

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



专利号 ZL 200580002837.9

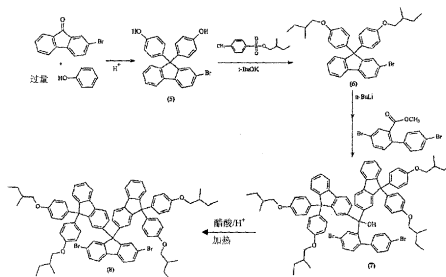
[11] 授权公告号 CN 100523122C

US06617051B1	2003. 9. 9
US06652997B1	2003. 11. 25
US06517957B1	2003. 2. 11
审查员 张 丹	
[74] 专利代理机构	北京润平知识产权代理有限公司
代理人	周建秋 王凤桐

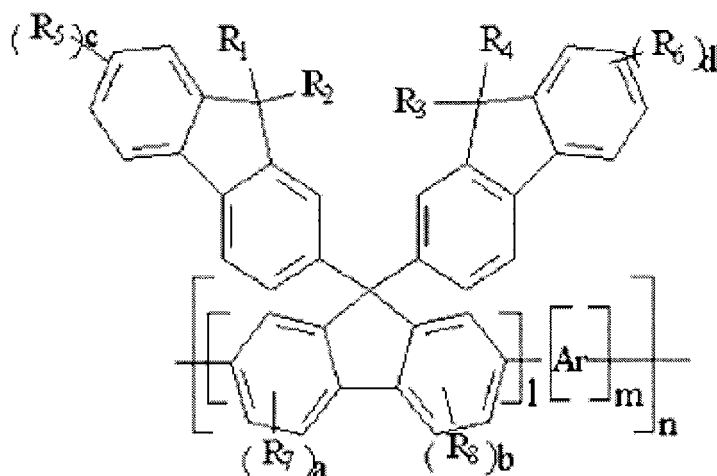
权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 4 页

具有 9,9 - 二(苄基) - 2,7 - 苄基单元的有机
场致发光聚合物及使用该聚合物制得的有机
场致发光装置

在此公开了一种具有 9, 9 - 二(苧基) - 2, 7 - 苧基单元的有机场致发光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光装置。 更具体地, 本发明提供了一种通过在苧的 9 位引入取代苧基而可以用作蓝色场致发光聚合物和主体材料的、具有 9, 9 - 二(苧基) - 2, 7 - 苧基单元的有机场致发光聚合物及使用该有机场致发光聚合物的有机场致发光装置。 该场致发光聚合物适用作高纯度蓝光、绿光和红光的主体材料, 具有高溶解性、高热稳定性和高量子效率。



1、一种具有 9,9-二(芴基)-2,7-芴基单元的有机场致发光聚合物, 该有机场致发光聚合物如下式 1 所示:



式 1

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同, 各自为 1-20 个碳原子的直链或支链烷基; 未取代的或由选自自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基; 由选自自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基取代的芳基, 所述杂原子选自自由 S 和 O 所组成的组中;

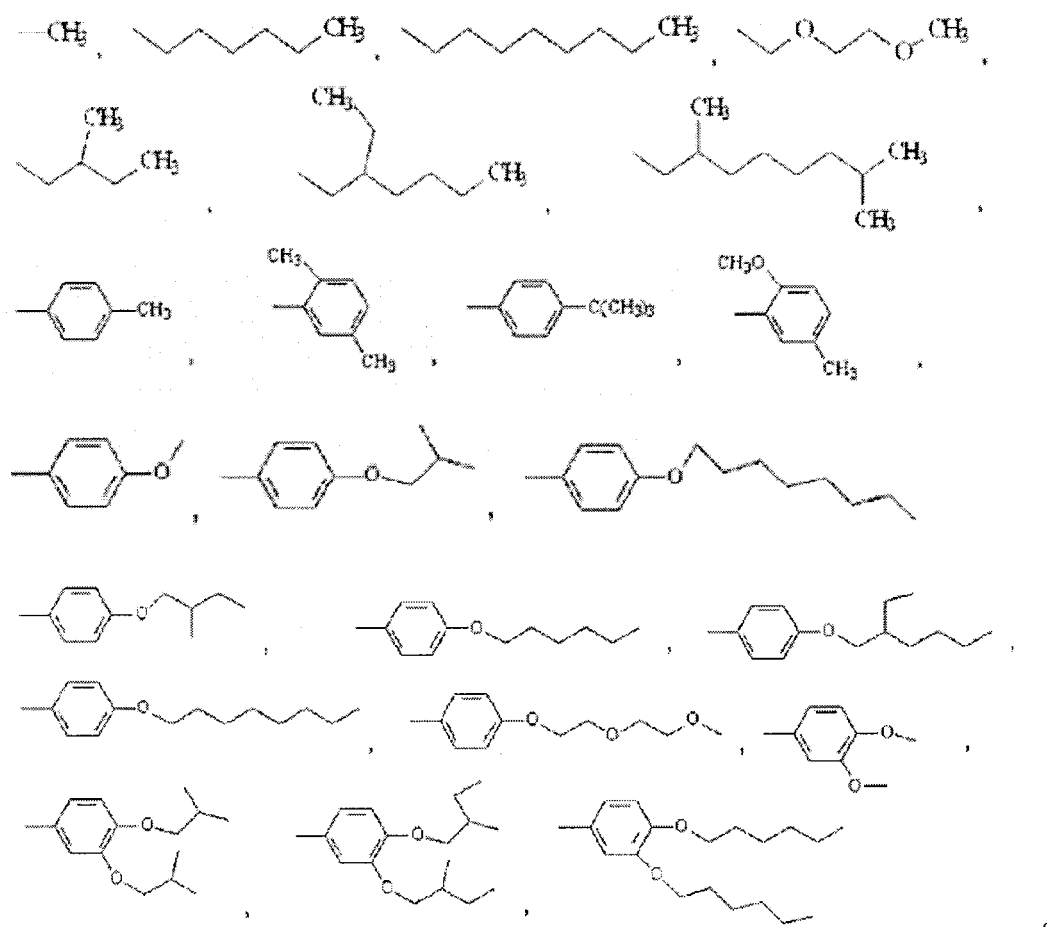
R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自为氢;

