

[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 200580013203.3

[51] Int. Cl.

H01L 51/30 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 4 月 11 日

[11] 公开号 CN 1947274A

[22] 申请日 2005.4.26

[21] 申请号 200580013203.3

[30] 优先权

[32] 2004.4.26 [33] DE [31] 102004020299.0

[86] 国际申请 PCT/EP2005/004447 2005.4.26

[87] 国际公布 WO2005/104263 德 2005.11.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.26

[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 阿米尔·帕勒姆 苏珊·霍伊恩

奥雷莉·法尔库 阿尔内·比辛

潘君友 海因里希·贝克尔

[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 5 页 说明书 23 页 附图 1 页

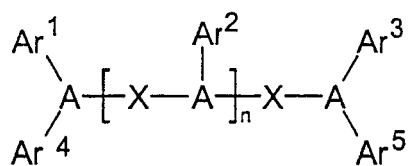
[54] 发明名称

包含平面芳基胺单元的电致发光聚合物，其制备和用途

[57] 摘要

本发明涉及包含通式(1)的特定三芳胺单元的聚合物。本发明的材料比现有技术材料显示出更长的寿命，因此更适合用于聚合物有机发光二极管。

1. 一种包含至少 0.1mol% 的通式(1)单元的共轭或者部分共轭的聚合物,



通式(1)

其中使用的所述符号和标记具有以下含义:

A 在每一次出现中, 相同或者不同的, 是 N, P 或者 As;

X 在每一次出现中, 相同或者不同的是, 具有 6-40 个碳原子的二价平面共轭体系, 其至少包含 2 个亚芳基, 并且其可被  $R^1$  取代;

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5$  在每一次出现中, 相同或者不同的是, 具有 2-40 个碳原子的芳香或者杂芳族环系, 可被一个或多个基团  $R^1$  取代, 条件是如果该基团不具有与聚合物链结合的直键, 基团  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^5$  都不代表稠环体系;

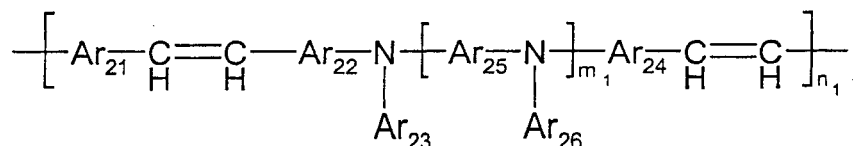
$R^1$  在每一次出现中, 相同或者不同的是, H, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ , OH,  $\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ ,  $\text{B}(\text{R}^2)_2$ , 具有 1-40 个碳原子的直链, 支链或者环烷基, 烷氧基或者硫代烷氧基, 其中, 另外, 一个或多个非相邻的碳原子可以被  $\text{-CR}^2=\text{CR}^2\text{-}$ ,  $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ,  $\text{-NR}^2\text{-}$ ,  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{-CO-O-}$  或  $\text{-O-CO-O-}$  取代, 其中, 另外, 一个或多个 H 原子可以被氟取代, 具有 2-40 个碳原子的芳基, 杂芳基, 芳氧基或者杂芳氧基, 其中, 另外, 一个或多个碳原子可以被 O, S 或者 N 取代, 并且其另外可被一个或多个非芳基  $R^1$  取代; 此处两个或多个  $R^1$  基团彼此也可以形成脂族或者芳香, 单或者多环体系;

$R^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的, 是 H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团;

n 在每一次出现中, 相同或者不同的, 是 0, 1 或者 2;

通式(1)的单元与聚合物通过  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^5$  基团的一个或二个连接;

通式(2)的聚合物除外,



通式(2)

其中：Ar<sub>21</sub>，Ar<sub>22</sub>，Ar<sub>24</sub>各自是亚芳基，其可以载带取代基；Ar<sub>25</sub>是亚芳基或者二价多稠合环基团，其可以载带取代基；Ar<sub>23</sub>和Ar<sub>26</sub>各自是烷基，芳烷基，或者芳基，其可以载带取代基；m<sub>1</sub>是0，1，2或者3；n<sub>1</sub>是自然数。

2. 根据权利要求1的聚合物，其特征在于它们是共轭聚合物。

3. 根据权利要求1和/或2的聚合物，其特征在于单元X的至少两个的亚芳基基团之间的二面角小于30°。

4. 根据权利要求1-3的一项或多项的聚合物，其特征在于单元X是刚性平面的共轭体系，围绕单键自转不偏离平面性。

5. 根据权利要求1-4的一项或多项的聚合物，其特征在于通式(1)单元通过单元Ar<sup>1</sup>-Ar<sup>5</sup>这样键合进入聚合物，其使得偶数碳原子或者相应的O,N和/或S位于连接聚合物和所述氮或者磷或者砷原子A之间。

6. 根据权利要求1-5的一项或多项的聚合物，其特征在于通式(1)的单元结合进入所述聚合物的主链。

7. 根据权利要求6的聚合物，其特征在于通式(1)的单元通过基团Ar<sup>1</sup>和Ar<sup>3</sup>结合到聚合物上。

8. 根据权利要求1-7的一项或多项的聚合物，其特征在于，其他的结构单元选自如下的单元：形成聚合物骨架的单元，修饰形态或者发光颜色的单元，提高空穴注入和/或空穴传输特性的单元，提高电子

注入和/或电子传递性能的单元，具有最后提到的两种单元的组的单元，从三线态发光的单元和/或改善从单线态到三线态的跃迁的单元。

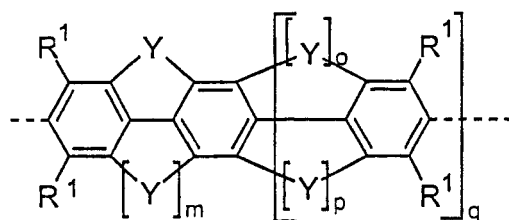
9. 根据权利要求 8 的聚合物，其特征在于它们包含至少 50mol% 的形成所述聚合物骨架的单元。

10. 根据权利要求 1-9 的一项或多项的聚合物，其特征在于通式(1)单元的比例为 1-50mol%。

11. 根据权利要求 10 的聚合物，其特征在于通式(1)单元的比例为 5-30mol%。

12. 根据权利要求 1-11 的一项或多项的聚合物，其特征在于所述的符号 A，相同或者不同的，在每一次出现中代表 N 或者 P。

13. 根据权利要求 1-12 的一项或多项的聚合物，其特征在于所述的符号 X，相同或者不同的，在每一次出现中代表通式(3)的基团：



通式 (3)

其中以下适用使用的符号标记：

Y 在每一次出现中，相同或者不同的，是  $-C(R^1)_2-$ 、 $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-P(R^1)-$ 、 $-P(=O)(R^1)-$ 、 $-O-C(R^1)_2-$  或  $-O-C(=O)-$ ；

m 在每一次出现中，相同或者不同的，是 0 或者 1，其中在符号  $m=0$  的情况下，基团 Y 省略并且不对应于化学键；

o, p 在每一次出现中，相同或者不同的，是 0 或者 1，条件是 o 和 p 不能同时为 0，其中在标记 o 或者 p 之一为 0 的情况下，基团 Y 被省略并且不对应于化学键；

q 在每一次出现中，相同或者不同的，是，0，1 或者 2；  
此处通式(3)中的虚线键代表该结构单元与通式(1)的结构单元中的原子 A 的连接。

14. 根据权利要求 1-13 的一项或多项的聚合物，其特征在于所述的符号  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^5$ ，相同或者不同的，在每一次出现中代表具有 4-30 个碳原子的、可被  $\text{R}^1$  取代的芳香或者杂芳族环系。

