

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812215.4

[51] Int. Cl.

*C09K 11/06 (2006.01)*

*H01L 51/30 (2006.01)*

*C08L 65/00 (2006.01)*

*C08G 61/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100340629C

[22] 申请日 2003.3.3 [21] 申请号 03812215.4

[30] 优先权

[32] 2002.4.19 [33] US [31] 60/374,044

[32] 2002.10.31 [33] US [31] 10/285,114

[86] 国际申请 PCT/US2003/006447 2003.3.3

[87] 国际公布 WO2003/089542 英 2003.10.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.29

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 李颖波 J·P·巴特佐德

T·D·斯伯恩 R·R·罗伯茨

J·G·本特森 J·S·斯塔罗

[56] 参考文献

US6235414B1 2001.5.22

WO0222374A1 2002.3.21

US5589320A 1996.12.31

JP-11-176576A 1999.7.2

JP2000-123974A 2000.4.28

审查员 俞可嘉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

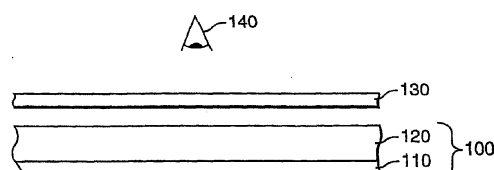
权利要求书 5 页 说明书 49 页 附图 2 页

[54] 发明名称

电致发光材料及其制备方法和用途

[57] 摘要

发光聚合物可包含许多亚芳基单体单元和许多软段单元，后者独立选自软段封端单元、偶合到部分(而不是全部)亚芳基单体单元上的软段侧链、内软段单体单元，以及它们的组合。这些发光聚合物可用于形成电致发光器件或其他制品。



1. 一种包含发光聚合物的组合物, 此发光聚合物包含许多亚芳基单体单元和许多软段单元, 后者独立选自软段封端单元、偶合到部分, 而不是全部, 所述亚芳基单体单元上的软段侧链、内软段单体单元, 以及它们的组合;

所述亚芳基单体单元包括  $C_{1-30}$  烷基取代的或未取代的苄基单元;

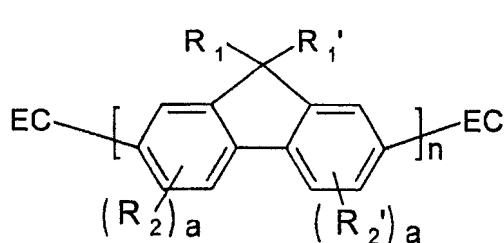
所述软段单元选自聚醚、4, 4', 5, 5'-四甲基-1, 3-二氧杂-2-硼杂环戊基、或者 (亚苯基)<sub>p</sub>-C<sub>2-20</sub> 聚(氧亚烷基)-R'', 其中 p 为 0 或 1, R'' 是 C<sub>6-20</sub> 芳基。

2. 权利要求 1 所述组合物, 其特征不在于所述软段包含聚(氧亚烷基)或聚(二烷基硅氧烷)官能度。

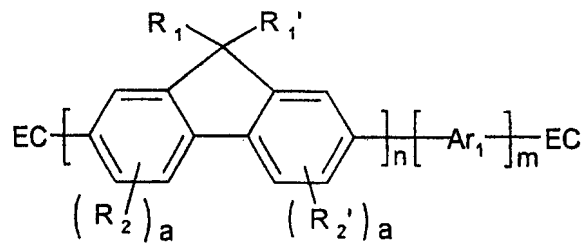
3. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征不在于所述软段单元选自软段封端单元或软段侧链, 并具有通式 (亚苯基)<sub>p</sub>-C<sub>2-20</sub> 聚(氧亚烷基)-R'', 其中 p 为 0 或 1, R'' 是 C<sub>6-20</sub> 芳基。

4. 权利要求 1 所述组合物, 其特征不在于所述内软段单体单元包含一个或多个位于亚芳基片段之间的软段官能团。

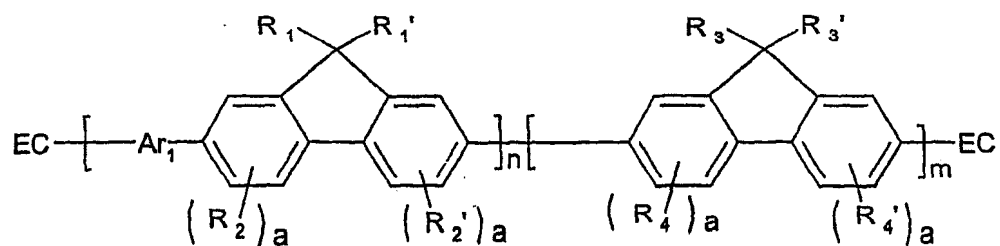
5. 权利要求 1 所述组合物, 其特征不在于发光聚合物选自化学式 I'-XVII' 所示聚合物:



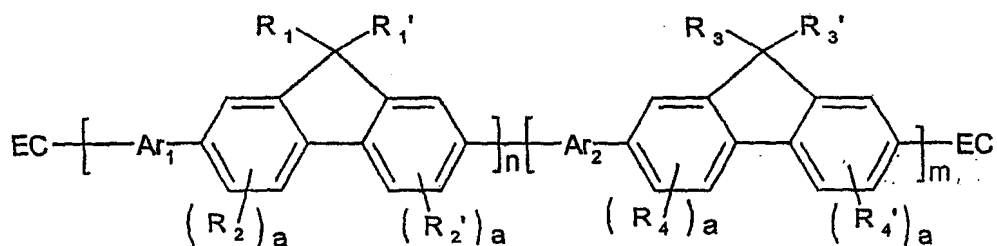
I'



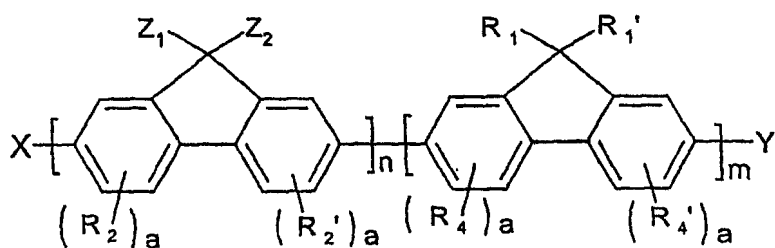
II'



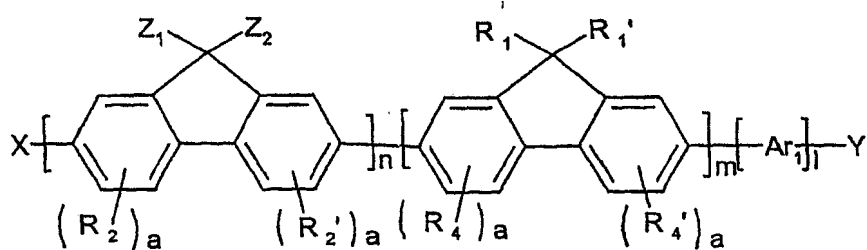
III'



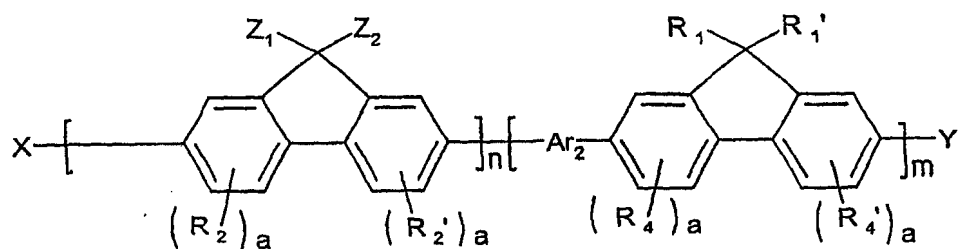
IV'



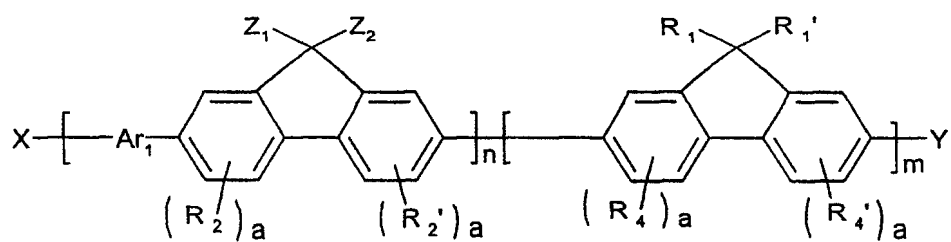
V'



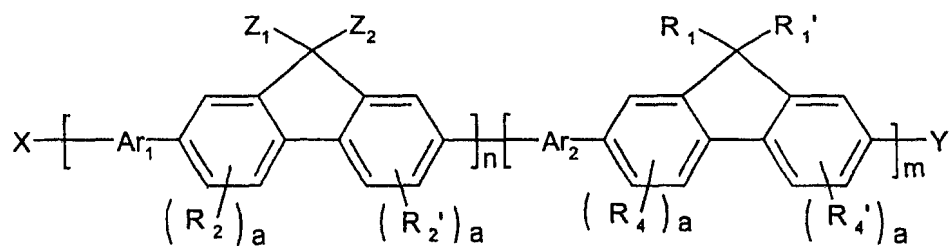
VI'



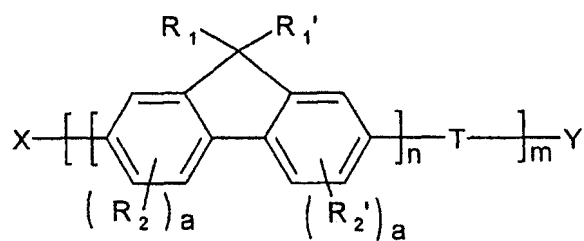
VII'



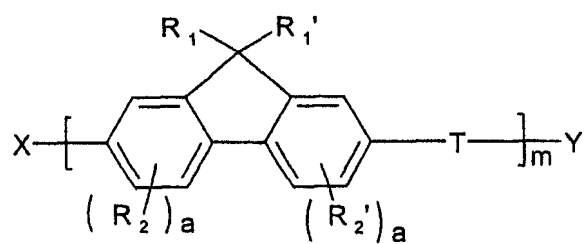
VIII'



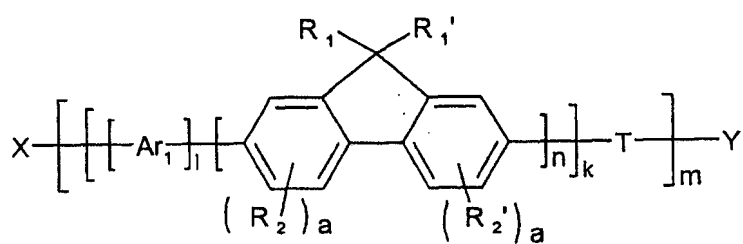
IX'



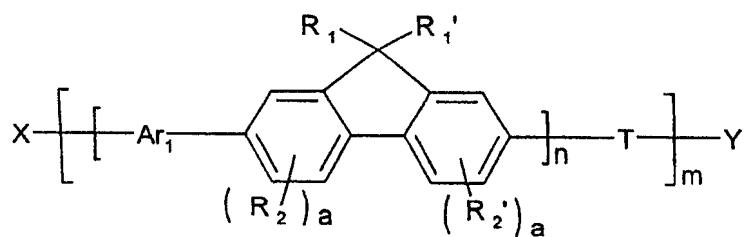
X'



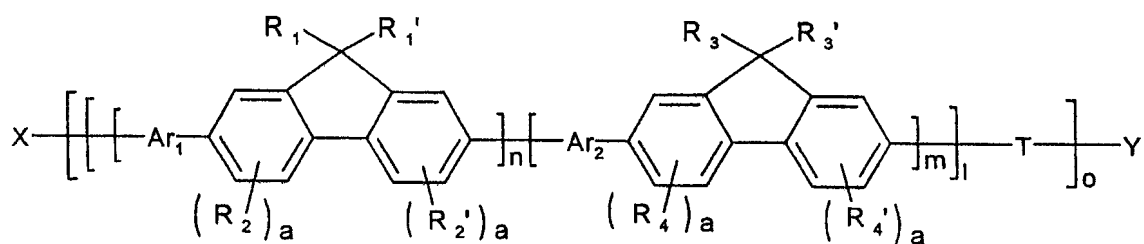
XI'



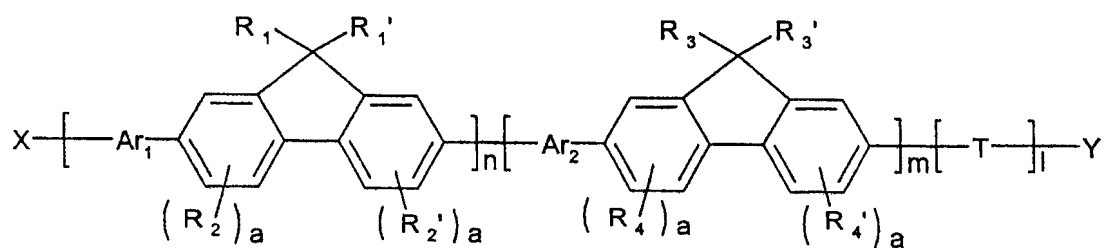
XII'



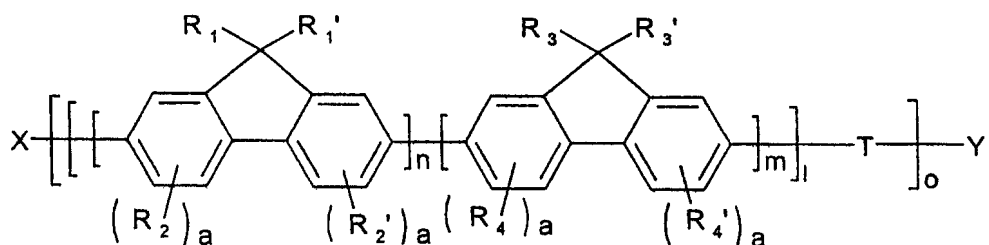
XIII'



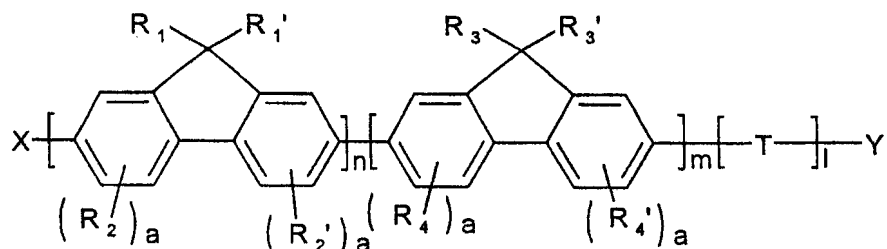
XIV'



XV'



XVI'



XVII'

其中

R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>3</sub> 和 R<sub>3</sub>'彼此独立地是氢或者 C1-C30 烷基；

a 是 0；

每个 EC 独立地是软段封端基团；

X 和 Y 是封端基团；

Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 各自独立地选自 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂亚芳基；

k、l、m、n 和 o 是 2-1000 之间的整数；

每个 Z<sub>1</sub> 和 Z<sub>2</sub> 独立地为软段侧链；

每个 T 独立地为软段片段。

6. 包含权利要求 1-5 中任何一项权利要求所述发光聚合物的电致发光器件。

7. 一种制备电致发光器件的方法，它包括：

将发光聚合物有选择地从授体片转移到受体基底上，所述发光聚合物包含权利要求 1-5 中任何一项权利要求所述的发光聚合物。

8. 权利要求 7 所述方法，其特征在于有选择地转移发光聚合物包括用光源以成像的方式照射授体片，以有选择地将发光聚合物从授体片转移到受体基底上。

9. 一种授体片，它包含：

基底；

光-热转换层；和

转移层，它包含权利要求 1-5 中任一项所述的发光聚合物。

## 电致发光材料及其制备方法和用途

### 发明背景

电致发光材料可用于制备有机电致发光(OEL)器件, 如有机发光二极管(OLED)。研究和开发适用于制备这种器件的材料和方法的工作一直持续不断。在某些情况下, 可选择或开发有利于实施一种或多种制备方法的材料。

作为形成 OEL 器件的方法, 有人提出以图案方式将材料从授体片热转移到接受基底上。研究表明, 形成有机电致发光器件的有机发光体的选择热转移特别有用。

### 发明概述

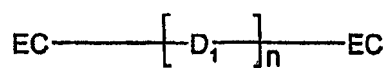
本发明总体上涉及电致发光材料、有机电致发光器件、包含有机电致发光器件的制品, 还涉及制备和使用有机电致发光器件和制品的方法。

一种实施方式是包含发光聚合物的组合物。此发光聚合物包含许多亚芳基单体单元和许多软段单元, 后者独立选自软段封端单元、耦合到部分(而不是全部)亚芳基单体单元上的软段侧链、内软段单体单元, 以及它们的组合。此组合物可用于电致发光器件或其他制品。

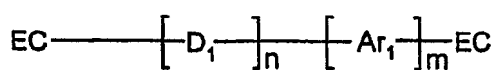
另一种实施方式是制备电致发光器件或其他制品的方法, 它包括有选择地将发光聚合物从授体片转移到受体上。

还有一种实施方式是授体片, 它包含基底、光-热转化层和含发光聚合物的转移层。

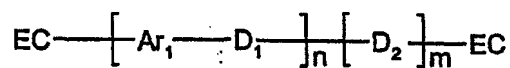
合适的发光聚合物的例子有化学式 I-XVII 所示聚合物:



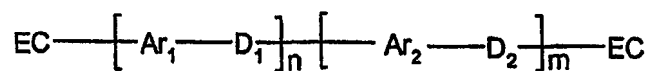
I



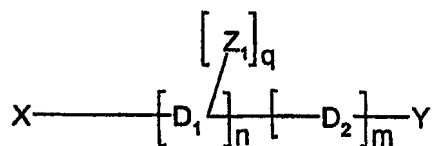
II



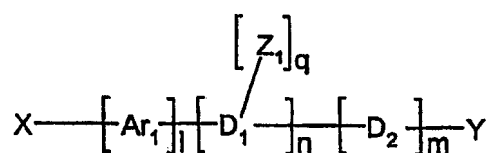
III



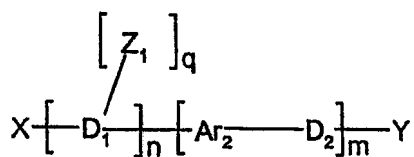
IV



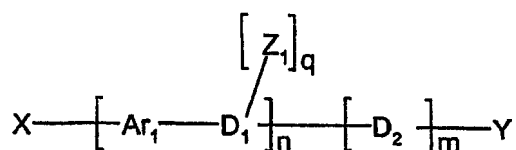
V



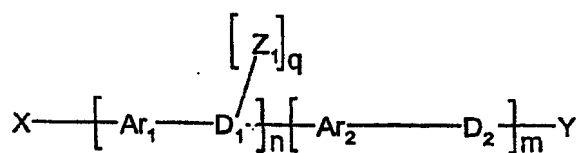
VI



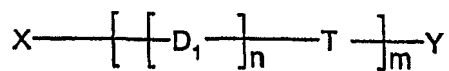
VII



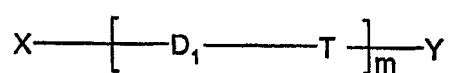
VIII



IX

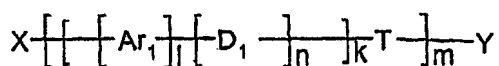


X

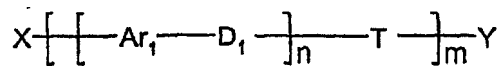


XI

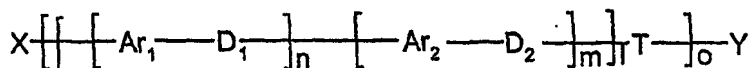




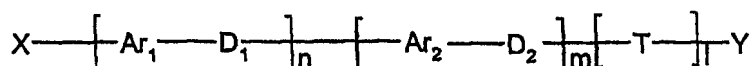
XII



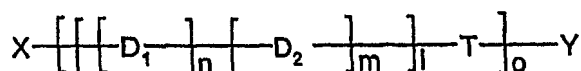
XIII



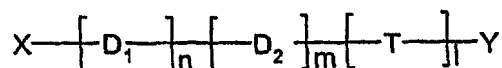
XIV



XV



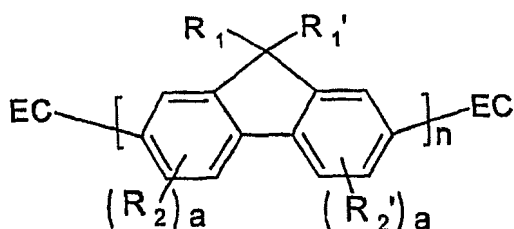
XVI



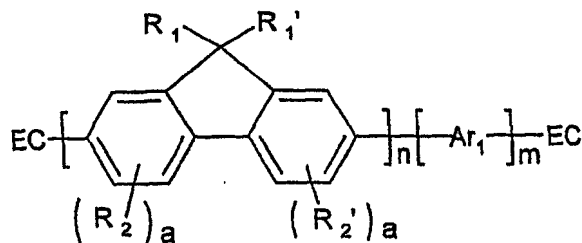
XVII

其中  $\text{D}_1$  和  $\text{D}_2$  是取代或未取代亚芳基片段, 每个 EC 独立地为软段封端基团, X 和 Y 是封端基团,  $\text{Ar}_1$  和  $\text{Ar}_2$  各自独立地选自取代和未取代 C6-C20 亚芳基、取代和未取代 C2-C20 杂亚芳基、取代和未取代 C18-C60 二价三芳胺, k、l、m、n 和 o 是 2-1000 之间的整数, q 是 1-4 之间的整数, 每个  $\text{Z}_1$  独立地为软段侧链, 每个 T 独立地为软段片段。