a、b、c 和 d 各自为 1;

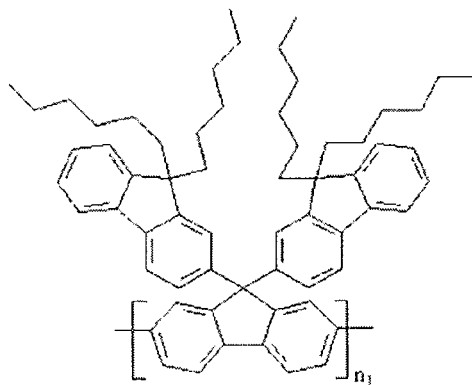
Ar 为取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基, 该取代基选自自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基以及氰基所组成的组中; Ar 在所述有机场致发光聚合物中的含量为 0 或者 5-15 摩尔%;

l 为 1 至 100000 的整数, m 为 0 至 100000 的整数, n 为 1 至 100000 的整数, 且 l、m 和 n 的取值使所述有机场致发光聚合物的数均分子量为 56000-63000。

2、根据权利要求 1 所述的有机场致发光聚合物，其中，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别选自下列的组中：



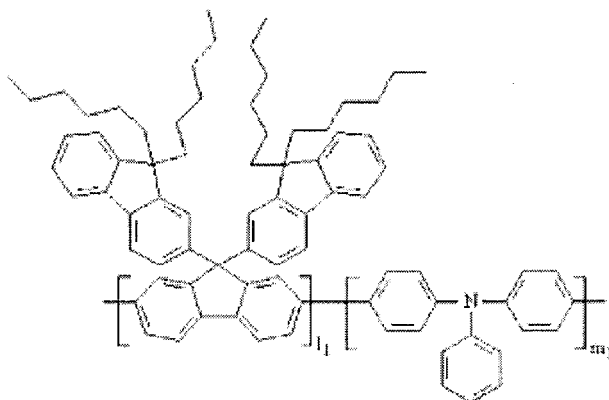
3、根据权利要求 1 所述的有机场致发光聚合物，其中，所述有机场致发光聚合物如下式 2 所示：



式 2

其中 n_1 为 1 至 100000 的整数, 且 n_1 的取值使所述有机场致发光聚合物的数均分子量为 56000-63000。

4、根据权利要求 1 所述的有机场致发光聚合物, 其中, 所述有机场致发光聚合物如下式 3 所示:



式 3

其中 l_1 为 1 至 100000 的整数, m_1 为 1 至 100000 的整数, 且 l_1 和 m_1 的取值使所述有机场致发光聚合物的数均分子量为 56000-63000。

5、一种有机场致发光装置, 该装置在阳极和阴极之间具有至少一个含权利要求 1 所述聚合物的层, 其中, 所述层为空穴输送层、发光层、电子输送层或空穴阻隔层。

6、根据权利要求 5 所述的有机场致发光装置, 其中, 所述有机场致发光装置包括以下结构: 阳极/发光层/阴极、阳极/空穴输送层/发光层/阴极、或阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极。

具有 9,9-二(芴基)-2,7-芴基单元的有机场致发光聚合物 及使用该聚合物制得的有机场致发光装置

技术领域

本发明是关于一种具有 9,9-二(芴基)-2,7-芴基单元的有机场致发光聚合物及使用该聚合物制得的有机场致发光装置。更具体地,本发明是关于一种表现高热稳定性、高光稳定性、高溶解性、优异成膜性和高量子效率(quantum efficiency)的具有 9,9-二(芴基)-2,7-芴基单元的有机场致发光聚合物及使用该有机场致发光聚合物制得的有机场致发光装置。