15. 根据权利要求 1-14 的一项或多项的聚合物，其特征在于所述的符号 n，相同或者不同的，在每一次出现中代表 0 或者 1。

16. 根据权利要求 1-15 的一项或多项的聚合物，其特征在于通式(1)的单元具有对称结构。

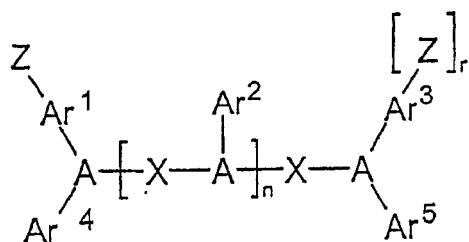
17. 根据权利要求 1-16 的一项或多项的聚合物，其特征在于通式(1)的单元选自实施例的可被  $\text{R}^1$  取代的结构(1)-(30)。

18. 根据权利要求 1-17 的一项或多项的聚合物，其特征在于它们通过 SUZUKI, YAMAMOTO, STILLE 或者 HARTWIG-BUCHWALD 聚合制备。

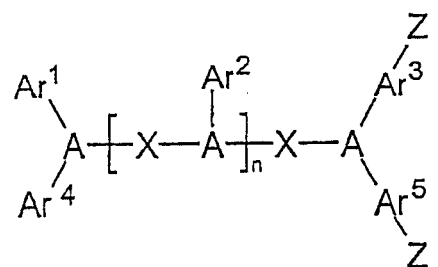
19. 权利要求 1-18 的一项或多项的一种或多种聚合物与其他聚合的，低聚的，枝晶的或者低分子量化合物的共混物。

20. 权利要求 1-19 的一项或多项的一种或多种聚合物或者共混物在一种或多种溶剂中的溶液和制剂。

21. 通式(4)和通式(5)的双官能的单体化合物，



通式4)



通式5)

其中 A, X, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 和 n 具有如权利要求 1 描述的相同的含义, 并且:

Z 在每一次出现中, 相同或者不同的, 是在 C-C 或者 C-N 键合反应条件下可共聚的官能团。

r 是 0 或者 1。

22. 根据权利要求 21 的双官能的单体化合物, 其特征在于 Z 选自 Cl, Br, I, O-甲苯磺酸酯, O-三氟甲烷磺酸酯, O-SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub> 和 Sn(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, 其中 R<sup>1</sup> 具有如权利要求 1 描述的相同的含义。

23. 权利要求 21 和/或 22 的双官能的单体化合物, 其特征在于所述的 C-C 键合反应选自 SUZUKI 耦合, YAMAMOTO 耦合和 STILLE 耦合, 并且所述的 C-N 键合反应为 HARTWIG-BUCHWALD 耦合。

24. 权利要求 1-20 的一项或多项的聚合物和/或共混物和/或溶液在电子元件中的用途。

25. 包含一个或多个层的电子元件, 其特征在于这些层的至少一个包括权利要求 1-19 的一项或多项的至少一种聚合物或者共混物。

26. 权利要求 25 的电子元件, 其特征在于它是聚合物有机发光二极管(PLED), 有机场效应晶体管(O-FET), 有机集成电路(O-IC), 有机薄膜晶体管(O-TFT), 有机太阳能电池(O-SC), 有机场猝熄器件(O-FQD) 或者有机激光二极管(O-laser)。

包含平面芳基胺单元的电致发光聚合物，其制备和用途

关于基于聚合(有机)发光二极管(PLEDs)的显示器和照明元件商业化的广泛研究已经开展了约 13 年。该开发工作始于在 WO 90/13148 中公开的基础研究。最近市场上可以得到虽然简单但是第一个的产品(PHILIPS N. V.剃刀上的小显示器)。然而，仍需要所使用材料的重大改进，以使这些显示器成为目前主宰市场的液晶显示器(LCDs) 的真正竞争者。

为了产生所有的三种发光颜色，此处有必要将特定的共聚单体共聚入相应的聚合物中(参见，例如，WO 00/46321，WO 03/020790 和 WO 02/077060)。从发蓝色光基础聚合物(“主链”)开始，然后通常可以产生其它两种原色，红色和绿色。

此外已经报导了插入特定的芳氨基基团可以产生性质的改进：

WO 99/54385 描述了聚芴，其效率和使用电压可以通过将三苯胺，四苯基-对苯二胺，或者四苯基-4，4'-二氨基联苯基的衍生物共聚入相应的聚合物主链而改善。

WO 01/49769 描述了包含三芳氨基基团的聚合物，其中至少一个芳基基团是杂芳基。没有描述这些聚合物特别的优点。

WO 04/037887 描述了包含稠合芳基取代基的三芳胺单元，比如萘基单元。这些特别适于无源驱动的应用。

WO 04/106409 描述了在共轭聚合物中三-和四个三芳胺作为空穴导体和发光体。

WO 05/017065 提出在共轭聚合物中由三芳基胺衍生物代替三芳胺衍生物作为空穴导体。

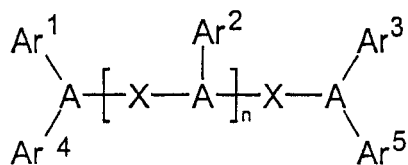
根据现有技术，一些聚合物在用于 PLEDs 时已经显示出良好的性能。虽然已经获得了进展，然而，它们还没有满足用于高质量应用的要求。特别是，绿色，尤其是发蓝色光的聚合物的寿命对于许多应用仍是不够的。

现意想不到地发现，包含特定平面的双(三芳胺)单元的共轭或者部分共轭的聚合物，具有优于现有技术的非常好的性能。这些特别是涉及聚合物寿命，以及聚合物的电流/电压曲线和效率。从而，本发明涉及这些聚合物和其在 PLEDs 中的用途。

其中心单元(亚苯基)同样具有平面结构的四苯基-对苯二胺，因为它与一些单体结合会导致强的彩色偏移而不适用于此目的。

US 6066712 描述了交替的，由二乙烯基亚芳基单元和通过多稠合的、环状的基团，比如茱或者二氢菲桥接的芳族二胺组成的空穴注入聚合物。然而，这些聚合物似乎不适用于高质量 OLED 的应用，因为它们用于 OLEDs 中时，在仅  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  极低的电流密度(因此极低的亮度)下实现约为 (in the order of) 200h 的非常差的寿命。

本发明涉及包含至少 0.1mol%，优选至少 1mol%，特别优选至少 5mol%，尤其特别优选至少 7mol% 的通式(1)单元的共轭或部分共轭的聚合物，



通式 (1)

其中，使用的所述符号和标记具有以下含义：



A 在每一次出现中, 相同或者不同, 为 N, P 或者 As;

X 在每一次出现中, 相同或者不同, 为具有 6-40 个碳原子的二价平面共轭体系, 其至少包含 2 个亚芳基, 并可被  $R^1$  取代;

$Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5$  在每一次出现中相同或者不同, 是具有 2-40 个碳原子的芳香或者杂芳族环系, 其可被一个或多个  $R^1$  基团取代, 条件是若该基团不具有与聚合物链结合的直键,  $Ar^1-Ar^5$  基团均不代表稠环体系;

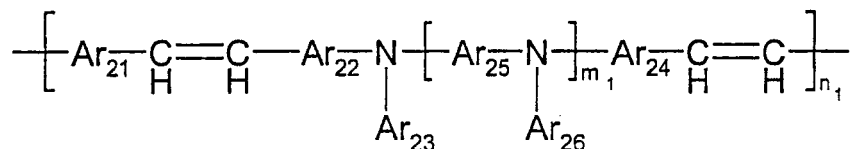
$R^1$  在每一次出现中相同或者不同, 是 H, F, Cl, Br, I, CN,  $NO_2$ , OH,  $N(R^1)_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(R^2)_2$ , 具有 1-40 个碳原子的直链, 支链或环烷基, 烷氧基或硫代烷氧基, 其中, 另外, 一个或多个非相邻的碳原子可以被  $-CR^2=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$  或  $-O-CO-O-$  取代, 其中, 另外, 一个或多个 H 原子可以被氟取代, 具有 2-40 个碳原子的芳基, 杂芳基, 芳氧基或者杂芳氧基, 其中, 另外, 一个或多个碳原子可以被 O, S 或者 N 取代, 及其另外可被一个或多个非芳香族基团  $R^1$  取代; 此处两个或多个  $R^1$  基团彼此也可以形成脂族或者芳香族, 单环或多环体系;

$R^2$  在每一次出现中相同或者不同, 是 H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团;

n 在每一次出现中相同或者不同, 是 0, 1 或者 2;

通式(1)的单元与聚合物通过  $Ar^1-Ar^5$  单元的一个或二个进行连接;

通式(2)的聚合物除外,



通式 (2)

其中:  $Ar_{21}, Ar_{22}, Ar_{24}$  各自是亚芳基, 其可以载带取代基;  $Ar_{25}$  是亚芳基或者二价多稠合环基团, 其可以载带取代基;  $Ar_{23}$  和  $Ar_{26}$  各自是烷基, 芳烷基, 或者芳基, 其可以载带取代基;  $m_1$  是 0, 1, 2 或者 3;  $n_1$  是自然数。

本发明聚合物优选是共轭的。

通式(1)的单元可以结合到聚合物的主链或者侧链中，优选进入到主链中。如果通式(1)的单元结合进入到聚合物的主链，则  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^5$  基团的两个是连接到聚合物链上的二价基团，而其他的是一价基团。如果通式(1)的单元结合进入聚合物的侧链中，则基团  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^5$  的一个是与聚合物链连接的二价基团，而其他的是一价基团。

尽管从描述中显而易见，但此处应再次明确指出，通式(1)的结构单元可以是非对称取代的，即不同的原子 A，不同的基团 X 和/或不同的基团  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^5$  或者不同的取代基  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  可以存在于一个单元中，或者这些也可以结合在不同的位置。

对于本发明的目的，“二价平面的共轭体系”如符号 X 所描述的，是指指至少包含两个彼此和与原子 A 共轭的亚芳基的二价共轭体系，其二面角小于  $35^\circ$ ，优选小于  $30^\circ$ ，特别优选小于  $25^\circ$ 。因为测定的或者计算的二面角总是依赖于测定方法，所以用于本发明目的的二面角应通过量子化学计算确定。为此目的，借助于“Berny”最佳化(H. B. Schlegel et al., J. Comp. Chem. 1996, 17, 49) 使用半经验方法 AM1(例如 M. J. S. Dewar et al., J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902) 在内坐标中确定几何形态。然后通过密度函数理论，使用混合函数 B3PW91(J. P. Perdew, Phys. Rev. B 1996, 54, 16533) 和“分裂价层”基底函数组 (“split valence” base set) 6-31G (d)(J. A. Pople et al., J. Phys. Chem. 1971, 54, 724) 计算能量和轨道，所有的计算使用 Gaussian 98 程序包(J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001) 进行。

此处所述的平面的共轭体系不必仅包含共轭基团，而且还可包含例如桥接亚芳基的脂肪桥，因此影响体系的平面性。所述体系同样可以被取代，其中取代基本身也可以继而形成一个或多个环系。优选通

过围绕单键自转不偏离平面性的刚性平面共轭体系。

平面共轭体系的例子是茛(二胺的二面角为  $0.1^\circ$  ), 反式的茛并茛(二胺的二面角为  $0.5^\circ$  ), 二氢菲(二胺的二面角为  $20.2^\circ$  )和二苯乙炔(二胺的二面角为  $0.7^\circ$  ), 其中所述的二苯乙炔不是刚性体系。相反, 如根据现有技术使用的联苯的二面角是  $42^\circ$  ; 因此联苯不是平面的体系。

对于该申请的目的, 亚芳基基团认为是指简单的或者稠合的二价芳香或者杂芳族基团, 比如亚苯基, 亚萘基等等, 而例如联苯体系或者茛体系不意为是指简单的亚芳基基团, 因为两个亚苯基单元此处通过单键结合(和在茛中, 同样通过另外的非共轭桥结合)。这里所述的芳基至少包含 6 个碳原子, 所述的杂芳族基团包含至少 2 个碳原子。

对于本发明的目的, 芳香或者杂芳族环系意为是指不必仅包含芳香或者杂芳族基团的体系, 而是其中多个芳香或者杂芳族基团也可以被短的非芳香单元( $<10\%$ 的除了 H 以外的原子, 优选 $<5\%$ 的除了 H 以外的原子=间断, 比如  $sp^3$ -杂化的 C, O, N 等等。因此, 例如 9, 9'-螺二茛, 9, 9'-二芳基茛, 三芳胺等体系, 对于该发明目的同样意为是指芳香环系。这里所述的芳香环系至少包含 6 个碳原子, 所述的杂芳族环系至少包含 2 个碳原子。

对于本发明的目的,  $C_1$ - $C_{40}$  烷基, 其中, 另外, 单个 H 原子或者  $CH_2$  基团可被上述提到的基团取代, 特别优选的是指以下基团: 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, 正庚基, 环庚基, 正辛基, 环辛基, 2-乙基己基, 三氟甲基, 五氟乙基, 2, 2, 2-三氟乙基, 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, 乙炔基, 丙炔基, 丁炔基, 戊炔基, 己炔基或者辛炔基。 $C_1$ - $C_{40}$ -烷氧基特别优选是指甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基, 叔