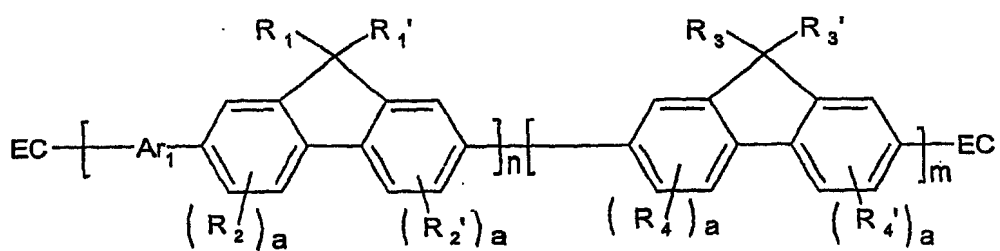
合适的发光聚合物还包括具有化学式 I'-XVII' 的聚合物:



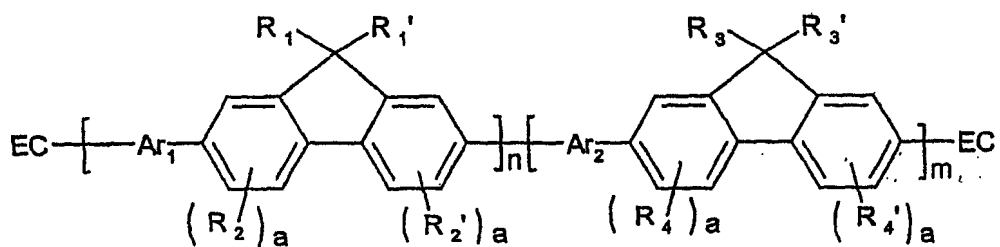
I'



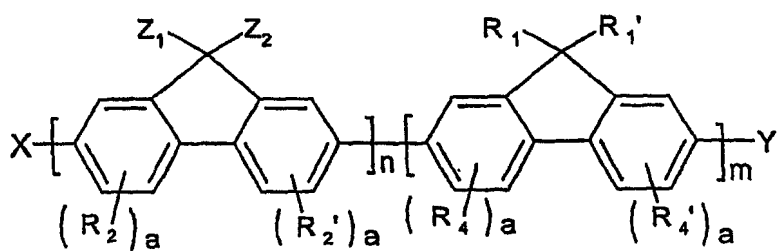
II'



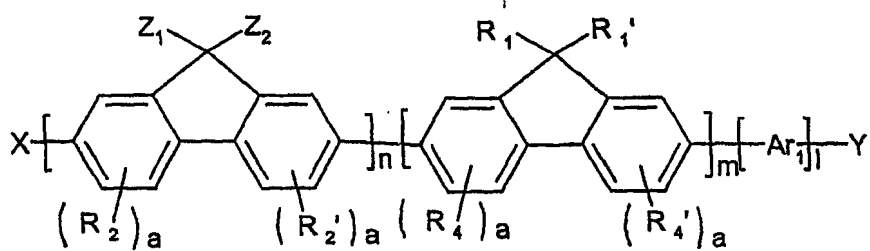
III'



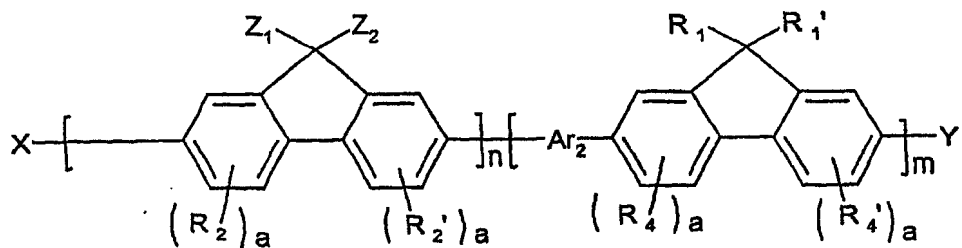
IV'

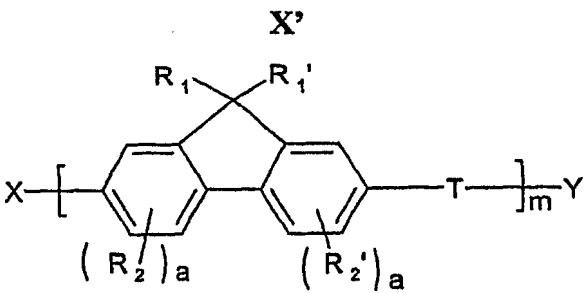
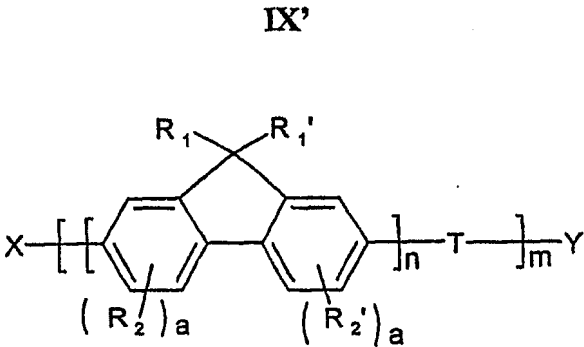
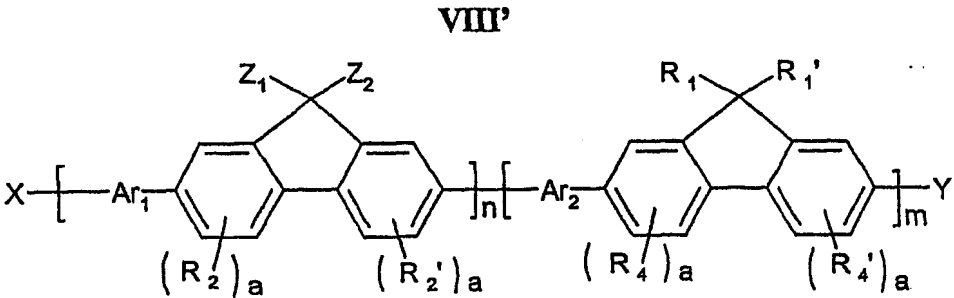
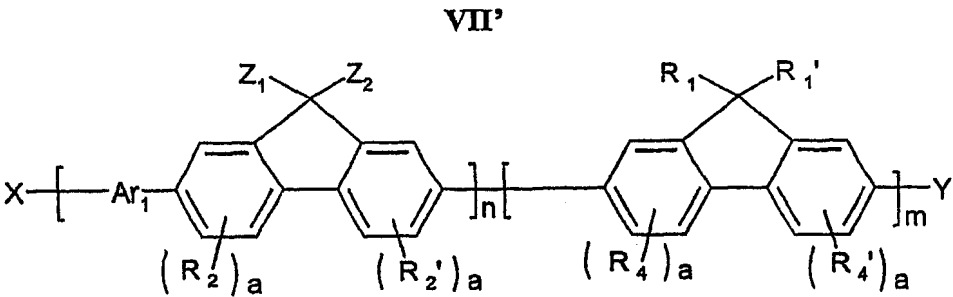


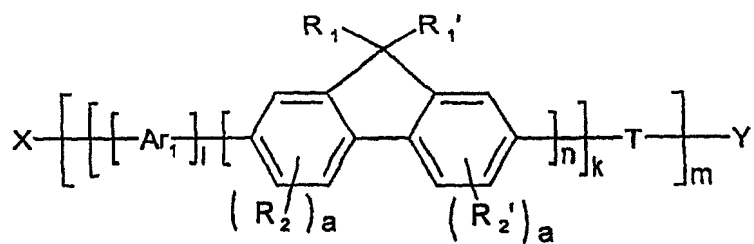
V'



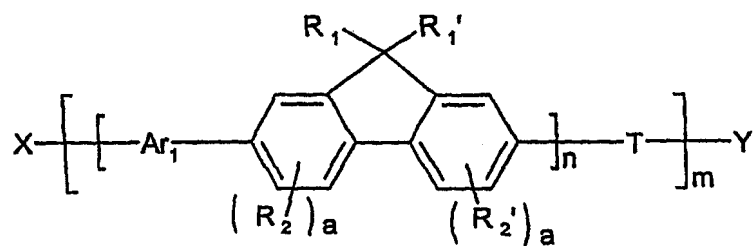
VI'



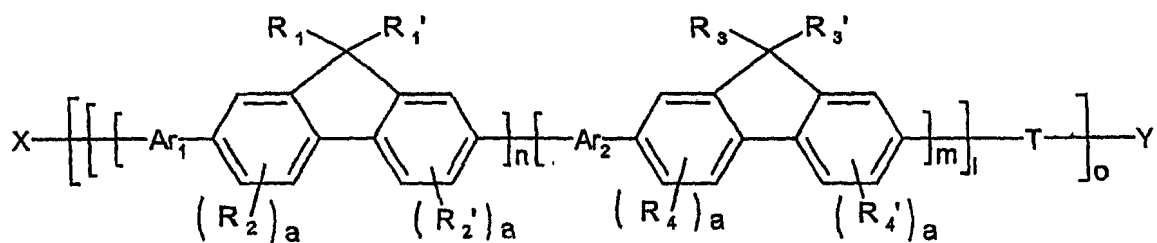




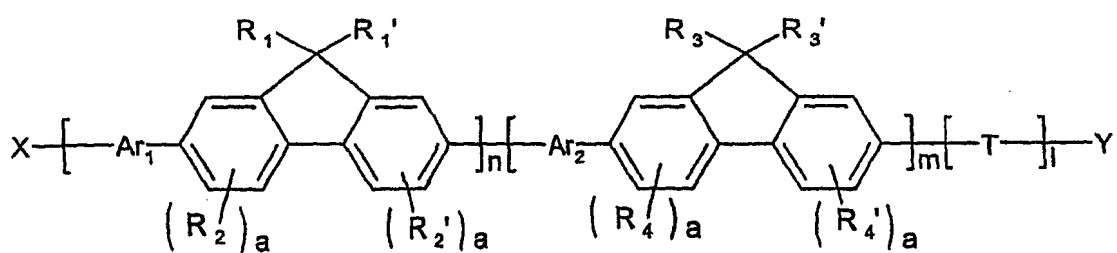
XII'



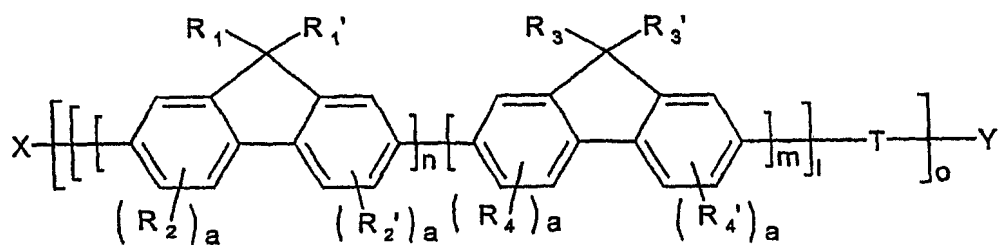
XIII'

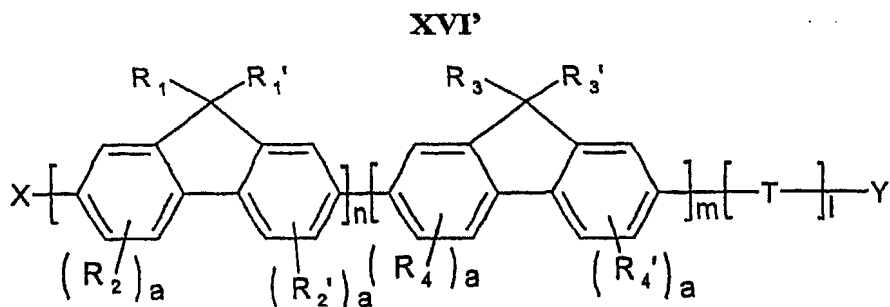


XIV'



XV'





其中  $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_3$  和  $R_3'$  彼此独立地是氢、取代或未取代 C1-C30 烷基、取代或未取代 C6-C20 芳基、取代或未取代 C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的取代或未取代 C1-C30 烃基； $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_4$  和  $R_4'$  彼此独立地是取代或未取代 C1-C20 烷基、取代或未取代 C6-C20 芳基、取代或未取代 C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的取代或未取代 C1-C30 烃基； $a$  在每种情况下独立地是 0 或 1；每个 EC 独立地是软段封端基团；X 和 Y 是封端基团； $Ar_1$  和  $Ar_2$  各自独立地选自取代和未取代 C6-C20 亚芳基、取代和未取代 C2-C20 杂亚芳基、取代和未取代 C18-C60 二价三芳胺， $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  和  $o$  是 2-1000 之间的整数，每个  $Z_1$  和  $Z_2$  独立地为软段侧链，每个 T 独立地为软段片段。

上面对本发明的概述无法涵盖本发明的每一个将要介绍的实施方式或每一个实际可行的实施方式。下面的图和详细描述能更好地说明这些实施方式。

### 附图简述

以下结合附图对本发明的各种实施方式所作的详细描述将有助于获得对本发明的更完整的理解。

图 1 是有机电致发光显示结构的侧面示意图；

图 2 是在本发明中用于转移材料的授体片的侧面示意图；

图 3 是本发明有机电致发光显示器的侧面示意图；

图 4A 是有机电致发光器件的第一种实施方式的侧面示意图；

图 4B 是有机电致发光器件的第二种实施方式的侧面示意图；

图 4C 是有机电致发光器件的第三种实施方式的侧面示意图；

图 4D 是有机电致发光器件的第四种实施方式的侧面示意图。

尽管本发明具有许多改进形式和替代形式，但对其细节仍采用示例结合附

图的方式加以详细描述。不过应当理解,本发明不受所述具体实施方式的限制。相反,本发明覆盖所有改进形式、等价形式和替代形式,只要它们在本发明主旨和范围之内。

### 发明详述

本发明涉及电致发光材料和用这些材料制备器件的方法,其中包括(但不限于)将电致发光材料选择热印到受体上。这些方法和材料可用于形成含有有机电子器件和显示器的装置。可以这样制备的有机电子器件的例子包括有机晶体管、光电器件、有机电致发光(OEL)器件如有机发光二极管(OLED),等等。此外,这些材料和方法也可用于非热印刷法、成图法和转印法,例如喷墨印刷、丝网印刷和照相平版成图。

有机电致发光(OEL)显示器或装置是指包含有机发光材料的电致发光显示器或装置,该发光材料可选自小分子(SM)发光器、SM 掺杂聚合物、发光聚合物(LEP)、掺杂 LEP、混合 LEP,或者是另一种有机发光材料,它可单独使用,也可与其他在 OEL 显示器或装置中起作用或不起作用的有机或无机材料组合使用。

R. H. Friend 等(“Electroluminescence in Conjugated Polymers”, Nature, 397, 121(1999))认为电致发光的一种机制涉及“从一个电极注射电子,从另一个电极注射空穴,捕获带有异种电荷的载体(形成所谓的重组),通过这种重组过程产生的受激电子-空穴态(激发子)发生辐射衰变”。

用于 OEL 器件的材料包括小分子(SM)或本身是聚合体。SM 材料包括输送电荷、阻断电荷的材料,半导体和电致发光有机和有机金属化合物。SM 通常可真空沉积或蒸发,在器件中形成薄层。在实践中,一般可采用多层 SM 得到有效的 OEL,因为给定材料一般无法同时具有所需的电荷输送和电致发光性质。

LEP 材料通常是共轭聚合物或低聚物分子,它们宜具有充分的成膜性,以便用于溶液处理。在传统方法中采用 LEP 材料时,是将 LEP 材料在溶剂中的溶液浇注到基底上,然后蒸发溶剂,从而留下聚合物膜。形成 LEP 膜的其他方法包括喷墨和挤涂。或者,LEP 可通过前体物种的反应原位形成在基底上。用一个、两个或多个有机层可制成高效 LEP 灯。

作为器件结构的一个实例,图 1 示出了 OEL 显示器或装置 100,它包含器

件层 110 和基底 120。显示器 100 还可包含任何其他显示组件。显示器 100 和观察位 140 之间可以插入其他适用于电子显示器、装置或灯具的光学元件或其他器件，如任选元件 130 所示。

在某些如图所示的实施方式中，器件层 110 包含一个或多个 OEL 器件，它们通过基底向观察位 140 发光。观察位 140 用来统指希望器件发出的光到达的目的地，它可以是实际的观察者、屏幕、光学组件、电子器件，等等。在其他实施方式中(未示出)，器件层 110 位于基底 120 和观察位 140 之间。图 1 所示器件构造(称作“底部发射”)可在基底能够透射器件 110 发出的光和透明传导电极在器件中位于器件发光层和基底之间的情况下采用。而当基底 120 透射或不透射器件层发出的光且位于基底与器件发光层之间的电极不透射器件发出的光时，可采用其反式构造(称作“顶部发射”)。

器件层 110 可包含以任何合适的方式排布的一个或多个 OEL 器件。例如，在灯具中(例如液晶显示器(LCD)模块的背光灯)，器件层 110 可由跨越整个目标背光区的单个 OEL 器件组成。或者，在其他灯具中，器件 110 可由许多间隔很小的器件构成，它们可同时受到激发。例如，较小的、靠得很近的红、绿和蓝光发射器可排布在普通电极之间，当发射器受到激发时，器件层 110 看上去就像发出白光。其他背光应用中的排布方式也在考虑之列。

在直视或其他显示应用中，器件层 110 宜包含许多独立的可寻址 OEL 器件，它们发射相同或不同颜色的光。每个器件代表像素化显示器(例如高分辨显示器)中的独立像素或独立分像素，片段显示器(例如低信息量显示器)中的独立片段或分片段，或独立图标、图标局部，或图标用灯(例如指示器应用)。

至少在某些情况下，OEL 器件层包含一个或多个夹在阴极和阳极之间的薄层，这些薄层由一种或多种合适的有机材料组成。受激发后，电子从阴极注入有机层，空穴从阳极注入有机层。当注入的载荷子向带相反电荷的电极迁移时，它们可重组成电子-空穴对，通常称作激发子。器件中通常形成激发子的区域可称作重组区。这些激发子或激发态物种衰变到基态时，可以光的形式发射能量。

