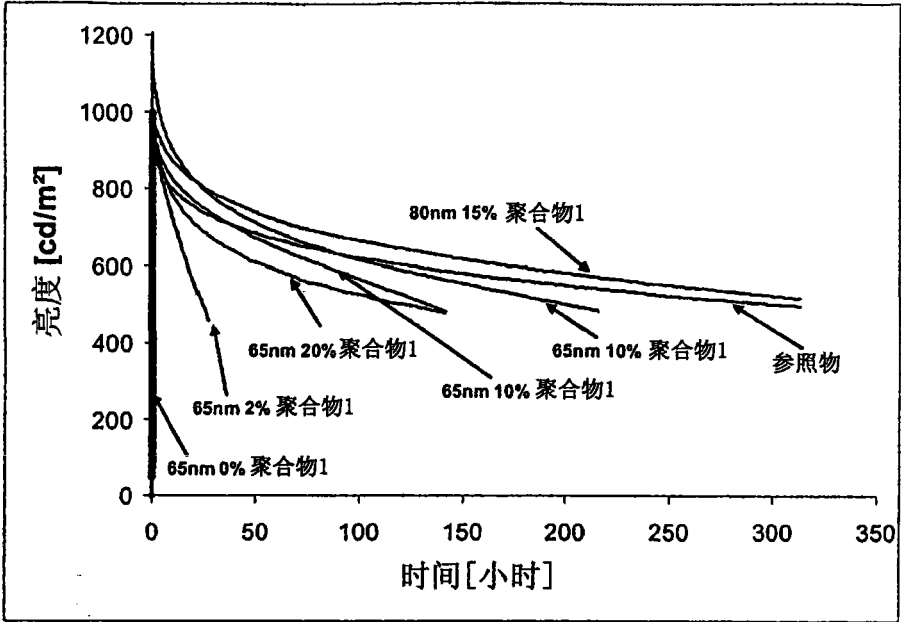


图7

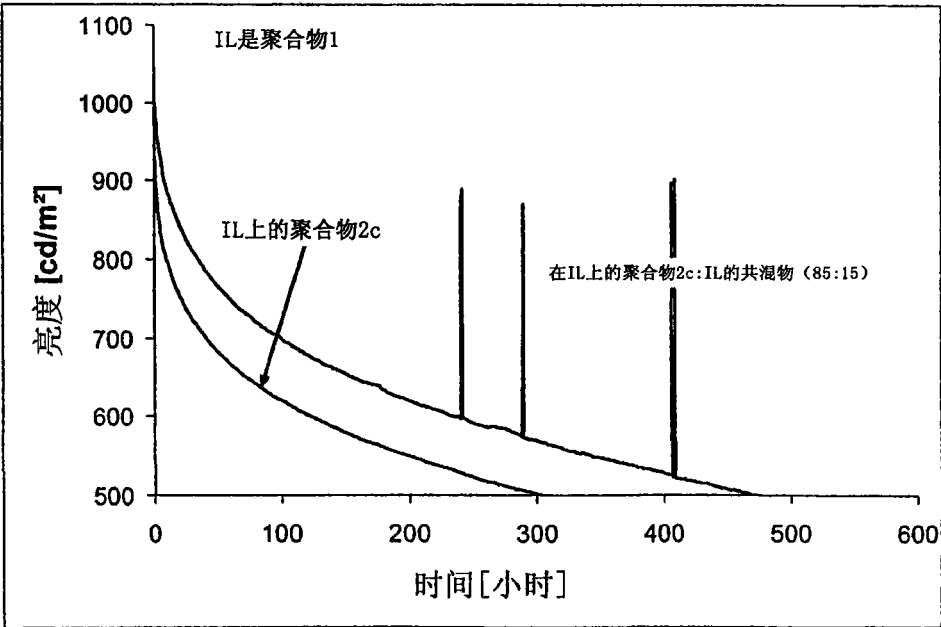


图8

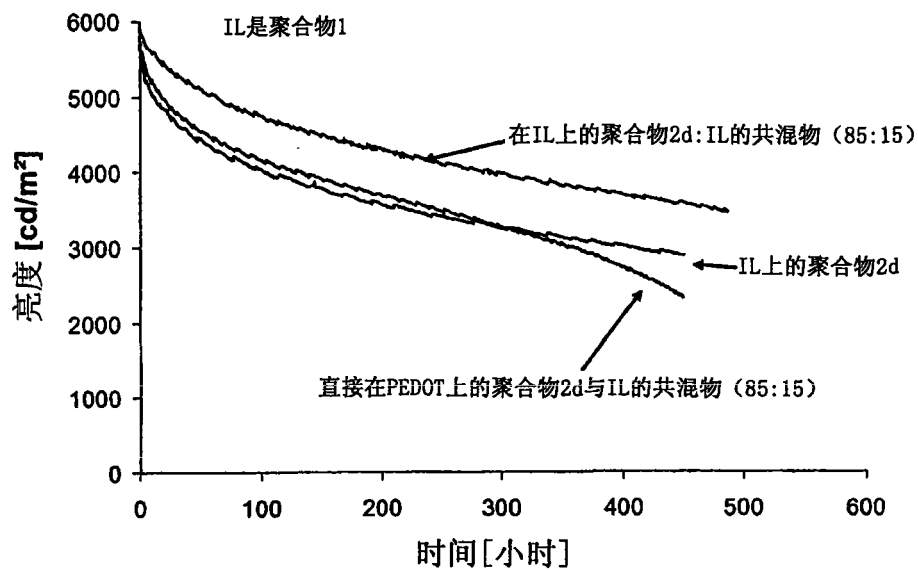


图9

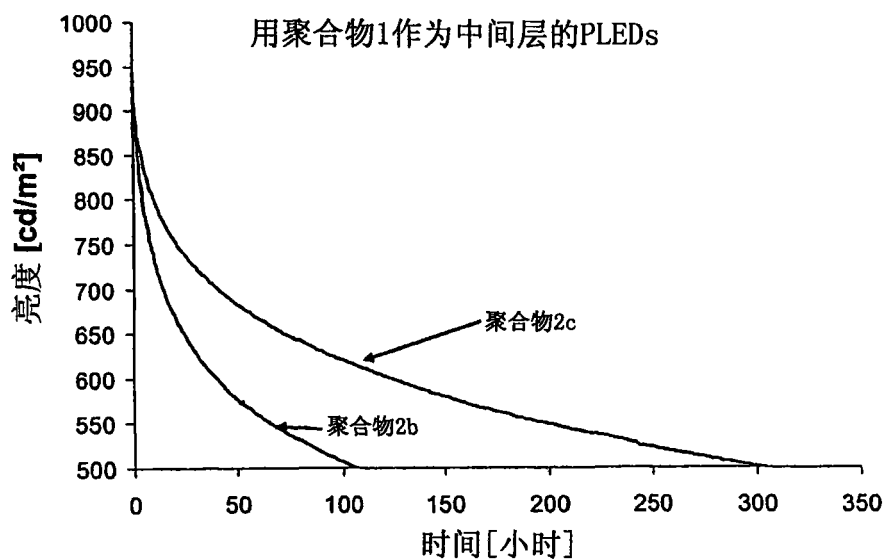


图10

专利名称(译)	聚合物共混物和它们在有机发光器件中的用途		
公开(公告)号	CN101490862A	公开(公告)日	2009-07-22
申请号	CN200780027043.7	申请日	2007-06-28
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	潘君友 弗兰克·迈尔		
发明人	潘君友 弗兰克·迈尔		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50 C08L65/00 H01B1/12		
CPC分类号	H01L51/5012 C08G61/10 C09B57/008 H01L51/0036 C08L65/00 C08G2261/3142 C08G61/12 C08G2261/314 C08G2261/5222 C08G2261/3162 H01L51/0039 C08G61/02 C08G61/126 H01L51/0043 C09B57/10 Y02E10/549 C08L2205/02 Y10T428/31786		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2006015459 2006-07-25 EP		
其他公开文献	CN101490862B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及新颖的聚合物共混物，其包括一种或多种空穴传输聚合物和一种或多种电子传输聚合物，涉及这些共混物在电子和电光器件中的用途，特别是在有机发光二极管(OLEDs)中的用途，并涉及包括该聚合物共混物的OLEDs。