丁氧基或者 2-甲基丁氧基。具有 2-40 个碳原子的芳香或者杂芳族环系，其在每一情况下也可以被上述提到的基团 R 取代，并可以通过在所述芳香或者杂芳族环系上的任何希望的位置连接，是指特别是衍生自于如下化合物的基团：苯，萘，蒽，菲，苝，屈，苌，荧蒽，四并苯，戊省，苯并苝，联苯，亚联苯基，三联苯，三联亚苯基，芴，螺二芴，二氢菲，二氢苝，四氢苝，顺式的或者反式的茛并芴，呋喃，苯并呋喃，异苯并呋喃，二苯并呋喃，噻吩，苯并噻吩，异苯并噻吩，二苯并噻吩，吡咯，吡啶，异吡啶，咪唑，吡啶，喹啉，异喹啉，吡啶，菲啶，苯并-5, 6-喹啉，苯并-6, 7-喹啉，苯并-7, 8-喹啉，吩噻嗪，吩噻嗪，吡啶，吡啶，咪唑，苯并咪唑，萘并咪唑，菲并咪唑，吡啶并咪唑，吡啶并咪唑，喹啉并咪唑，噻吩，苯并噻吩，萘并噻吩，蒽并噻吩，菲并噻吩，异噻吩，1, 2-噻吩，1, 3-噻吩，苯并噻吩，吡啶，苯并吡啶，噻吩，1, 5-二氮蒽，2, 7-二氮苝，2, 3-二氮苝，1, 6-二氮苝，1, 8-二氮苝，4, 5-二氮苝，4, 5, 9, 10-四氮苝，吡啶，吩噻，吩噻，吩噻，吩噻，荧红环，萘啶，氮杂吡啶，苯并吡啶，菲绕啉，1, 2, 3-三唑，1, 2, 4-三唑，苯并三唑，1, 2, 3-噻二唑，1, 2, 4-噻二唑，1, 2, 5-噻二唑，1, 3, 4-噻二唑，1, 2, 3-噻二唑，1, 2, 4-噻二唑，1, 2, 5-噻二唑，1, 3, 4-噻二唑，1, 3, 5-三嗪，1, 2, 4-三嗪，1, 2, 3-三嗪，四唑，1, 2, 4, 5-四唑，1, 2, 3, 4-四唑，1, 2, 3, 5-四唑，嘌呤，蝶啶，吡啶，和苯并噻二唑。

对于本发明目的，共轭聚合物是在主链上主要包含  $sp^2$ -杂化(或者也任选为  $sp$ -杂化)的碳原子的聚合物，所述的碳原子也可以被相应的杂原子取代。在最简单的情况下，这是指在所述主链中交替存在双键和单键。主要的是指导致共轭中断的天然(非无规的)缺陷不会影响术语“共轭聚合物”。此外如果例如芳基胺，芳基磷或者芳基砷单元，比如通式(1)的单元，和/或特定杂环基团(即通过 N, O, P 或者 S 原子共轭)和/或有机金属配合物(即通过金属原子共轭)位于所述主链中时，也在本申请文本中使用该术语共轭。相反，单元比如简单的烷基桥，(硫代)醚，酯，酰胺或者酰亚胺键将明确定义为非共轭链段。部分共轭的

聚合物意为是指其中在所述主链中相对长的共轭段被非共轭段间断的聚合物，或者在主链是非共轭的聚合物的侧链中包含相对长的共轭段的聚合物。

可以通过芳香单元  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^5$  任何希望的位置将通式(1)单元引入到共轭聚合物中。优选通过基团  $\text{Ar}^1$  引入到侧链中和通过基团  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^3$  引入到主链中。这里优选这样连接，其使得偶数碳原子(或者相应的杂原子，即 N, O 和/或 S)位于所述聚合物和所述氮，或者磷或者砷原子 A 的连接之间。碳原子的数量(或者相应的杂原子)特别优选为四的倍数。

除通式(1)的单元以外，本发明聚合物同样优选包含另外的结构单元，并因此应称为共聚物。此处也可以参考特别是在 WO 02/077060 中及 WO 05/014689 中相关大量的公开和在其中列举的参考文献。这些另外的结构单元例如可以源自如下所述的类别：

类 1：代表聚合物骨架的单元：

该类的单元是包含具有 6-40 个碳原子的芳香族碳环结构的那些，其可以是取代或者未取代的。此处适当的是苄衍生物(例如 EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321)。此外，螺二苄衍生物(例如 EP 0707020, EP 0894107, WO 03/020790)同样是可能的。同样已经提出了包含两种首次提到的单体单元的组的聚合物(WO 02/077060)。WO 05/014689 描述了二氢菲衍生物。此外，顺式的或者反式的茚并苄衍生物(例如 GB 0226010.7, WO 04/113412)是适当的，并且还有例如二氢芘或者四氢芘衍生物和另外没有明确列出的芳香族结构。

类 2：修饰形态或者发光颜色的单元

不仅能够影响形态，并且能够影响得到聚合物的发光颜色的结构单元同样是可能的。这里优选取代或者未取代的具有 6-40 个碳原子的芳族结构，或者同样为二苯乙炔，芪或者二苯乙烯基亚芳基衍生物，

比如 1, 4-亚苯基, 1, 4-亚萘基, 1, 4-或者 9, 10-亚蒽基, 1, 6-或者 2, 7-或者 4, 9-亚芘基, 3, 9-或者 3, 10-亚二萘嵌苯, 2, 7-或者 3, 6-亚菲基, 4, 4'-亚联苯基, 4, 4''-亚三苯基, 4, 4'-二-1, 1'-亚萘基, 4, 4'-亚芘基或者 4, 4''-二苯乙烯基亚芳基衍生物。

### 类 3: 提高聚合物的空穴注入和/或传输特性的单元

这些通常是芳香胺或者富电子杂环, 比如取代或者未取代的三芳基胺, 联苯胺, N, N, N', N'-四芳基对苯二胺, 三芳基磷, 吩噻嗪, 吩噻嗪, 二氢吩噻嗪, 噻蒽, 二苯并对二噻英, phenoxathiynes, 咔唑, 甘菊环, 噻吩, 吡咯, 呋喃和另外含 O, S 或者 N 的具有高 HOMO(HOMO=最高被占据分子轨道)的杂环。然而, 由于通式(1)的单元已经具有空穴导电性质, 因此本发明的聚合物即使没有另外使用另外的空穴传递单元也可具有足够的空穴电导率。

### 类 4: 提高聚合物的电子注入和/或传输特性的单元

这些通常是缺电子芳烃或者杂环, 比如取代或者未取代的吡啶, 嘧啶, 哒嗪, 吡嗪, 噁二唑, 喹啉, 喹喔啉, 苯并噻二唑或者吩噻, 也可以是如下化合物如三芳基硼烷和另外的含 O, S 或者 N 的具有低 LUMO(LUMO=最低未占据分子轨道)的杂环。

### 类 5: 具有类 3 和类 4 单个单元的组合的单元

同样可以优选其中提高空穴迁移率和提高电子迁移率的结构彼此直接结合的单元存在于根据本发明的聚合物中。这些单元的一些可使发光颜色改变为绿色, 黄色或者红色; 因此它们的用途例如适合用于从最初发蓝色光的聚合物产生其它的发光颜色。

### 类 6: 从三线态发光或者改进从单线态到三线态跃迁的单元

类 6 的结构单元是能够从三线态甚至在室温下高效率发光, 即显示电致磷光而不是电致荧光的那些。适于该目的的首先是包含原子序数大于 36 的重原子的化合物。特别适合的化合物是包含 d 或者 f 过渡

金属的，满足该条件的那些。尤其特别优选包含 8-10 族的元素(Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)，特别是铱和/或铂的结构单元。这些金属配合物可以结合进入所述聚合物主链和/或侧链。