OEL 器件中也可以存在其他层，如空穴输送层、电子输送层、空穴注射层、电子注射层、空穴阻断层、电子阻断层、缓冲层，等等。此外，OEL 器件中的电致发光层或其他层里也可以存在光致发光材料，例如，用来将电致发光材料发出的色光转换为另一种颜色。这些及其他层和材料可用于改变或调整层叠 OEL 器件的电子性能，例如，获得所需电流/电压响应值、所需器件效率、所需

颜色、所需亮度，等等。

图 4A-4D 所示为不同 OEL 器件构造的实例。每种构造包含一个基底 250、阳极 252、阴极 254 和发光层 256。图 4C 和 4D 所示构造还包含空穴输送层 258，图 4B 和 4D 所示构造包含电子输送层 260。这些层分别从阳极导出空穴，从阴极导出电子。

阳极 252 和阴极 254 通常由导电材料形成，如金属、合金、金属化合物、金属氧化物、导电陶瓷、导电分散体和导电聚合物，例如金、铂、钯、铝、钙、钛、氮化钛、锡铟氧化物(ITO)、氟锡氧化物(FTO)和聚苯胺。阳极 252 和阴极 254 可以是单层导电材料，也可以包含多层。例如，阳极或阴极可包含一层铝和一层金，一层钙和一层铝，一层铝和一层氟化锂，或一个金属层和一个导电有机层。如上所述，在某些实施方式中，电极(阳极和阴极)中的一个或两个是透明的。

空穴输送层 258 帮助将空穴从阳极注入器件，并使它们向重组区迁移。空穴输送层 258 还可作为电子通向阳极 252 的屏障。举例来说，空穴输送层 258 可保护二胺衍生物，如 N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二(苯基)对二氨基联苯(也称 TPD)或 N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)，或三芳胺衍生物，如 4,4',4''-三(N,N-二苯氨基)三苯胺(TDATA)或 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯氨基三苯胺)(mTDATA)。其他实例包括酞菁铜(CuPC)；1,3,5-三(4-二苯氨基苯基)苯(TDAPB)；以及其他化合物，如 H. Fujikawa 等, *Synthetic Metals*, 91, 161(1997)和 J. V. Grazulevicius, P. Strohmriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa (ed.), 10, 233-274(2001)所述化合物。

电子输送层 260 可帮助电子的注入和它们向重组区的迁移。如果必要的话，电子输送层 260 还可作为空穴通向阴极 254 的屏障。作为一个实例，电子输送层 260 可用有机金属化合物三(8-羟基喹啉基)铝(Alq3)。电子输送材料的其他例子包括 1,3-二[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-氧杂二唑-2-基]苯、2-(联苯-4-基)-5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-氧杂二唑(tBuPBD)和其他化合物，如 C. H. Chen 等, *Macromol. Symp.* 125, 1 (1997)和 J. V. Grazulevicius, P. Strohmriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa (编), 10, 233 (2001)。

发光层包含发光聚合物材料，任选包含其他材料，如空穴输送材料、电子



输送材料、粘合剂(例如聚合物粘合剂)、小分子发光材料、波导颗粒、磷光化合物和颜色转换材料。

发光聚合物材料包括一种或多种发光聚合物。常规聚合物要么难以发生热转移,要么会沉积在所需基底表面上。在某些情况下,宜选择基底表面上的材料和要转移的材料(例如发光聚合物材料),从而使溶度参数匹配。作为一个实例,所选材料的溶度参数差不超过  $4\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ , 优选不超过  $2\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ , 溶度参数根据“Properties of Polymers; Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions”(第3版)第7章第189-225页测定,该书为D.W. Van Krevelen所全面修改,Elsevier Science Publishers B. V.出版,1990。

聚合物的溶度参数可通过测定聚合物在一系列具有不同溶度参数的溶剂中的平衡溶胀度来确定。这些溶剂本身的溶度参数可通过它们的蒸发热确定。溶剂参数 $\delta$ 与内聚能 $E_{\text{coh}}$ 和比容 $V$ 相关,其关系式为 $\delta=(E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$ 。对于低分子量溶剂,内聚能与摩尔蒸发热密切相关, $E_{\text{coh}}=\Delta H_{\text{vap}}-p\Delta V=\Delta H_{\text{vap}}-RT$ 。因此, $E_{\text{coh}}$ 和 $\delta$ 可由溶剂的蒸发热计算,或者根据蒸气压与温度的函数关系计算。

由于聚合物不能挥发,可用间接方法测定溶度参数。为测定聚合物的溶度参数,可测定聚合物在一系列 $\delta$ 不同的溶剂中的平衡溶胀度,得到聚合物平衡溶胀度与溶剂的溶度参数之间的关系图。溶度参数小于或大于聚合物溶度参数的溶剂,其溶胀度也小。也有几种方法可以从理论上估计聚合物的溶度参数,其依据是聚合物中各官能团的对溶度参数的累积贡献,如上面引用的文献所述。

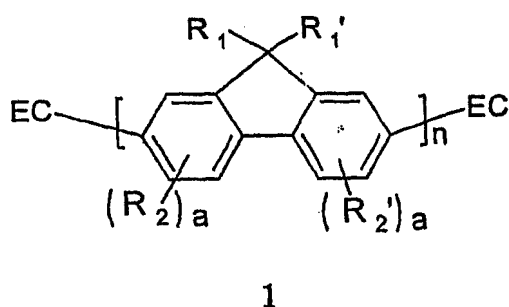
有些聚合物由于形成受激准分子等而产生不必要的发光现象,如D. Neher在Macromol. Rapid Commun., 22, 1365-1385(2001)中所述。如果需要,可选择受激准分子和受激复合准分子形成较少的发光聚合物。例如,发光聚合物可包含空间位阻基团,以减少分子间或分子内构形的形成,这些构形可产生受激准分子和受激复合准分子的发射。

根据本发明,合适的发光聚合物含有亚芳基单体单元和软段封端基团、软段侧链、内软段或它们的组合,如下所述。这些聚合物可单独使用,也可彼此组合使用,或与其他发光聚合物或小分子材料一起使用,形成发光聚合物材料。如下所述,可以使用含有一个以上的亚芳基单体单元的共聚物,在某些实施方式中尤其合适。如果需要,这些含有软段的发光聚合物比不含软段的类似聚合

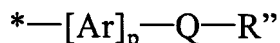
物能提供更好的溶度参数，这些参数与受体基底相匹配。另外，软段可改变其他对热转移和膜稳定性有利的性质，如分子量、熔化温度、玻璃化转变温度、结晶度、结晶或形成团粒的倾向、粘度、薄膜形态、流变性如熔体粘度和弛豫时间、受激准分子和受激复合准分子的形成、内聚强度和发光频率。

以下合适的发光聚合物的例子采用基于苄官能团的单体单元。应当理解，也可以采用其他亚芳基或杂亚芳基单体单元，如下所讨论的。除非另外指出，以下所列官能团(例如烷基、芳基、杂芳基、亚烷基、亚芳基和杂亚芳基官能团)均可被取代，也可以不取代。此外，除非另有说明，对于含有一种以上的单体单元的聚合物，这里所列化学式中位于括号内的单体单元可以任意顺序排列；例如，单体单元可随机排列、交替排列或形成嵌段，形成无规、交替或嵌段共聚物。至少在某些实施方式中，宜对无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物作出具体选择。

含软段封端基团的例子如化学式 1 所示：



其中， $R_1$ 、 $R_1'$ 彼此独立地是氢、C1-C30 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基； $R_2$ 、 $R_2'$ 彼此独立地是 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基；a 在每种情况下独立地是 0 或 1；n 是 3-1000 之间的整数。EC 是封端基团，其通式为



其中，Ar 是亚芳基或杂亚芳基，p 是 0 或 1， $R''$ 是空间位阻官能团，如芳基、杂芳基或支链烷基，Q 是软段片段。 $R''$ 宜为芳基，例如苯基或联苯基。使用空间位阻官能团可减少或防止分子间或分子内受激准分子构形的形成。

在某些实施方式中， $R_1$  和  $R_1'$ 独立地是 C1-C30 烷基或 C6-C20 芳基。在某些实施方式中， $R_1$  和  $R_2'$ 宜为 C3-C15 烷基。在某些实施方式中，a 均为 0。

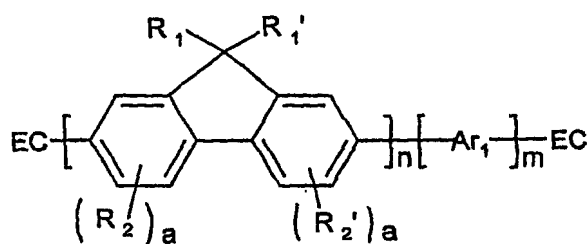
软段片段包括两个或多个官能团，它们选自醚、氟代亚烷基、全氟亚烷基、

仲胺或叔胺、硫醚、酯、二烷基硅氧烷。这些官能团可相同或不同。合适的软段片段包括聚(氧亚烷基)官能团(例如  $-\text{O}(\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O})_s-$  或  $-(\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O})_s-$ ，其中  $q$  是 1-6 之间的整数， $s$  是 2-20 之间的整数)和聚(二甲基硅氧烷)或其他聚(二烷基硅氧烷)官能度等，或者它们的组合。在固相中，聚合物中的软段片段可与聚合物的剩余部分处于相同或不同的相中。

在一种实施方式中， $\text{Ar}$  是亚苯基， $p$  是 1， $\text{R}''$  是 C6-C20 芳基(例如苯基或联苯基)， $\text{Q}$  是 C2-C20 聚(氧亚烷基)。用 Suzuki 偶合法制备这些聚合物的实例见下面的实施例。

也可形成共聚物。可以采用任何共聚单体，也可采用两种或多种共聚单体的组合。在聚合物中引入共聚单体可改进聚合物的吸光、发光、离子势或电子和空穴传导性质，否则，该聚合物主要由 9,9-二取代含芴基团制备。这种共聚物可用美国专利 6169163 所述方法制备。优选的共聚单体包括芳基，这些芳基在共聚单元内呈共轭，(聚合时)与含芴单体共轭，或者与二者均共轭。

化学式 2 所示为优选共聚物：



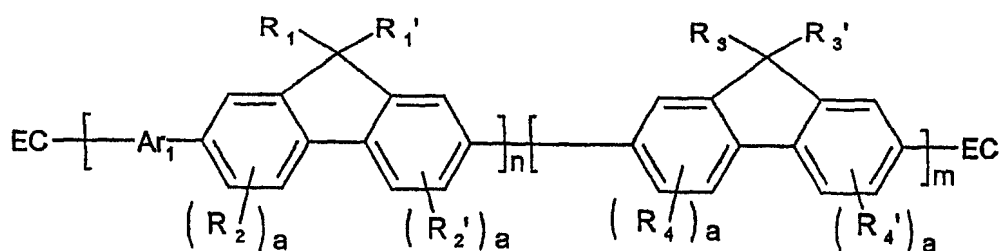
2

其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_1'$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_2'$  和  $\text{EC}$  以及  $a$  同化学式 1 中所述。 $\text{Ar}_1$  选自 C6-C20 亚芳基、C2-C20 杂亚芳基和 C18-C60 二价三芳胺。 $m$  和  $n$  是 2-1000 之间的整数。封端可在一个独立步骤中进行，或者在形成聚合物的反应混合物中加入单官能封端基团，作为链终止剂。

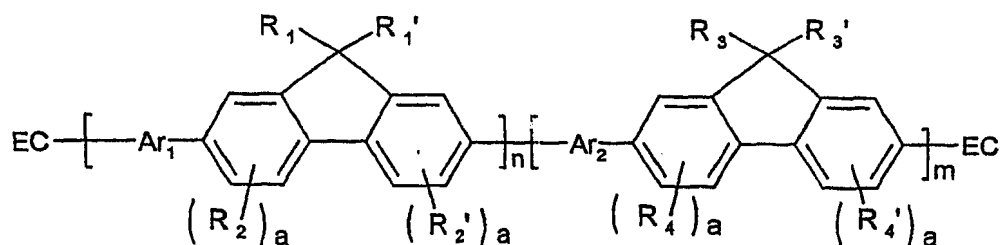
可用各种方法制备这种聚合物。例如，在镍偶合聚合反应中，让二卤代共聚单体与二卤代芴化合物反应，形成无规共聚物，以活性卤素封端。与单官能封端基团  $\text{EC}$  进行的反应可得到无规共聚的、软段封端的结构。

在采用 Suzuki 偶合的另一种方法中，可用一种或多种二溴官能的共聚单体和芴-二硼酸或芴-二硼酸盐制备含有活性端基的交替共聚物。类似地，含二硼酸或二硼酸盐的共轭共聚单体可与 2,7-二溴芴一起用来形成含活性端基的交替共聚物。

此外，通过双官能共聚单体与不同 2,7-二溴芴或 2,7-二硼烷基芴的反应，可以制备含不同摩尔分数的共聚单体的共聚物，它们以交替方式与芴单体聚合。这些聚合物中的任何聚合物与单官能封端 EC 的后续反应都可形成交替共聚物和三聚物，它们含有软段封端基团。例如，可形成化学式 3 和 4 所示聚合物。



3

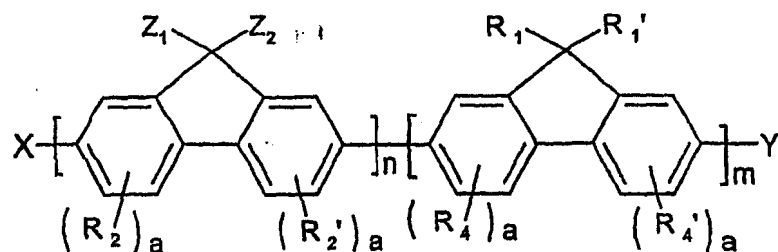


4

其中  $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$  和 EC 同化学式 1 中所述。 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$  和  $R_4'$  彼此独立地是氢、C1-C30 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基。在某些实施方式中， $R_3$  和  $R_3'$  独立地是 C1-C30 烷基、C6-C20 芳基或 C3-C20 杂芳基。在某些实施方式中， $R_3$  和  $R_3'$  宜为 C3-C15 烃基。

$Ar_1$  和  $Ar_2$  各自独立地是 C6-C20 亚芳基、C2-C20 杂亚芳基和 C18-C60 二价三芳胺。 $m$  和  $n$  是 2-1000 之间的整数。应当理解，用上述技术可形成含其他共聚单体的聚合物。

含软段侧链的发光聚合物的例子如化学式 5 所示：



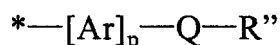
5

其中  $R_1$  和  $R_1'$  彼此独立地是氢、C1-C30 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基； $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_4$  和  $R_4'$  彼此独立地是 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基；a 在每种情况下独立地是 0 或 1；m 和 n 为非 0 整数，(m+n) 在 3-1000 之间，n/m 在 0.1-3 之间。

X 和 Y 可以是任何用于聚合物的封端基团，如芳基、杂芳基、三芳胺或软段封端基团(EC)，如上面在介绍化学式 1 时所述。在某些实施方式中，聚合物可以是制备另一种聚合物的反应中间体。在这些情况下，一个或两个封端基团可以是反应活性基团，如硼烷、卤素(例如溴)或羟基。

在某些实施方式中， $R_1$  和  $R_1'$  独立地是 C1-C30 烷基、C6-C20 芳基或 C3-C20 杂芳基。在某些实施方式中， $R_1$  和  $R_1'$  宜为 C3-C15 烷基。在某些实施方式中，a 均为 0。

$Z_1$  和  $Z_2$  独立地是具有以下通式的软段侧链



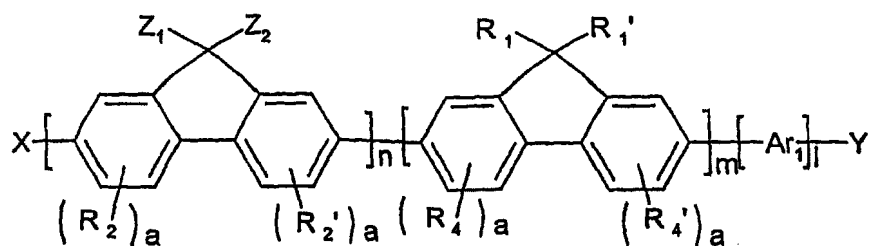
其中，Ar 是亚芳基或杂亚芳基，p 是 0 或 1， $R''$  是烷基、芳基、杂芳基或杂芳基，Q 是软段片段。软段片段包括两个或多个官能团，它们选自醚、氟代亚烷基、全氟亚烷基、仲胺或叔胺、硫醚、酯、二烷基硅氧烷。这些官能团可相同或不同。合适的软段片段包括聚(氧亚烷基)官能团(例如  $-O(C_qH_{2q}O)_s-$  或  $-(C_qH_{2q}O)_s-$ ，其中 q 是 1-6 之间的整数，s 是 2-20 之间的整数)和聚(二甲基硅氧烷)或其他聚(二烷基硅氧烷)官能团等。

在某些实施方式中， $Z_1$  和  $Z_2$  相同。在某些实施方式中， $R''$  是空间位阻官能团，如芳基、杂芳基或支链烷基。在其他实施方式中， $R''$  是烷基，如甲基、乙基或丙基。在某些情况下，这种官能团可防止或减少受激准分子的形成。p 宜为 0，Q 宜为 C2-C20 聚(氧亚烷基)。在某些实施方式中，n/m 可用于微调颜色(包括微调发射白光的应用中的颜色)，调节聚合物的溶度参数以获得更好的热迁移性，减少降低寿命的晶化效应，改善或控制通过混合聚合物和其他试剂形成的薄膜或膜的形态，或同时获得这些优点中的多个优点。

化学式 5 所示聚合物可用上述镍偶合化学方法制备成无规共聚物并用单官能的芳基或软段封端基加以封端。在这种情况下，可通过调整反应中所用两种二卤芳单体的相对用量来改变 n/m 比。交替共聚物可用 Suzuki 偶合法制备。

含有其他双官能亚芳基共聚单体  $Ar_1$  的无规共聚物可用镍偶合法制备，得

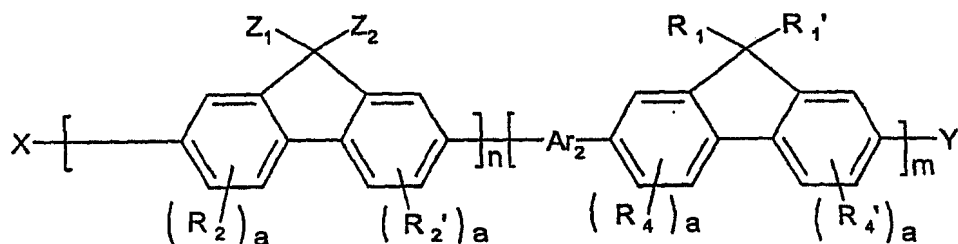
到化学式 6 所示聚合物：



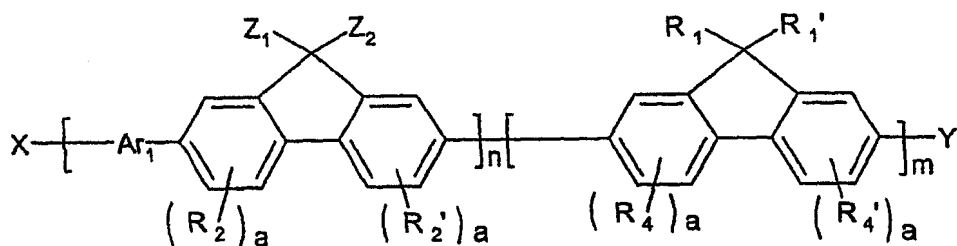
6

$R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $X$ 、 $Y$  和  $a$  同化学式 5 中所述。 $Ar_1$  选自 C6-C20 亚芳基、C2-C20 杂亚芳基和 C18-C60 二价三芳胺。1、 $m$  和  $n$  是 2-1000 之间的整数。