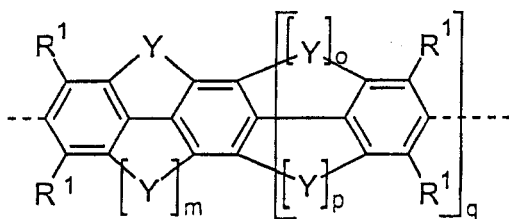
为使用这样的结构单元，优选以负载方式使用的，改进从单线态到三线态跃迁并从而改善电致磷光性能的另外的结构单元。适于该目的的例如是咔唑单元，优选桥接咔唑二聚物单元，如 WO 04/070772 和 WO 04/113468 中所述，也可以是例如酮单元，如未公开的申请 DE 10349033.7 中所述。

优选为本发明聚合物除通式(1)的结构单元以外，另外还包含选自类 1-6 的一种或多种单元。这里同样有利的是，同时存在来自 1-6 类之一的多于一个的结构单元。

特别优选为聚合物除通式(1)单元以外，还包含类 1 的单元，尤其特别优选至少包含 50mol%的这些单元。类 1 的单元优选选自螺二芴，芴，二氢菲，顺式的茛并芴和/或反式茛并芴，其可是取代的或者未取代的。

优选通式(1)的单元的比例为 1-50mol%。特别优选比例为 5-30mol%的通式(1)单元，尤其特别优选比例为 7-15mol%。已证明该比例是特别适合的，特别是用于电致发光聚合物。对于其它的应用，比如在各种应用中的电荷传递聚合物，明显更高比例的通式(1)单元可能是适合的，例如高达 100mol%的通式(1)的单元。

优选本发明的聚合物其中 A 在每一次出现中，相同或者不同的，代表 N 或者 P，特别优选 N。此外优选本发明的聚合物其中符号 X，相同或者不同的，在每一次出现中，代表通式(3)的单元，



通式 (3)

其中以下适用使用的符号标记:

Y 在每一次出现中, 相同或者不同, 为  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{P}(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1)_2-$  或者  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ , 优选  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$  或者  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ ;

m 在每一次出现中, 相同或者不同的是, 0 或者 1, 优选 0, 其中在符号  $m=0$  的情况下, 基团 Y 省略, 并且不对应于化学键;

o, p 在每一次出现中, 相同或者不同的是, 0 或者 1, 条件是 o 和 p 不能同时为 0, 其中在标记 o 或者 p 之一为 0 的情况下, 基团 y 被省略, 并且不对应于化学键;

q 在每一次出现中, 相同或者不同的是, 0, 1 或者 2, 优选 0 或者 1;

此处通式(3)中的虚线键代表该通式与通式(1)的结构单元中的原子 A 的连接。

此外优选本发明的聚合物其中符号  $\text{Ar}^1-\text{Ar}^5$ , 在每一次出现中, 相同或者不同的, 代表具有 4-30 个碳原子的、可被  $\text{R}^1$  取代的芳香或者杂芳族环系, 优选具有 6-25 个碳原子的可被  $\text{R}^1$  取代的芳香或者杂芳族环系。

此外符号 n 优选代表 0 或者 1, 特别优选代表 0。

此外优选通式(1)的对称的单元。该优选是由于所述的单体的更易合成的可及性。因此, 优选为对于通式(1)单元中的所有的 A 都相同, 并优选所述单元具有  $\text{Ar}^1-\text{Ar}^5$  的对称结构。如果存在多个单元 X, 则这些同样应该优选为是相同的。



通式(1)的单元的例子为实施例(1)-(30)所示的结构，其中的虚线键表示聚合物中的连接。为更清楚起见，通常没有给出可能的取代基，但出于合成原因，溶解度，效率或者体系稳定性的原因可能是优选的。

实施例 1	实施例 2	实施例 3
实施例 4	实施例 5	实施例 6
实施例 7	实施例 8	实施例 9
实施例 10	实施例 11	实施例 12

实施例 13	实施例 14	实施例 15
实施例 16	实施例 17	实施例 18
实施例 19	实施例 20	实施例 21
实施例 22	实施例 23	实施例 24
实施例 25	实施例 26	实施例 27
实施例 28	实施例 29	实施例 30

本发明的聚合物或者是包括通式(1)单元的均聚物,或者是共聚物。除通式(1)的一种或多种结构以外,本发明共聚物可能具有一种或多种上述提到的类 1-6 的其他结构。本发明的共聚物可以具有无规的,交替的或者嵌段状的结构,或者同样可以具有多个交替排列的这些结构。其中可获得具有嵌段状结构的共聚物的方法在例如 WO 05/014688 中详细描述。这些作为参考成为本申请的一部分。在这一点上还应该强调,

所述聚合物无须具有直链结构，而也可以代之是支链的，或者也可以具有树状结构。

本发明的聚合物优选具有 10-10,000，特别优选 20-5000，尤其特别优选 50-2000 个重复单元。

本发明的聚合物通常通过一种或多种类型的单体的聚合制备，其中至少一种单体产生所述聚合物中的通式(1)单元。原则上有许多相应的聚合反应。然而，这里已经证明，导致 C-C 或者 C-N 键合的几个反应类型是尤其成功的：

SUZUKI 聚合；

YAMAMOTO 聚合；

STILLE 聚合；

HARTWIG-BUCHWALD 聚合。

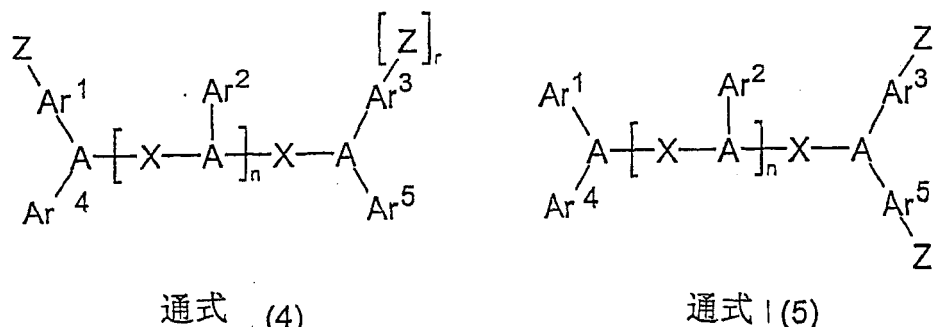
在例如 WO 03/048225 或者 WO 04/022626 中详细描述了通过这些方法可进行聚合的方法，和从反应介质分离所述的聚合物并提纯的方法。

对于聚合物的合成需要相应的单体。对于来自类 1-6 的单元的合成，参见 WO 05/014689 和在其中引用的参考文献。

导致本发明聚合物中的通式(1)的结构单元的单体是相应的三芳胺衍生物(或者相应的磷和砷衍生物)，其在适当的位置可以适当取代，并具有能使这些单体单元被引入到所述的聚合物中的适当官能度。

这些单体是新颖的，因此同样是本发明的主题。

本发明此外涉及通式(4)和通式(5)的双官能单体化合物，



其中 A, X, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 和 n 具有与通式(1)中所述相同的含义, 并且此外:

Z 在每一次出现中, 相同或者不同的, 是在 C-C 或者 C-N 键合反应条件下可共聚的官能团, 优选为 Cl, Br, I, O-甲苯磺酸酯, O-三氟甲烷磺酸酯, O-SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub> 或者 Sn(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, 特别优选为 Br, I, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub> 或者 Sn(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>;

r 是 0 或者 1。

所述 C-C 键合的反应优选选自 SUZUKI 耦合, YAMAMOTO 耦合和 STILLE 耦合; 所述 C-N 键合反应优选为 HARTWIG-BUCHWALD 耦合。

对于通式(4)和通式(5)的官能单体化合物, 此处适用如上所述的与对于通式(1)的结构单元相同的优选。

另外优选为不将本发明的聚合物作为纯物质使用, 而代之以作为与另外的任何希望类型的聚合, 低聚, 枝晶的或者低分子量的物质一起作为混合物(共混物)使用。这些可以例如改进电子性能或者本身发光。然而, 例如为控制溶液的粘度或者形成的薄膜的形态, 电子惰性的共混物成分也是适当的。因此这一类型的共混物也是本发明的一部分。

此外本发明涉及本发明的一种或多种聚合物或者共混物在一种或多种溶剂中的溶液和制剂。例如在 WO 02/072714, WO 03/019694 和其中引用的文献中描述了制备聚合物溶液的方法。这些溶液例如通过表

面涂覆的方法(例如旋涂), 或者印刷方法(例如喷墨印刷)可用于制备薄的聚合物层。

本发明的聚合物和共混物可用于 PLEDs。在 WO 04/037887 中, 作为常用工艺详细描述了 PLEDs 的生产方法, 其对于个别情况应进行相应的变化。如上所述, 本发明的聚合物尤其特别适合作为由这种方法生产的 PLEDs 或者显示器的电致发光材料。

对于本发明的目的, 电致发光材料认为是指可以用作 PLED 的活性层的材料。活性层是指在施加电场时能够发光的层(发光层), 和/或它可改进正和/或负电荷的注入和/或传递(电荷注入或者电荷传输层)。也可在发光层和空穴注入层之间用作“缓冲层”。

因此本发明同样涉及本发明聚合物或者共混物在 PLED 中, 特别是作为发光材料的用途。

本发明进一步涉及具有一个或多个活性层的 PLED, 其中至少这些活性层之一包括本发明的一种或多种聚合物或者共混物。所述的活性层例如可以是发光层和/或传输层和/或电荷注入层。

相对于不包含通式(1)单元的, 并且此处作为最接近现有技术引用的于 WO 03/020790 中描述的聚螺二芴, 于 WO 02/077060 中描述的聚芴, 和于 WO 05/014689 中描述的聚二氢菲, 本发明的聚合物具有以下意想不到的优点:

比可比较的、其它组成相同的聚合物更长的寿命, 所述可比较的聚合物不包含通式(1)的单元, 而代之含有其中心芳香单元不具有平面结构的双(三芳胺)衍生物。寿命的增加对于使用极为重要, 因为特别是在发蓝色和发绿色光聚合物的情况下, 迄今寿命的不足是使用的最大障碍。

本发明聚合物在其它相同组成的情况下，在应用中具有可比的或者更高的发光效率。这极为重要，因为从而以较低的能量消耗即可获得相同的明亮度，这是非常重要的，特别是在依赖可再充电的电池的移动式应用(移动式电话，传呼机，个人数字助理等的显示器)中或者可得到其他应用。相反，相同的能量消耗可以获得更高的明亮度，这例如对于照明应用是令人感兴趣的。

如果使用具有平面的(并优选为刚性的)桥接单元的三芳胺单元，则电流/电压曲线是陡峭的。因此，本发明的三芳胺单元是比现有技术的三芳胺单元更好的空穴导体。

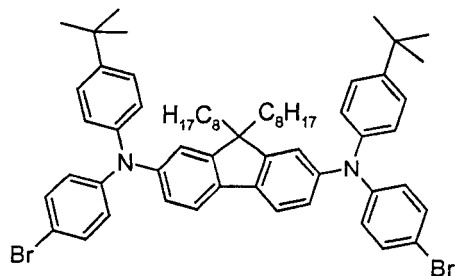
本发明的申请本文以及以下的实施例涉及本发明聚合物在 PLEDs 和相应的显示器中的用途。尽管受说明书所限，对于本领域普通技术人员而言，不需要另外创造性的劳动，就可以将本发明的聚合物用于半导体(或者，在适当掺杂情况下，也用于导体)，并进一步用于其它的电子器件中，例如有机场效应晶体管(O-FETs)，有机集成电路(O-ICs)，有机薄膜晶体管(O-TFTs)，有机太阳能电池(O-SCs)，有机场猝熄器件(O-FQDs)或者还有有机激光二极管(O-lasers)，仅仅提及几个应用。本发明同样涉及本发明聚合物在相应器件中的用途。因此本发明还涉及至少包括一种本发明聚合物的有机场效应晶体管(O-FETs)，有机集成电路(O-ICs)，有机薄膜晶体管(O-TFTs)，有机太阳能电池(O-SCs)，有机场猝熄器件(O-FQDs)和有机激光二极管(O-lasers)。

另外对于本领域普通技术人员而言，在不需要其他创造性劳动的情况下，可以将上述给出的对于共轭或者部分共轭的聚合物的描述，容易地应用于共轭或者部分共轭的树枝状聚合物或者低聚物。因此本发明还涉及这类的树枝状聚合物和低聚物。

实施例：

实施例 1: N, N'-双(4-溴苯基)-N, N'-双(4-叔丁基苯基)-9, 9-二辛

## 基茚-2, 7-二胺的合成 (本发明单体 EM 1)



## a) N,N'-联苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-9,9-二辛基茚-2,7-二胺

将 26g(47.4mmol)的 2,7-二溴-9,9-二辛基茚 (如 M. Ranger,M. Leclerc, Chem. Commun. 1997, 1597 中所述描述合成), 和 20.2g (91mmol)的 4-叔丁基苯基苯基胺(如 J. Org. Chem. 2003, 68, 452 中所述进行合成)在 150ml 甲苯中的脱气溶液用  $N_2$  饱和 1 小时。然后首先将 174mg(0.86mmol)的  $P(tBu)_3$ , 然后将 96mg (0.42 mmol)的  $Pd(OAc)_2$  加入到所述溶液中; 随后加入 5.4g(56 mmol) 的固态  $NaOtBu$ 。将所述的反应混合物回流 5 小时。冷却到室温后, 小心加入 0.8g 的  $NaCN$  和 40ml 的水。用  $4 \times 50ml$  的  $H_2O$  洗涤有机相, 并用硫酸镁干燥, 减压除去溶剂。用硅胶进行色谱纯化得到黄色油。根据高压液相色谱法纯度为 99.3%的产率为 33g (理论值的 85%)。

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz): 0.65 (m, 4H), 0.83 (t,  $J = 7.03$  Hz, 6H), 0.99-1.28 (m, 20H), 1.31 (s, 18H), 1.71-1.79 (m, 4H), 6.90-7.11 (m, 12H), 7.21-7.31 (m, 10H), 7.40-7.51 (m, 2H).

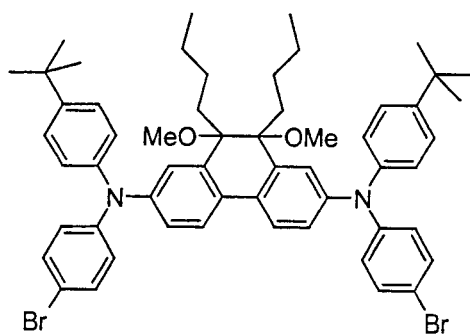
## b)N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-9,9-二辛基茚-2,7-二胺(EM 1)

将 36.6g(43.7mmol)的 N,N'-联苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-9,9-二辛基茚-2,7-二胺引入 500ml 的 THF 中。随后将溶解在 300ml THF 中的 15.15g(84.4mmol) 的 NBS 溶液, 在  $0^\circ C$  避光逐滴加入, 将混合物放置到室温, 并另外搅拌 4h。500ml 的水随后加入到所述混合物中, 所述混合物用  $CH_2Cl_2$  提取。用硫酸镁干燥有机相, 在减压下除去溶剂。用热的己烷搅拌洗涤产品并抽吸过滤, 得到 35g(理论值的 68%)的白色固

体，从乙酸乙酯反复重结晶之后，高压液相色谱法的纯度为 99.9%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 0.66 (m, 4H), 0.85 (t,  $J = 7.03$  Hz, 6H), 0.99-1.28 (m, 20H), 1.33 (s, 18H), 1.73-1.79 (m, 4H), 6.85-7.10 (m, 12H), 7.21-7.35 (m, 8H), 7.40-7.51 (m, 2H).

实施例 2: N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-9,10-二丁基-9,10-二甲氧基-9,10-二氢菲-2,7-二胺的合成 (本发明单体 EM 2)



a) N,N'-联苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-9,10-二丁基-9,10-二甲氧基-9,10-二氢菲-2,7-二胺

类似实施例 1a)进行合成，用 24.2g(47.4mmol)的 2,7-二溴-9,10-二丁基-9,10-二甲氧基-9,10-二氢菲 (如 WO 05/014689 描述的合成)用作原料。用硅胶色谱纯化得到黄色油。高压液相色谱法纯度为 99.0%的产率为 30g(理论值的 81%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 0.53 (m, 2H), 0.81 (t,  $J = 7.03$  Hz, 6H), 0.94-1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t,  $J = 7.03$  Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.61-7.5 (m, 24H).

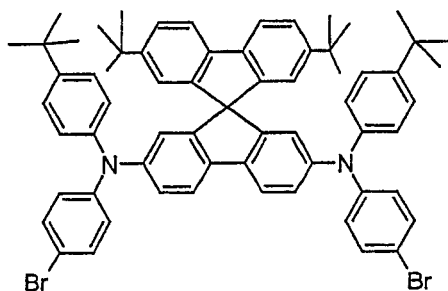
b) N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-9,10-二丁基-9,10-二甲氧基-9,10-二氢菲-2,7-二胺(EM 2)

类似实施例 1b)进行合成，34.9g(43.7mmol)的 N,N'-联苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-9,10-二丁基-9,10-二甲氧基-9,10-二氢菲-2,7-二胺用作原料。从乙酸乙酯反复重结晶之后，获得高压液相色谱法纯度为 99.9%的白色固体 24g(理论值的 70%)。



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 0.53 (m, 2H), 0.81 (t,  $J = 7.03$  Hz, 6H), 0.94-1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t,  $J = 7.03$  Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.85-7.05 (m, 10H), 7.11-7.20 (m, 2H), 7.25-7.33 (m, 8H), 7.42-7.48 (m, 2H).

实施例 3: N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-2',7'-双(叔丁基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺的合成(本发明单体 EM 3)



a) N,N'-联苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-2',7'-双(叔丁基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺

类似实施例 1a)进行合成, 31.0g(54mmol)的 2,7-二溴-2',7'-双(叔丁基)-9,9'-螺二芴用作原料。用硅胶色谱纯化得到黄色油。高压液相色谱法纯度 99.2%的产率为 50g(理论值的 99%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{acetone-d}_6$ , 500 MHz): 1.28 (s, 36H), 6.39 (s, 2H), 6.81-6.89 (m, 12H), 6.98 (dd,  $J = 2$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.05-7.20 (m, 12H), 7.34 (dd,  $J = 1.7$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.06 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.79 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H).

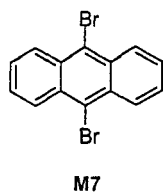
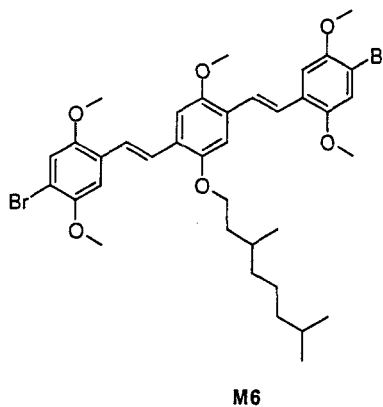
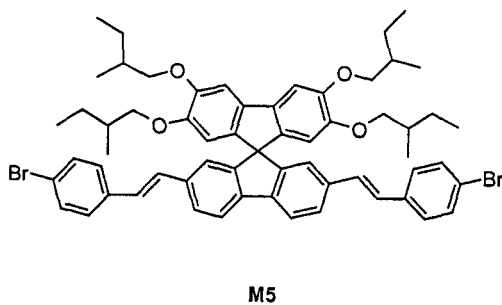
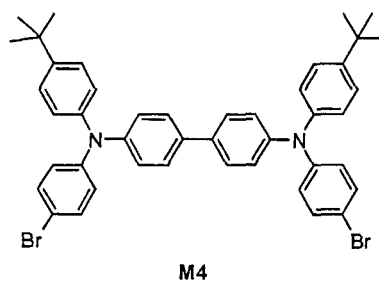
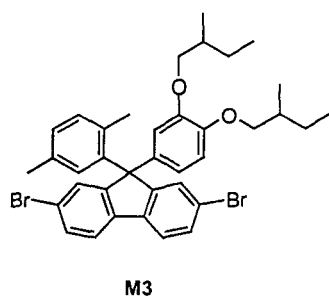
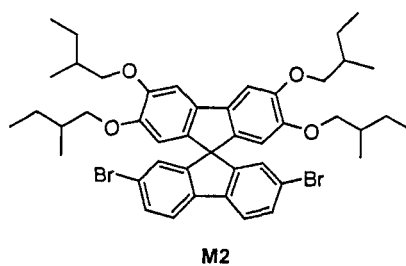
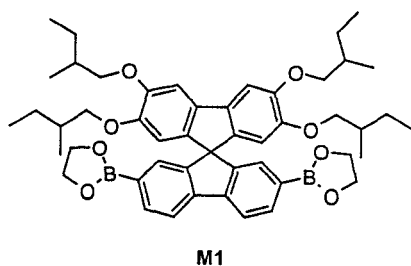
b) N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-2',7'-双(叔丁基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺(EM 3)

类似实施例 1b)进行合成, 52g(60.8mmol)的 N,N'-联苯基-N,N'-双(4-叔丁基苯基)-2',7'-双(叔丁基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺用作原料。从乙酸乙酯反复重结晶之后, 获得高压液相色谱法纯度为 99.8%的白色固体 68g(理论值的 97.5%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 1.25 (s, 36H), 6.49 (s, 2H), 6.65-7.15 (m, 20H), 7.32 (dd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.56 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.66 (s,  $J = 8.0$  Hz, 2H).