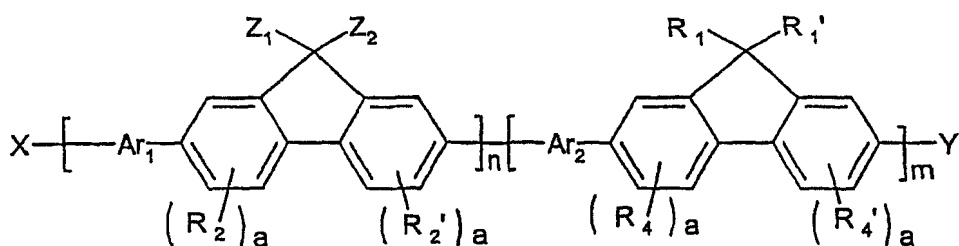
一种或多种反应性共轭共聚单体的摩尔比不同的交替共聚物和三聚物可用上述 Suzuki 偶合法制备。例如，可形成化学式 7、8 和 9 所示聚合物。



7



8

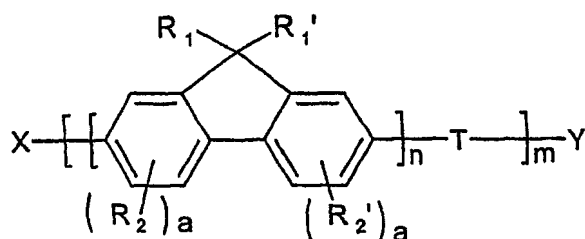


9

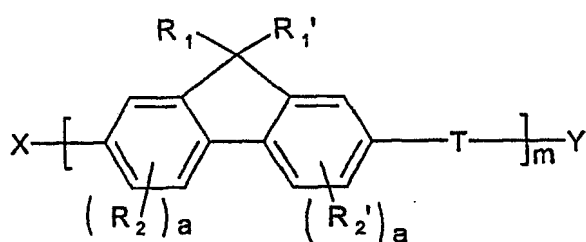
$R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $X$ 、 $Y$  和  $a$  同化学式 5 中所述。 $Ar_1$  和  $Ar_2$  各自独立地是 C6-C20 亚芳基、C2-C20 杂亚芳基和 C18-C60 二价三芳胺。1、 $m$

和  $n$  是 2-1000 之间的整数。应当理解, 包含带软段侧链的单体单元可通过上述技术, 用一种、两种、三种、四种或更多种共聚单体形成。

含内软段的发光聚合物的例子如化学式 10 和 11 所述:



10



11

$R_1$ 、 $R_1'$ 彼此独立地是氢、C1-C30 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基, 或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子(包括上述化学式 5 中取代基  $Z_1$  和  $Z_2$  可以采用的软段片段)的 C1-C30 烷基;  $R_2$ 、 $R_2'$ 彼此独立地是 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基, 或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烷基;  $a$  在每种情况下独立地是 0 或 1;  $n$  是 2-6000 之间的整数(宜在 6-200 或 6-30 之间),  $m$  是 2-100 之间的整数。 $X$  和  $Y$  是上面介绍化学式 5 时提到的封端基团。在某些实施方式中,  $X$  和  $Y$  宜为芳基或软段封端基团(EC), 如化学式 1 所述。

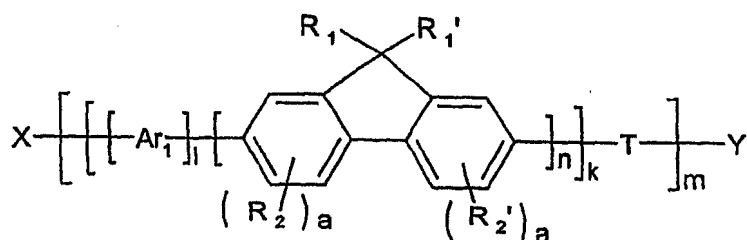
在某些实施方式中,  $R_1$  和  $R_1'$ 独立地是 C1-C30 烷基、C6-C20 芳基或 C3-C20 杂芳基。在某些实施方式中,  $R_1$  和  $R_1'$ 宜为 C3-C15 烷基。在某些实施方式中,  $a$  均为 0。

$T$  为内软段片段。软段片段包含两个或多个官能团, 它们选自醚、氟代亚烷基、全氟亚烷基、仲胺或叔胺、硫醚、酯、二烷基硅氧烷。这些官能团可相同或不同。合适的软段片段包括氧亚烷基(例如  $-O(C_qH_{2q}O)_s$ , 其中  $q$  为 1-10 之间的整数)、聚(氧亚烷基)官能团(例如  $-O(C_qH_{2q}O)_s$ -或  $-(C_qH_{2q}O)_s-$ , 其中  $q$  是 1-6 之间的整数,  $s$  是 2-20 之间的整数)和聚(二甲基硅氧烷)。 $T$  宜为 C2-C20 聚(氧

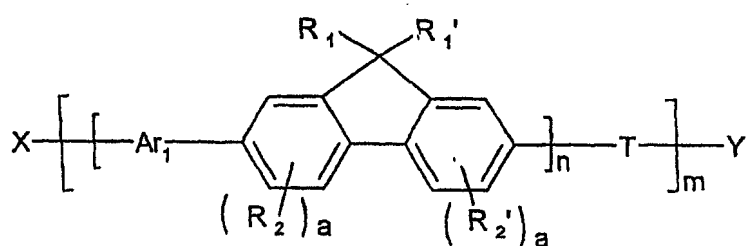
亚烷基)。其他特别适用的软段片段 T 包括  $-(Ar_3)_w-G-(Ar_4)_v-$ , 其中 w 和 v 是 0 或 1,  $Ar_3$  和  $Ar_4$  独立地选自 C6-C20 亚芳基和 C2-C20 杂亚芳基, G 包含上述两个或多个软段片段。例如 w 和 v 可以是 1,  $Ar_3$  和  $Ar_4$  为苯基或联苯基, G 可以是聚(氧亚烷基)。

举例来说, 化学式 10 和 11 所示聚合物可这样制备, 即合成所需电致发光聚合物(例如聚芴)的双官能反应活性低聚物, 然后让此低聚物与代表软段的双官能反应活性单体反应。电致发光聚合物的反应低聚物可用上述镍偶合法或 Suzuki 偶合法制备。在镍偶合法中, 可使电致发光聚合物的二卤端基低聚物与二卤端基软段单体反应。或者在 Suzuki 偶合法中, 电致发光聚合物的二溴端基低聚物可转化为相应的二硼烷, 然后与二溴端基软段单体聚合。所得聚合物是交替嵌段共聚物, 然后用单官能亚芳基或软段封端基团 EC 封端。在这种情况下, 所得聚合物中软段与电致发光低聚物的比例可通过相应的嵌段低聚物的分子量来确定。

含额外的双官能亚芳基共聚单体  $Ar_1$  的无规共聚物可用镍偶合法制备, 得到化学式 12 和 13 所示聚合物:



12



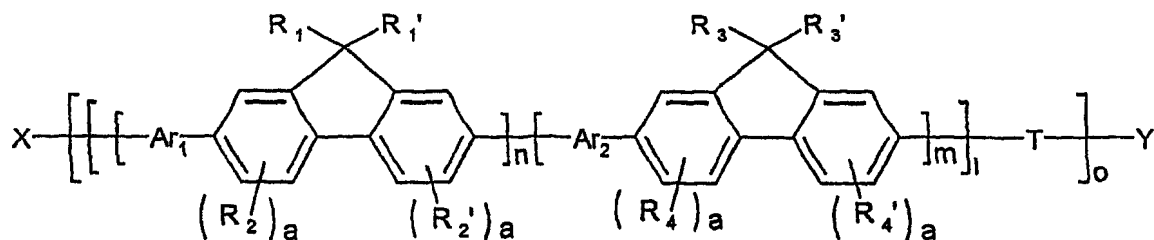
13

$R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、X、Y、T 和 a 同化学式 10 中所述。 $Ar_1$  选自 C6-C20 亚芳基、C2-C20 杂亚芳基和 C18-C60 二价三芳胺。k、l、m 和 n 是 2-1000 之间的整数。

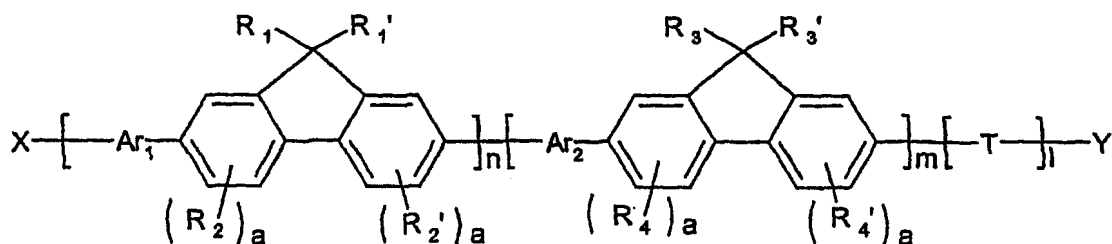
一种或多种反应活性共轭共聚单元摩尔比不同的交替、嵌段和无规共聚物(包括三聚物)可用上述 Suzuki 偶合法获得。例如, 可形成化学式 14、15、16



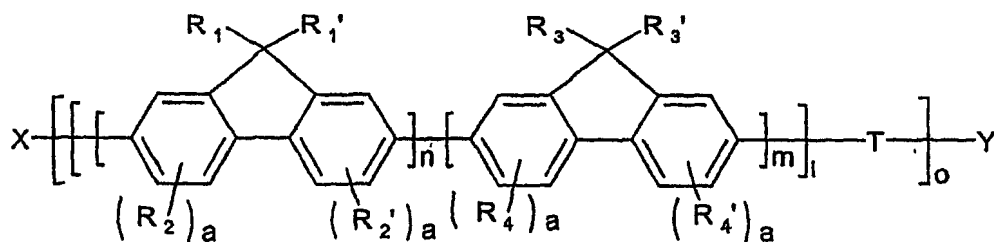
和 17 所示聚合物。



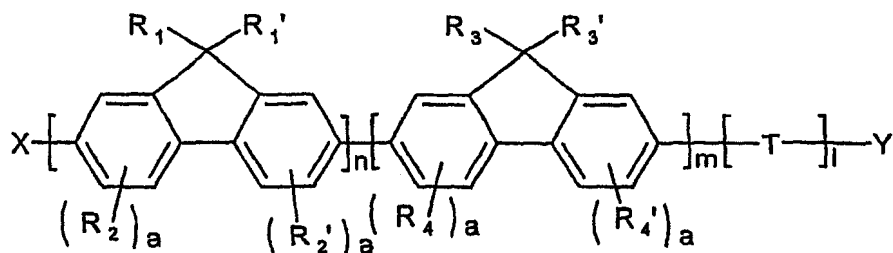
14



15



16



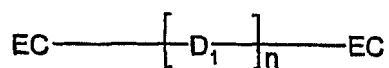
17

$R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $T$  和  $a$  同化学式 10 中所述。 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$  彼此独立地是氢、C1-C30 烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基，或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基。在某些实施方式中， $R_3$  和  $R_3'$  独立地是 C1-C30 烷基、C6-C20 芳基或 C3-C20 杂芳基。在某些实施方式中， $R_3$  和  $R_3'$  宜为 C3-C15 烷基。

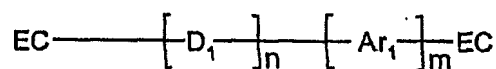
$Ar_1$  和  $Ar_2$  各自独立地是 C6-C20 亚芳基、C2-C20 杂亚芳基和 C18-C60 二价三芳胺。1、 $m$  和  $n$  是 2-1000 之间的整数。在另外的实施方式中，化学式 14

或 15 中可以不含  $Ar_1$  或  $Ar_2$ 。应当理解, 包含带软段侧链的单体单元可通过上述技术, 用一种、两种、三种、四种或更多种共聚单体形成。

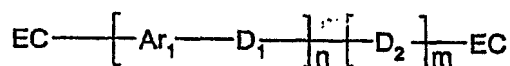
其他含软段封端基团、软段侧链、内软段或其组合的发光聚合物可由核心亚芳基( $D_1$  和  $D_2$ )片段而不是芴型片段形成。换句话说, 在化学式 1-17 所示任何结构中, 一种或多种芴片段可用下面所述另一种亚苯基型或亚萘基型片段取代, 如化学式 1'-17'所示:



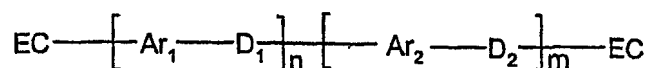
1'



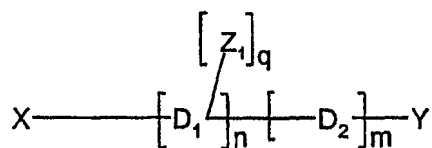
2'



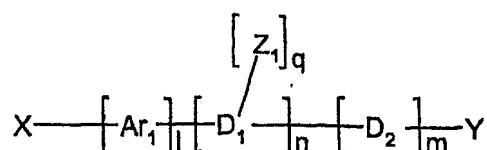
3'



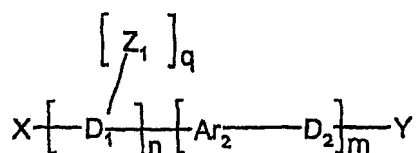
4'



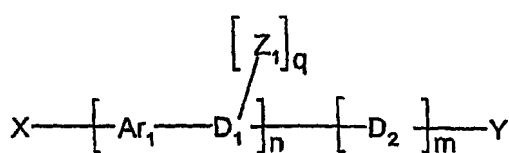
5'



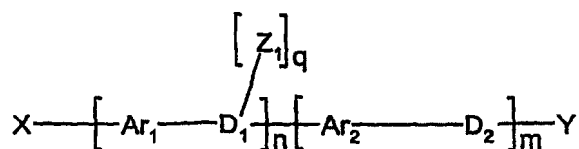
6'



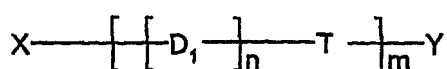
7'



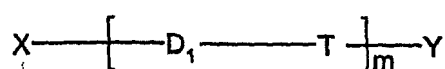
8'



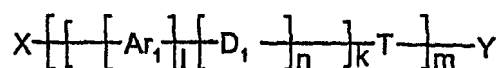
9'



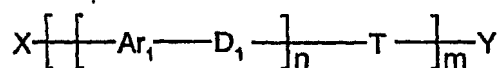
10'



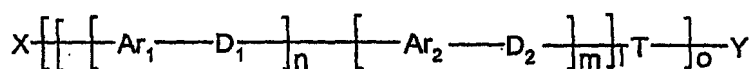
11'



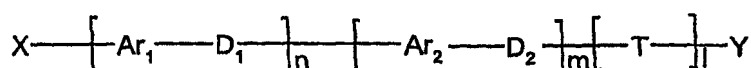
12'



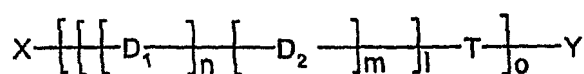
13'



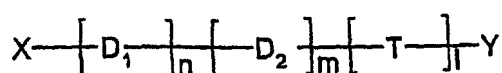
14'



15'



16'

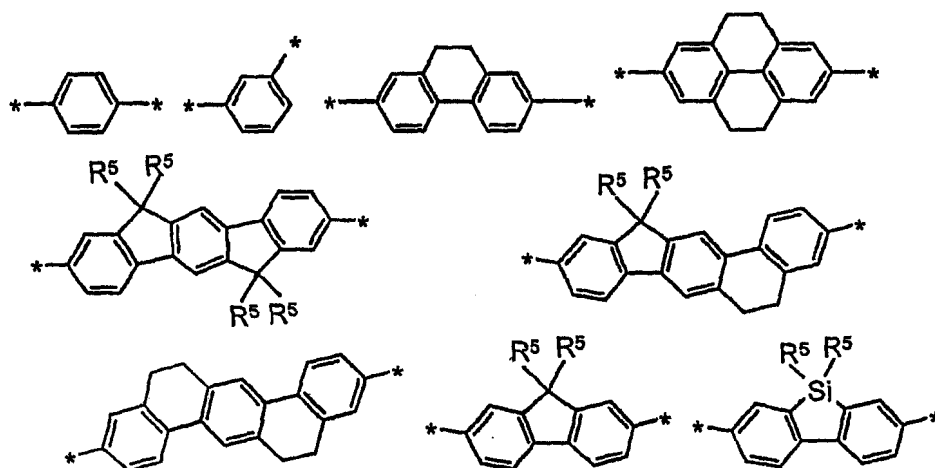


17'

EC、T、X、Y、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Z<sub>1</sub>、l、m、n、o 和 q 分别同化学式 1-17。

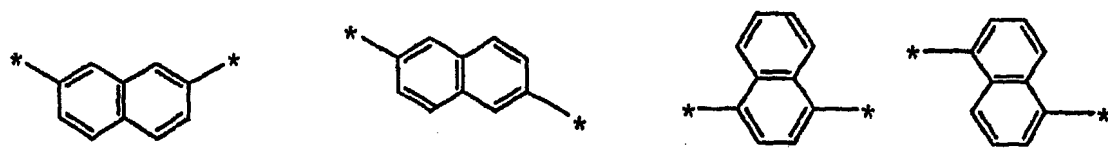
D<sub>1</sub> 和 D<sub>2</sub> 是亚芳基片段，如亚苯基型片段和亚萘基型片段。亚苯基型片段包括任何含有一个、两个或三个共轭亚苯环(例如亚苯基、亚联苯基或亚三苯基)的二价不饱和芳香碳环单元，其中两个或多个亚苯环任选与二价亚烷基、二烷基亚硅烷基或二芳基亚硅烷基片段稠合在一起。这些基团的例子包括苯-1,3-二

基、苯-1,4-二基、5,6-二氢菲-3,8-二基、4,5,9,10-四氢芘-2,7-二基、芴-2,7-二基、9-硅杂芴-2,7-二基、螺环二芴-2,7-二基、6,12-二氢茚并[1,2-b]芴-2,8-二基、5,6,12,13-四氢二苯并[a,h]蒽-3,10-二基、5,12-二氢-6H-茚并[1,2-b]菲-3,10-二基, 等等。亚苯基型片段结构的例子包括:



其中  $R^5$  各自独立地是氢、C1-C30 烷基、C1-C30 亚烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基, 或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基; 芳环或脂环可独立为以下基团取代一次或多次: 氟基、C1-C20 氟代烷基、C1-C20 全氟代烷基、C1-C20 烷基、C1-C20 亚烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基, 或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基。

萘基型片段包括任何含有稠合的萘环结构的二价不饱和芳环基。这里优先使用的“亚萘基型片段”的例子包括萘-2,7-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基和萘-1,5-二基。亚萘基型片段结构的例子包括:



任何芳环可独立为以下基团取代一次或多次: 氟基、C1-C20 氟代烷基、C1-C20 全氟代烷基、C1-C20 烷基、C1-C20 亚烷基、C6-C20 芳基、C3-C20 杂芳基, 或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C1-C30 烃基。

应当理解, 含有上述核心亚芳基、软段封端基团、软段侧链和内软段的聚合物可用上述技术由一个、两个、三个、四个或多个共聚单体形成。

除非另有说明, 术语“烷基”包括直链、支链和环烷基, 包括未取代和取代烷基。除非另有说明, 烷基通常为 C1-C20 烷基。这里所用“烷基”的例子包括(但不限于)甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基和异丙基等。

除非另有说明，术语“亚烷基”包括直链、支链和环烷基，包括未取代和取代烷基。除非另有说明，亚烷基通常为 C1-C20 烷基。这里所用“亚烷基”的例子包括(但不限于)亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基和亚异丙基等。

除非另有说明，术语“芳基”指单价不饱和芳环基，含有 1-15 个环，如苯基或联苯基，或多个稠合环，如萘基或蒽基，或它们的组合。这里所用芳基的例子包括(但不限于)苯基、2-萘基、1-萘基、茚基、菲基、蒽基、荧蒽基、芘基、红荧烯基、蒎基、联苯基、2-羟基苯基、2-氨基苯基、2-甲氧基苯基等。

除非另有说明，术语“亚芳基”指二价不饱和芳环基，含有 1-15 个环，如亚苯基或多个稠合环，如亚萘基或亚蒽基，或它们的组合。这里所用“亚芳基”的例子包括(但不限于)苯-1,2-二基、苯-1,3-二基、苯-1,4-二基、萘-1,8-二基、蒽-1,4-二基等。

除非另有说明，术语“杂芳基”指含有单价 5-7 元芳环基的官能团，它们包含一个或多个独立选自 S、O 或 N 的杂原子。这种杂芳环可任选稠合到一个或多个别的环上，如杂环、杂芳环、芳环、环烯基环或环烷基环。这里所用“杂芳基”的例子包括(但不限于)呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、四唑基、噻唑基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻二唑基、异噻唑基、吡啶基、哒嗪基、吡嗪基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、肉碱基、喹唑啉基、喹噁啉基、酞嗪基、苯并噻二唑基、苯并三嗪基、酚嗪基、菲啶基、吡啶基和吲唑基等。

除非另有说明，术语“亚杂芳基”指含有二价 5-7 元芳环基的官能团，它们包含一个或多个独立选自 S、O 或 N 的杂原子。这种杂亚芳环可任选稠合到一个或多个别的环上，如杂环、杂芳环、芳环、环烯基环或环烷基环。这里所用“亚杂芳基”的例子包括(但不限于)呋喃-2,5-二基、噻吩-2,4-基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、1,3,4-噻二唑-2,5-二基、1,3-噻唑-2,4-二基、1,3-噻唑-2,5-二基、吡啶 2,4-二基、吡啶-2,3-二基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,4-二基、喹啉-2,3-二基，等等。

除非另有说明，术语“三芳胺”指一类二价或单价官能团，它包含一个或多个叔氮中心，每个连接到三个芳基或亚芳基上。这里所用“三芳胺”的合适的例子包括单价或二价形式的二芳基苯胺，烷基吡唑，芳基吡唑，四芳基二胺如 N,N,N',N'-四芳基联苯胺、N,N,N',N'-四芳基-1,4-苯二胺、N,N,N',N'-四芳

基-2,7-二氨基苄衍生物(如欧洲申请公开 0953624 和欧洲专利申请公开 0879868 所述),N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二(苯基)联苯胺(也称 TPD),N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(也称 NPB),N,N'-二咔唑-联苯(也称 CBP),如 Koene 等在 Chem. Mater. 10, 2235-2250(1998)、美国专利 5792557 和 5550290 和欧洲专利申请公开 0891121 所述其他四芳基二胺衍生物;美国专利 6074734 和 EP 0827367 所述全芳基三胺衍生物;放射星状胺衍生物,如 4,4',4''-三(N,N-二芳氨基)三苯胺和 1,3,5-三(4-(N,N-二芳氨基)苯基)苯,4,4',4''-三(N,N-二苯氨基)三苯胺(也称 TDATA),1,3,5-三(4-(N,N-二苯氨基)苯基)苯(TDAPB),以及欧洲专利申请公开 0650955、Tokito 等 Polym. Prep.(Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)38(1), 388-389, (1997)、Tanake 等 Chem. Commun. 2175-2176(1996)、Tokito 等 Appl. Phys. Lett. 70(15), 1929-1931(1997)所述其他树状和螺环胺衍生物。

除非另有说明,所有烷基、亚烷基、芳基、亚芳基、杂芳基、杂亚芳基和三芳胺基团可以不被取代,也可用一个或多个取代基取代。取代烷基、亚烷基、芳基、亚芳基、杂芳基、杂亚芳基和三芳氨基的合适取代基包括(但不限于)烷基、亚烷基、烷氧基、芳基、亚芳基、杂芳基、杂亚芳基、芳氧基、硫代烷基、硫代芳基、氨基、F、Cl、氰基、硝基和-COO-烷基。

基于 LEP 材料的发光层可通过溶液涂层法涂敷一薄层材料来制备,如美国专利 5408109 所述。

形成器件的另一种方法包括通过激光热成图法转移一个或多个转移层,如美国专利 6358664、6284425、6242152、6228555、6228543、6221553、6221543、6214520、6194119、6114088、5998085、5725989、5710097、5695907 和 5693446,以及美国专利申请 09/844695、09/844100、09/662980、09/451984、09/931598 和 10/004706 所述。成图过程取决于转移层的物理性质。

一个参数是转移层的内聚或膜强度。在成像过程中,转移层宜沿成像和未成像区的分界线干净断裂,以形成图案边缘。存在于延伸链构造如聚亚苯基亚乙烯中的高共轭聚合物与聚芳胺纤维比,具有高抗张强度和高弹性模量。在实践中,在发光聚合物的激光热成像过程中形成干净边缘是极具挑战性的工作。如果形成的边缘不好,则转移图案的边缘粗糙、破碎或不整齐。另一个参数是转移层和受体表面之间形成的结合强度。此强度受转移层和受体表面的溶度参数相容性的影响。

激光热转移可以作为形成发光层和其他层的方法实例，但是应当明白，也可以采用其他转移、成图和印刷技术，如喷墨印刷、丝网印刷、热头印刷和影印石版成图。

回过来看图 1，器件层 110 配置在基底 120 上。基底 120 可以是任何适用于 OEL 器件和显示应用的基底。例如，基底 120 可包含玻璃、透明塑料或其他合适材料，只要它们基本上能透过可见光。基底 120 对可见光也可以是不透明的，例如不锈钢、晶体硅、多晶硅等。由于 OEL 器件中的某些材料特别容易受到氧气或水的损害，基底 120 宜提供足够的环境屏障，或为其提供一个或多个层、涂层或层合物，以提供足够的环境屏障。

基底 120 也可包含任何数量的器件或组件，只要它们适合于 OEL 器件和显示器，如晶体管阵列和其他电子器件；滤色器、偏光器、波板、扩散器和其他光学器件；绝缘体、隔栅、黑色矩阵、掩模作品和其他类似部件等等。一般地，先在基底 120 上施涂、沉积、以图案形式印刷或安置一个或多个电极，然后在器件层 110 上形成 OEL 器件。当采用透光基底 120 且 OEL 器件是底部发光时，位于基底 120 和发光材料之间的电极宜基本上透光，例如透明电极，如氧化铟锡(ITO)或任何其他的透明导电氧化物。

元件 130 可以是适用于 OEL 显示器或器件 100 的任何元件或元件组合。例如，当器件 100 背射光时，元件 130 可以是 LCD 模块。LCD 模块和背射光器件 100 之间可以形成一个或多个偏光器或其他元件，例如吸光或反光清洁偏光器。或者，当器件 100 本身是信息显示器时，元件 130 可包含一个或多个偏光器、波板、触摸盘、逆反射涂层、防污涂层、投影屏、增亮膜或其他光学组件、涂层、用户界面器件等。

含有发光有机材料的有机电子器件至少可部分通过将发光材料有选择地从热转移授体片热转移到目标受体基底上来制备。例如，发光聚合物显示器和灯具可这样制备，即在授体片上施涂 LEP，然后向显示基底单独选择转移 LEP 层，或者同时转移 LEP 层和其他器件层或材料。

选择热转移用于有机电子器件的发光材料层可利用热转移授体进行。图 2 所示为适用于本发明的热转移授体 200 的一个实例。授体元件 200 包含基层 210、任选衬层 212、任选光-热转换层(LTHC 层)214、任选中间层 216 和转移层 218。以上每个元件都将在以下讨论中更详细地描述。也可以存在其他层。合适的授体或授体层的例子见述于美国专利 6358664、6284425、6242152、

6228555、6228543、6221553、6221543、6214520、6194119、6114088、5998085、5725989、5710097、5695907 和 5693446，以及美国专利申请 09/844695、09/844100、09/662980、09/451984、09/931598 和 10/004706。

在本发明方法中，发光有机材料，包括 LEP 或其他材料，可有选择地从授体片转移层转移到受体基底，具体方法是使授体元件转移层靠近受体，有选择地加热授体元件。举例来说，授体元件可通过用成像辐射辐照授体元件来进行加热，这些辐射可为位于授体，通常是独立的 LTHC 层中的光-热转化材料所吸收，然后转化为热。在这些情况下，授体可通过授体基底、受体或同时通过二者受到成像辐射。辐射可包含一种或多种波长，包括可见光、红外辐射或紫外辐射，例如来自激光器、灯具或其他类似辐射源。也可采用其他选择性加热方式，如用热印头或用热压印(例如带图案的热压印，如受热硅酮压印，带有浮雕图案，可用于选择性地加热授体)。热转移层中的材料可用这种方式选择转移到受体上，在受体上形成被转移材料上的图案。在许多情况下，热转移采用灯具或激光器等发出的光，透过图案照射受体，这是有好处的，因为这样常常能获得所需的准确度和精度。可以控制转移图案的大小和形状(例如线形、环形、方形或其他形状)，例如通过选择光束的大小、光束照射的图样、光束与授体片集中接触的时间或授体片材料。被转移图案也可这样控制，即通过遮蔽罩辐射授体元件。

如上所述，也可利用热印头或其他加热元件(成图元件或其他元件)有选择地直接加热授体元件，从而通过图案的方式转移部分转移层。在这些情况下，授体片中的光-热转换材料是任选的。热印头或其他加热元件特别适合在材料上形成低分辨率图案，或在元件上形成图案，这些图案的位置不需要精确控制。

转移层也可以不通过选择转移转移层的方式转移到授体片上。例如，转移层可形成于授体基底上，该基底本质上用作临时衬垫，当转移层在受热或受压条件下与受体基底接触后，衬垫可以揭掉。这种方法称作层合转移，可用于向受体转移整个转移层或大部分转移层。

热质转移的模式可随所用选择加热的类型、用于辐照授体的辐射类型、任选 LTHC 层的材料类型和性质、转移层中材料的类型、授体的整体结构、受体基底的类型等而变化。无意受限于任何理论，但转移一般通过一种或多种机制发生，根据成像条件、授体结构等，在选择转移过程中，这些机制中的一种或多种也许是重要的，也许不重要。热转移的一种机制包括热熔棒转移，热转移



层和授体元件的剩余部分之间的界面的局部加热可因此降低热转移层和授体之间在选定位置的粘着力。所选部分的热转移层与受体之间的粘着力比与授体之间的强，因此，当去掉授体元件时，选定部分的转移层保留在受体上。另一种热转移机制包括烧蚀转移，可通过局部加热从授体元件上烧蚀部分转移层，从而将烧蚀材料转移到受体上。还有一种热转移机制包括升华步骤，授体元件中产生的热量可使分散在转移层中的材料升华。部分升华的材料可凝聚在受体上。本发明所用转移方式包括上述一种或多种机制以及其他机制，可通过选择加热授体片使材料从转移层转移到受体基底上。

可用各种辐射源加热授体片。对于模拟技术(例如通过遮蔽罩辐射)，可采用大功率光源(例如氙闪光灯和激光)。对于数字成像技术，红外、可见和紫外激光特别有用。合适的激光包括大功率( $\geq 100\text{mW}$ )单模激光二极管、纤维耦合激光二极管和二极管泵激固态激光器(例如 Nd:YAG 和 Nd:YLF)。激光辐射停留时间可在大范围内变化，例如从数百微秒到数十微秒或以上，激光频率在约  $0.01\text{-}5\text{J}/\text{cm}^2$  之间或以上。其他辐射源和辐射条件可适当基于授体元件结构、转移层材料、热质转移模式和其他类似因素。

如果需要在区域基底上高度准确地定位辐射光斑(例如，当给高信息含量显示器和其他类似应用的元件形成图案时)，激光特别适合作为辐射源。激光源也适用于大的刚性基底(例如  $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1.1\text{mm}$  玻璃)和连续或片层膜基底(例如  $100\text{ }\mu\text{m}$  厚的聚酰亚胺片)。

在成像期间，授体片可与受体紧密接触(热熔棒转移机制就是如此)，或者授体片可与受体相隔一定距离(烧蚀转移机制或材料升华转移机制就是如此)。至少在某些实施方式中，可利用压力或真空使授体片与受体保持密切接触。在某些情况下，可在授体片和受体之间加一个遮蔽罩。转移完成后，遮蔽罩可拿掉，也可保留在受体上。如果授体中存在光-热转换材料，则可用辐射源以成图方式(例如通过遮蔽罩以数字或模拟方式辐射)加热 LTHC 层(或其他含辐射吸收剂的层)，从而将转移层上的图像或图案从授体片转移到受体上。

一般地，在将转移层上的所选部分转移到受体上时，不会转移授体片的其他层，如任选中间层或 LTHC 层的有效部分。任选中间层的存在可消除或减少材料从 LTHC 层转移到受体上，或者减少转移层上被转移部分发生的变形。中间层可以透过、反射或吸收成像辐射，可用来削弱或控制透过授体的成像辐射量，或者控制授体温度，例如在成像过程中减少对转移层的热损伤或辐射损伤。

可以存在多个中间层。

可以使用大授体片，包括长宽尺寸达到 1 米或以上的授体片。在操作中，激光器可以通过光栅辐射，也可以在大授体片上方移动，使激光根据所需图案有选择地辐射授体片。或者，也可以将激光器固定，在激光器下面移动授体片或受体基底。

在某些情况下，依次用两个或多个不同授体片在受体上形成电子器件也许是必要的或方便的。例如，从不同的授体片上分别转移几层或几个层堆，可以形成多层器件。多层堆也可以作为单个转移单元从单个授体元件上转移。例如，空穴输送层和 LEP 层可从单一授体上同时转移。另一个例子是，半导体聚合物和发光层可从单一授体上同时转移。多个授体片也可用于在受体的同一层上形成独立的组件。例如，各有一个转移层，每个转移层包含发不同色光(例如红、绿和蓝)的 LEP 的三个不同授体可用来形成 RGB 亚像素 OEL 器件，得到发彩色偏振光的电子显示器。另一个例子是，可通过从一个授体上进行热转移为导体或半导体聚合物形成图案，然后从一个或多个别的授体上有选择地热转移发光层来形成显示器中的众多 OEL 器件。还有一个例子，有机晶体管的层可这样形成图案，即有选择地热转移电活性有机材料(定向或非定向)，接着通过有选择地热转移形成一个或多个像素或亚像素元件的图案，如滤色器、发射层、电荷输送层、电极层，等等。

不同授体片上的材料可转移到受体上靠近其他材料的地方，形成邻近器件、邻近器件部分或同一器件的不同部分。或者，不同授体片上的材料可直接转移到原先已经通过热转移或其他方法(例如照相平版印刷、通过遮光板沉积等)成图于受体上的其他层或材料之上，或者与之部分重叠。可用两种或多种授体片的其他各种组合来形成器件，每个授体片形成器件的一个或多个部分。应当理解，这些器件的其他部分，或者受体上的其他器件可整体形成，或者用其他任何合适的方法分步形成，包括照相平版术、喷墨法和其他各种印刷或基于遮蔽罩的方法，不管这些方法是常用方法还是新发展起来的方法。

回过来看图 2，现在介绍授体片 200 的各层。

授体基底 210 可以是聚合物膜。一种合适类型的聚合物膜是聚酯膜，例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚萘二甲酸乙二酯(PEN)膜。但是，也可以采用其他具有所需光学性质的膜，包括对特定波长的光具有高透过性，或者视其用途具有足够的机械稳定性和热稳定性。至少在某些实施方式中，授体基底是平的，

以便在上面形成均匀涂层。授体基底通常也选自在加热授体的一个或多个层时能保持稳定性的材料。但是，如下所述，在基底和 LTHC 层之间加一个衬层可使基底绝热，不受成像过程中 LTHC 层里产生的热的影响。授体基底的典型厚度在 0.025-0.15mm 之间，优选 0.05-0.1mm 之间，但更厚或更薄的授体基底也可以使用。

可选择用于形成授体基底和任选相邻衬层的材料，提高授体基底与衬层之间的粘着力，控制向 LTHC 层的成像辐射传输，减少成像缺陷等。可用任选底胶层提高在基底上施涂后续层时的均匀性，同时提高授体基底和相邻层之间的结合强度。

在授体基底和 LTHC 层之间可任选施涂或放置衬层 212，例如用来控制成像时基底和 LTHC 层之间的热流动，或为授体元件提供机械稳定性，以利于储存、搬运、授体加工或成像。合适的衬层和形成衬层的方法的例子见述于美国专利 6284425。

衬层所包含的材料可赋予授体元件所需的机械性质或热性质。例如，衬层所包含的材料使产品比授体基底具有更低的比热和密度积或导热率。这种衬层可用来加快热向转移层的流动，例如提高授体的成像灵敏度。

衬层还可包含能改善机械性质或提高基底与 LTHC 之间的粘着力的材料。用衬层提高基底和 LTHC 层之间的粘着力，在转移像中发生的变形较少。例如，在某些情况下，可用衬层减少或消除 LTHC 层的脱层或剥离，这些缺陷在授体介质的成像期间可能发生。这可减少转移层上转移部分的物理变形量。但在其他情况中，采用衬层的目的是希望在成像过程中至少在一定程度上促进层与层之间的分离，例如在成像过程中在层之间产生气隙，以提供绝热性。成像过程中层与层之间的分离还可为气体的释放提供通道，这些气体是在成像过程中加热 LTHC 层时产生的。提供这种通道可减少成像缺陷。

衬层在成像光波下可以是基本透明的，也可以至少能部分吸收或反射成像辐射。衬层对成像辐射的削弱或反射可用于控制成像过程中热的产生。

再来看图 2，本发明的授体片中可包含 LTHC 层 214，使辐射能进入授体片。LTHC 层宜包含辐射吸收剂，吸收入射辐射(例如激光)，将至少部分入射辐射转化为热，从而将转移层从授体片转移到受体上。

一般地，LTHC 层中的辐射吸收剂可吸收电磁波谱中红外线、可见光或紫外线区的光，并将吸收的辐射转化为热。只要 LTHC 层在成像辐射波长上的光

学密度在约 0.2-3 之间或更高, 辐射吸收剂通常对选定的成像辐射具有很强的吸收性。层的光学密度是透过层的光密度与入射到层上的光密度之比的常用对数(底为 10)的绝对值。

辐射吸收材料可均匀分散在整个 LTHC 层中, 也可以不均匀分布。例如, 如美国专利 6228555 所述, 非均匀 LTHC 层可用来控制授体元件中的温度分布。这可提高授体片的转移性质(例如提高目标转移图案与实际转移图案之间的保真度)。

吸收辐射的合适材料可包括染料(例如可见光吸收染料、紫外线吸收染料、红外线吸收染料、荧光染料和辐射偏振染料)、颜料、金属、金属化合物、金属膜和其他合适的吸收材料。合适的吸收剂的例子包括炭黑、金属氧化物和金属硫化物。合适的 LTHC 层的一个例子可包含颜料(如炭黑)和粘合剂(如有机聚合物)。另一种合适的 LTHC 层包含形成薄膜的金属或金属/金属氧化物, 例如黑铝(即部分氧化的铝, 看上去是黑色的)。金属和金属化合物膜可通过诸如溅射和气相沉积等技术形成。微粒涂层可用粘结剂和任何合适的干或湿涂层技术形成。LTHC 层也可通过合并两个或多个含相似或不同材料的 LTHC 层形成。例如, LTHC 层可通过在涂层上气相沉积一薄层黑铝来形成, 该涂层的粘结剂中含有炭黑。

适合用作 LTHC 层中的辐射吸收剂的染料可以微粒形式存在, 溶解于粘结材料中, 或至少部分分散在粘结材料中。当采用分散微粒形式的辐射吸收剂时, 颗粒尺寸至少在部分情况下约为  $10\ \mu\text{m}$  或更小, 可以约为  $1\ \mu\text{m}$  或更小。合适的染料包括能吸收 IR 光的染料。具体的染料可根据在具体粘结剂或涂层溶剂中的溶解性或与其的相容性, 以及吸收波长范围等因素选择。