#### 实施例 4: 合成其他共聚单体

用于本发明聚合物和对比聚合物的其他单体(M)的结构如下所示。  
单体 M1-M6 的合成在 WO 03/020790, WO 05/014689 和其中引用的参考文献中描述。



### 实施例 5: 聚合物的合成

如 WO 03/048225 所述, 通过 SUZUKI 耦合合成聚合物。合成的聚合物 P1-P5 的组成见表 1。另外, 合成对比聚合物 C1-C5, 其包含单体 M4 而不是本发明的单体 EM 1 和 EM 2。对比聚合物的组成同样见表 1。

### 实施例 6: PLEDs 的生产

研究聚合物在 PLEDs 中的用途。在每一情况下所述的 PLEDs 是两层体系, 即基材//ITO//PEDOT//聚合物//阴极。PEDOT 是聚噻吩衍生物(Baytron P, 来自 H. C. Stark, Goslar)。在所有情况下使用的阴极是 Ba/Ag(Aldrich)。生产 PLEDs 的方法详细描述于 WO 04/037887 和其中引用的参考文献中。

### 实施例 7-11: 器件实施例

在 PLEDs 中使用聚合物 P1-P5 获得的结果见表 1。同样给出使用对比聚合物 C1-C5 获得的电致发光结果。由于本发明聚合物和对比聚合物的发光颜色并不总是相同的, 为得到更好的可比较性, 因此初始明亮度为  $400\text{cd/m}^2$  的校正值和 y 彩色坐标 0.2 用来表示发蓝色光聚合物的寿命。

显而易见的是, 包含本发明通式(1)的平面三芳胺单元的本发明聚合物, 比包含现有技术的三芳胺单元的聚合物具有明显更好的电致发光性能, 特别是寿命。因此, 观察到寿命增加到高达大于 6 倍(聚合物 P2 或者 C2)。该影响不是对于所有的聚合物都如此显著, 但是对于本发明所有的聚合物都观察到显著的寿命增加。

实施例	聚合物	胺	其他单体	最大效率 /cd/A	100 cd/m <sup>2</sup> 下的 U/V	CIE x/y <sup>a</sup>	校正的寿命 <sup>b</sup> /h
7	P1	10% EM1	50% M1, 40% M2	3.95	4.9	0.16 / 0.23	53
7 (对比)	C1	10% M4	50% M1, 40% M2	2.86	4.4	0.16 / 0.18	24
8	P2	10% EM1	50% M1, 40% M3	3.78	4.1	0.17 / 0.24	105
8 (对比)	C2	10% M4	50% M1, 40% M3	2.97	5.7	0.15 / 0.15	17
9	P3	10% EM1	50% M1, 30% M2, 10% M7	3.70	4.8	0.17 / 0.24	55
9 (对比)	C3	10% M4	50% M1, 30% M2, 10% M7	2.97	4.5	0.16 / 0.21	12
10	P4	10% EM1	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.36	4.3	0.21 / 0.36	102
10 (对比)	C4	10% M4	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.38	3.8	0.19 / 0.31	80
11	P5	10% EM1	50% M1, 20% M3, 20% M6	9.24	3.4	0.32 / 0.57	883
11 (对比)	C5	10% M4	50% M1, 20% M3, 20% M6	8.29	3.1	0.33 / 0.58	384

表 1: 使用本发明聚合物和对比聚合物的器件结果

<sup>a</sup> CIE 坐标: the Commission Internationale de l' Eclairage 1931 的彩色坐标。

<sup>b</sup> 寿命: 直到明亮度下降到初始明亮度的 50%的时间。校正寿命涉及 6.6W/m<sup>2</sup> 的能量密度, 即在 yCIE 彩色坐标 0.2 时 400cd/m<sup>2</sup> 的明亮度。所述校正寿命可以从初始明亮度, 彩色坐标和实际测定的寿命计算。

### 实施例 12: 电流/电压曲线的对比

聚合物 P2 和对比聚合物 C2 的电流密度/电压曲线见图 1。显而易见的是, 包含本发明的三芳胺单元的聚合物 P2, 比包含现有技术的三芳胺单元的对比聚合物 C2, 特性曲线明显更陡峭。因此, 显而易见本发明的三芳胺单元是更好的空穴导体。

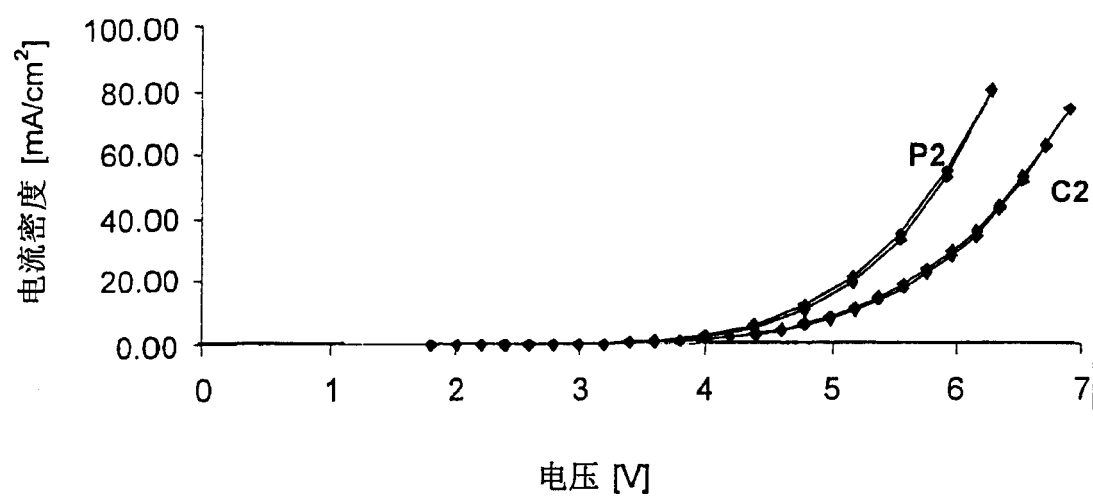


图1： 本发明的聚合物P2和对比聚合物C2的电流密度/电压曲线

专利名称(译)	包含平面芳基胺单元的电致发光聚合物，其制备和用途		
公开(公告)号	<a href="#">CN1947274A</a>	公开(公告)日	2007-04-11
申请号	CN200580013203.3	申请日	2005-04-26
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	阿米尔·帕勒姆 苏珊·霍伊恩 奥雷莉·法尔库 阿尔内·比辛 潘君友 海因里希·贝克尔		
发明人	阿米尔·帕勒姆 苏珊·霍伊恩 奥雷莉·法尔库 阿尔内·比辛 潘君友 海因里希·贝克尔		
IPC分类号	H01L51/30 C08G61/12 C08L65/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0035 C09B57/008 H01L51/5012 H01L51/0061 H01L51/006 C09K2211/1458 C08G61/12 C09K2211/1416 C09B57/00 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0037 C09B57/001 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L2251/308 C09B69/109 C09K2211/145 C09K2211/1433 Y02E10/549		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102004020299 2004-04-26 DE		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及包含通式(1)的特定三芳胺单元的聚合物。本发明的材料比现有技术材料显示出更长的寿命，因此更适合用于聚合物有机发光二极管。