在 LTHC 层中也可用颜料作辐射吸收剂。合适的颜料的例子包括炭黑和石墨, 以及酞菁颜料、二硫戊烯环镍和美国专利 5166024 和 5351617 所述其他颜料。此外, 基于吡唑啉酮黄、直接偶氮红和镍偶氮黄等的铜络合物或铬络合物的黑色偶氮颜料也可以使用。也可采用无机颜料, 如金属铝、铋、锡、铟、锌、钛、铬、钼、钨、钴、铈、镍、钨、铂、铜、银、金、锆、铁、铅和碲的氧化物和硫化物。金属硼化物、碳化物、氮化物、碳氮化物、黄铜结构氧化物、在结构上与黄铜族相关的氧化物(例如  $\text{WO}_{2.9}$ )都可以采用。

金属辐射吸收剂可以颗粒形式使用, 如美国专利 4252671 所述, 也可以膜形式使用, 如美国专利 5256506 所述。合适的金属包括铝、铋、锡、铟、碲和

锌等。

适用于 LTHC 层的粘结剂包括成膜聚合物, 如酚醛树脂(例如清漆树脂和甲阶段酚醛树脂)、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯乙酸酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酸酯、纤维素醚和酯、硝基纤维素和聚碳酸酯。合适的粘结剂包括单体、低聚物或已经或可以发生聚合或交联的聚合物。还可以加入光引发剂等添加剂, 以促进 LTHC 层的交联。在某些实施方式中, 粘结剂主要用可交联单体或低聚物与任选聚合物的涂层形成。

至少在某些情况下, 添加热塑性树脂(例如聚合物)可改善 LTHC 层的性能(例如转移性或可形成涂层的能力)。热塑性树脂据认为可提高 LTHC 层在授体基底上的粘着力。在一种实施方式中, 粘结剂包含 25-50wt.%(计算重量百分数时溶剂除外)热塑性树脂, 优选包含 30-45wt%热塑性树脂, 但低含量的热塑性树脂也可以使用(例如 1-15wt%)。所选热塑性树脂通常要与粘结剂中的其他材料相容(即形成单相混合体)。至少在某些实施方式中, 粘结剂中热塑性树脂的溶度参数在  $9-13(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (约  $18-26(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )之间, 优选在  $9.5-12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (约  $19-24(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )之间。合适的热塑性树脂的例子包括聚丙烯酸酯、苯乙烯-丙烯酸酯聚合物和树脂, 以及聚乙烯醇缩丁醛。

可加入传统涂层助剂, 如表面活性剂和分散剂, 以帮助涂敷过程的进行。LTHC 层可用本领域已知的各种涂层方法施涂到授体基底上。至少在某些情况下, 聚合物或有机 LTHC 层的施涂厚度可以达到  $0.05-20\ \mu\text{m}$ , 优选为  $0.5-10\ \mu\text{m}$ , 更优选为  $1-7\ \mu\text{m}$ 。至少在某些情况下, 无机 LTHC 层的施涂厚度可以达到  $0.0005-10\ \mu\text{m}$ , 优选为  $0.001-1\ \mu\text{m}$ 。

再来看图 2, LTHC 层 214 和转移层 218 之间可插入任选中间层 216。举例来说, 中间层可用来最大程度减少转移层上转移部分的受损和受污染情况, 还可用来减少转移层上转移部分的变形。中间层还能影响转移层与授体片上剩余部分之间的粘着力。一般地, 中间层具有高隔热性。中间层在成像条件下不宜发生变形或分解, 特别是不能达到使转移图像无法工作的程度。中间层在转移过程中一般与 LTHC 层保持接触, 基本上不随转移层发生转移。

合适的中间层包括聚合物膜、金属层(例如气相沉积金属层)、无机层(例如无机氧化物(例如氧化硅、氧化钛和其他金属氧化物)的溶胶沉积层和气相沉积层)和有机/无机复合层。适合用作中间层材料的有机材料包括热固性和热塑性材料。合适的热固性材料包括可通过加热、辐射或化学处理发生交联的树脂,

包括(但不限于)交联的或可交联的聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂和聚氨酯。热固性材料可施涂到 LTHC 层上,作为热塑性前体等,然后交联形成交联中间层。

合适的热塑性材料包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚砜、聚酯和聚酰亚胺等。这些热塑性有机材料可通过传统涂层技术施涂(例如溶剂涂、喷涂、模涂或挤涂)。一般地,适用于中间层的热塑性材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )为  $25^{\circ}\text{C}$  或更高,宜为  $50^{\circ}\text{C}$  或更高。在某些实施方式中,中间层所含热塑性材料的  $T_g$  高于转移层在成像过程中所达到的任何温度。中间层在成像辐射波长下可透射光、吸收光、反射光,或者同时发生几种作用。

适合用作中间层材料的无机材料包括金属、金属氧化物、金属硫化物和无机碳涂层等,包括那些在成像光波长下高度透射或反射光的材料。这些材料可通过传统技术施涂到光-热转换层上(例如真空溅涂、真空蒸涂或等离子体喷射沉积)。

中间层具有许多好处。中间层可以阻止材料从光-热转换层上转移,还可调节转移层中的温度,使热不稳定材料发生转移。例如,中间层可作为热扩散层,控制中间层与转移层之间的界面相对于 LTHC 层的温度。这可改善转移层的质量(即表面粗糙度、边缘粗糙度等)。中间层的存在还能提高转移材料中的塑料记忆性。

中间层可包含添加剂,包括光引发剂、表面活性剂、颜料、增塑剂和涂层助剂等。中间层的厚度取决于若干因素,例如中间层材料、LTHC 层的材料和性质、转移层的材料和性质、成像辐射的波长和授体片受成像辐射的时间。对于聚合物中间层,中间层的厚度在  $0.05\text{--}10\mu\text{m}$  之间。对于无机中间层(例如金属或金属化合物中间层),中间层厚度通常在  $0.005\text{--}10\mu\text{m}$  之间。

再看图 2,授体片 200 中含有热转移层 218。转移层 218 可包含任何合适的材料,单独或与其他材料一起位于一个或多个层中。当授体元件受到直接的热辐射或成像辐射,这些辐射可为光-热转换材料吸收并转换为热时,转移层 218 可通过任何合适的转移机制有选择地整体转移或部分转移。

本发明提出了一种包含 LEP 作为发光材料的转移层。形成这种转移层的方法是通过溶液涂敷技术将发光材料施涂到授体上。在这种方法中,发光材料可通过加入合适的、与之相容的溶剂形成溶液,然后通过旋涂、凹印辊涂敷、Mayer 棒涂敷、刮涂、模涂等施涂到授体片上。所选溶剂不能与授体片中已经存在的

各层发生作用(例如膨胀或溶解)。然后对涂层进行退火,蒸发溶剂,留下转移层。

转移层可有选择地从授体元件热转移到附近的受体基底上。如果需要,可以存在一个以上的转移层,这样用单个授体片就能转移多层结构。受体基底可以是任何适合特定用途的形式,包括(但不限于)玻璃、透明膜、反射膜、金属、半导体和塑料。例如,受体基底可以是适合显示应用的任何类型的基底或显示元件。适用于显示器如液晶显示器或发光显示器的受体基底包括刚性或弹性基底,它们基本上能透过可见光。合适的刚性受体的例子包括玻璃和刚性塑料,它们涂有铟锡氧化物,或以铟锡氧化物形成图案,或者用低温多晶硅(LTPS)或其他晶体管结构,包括有机晶体管形成电路。

合适的弹性基底包括基本上透明的透光聚合物膜、反射膜、转射膜、偏光膜、多层光学膜等。弹性基底上也可用电极材料或晶体管进行涂敷或形成图案,例如直接在弹性基底上形成的晶体管阵列,或先在临时载体基底上形成,然后转移到弹性基底上的晶体管阵列。合适的聚合物基底包括聚酯基底、聚烯烃基底、聚乙烯基基底(例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇乙缩醛等)、纤维素酯基底(例如纤维素三乙酸酯、纤维素乙酸酯)和其他用作基底的传统聚合物膜。在塑料基底上制备 OEL 时,塑料基底的一个或两个表面上通常宜包含屏蔽膜或涂层,以防有机发光器件和它们的电极受到水、氧气等的损害。

受体基底可事先按一定图案安装电极、晶体管、电容、隔栅、间隔物、滤色片、黑色矩阵、空穴输送层、电子输送层和其他用于电子显示器或其他器件的元件。

本发明提出了发光 OEL 显示器和器件。在一种实施方式中,可使制备的 OEL 显示器发光,并且附近有能发射不同色光的器件。例如,图 3 所示为 OEL 显示器 300,它在基底 320 上有许多 OEL 器件 310。邻近器件 310 可发射不同色光。

图中示出器件 310 之间的间隔只是为了举例说明。邻近器件间的关系可以是分离、接触、重叠等,或者在显示基底上沿多个方向有不同的关系组合。例如,基底上可形成以平行条纹图案排布的透明阳极,然后形成以条纹图案排布的空穴输送材料和以条形图案方式重复排布的红、绿、蓝光发射 LEP 层,然后形成以条形图案排布的阴极,阴极条纹垂直于阳极条纹。这种结构适合形成被动矩阵显示器。在其他实施方式中,在基底上可以二维方式形成透明阳极垫,

然后与寻址电子元件如一个或多个晶体管、电容器等连接，适合制备主动矩阵显示器。接着可在阳极或电子器件上施涂或沉积一层包括发光层在内的其他层，或者形成一定图案(例如平行条纹、与阳极相应的二维图案，等等)。本发明还包括了其他任何合适的结构。

在一种实施方式中，显示器 300 可以是多色显示器。因此，宜在发光器件和观察者之间任选放置偏光器 330，例如用来提高显示器的对比度。在示例性实施方式中，每个器件 310 都发光。图 3 所示通用结构覆盖了许多显示器和器件。其中之某些结构讨论如下。

OEL 背光灯可包含发光层。其结构可包含裸基底或布有电路的基底、阳极、阴极、空穴输送层、电子输送层、空穴注射层、电子注射层、发光层、变色层和其他适用于 OEL 器件的层和材料。该结构还可包含偏光器、扩散器、光导、透镜、控光膜、增亮膜等。其应用包括白色或单色大面积单像素灯具，其中的发光材料通过热压印转移、层压转移、电阻头热印等提供；白色或单色大面积单电极对灯具，它们有许多通过激光诱导热转移以一定图案排布的、相隔很近的发光层；可调色多电极大面积灯具。

低分辨率 OEL 显示器可包含发光层。其结构可包含裸基底或布有电路的基底、阳极、阴极、空穴输送层、电子输送层、空穴注射层、电子注射层、发光层、变色层和其他适用于 OEL 器件的层和材料。该结构还可包含偏光器、扩散器、光导、透镜、控光膜、增亮膜等。其应用包括图形指示灯(例如图标)；片段字母显示器(例如仪表用时间指示器)；小型单色被动或主动矩阵显示器；小型单色被动或主动矩阵显示器加上作为整个显示器的组成部分的图形指示灯(例如移动电话显示器)；大面积像素显示器片(例如许多模块或片，每个具有较少的像素)，如适用于户外使用的显示器；安全显示应用。

高分辨率 OEL 显示器可包含发光层。其结构可包含裸基底或布有电路的基底、阳极、阴极、空穴输送层、电子输送层、空穴注射层、电子注射层、发光层、变色层和其他适用于 OEL 器件的层和材料。该结构还可包含偏光器、扩散器、光导、透镜、控光膜、增亮膜等。其应用包括主动或被动矩阵多色或彩色显示器；主动或被动矩阵多色或彩色显示器加上片段或图形指示灯(例如高分辨率器件的激光诱导转移加上同一基底上图标的热压印)；安全显示应用。

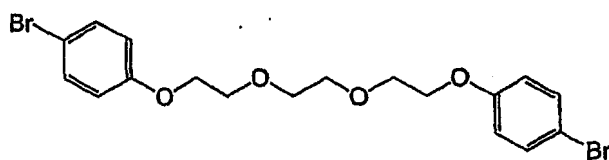


### 实施例

除非另有说明，以下实施例中所用化学试剂可购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.。四(三苯基膦)钯(0)和二(1,5-环辛二烯)镍(0)购自 Strem Chemicals, Inc., Newburyport, MA。4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环可根据 Ishiyama 等, Tetrahedron Lett., 1997, 3447-3450 制备。

#### 实施例 1: 合成 1,2-二[ $\beta,\beta'$ -(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)

1,2-二[ $\beta,\beta'$ -(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)根据 J. Org. Chem. 45, 1156 (1980) 所述方法制备。

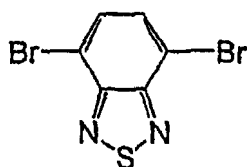


18

将 p-溴苯酚(186.8g)和氢氧化钠(43.2g)加入 325ml 二甲基亚砜(DMSO)中，在氮气存在下于 60℃ 搅拌 2 小时。然后在 60℃ 滴加溶解于 108ml 脱气 DMSO 中的 1,2-二(2-氯乙氧基)乙烷(45.09g)。加热所得混合物至 90℃ 一夜，冷却至室温，然后与 2L 水混合，产生淡棕色沉淀，过滤分离，从甲醇中重结晶，得到 85g(产率 95%)所需产品，并经  $^1\text{H-NMR}$  测定。

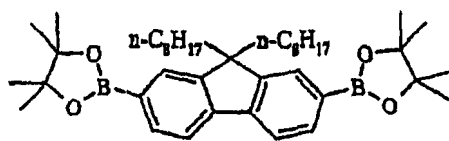
#### 实施例 2: 合成 4,7-二溴苯并[1,2,5]硫杂二唑(thiadiazole)(19)

4,7-二溴苯并[1,2,5]硫杂二唑(19)可根据 J. Heterocycl. Chem. 7, 629-633(1970)制得。



19

实施例 3: 合成 9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)

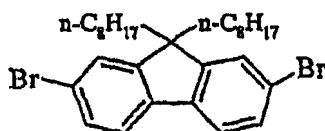


**20**

9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)根据 Chem. Commun., 1997, 1597-1598 合成。

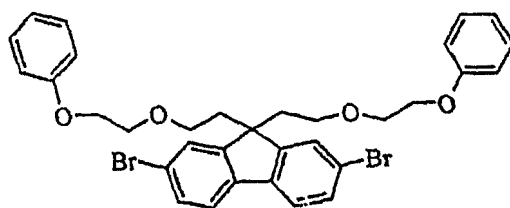
实施例 4: 合成 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(21)

9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(21)根据 Can. J. Chem. 1998, 1571-1577 制备。



**21**

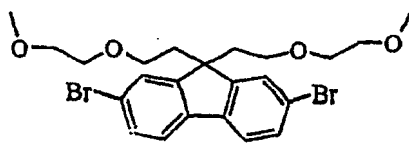
实施例 5: 合成 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂己基-6-苯基)芴(22)



**22**

2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂己基-6-苯基)芴(22)由  $\text{PhO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{I}$  和 2,7-二溴代芴制备, 其方法同实施例 6 所述制备 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴(23)的通用方法。

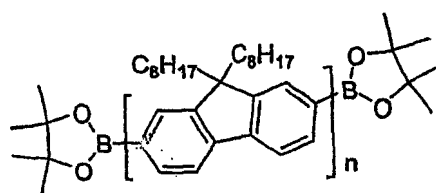
### 实施例 6: 合成 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴(23)



**23**

在 178ml DMSO 中悬浮氯化苄基三乙铵(3.19g, 14mmol, 0.077 当量)和 2,7-二溴代芴(59g, 182mmol, 1 当量)。加入 50% NaOH(80ml)水溶液。然后少部分地加入 1-溴-2-(2-甲氧基乙氧基)乙烷(80g, 437mmol, 2.4 当量)。在室温下搅拌反应混合物 2 小时, 然后停止搅拌, 用醚萃取水层。用水洗涤合并醚层 5 次, 用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。过滤有机层, 蒸发干, 用硅胶柱色谱快速分离残留物, 得到纯化化合物 23(73g), 产率为 86%。其结构由  $^1\text{H}$  NMR 证实。

### 实施例 7: 制备含反应活性硼烷端基的发蓝光、 $M_w=7K$ 的聚(9,9-二辛基芴)低聚物(24-26)



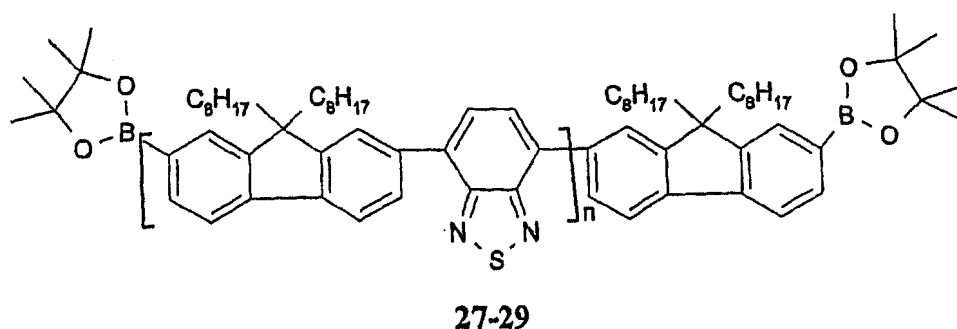
**24-26**

9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)(9.63g, 15mmol, 1 当量)和 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(21)(5.75g, 10.5mmol, 0.7 当量)与 Aliquat®336(1.51g, 3.75mmol, 0.25 当量)在甲苯(68ml)中混合。在悬浮液中加入 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液(23.4ml), 然后用氮气对悬浮液脱气半小时。接着在混合物中加入四(三苯基磷)钨(0)(73mg, 0.063mmol, 0.0042 当量), 加热反应混合物, 在氮气存在下回流 1 天。将反应混合物冷却到室温, 倒入 500ml 甲醇:水(9:1)混合物中。通过反复溶解在 THF 并在甲醇中沉淀对沉淀进行纯化。所得产品(24)为浅黄色粉末(9.0g, 产率为 100%)。凝胶渗透色谱(GPC)分析显示,  $M_w$  为 7739 道尔顿,  $M_n$  为 3880 道尔顿, 多分散性(PD)为 1.99。

用制备 24 的类似过程(不同的是在 9:1 甲醇/水混合物中用 2g 乙酸铵( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ))制备化合物 25(7.4g)。凝胶渗透色谱分析显示,  $M_w$  为 8770 道尔顿,  $M_n$  为 4590 道尔顿, 多分散性(PD)为 1.91。

以制备 25 的类似过程, 用 9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴 (20)(30g) 和 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴 (21)(17.9g)、Aliquat®336(4.72g)、甲苯(212ml)、2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液(73ml)和四(三苯基膦)钯(0)(0.226g)制备化合物 26(27g)。凝胶渗透色谱分析显示, Mw 为 8130 道尔顿, Mn 为 4440 道尔顿, 多分散性为 1.83。

实施例 8: 制备含反应活性硼杂二氧戊环端基的发绿光、Mw=7K 的聚(9,9-二辛基芴-共-苯并硫杂二唑)低聚物(27-29)



9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)(9.63g, 15mmol, 1 当量)和 4,7-二溴苯并[1,2,5]噻二唑(19)(3.087g, 10.5mmol, 0.7 当量)与 Aliquat®336(1.51g, 3.75mmol, 0.25 当量)在甲苯(68ml)中混合。在悬浮液中加入 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液(23.4ml), 然后用氮气对悬浮液脱气半小时。接着在混合物中加入四(三苯基膦)钯(0)(73mg, 0.063mmol, 0.0042 当量), 加热反应混合物, 在氮气存在下回流 1 天。将反应混合物冷却到室温, 倒入 500ml 甲醇:水(9:1)混合物中。将沉淀重新溶解在 80ml 氯仿中, 倒入 300ml 甲醇中。所得产品(27)为黄色粉末(3.5g, 产率为 64%)。凝胶渗透色谱(GPC)分析显示, Mw 为 7290 道尔顿, Mn 为 4040 道尔顿, 多分散性为 1.80。

用制备 27 的类似过程(不同的是在 9:1 甲醇/水混合物中用 2g 乙酸铵(NH<sub>4</sub>Ac))制备化合物 28(7.4g)。凝胶渗透色谱分析显示, Mw 为 6040 道尔顿, Mn 为 3580 道尔顿, 多分散性为 1.69。

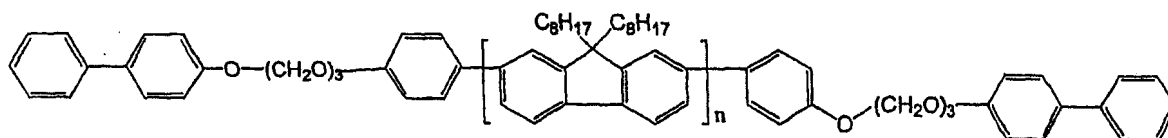
以制备 28 的类似过程, 用 9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)(35g)和 4,7-二溴-2,1,3-苯并硫杂二唑(19)(11.2g)、Aliquat®336(5.5g)、甲苯(247ml)、2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液(85ml)和四(三苯基膦)钯(0)(0.264g)制备化合物 29(26g)。凝胶渗透色谱分析显示, Mw 为 5930 道尔顿, Mn 为 3250 道尔顿, 多分散性为 1.82。

### 实施例 9：合成软段封端聚(9,9-二辛基)芴低聚物

在手套箱中，在配有磁搅拌棒和橡胶隔膜塞的 500ml 圆底烧瓶中装入 3.90g(0.025mol)2,2'-联吡啶和 6.87g(0.025mol)二(1,5-环辛二烯)镍(0)。将封好的烧瓶转移到通风橱中，通过套管加入 75ml 无水甲苯和 30ml DMF。在油浴中 80℃加热密封烧瓶 30 分钟。0.50g(0.0011mol)1,2-二[β,β'-(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)、0.45g (0.0028mol)溴代苯和 5.36g (0.0098mol) 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(21)在约 30ml 甲苯中的溶液通过套管加入。将密封烧瓶加热 5 分钟，接着加入 1.41g (0.013mol) 1,5-环辛二烯。在 80℃持续搅拌 16 小时。

在温热的反应混合物中加入 50ml 浓 HCl，搅拌，用等体积水稀释，然后再搅拌 30 分钟。尝试用 THF 萃取时，得到 3 相体系。清除最上面一相，加入过量甲醇中，得到沉淀。过滤收集沉淀物，干燥，所得产物经 GPC 测定，Mw 为 8760 道尔顿，Mn 为 4420 道尔顿，PD 为 1.98。质子 NMR 在 3.82、3.95 和 4.25 给出信号，与 2.10 处的多重谱线(靠近芴上 C-9 位的 CH<sub>2</sub>)比较，可以发现 1,2-二[β,β'-(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷消耗了 8.85mol%。基于这一化学量，我们推测聚(9,9-二辛基)芴)低聚物以聚醚基团封端。

### 实施例 10：制备发蓝光的软段封端聚(9,9-二辛基芴)低聚物(30)



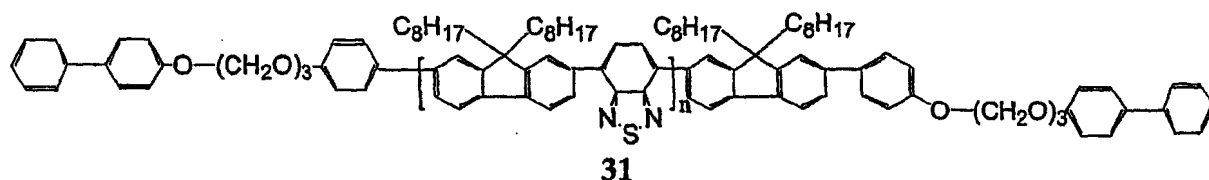
30

在配有回流冷凝管、氮鼓泡器和热电偶的 500ml 烧瓶中混合 1,2-二[β,β'-(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)(0.874g, 1.90mmol)、2.18g 发蓝光的低聚物 25(0.475mmol)、碳酸钠(9.0ml 2M, 18mmol)、Aliquat®336(0.20g,0.5mmol)和 34ml 甲苯。在 1 小时内用氮气流使混合物脱气。对混合物加热回流 30 分钟，然后加入 0.01g 四(三苯基磷)钯(0)。继续回流 2 天，然后冷却至室温。在剧烈搅拌下将烧瓶中的内容物缓慢倾倒入 500ml 甲醇/50ml 水的混合物中，过滤收集固体。将固体溶解在 75ml 氯仿中，剧烈搅拌下缓慢倒进 500ml 甲醇中，过滤收集沉淀，用 300ml 甲醇洗涤，风干。

利用上述设备和相同的 Suzuki 偶合剂，将干燥的聚合物在 33ml 甲苯中用 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环(0.5g)进行苯基封端。在剧烈搅拌

下，将冷却的反应混合物缓慢倒进 400ml 甲醇/50ml 水的混合物中，过滤收集沉淀，将沉淀溶解在 50ml 氯仿中。使溶液通过烧结玻璃上的一小段硅胶垫，用 50ml 氯仿洗涤硅胶，合并氯仿溶液，在剧烈搅拌下非常缓慢地倒进 400ml 甲醇中。溶液浑浊，不含可滤过物。通过旋转蒸发，从浓缩混合物析出精细固体。收集固体，用 300ml 甲醇洗涤，空气干燥，得到 0.49g 醚封端的发蓝光的低聚物 30。凝胶渗透色谱分析显示，Mw 为 17000 道尔顿，Mn 为 7230 道尔顿，多分散性为 2.4。

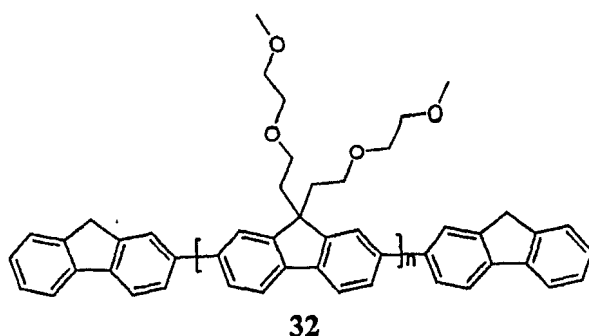
实施例 11：制备软段封端、发绿光的聚(9,9-二辛基芴-共-苯并硫杂二唑)低聚物(31)。



在配有回流冷凝管、氮鼓泡器和热电偶的 500ml 烧瓶中混合 1,2-二[β,β'-(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)(2.0134g, 4.37mmol)、3.5g 发绿光的低聚物 27(0.875mmol)、碳酸钠(16.5ml 2M, 33mmol)、Aliquat®336(0.35g, 0.9mmol)和 54ml 甲苯。在 1 小时内用氮气流使混合物脱气。对混合物加热回流 30 分钟，然后加入 0.01g 四(三苯基膦)钯(0)。继续回流 2 天，然后冷却至室温。在剧烈搅拌下将烧瓶中的内容物缓慢倾倒入 400ml 甲醇/50ml 水的混合物中，过滤收集固体。将固体溶解在 20ml 氯仿中，通过一小段硅胶垫，再用 50ml 氯仿洗涤硅胶。剧烈搅拌下缓慢将合并的氯仿溶液倒进 500ml 甲醇中，过滤收集沉淀，用 200ml 甲醇洗涤，风干。

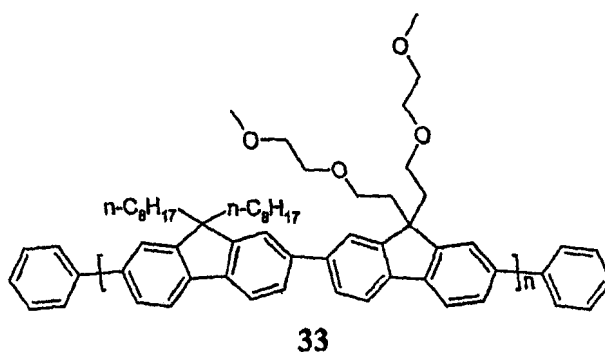
利用上述设备和相同的 Suzuki 偶合剂，将干燥的聚合物在 54ml 甲苯中用 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环(1.0g)进行苯基封端。在剧烈搅拌下，将冷却的反应混合物缓慢倒进 400ml 甲醇/50ml 水的混合物中，过滤收集沉淀，将沉淀溶解在 50ml 氯仿中。使溶液通过烧结玻璃上的一小段硅胶过滤，用 50ml 氯仿洗涤硅胶，合并氯仿溶液，在剧烈搅拌下非常缓慢地倒进 400ml 甲醇中，过滤收集固体，用 300ml 甲醇洗涤，空气干燥，得到 1.26g 醚封端的发蓝光的低聚物 31。

实施例 12：制备苄基封端的聚(9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴)(32)



在氮气存在下，在 Shlenk 管中装入 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴(23)(2.64g, 5.0mmol)、三苯基膦(0.786g, 3mmol)、锌粉(1.07g, 16.5mmol)、联吡啶(0.156g, 1mmol)、溴化镍(0.218g, 1mmol)、2-溴代芴(32mg, 0.13mmol)、无水甲苯(15ml)和无水二甲基甲酰胺(DMF)(15ml)。在 80℃ 加热反应混合物 4 天。反应混合物冷却后，倒进甲醇(60ml)中。然后加入浓 HCl(5ml)，搅拌混合物过夜，得到浅黄色物质，过滤收集。将该物质溶解在四氢呋喃(THF)中，用水沉淀，得到 1.6g 黄色粉末，聚合物 32 的产率为 87%。凝胶渗透色谱分析显示， $M_w$  为 39600 道尔顿， $M_n$  为 8480 道尔顿，多分散性为 4.67。DSC 分析得到  $T_g=82.6^\circ\text{C}$ 。

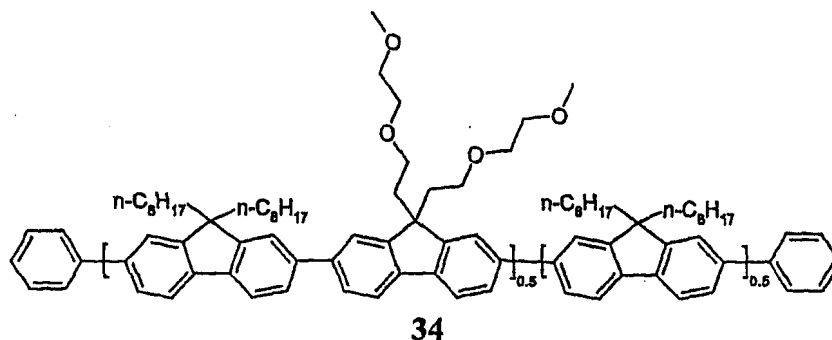
实施例 13：制备苯基封端的聚[(9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴)-共-(9,9-二辛基芴)](33)



9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)(3.21g, 5mmol, 1 当量)和 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴(23)(2.38g, 4.5mmol, 0.9 当量)与 Aliquat®336(0.51g, 1.25mmol, 0.25 当量)在甲苯(50ml)中混合。在悬浮液中加入 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液(8.6ml)，然后用氮气对悬浮液脱气半小时。接着在混合物中加入四(三苯基膦)钯(0)(24mg, 0.021mmol, 0.0042 当量)，加热反应混合物，在氮气存在下回流 3 天。加入溴代苯(0.5g, 3.18mmol)，使混合物再回流 1

天。将反应混合物冷却到室温，倒入 500ml 甲醇:水(9:1)混合物中。将沉淀重新溶解在 THF 中，再沉淀到甲醇中，这样反复纯化沉淀物。所得产品(聚合物 33)为浅黄色粉末(3.04g,产率为 89%)。此聚合物包含 50%9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴单元(BDOH)和 50%9,9-二辛基芴单元。凝胶渗透色谱分析显示， $M_w$  为 27800 道尔顿， $M_n$  为 8370 道尔顿，多分散性为 3.33。DSC 分析得到  $T_g=64.6^\circ\text{C}$ ， $T_c=100.7^\circ\text{C}$ ， $T_m=145.1^\circ\text{C}$ 。

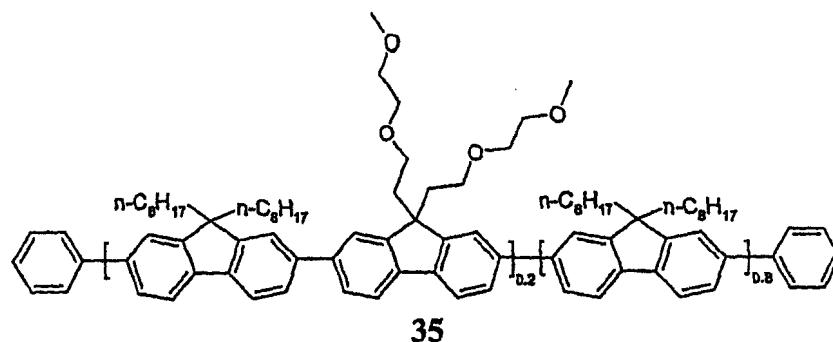
实施例 14: 制备 25mol% BDOH 苯基封端的聚[(9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴)-共-(9,9-二辛基芴)](34)



重复实施例 13 所用程序，在甲苯(50ml)中混合 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴(23)(1.19g, 2.25mmol, 0.45 当量)、9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)(3.21g, 5mmol, 5 当量)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(21)(1.21g, 2.25mmol, 0.45 当量)、Aliquat®336(0.51g, 1.25mmol, 0.25 当量)和四(三苯基膦)钯(0)(24mg, 0.021mmol, 0.0042 当量)。所得产物(聚合物 34)为浅绿黄色固体(3.1g)，产率为 91%。此聚合物包含 25% 9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴单元(BDOH)和 75% 9,9-二辛基芴单元。凝胶渗透色谱分析显示， $M_w$  为 27400 道尔顿， $M_n$  为 8110 道尔顿，多分散性为 3.38。DSC 分析得到  $T_g=57.5^\circ\text{C}$ ， $T_c=103.6^\circ\text{C}$ ， $T_m=136.6^\circ\text{C}$ 。

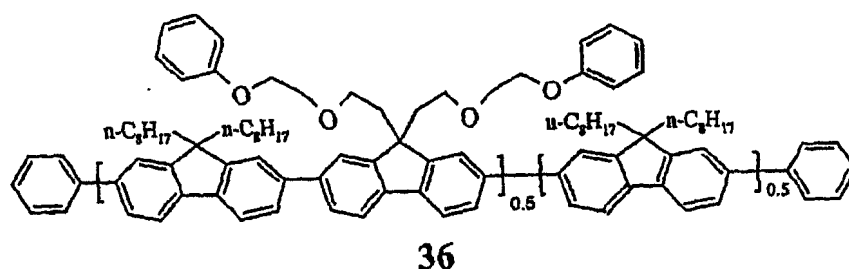


实施例 15: 制备 10mol% BDOH 苯基封端的聚[(9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴)-共-(9,9-二辛基芴)](35)



重复实施例 13 所用程序, 在甲苯(50ml)中混合 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴(23)(0.48g, 0.9mmol, 0.18 当量)、9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)(3.21g, 5mmol, 1 当量)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(21)(1.97g, 3.6mmol, 0.72 当量)、Aliquat®336(0.51g, 1.25mmol, 0.25 当量)和四(三苯基膦)钯(0)(24mg, 0.021mmol, 0.0042 当量)。所得产物(聚合物 35)为浅绿黄色固体 2.9g, 产率为 85%。此聚合物包含 10% 9,9-二(3,6-二氧杂庚基)芴单元(BDOH)和 90% 9,9-二辛基芴单元。凝胶渗透色谱分析显示,  $M_w$  为 29300 道尔顿,  $M_n$  为 9760 道尔顿, 多分散性为 3.01。DSC 分析得到  $T_g=54.1^\circ\text{C}$ ,  $T_c=92.1^\circ\text{C}$ ,  $T_m=130.8^\circ\text{C}$ 。

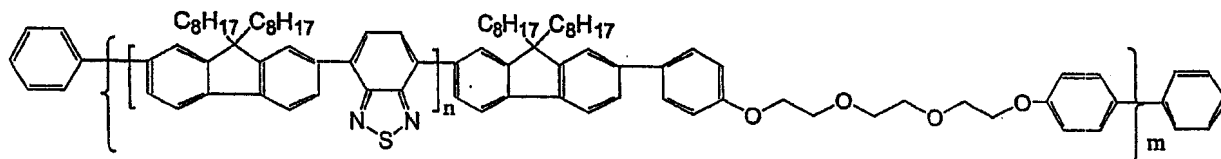
实施例 16: 制备 25mol% BDOHP 苯基封端的聚[(9,9-二(3,6-二氧杂庚基-6-苯基)芴)-共-(9,9-二辛基芴)](36)



重复实施例 13 所用程序, 在甲苯(140ml)中混合 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧杂己基-6-苯基)芴(22)(4.0g, 6.13mmol, 0.45 当量)、9,9-二辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环-2-基)芴(20)(8.75g, 13.62mmol, 1 当量)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(21)(3.36g, 6.13mmol, 0.45 当量)、Aliquat®336(0.51g, 1.25mmol, 0.25 当量)和四(三苯基膦)钯(0)(79mg, 0.068mmol, 0.005 当量)。所得产物(聚合物 36)为浅绿色固体(11.5g), 产率为 90%。此聚合物包含 10% 9,9-二(3,6-二氧杂

己基-6-苯基)芴单元(BDOHP)和 90% 9,9-二辛基芴单元。凝胶渗透色谱分析显示,  $M_w$  为 20300 道尔顿,  $M_n$  为 7770 道尔顿, 多分散性为 2.61。1ml 甲苯中的 0.2mg 该化合物在 $\lambda_{\max}$  416nm 和 435nm(sh)发紫光。DSC 分析得到  $T_g=50^\circ\text{C}$ ,  $T_c=91^\circ\text{C}$ ,  $T_m=155^\circ\text{C}$ 。

实施例 17: 制备发绿光的嵌段共聚物(37, 38):



37, 38

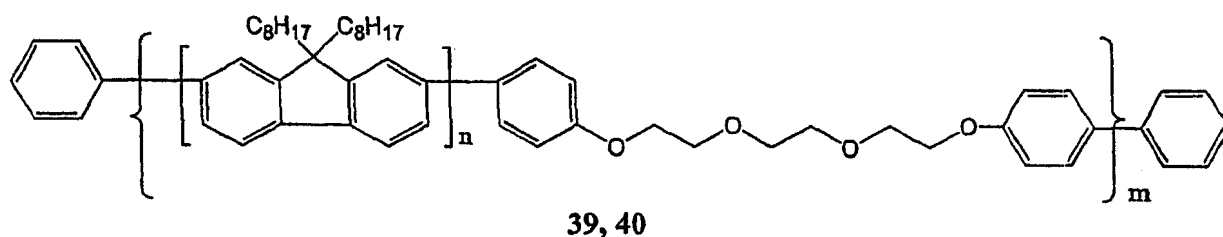
在配有回流冷凝管、氮鼓泡器和热电偶的 500ml 烧瓶中混合 1,2-二[ $\beta,\beta'$ -(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)(0.9912g, 2.154mmol)、3.5g 发绿光的低聚物 29(1.9800mmol)、碳酸钠(37ml 2M, 75mmol)、Aliquat®336(0.80g, 2.0mmol)和 74ml 甲苯。在 1 小时内用氮气流使混合物脱气。对混合物加热回流 30 分钟, 然后加入 0.02g 四(三苯基膦)钯(0)。继续回流 3 天, 然后冷却至室温。在剧烈搅拌下将烧瓶中的内容物缓慢倾倒入 500ml 甲醇/50ml 水的混合物中, 过滤收集固体。将固体溶解在 75ml 氯仿中, 通过一小段硅胶垫, 再用 50ml 氯仿洗涤硅胶。剧烈搅拌下缓慢将合并的氯仿溶液倒进 750ml 甲醇中, 过滤收集沉淀, 用 200ml 甲醇洗涤, 风干。

利用上述设备和相同的 Suzuki 偶合剂, 将干燥的聚合物在 74ml 甲苯中用 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环(1.0g)进行苯基封端 2 天。分离有机层, 在剧烈搅拌下, 将有机层缓慢倒进 500ml 甲醇/50ml 水的混合物中, 过滤收集沉淀, 将沉淀溶解在 75ml 氯仿中。使溶液通过烧结玻璃上的一小段硅胶垫, 用 50ml 氯仿洗涤硅胶, 合并氯仿溶液, 在剧烈搅拌下非常缓慢地倒进 750ml 甲醇中, 过滤收集固体, 用 200ml 甲醇洗涤, 空气干燥, 得到 3.2g 醚封端的硬/软链段聚合物 37。凝胶渗透色谱分析显示,  $M_w$  为 81100 道尔顿,  $M_n$  为 26000 道尔顿, 多分散性为 3.12。

制备绿/软链段聚芴 38: 利用合成和分离聚合物 37 的通用方法, 使 1,2-二[ $\beta,\beta'$ -(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)(0.949g, 2.0632mmol)、发绿光的低聚物 29 (4.8824g, 2.0084mmol)、碳酸钠(38ml 2M, 76mmol)、Aliquat®336(0.80g, 2.0mmol)在 74ml 甲苯中反应, 得到相应的溴封端的绿/软链段聚芴 38。在合成聚合物 37

时指定的 Suzuki 偶合条件下, 在甲苯中用 1.0g 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环封端, 得到 3.55g 聚合物 38。凝胶渗透色谱分析显示,  $M_w$  为 104000 道尔顿,  $M_n$  为 30400 道尔顿, 多分散性为 3.43。

实施例 18: 制备发蓝光的嵌段共聚物(39, 40):



利用合成和分离聚合物 37 的通用方法, 使 1,2-二[ $\beta, \beta'$ -(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)(0.8078g, 1.7555mmol)、发蓝光的低聚物 26(4.8512g, 1.5895mmol)、碳酸钠(30ml 2M 溶液, 60mmol)、Aliquat®336(0.60g, 1.60mmol)在 75ml 甲苯中反应, 得到相应的溴封端的蓝/软链段聚芴 39。在合成聚合物 37 时指定的 Suzuki 偶合条件下, 在 75ml 甲苯中用 1.0g 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环封端, 得到 2.8g 聚合物 39。凝胶渗透色谱分析显示,  $M_w$  为 81700 道尔顿,  $M_n$  为 32100 道尔顿, 多分散性为 2.55。

制备蓝/软链段聚芴 40: 利用合成和分离聚合物 37 的通用方法, 1,2-二[ $\beta, \beta'$ -(p-溴苯氧基)乙氧基]乙烷(18)(0.7642g, 1.66075mmol)、发蓝光的低聚物 26(4.9009g, 1.6058mmol)、碳酸钠(30ml 2M, 60mmol)、Aliquat®336(0.60g, 1.60mmol)在 75ml 甲苯中反应, 得到相应的溴封端的蓝/软片段聚芴 40。在用于聚合物 37 时指定的 Suzuki 偶合条件下, 在 75ml 甲苯中用 1.0g 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂戊环封端, 得到 2.6g 聚合物 40。凝胶渗透色谱分析显示,  $M_w$  为 102000 道尔顿,  $M_n$  为 40700 道尔顿, 多分散性为 2.51。

实施例 19: 制备没有转移层的授体片

以下述方法制备热转移授体片。将表 I 所列 LTHC 溶液涂敷到 0.1mm 厚的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基底上(购自 Teijin, Osaka, Japan 的 M7)。涂敷操作是用 Yasui Seiki 实验室涂布机(CAG-150 型)完成的, 采用 150 个螺旋槽/英寸的微凹辊。LTHC 涂层在 80℃ 在线干燥, 然后在紫外线(UV)辐射下固化。

表 I LTHC 涂敷溶液

组分	商标	重量百分数
炭黑颜料	Raven 760 Ultra <sup>(1)</sup>	3.55
聚乙烯醇缩丁醛树脂	Butvar B-98 <sup>(2)</sup>	0.63
丙烯酸树脂	Joncryl 67 <sup>(3)</sup>	1.90
分散剂	Disperbyk 161 <sup>(4)</sup>	0.32
表面活性剂	FC-430 <sup>(5)</sup>	0.01
环氧清漆丙烯酸树脂	Ebecryl 629 <sup>(6)</sup>	12.09
丙烯酸树脂	Elvacite 2669 <sup>(7)</sup>	8.06
2-苄基-2-(二甲氨基)-1-(4-(吗啉基)苯基)丁酮	Irgacure 369 <sup>(8)</sup>	0.82
1-羟基环己基苯基酮	Irgacure 184 <sup>(8)</sup>	0.12
2-丁酮		45.31
1,2-丙二醇单甲基醚乙酸酯		27.19

(1)Columbian Chemicals Co., Atlanta, GA

(2)Solutia Inc., St. Louis, MO

(3)S.C. Johnson & Son, Inc. Racine, WI

(4)Byk-Chemie USA, Wallingford, CT

(5)Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, MN(可根据美国专利 3787351 的实施例 5 合成)

(6)UCB Radcure Inc., N. Augusta, SC

(7)ICI Acrylics Inc., Memphis, TN

(8)Ciba-Geigi Corp., Tarrytown, NY

接着,用轮转凹印涂布法将表 II 所列中间层溶液涂敷到固化的 LTHC 层上,用 Yasui Seiki 实验室涂布机(CAG-150 型)完成,采用 180 个螺旋槽/英寸的微凹辊。此涂层在 60℃ 在线干燥,然后在紫外线(UV)辐射下固化。

表 II 中间层涂敷液

组分	重量分数
SR 351 HP(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 购自 Sartomer, Exton, PA)	14.85
Butvar B-98	0.93
Joncryl 67	2.78
Irgacure 369	1.25
Irgacure 184	0.19
2-丁酮	48.00
1-甲氧基-2-丙醇	32.00

实施例 20: 用在受体上的溶液

制备下述溶液并涂敷在受体基底上:

PEDT: 通过 Whatman Puradisc™牌 0.45  $\mu$  m 聚丙烯(PP)针筒式过滤器过滤 PEDT(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩))溶液(CH-8000, 购于 Bayer AG, Leverkusen, Germany, 用去离子水按 1:1 的比例稀释)。

实施例 21: 制备受体

将在玻璃上包含未成图和成图 ITO 的受体分别用于 LITI 配料测定和传统灯具的制备。成图基底用标准照相平印法制备。受体用如下方法处理: 在 3% Deconex 12NS(Borer Chemie AG, Zuchwil, Switzerland)热溶液中, 超声清洁 ITO(铟锡氧化物)玻璃(Delta Technologies, Stillwater, MN, 小于 100  $\Omega$  /平方, 1.1mm 厚)。然后将基底放在 Plasma Science 等离子体处理器中进行表面处理, 条件如下:

时间: 2 分钟

功率: 500 瓦(165W/cm<sup>2</sup>)

氧气流: 100sccm

等离子体处理后, 立即过滤实施例 20 所述 PEDT 溶液, 通过 Whatman Puradisc™牌 0.45  $\mu$  m 聚丙烯(PP)针筒式过滤器分散到 ITO 基底上。然后以 2000rpm 的速度旋涂基底(Headway Research 旋涂机)30s, 产生 40nm 厚的 PEDT 膜。在氮气存在下, 将所有的基底加热到 200℃, 保持 5 分钟。另外, 用等离

子体处理其中一些 PEDT 涂敷的基底。在此情况下，将基底放到 Plasma Science 等离子体测试机中，条件如下：

时间：20s

功率：500 瓦(165W/cm<sup>2</sup>)

氩气流：20sccm

压力：125 毫毛

#### 实施例 22：制备用于热转移实验的溶液

用如下步骤制备用于热转移实验的溶液：将实施例 9、10、13、14、15、17 和 18 中的聚合物材料分别溶解在甲苯(HPLC 级，得自 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)中，形成 2wt/wt%溶液，在室温下搅拌 1-2 小时。在使用前，每种溶液都用 0.45  $\mu$  m 聚丙烯(PP)针筒式过滤器过滤。

#### 实施例 23：制备授体片上的转移层和转移层的激光诱导热成像

在实施例 19 的授体片上形成转移层。以约 2000—2500rpm 的速度旋涂 (Headway Research 旋涂机)30s，将转移层涂布在授体片上，得到约 100nm 厚的膜。

使上述经过溶液涂敷的授体片与实施例 21 制备的受体基底接触。接着，用两个单模 Nd:YAG 激光器使授体成像。用线性电流计系统进行扫描，利用作为近-远中心结构一部分的 f- $\theta$  扫描透镜将合并的激光束集中在成像平面上。激光能量密度为 0.4-0.8J/cm<sup>2</sup>。1/e<sup>2</sup> 强度下的激光斑点大小为 30 微米 x 350 微米。线性激光斑点速度调整在 10-30 米/秒之间，此值是在成像平面上测定的。激光斑点沿垂直于主位移方向的方向上振动，振幅约为 100 微米。转移层以线条的形式转移到受体基底上，线条的合适宽度约为 100 微米。

此实施例表明，在聚芴发光聚合物中引入极性聚(氧亚烷基)软段，作为封端基团、侧链或内软段，可以提高聚芴热转移到离子缓冲层如 PEDT 上的效果。选择聚醚片段是因为它们对电不活泼，还因为它们与 PEDT 缓冲层的溶解性是相匹配的。

实施例 9、10、13、14 和 15 制备的聚合物转移到 PEDT 基底上时，均没有缺陷，并且边缘光滑，而实施例 17 和 18 制备的聚合物转移后有很清晰的断开线。相应的含有聚(9,9-二辛基-芴)均聚物的对照样品在类似条件下转移到这些

基底上的效果则没有这么好。虽然无意受限于任何特定理论,但据推测,这种结果的解释可能是聚(9,9-二辛基-芴)( $\delta = 15\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ )与 PEDT( $\delta = 23\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ )溶度参数不匹配。在本发明的新聚合物中,极性聚(氧亚烷基)软段的加入解决了这种不匹配的问题。我们知道亲水聚醚均聚物的溶度参数约为  $\delta = 22\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ ,与 PEDT 相匹配。

#### 实施例 24: 制备 OLED 器件

电致发光器件按如下方法制备。将实施例 9、10、11、13、14、15、16、17 和 18 制备的聚合物材料分别溶解在甲苯(HPLC 级,购自 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)中,形成 1-3wt/wt%溶液,在室温下搅拌 1-2 小时。在某些情况下,加入空穴输送剂(HTA),如 TPD(N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二(苯基)对二氨基联苯)、NPB(N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺)或 CBP(N,N'-二咔唑-联苯),比例为聚合物/HTA=10:3。每种溶液使用前通过  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  聚丙烯(PP)针筒式过滤器过滤。将这些溶液旋涂到涂有 PEDT 的 ITO 基底上。通过气相沉积排布阴极,要么是 1nm LiF/200nmAl(实施例 9、10、11、13、14、15 和 16 制备的聚合物),要么是 40nm 钙/400nm 银(实施例 17 和 18 制备的聚合物)。在所有情况下,光来自传统灯具。该器件具有二极管性质。所观察到的颜色有紫色(实施例 9 和 10)、白色(实施例 13)、蓝-白色(实施例 14)、蓝色(实施例 16 和 18)、浅蓝色(实施例 15)和绿色(实施例 11 和 17)。

本发明不受限于上述具体实施例,而应当认为覆盖了附属权利要求所提出的所有方面。本领域的技术人员看到本说明书后,不难看出适用于本发明的各种改进形式、等价过程以及大量的结构。

上面引用的每个专利、专利文件和公开专利在此都以其整体形式引用。

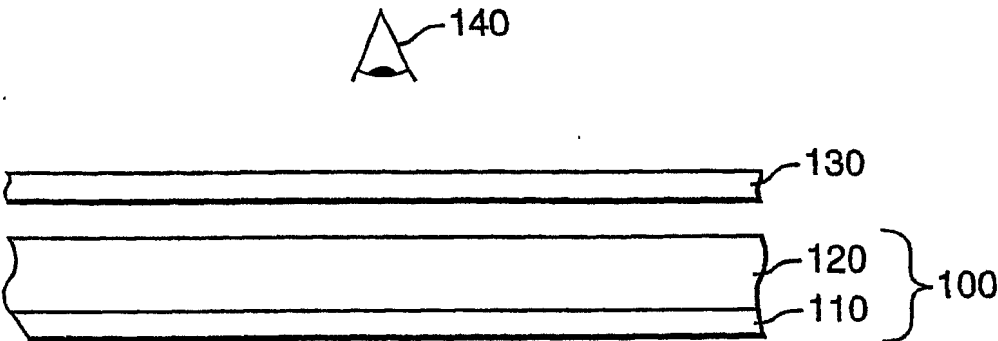


图 1

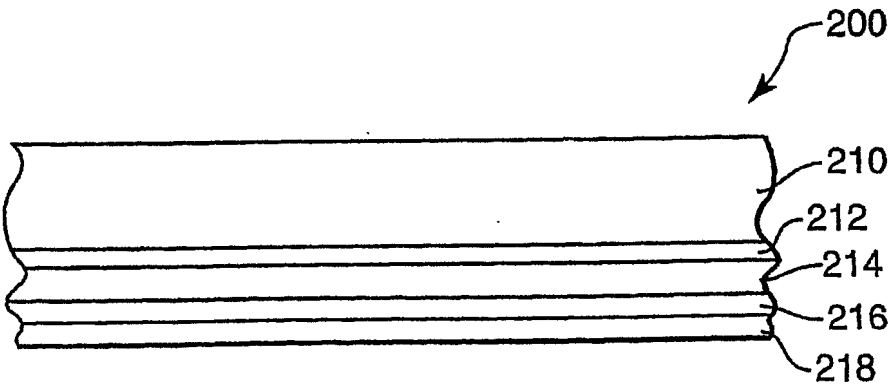


图 2

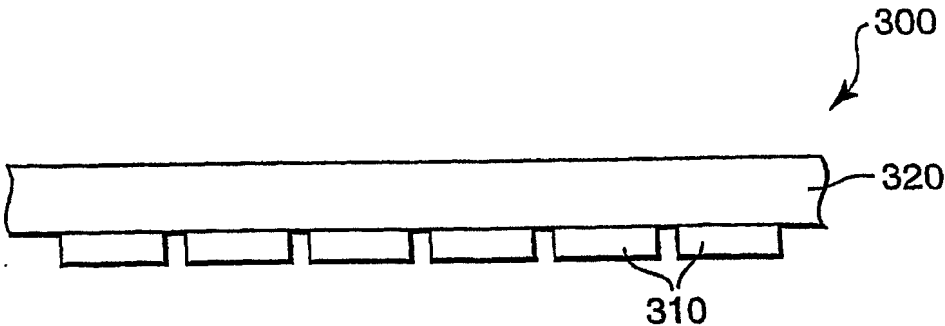


图 3



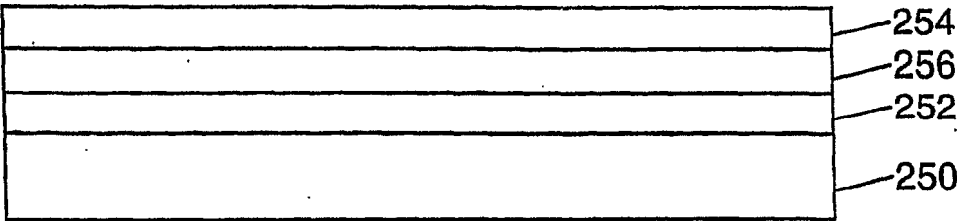


图 4A

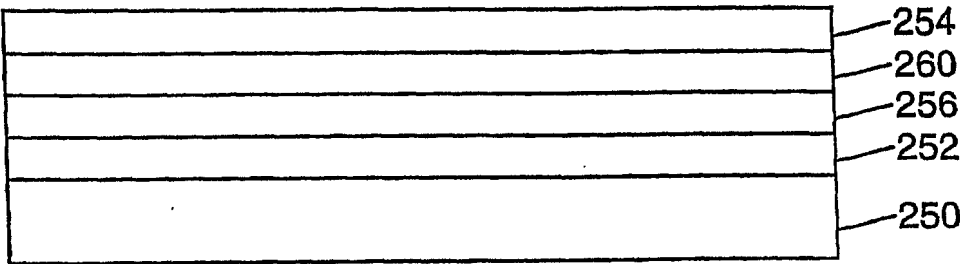


图 4B

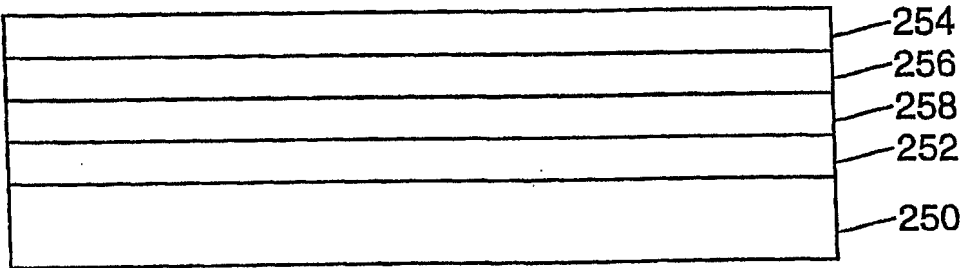


图 4C

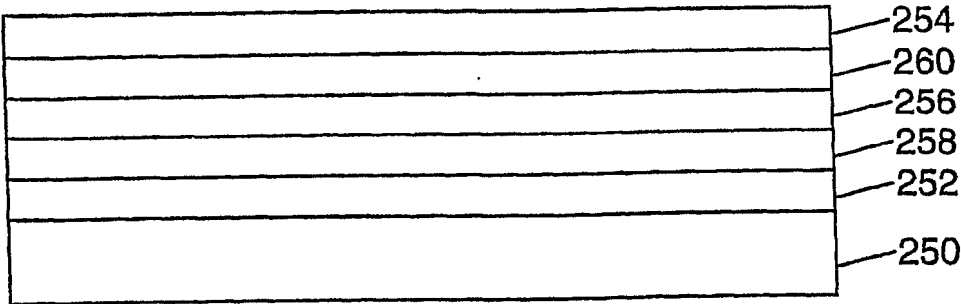


图 4D

专利名称(译)	电致发光材料及其制备方法和用途		
公开(公告)号	<a href="#">CN100340629C</a>	公开(公告)日	2007-10-03
申请号	CN03812215.4	申请日	2003-03-03
[标]申请(专利权)人(译)	明尼苏达州采矿制造公司		
申请(专利权)人(译)	3M创新有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	3M创新有限公司		
[标]发明人	李颖波 JP·巴特佐德 TD·斯伯恩 RR·罗伯茨 JG·本特森 JS·斯塔罗		
发明人	李颖波 J·P·巴特佐德 T·D·斯伯恩 R·R·罗伯茨 J·G·本特森 J·S·斯塔罗		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 C08L65/00 C08G61/00 H05B33/10 C08G61/02 C08G61/10 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1051 H01L51/0037 C09K2211/1416 C09K2211/1483 Y10S428/917 C08G61/02 C08G61/10 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/50 H01L51/0043 H01L51/0036 C09K2211/1007 C09K2211/1003 C09K2211/1014 C09K11/06 C09K2211/1011		
代理人(译)	周承泽		
优先权	60/374044 2002-04-19 US 10/285114 2002-10-31 US		
其他公开文献	CN1656196A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

发光聚合物可包含许多亚芳基单体单元和许多软段单元，后者独立选自软段封端单元、耦合到部分(而不是全部)亚芳基单体单元上的软段侧链、内软段单体单元，以及它们的组合。这些发光聚合物可用于形成电致发光器件或其他制品。