背景技术

随着近来光通讯和多媒体领域的巨大进步,向信息高度密集型社会的发展正在加速。因此,利用光子转化成电子或电子转化成光子的光电设备已经在现代信息电子工业中受到重视。

半导体光电装置分为场致发光装置、光接收装置以及它们的组合。

最新制造的大部分显示器为光接收型,然而场致发光显示器具有自发光特性,因此不需要背光即可表现出快速响应和高亮度。因此,场致发光显示器被认为是下一代显示器。

根据发光层材料的类型,场致发光装置分为无机发光装置和有机发光装置。

有机场致发光(electroluminescence, EL)是指当分别从阴极和阳极迁移来的电子和空穴在有机材料中通过施加到该有机材料上的电场而结合时产生的能量以光的形式发出。Pope 等人在 1963 年报导了有机材料的这种场致发光。自从 Eastmann Kodak 的 Tang 等人在 1987 年使用具有氧化铝-酞 p 共轭结构的着色剂制造出 10 伏时或低于 10 伏时量子效率为 1%、亮度为 1000

坎德拉/平方米 (cd/m^2) 的多层发光装置, 大量研究正在进行。因为根据简单的合成路线可以很容易地合成各种材料并且容易调色, 因此这种装置具有优势。但是, 加工性或稳定性低, 而且在施加电压时, 由发光层产生的焦耳热引起分子重排而对该装置的发光效率或使用寿命有不利影响。因此提出具有聚合物结构的能够减轻上述问题的有机场致发光装置。

基于此, 图 1 表示常规的包括基材/阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极的有机场致发光装置。

如图 1 所示, 阳极 12 形成于基材 11 上。在阳极 12 上依次形成空穴输送层 13、发光层 14、电子输送层 15 和阴极 16。同样地, 空穴输送层 13、发光层 14 和电子输送层 15 为由有机化合物制得的有机薄膜。具有上述结构的有机场致发光装置如下运行:

将电压施加到阳极 12 和阴极 16 时, 从阳极 12 注入的空穴通过空穴输送层 13 向发光层 14 移动。同时, 电子通过电子输送层 15 从阴极 16 注入到发光层 14 中, 载流子 (carrier) 在发光层 14 的区域内重新结合, 产生激子。激子从激发态变成基态, 发光层中的荧光分子从而发光, 因此形成图像。

用于形成 EL 装置的有机膜的有机材料可以为低分子量或高分子量有机材料。

当使用低分子量有机材料时, 容易将所述材料净化至无杂质状态, 因此发光性能好。然而, 低分子量材料不允许喷墨打印或旋转涂布 (spin coating), 并且耐热性差, 因此会被装置运行过程中产生的热损害或重结晶。

另一方面, 当使用高分子材料 (即聚合物) 时, 能量级分为导带与价带, 其骨架 (backbone) 中存在的 p 电子的波函数相互重叠。导带与价带之间的带隙确定聚合物的半导体性质, 因此控制带隙可以实现全彩化显示。这种聚合物称作 p 共轭聚合物。

由 R. H. Friend 教授领导的研究小组 (Cambridge University, England) 在

1990 年进行的基于共轭聚合物聚(对亚苯基亚乙烯) (poly (p-phenylene vinylene), 以下称作“PPV”) 的 EL 装置的首次开发, 激发了对具有半导体性质的有机聚合物的深入积极研究。除了耐热性优于低分子量材料以外, 聚合材料由于能喷墨印刷或旋转涂布而应用于大表面显示器。据报道, 引入有各种官能部分的 PPV 和聚噻吩 (polythiophene, Pth) 衍生物具有较高的加工性, 并显示各种颜色。然而, 尽管这些 PPV 和 Pth 衍生物可以高效地应用于发射红光和绿光, 但是难以高效地发射蓝光。据报道, 聚亚苯基衍生物和聚芴衍生物为蓝光发射材料。聚亚苯基具有高氧化稳定性和高热稳定性, 但是发光效率和溶解性差。

关于聚芴衍生物, 相关的现有技术如下:

US 6255449 公开了适合用作发光材料如发光二极管中的发光层或载流子输送层的 9-取代基-2,7-二卤代芴 (9-substituted-2,7-dihalofluorene) 化合物及其低聚物和聚合物。

US 6309763 和 US 6605373 公开了在重复单元中含有氟基和胺基的场致发光共聚物。根据 US 6309763, 这种共聚物可用于场致发光装置中的发光层或空穴输送层。

WO 02/77060 公开了含有螺双芴 (spirobifluorene) 单元的共轭聚合物。根据该文献, 其中公开的该聚合物显示出作为电子元件如聚合物发光二极管 (Polymer Light-emitting Diode, PLED) 中的场致发光材料的改善的性能轮廓 (property profile)。

发明内容

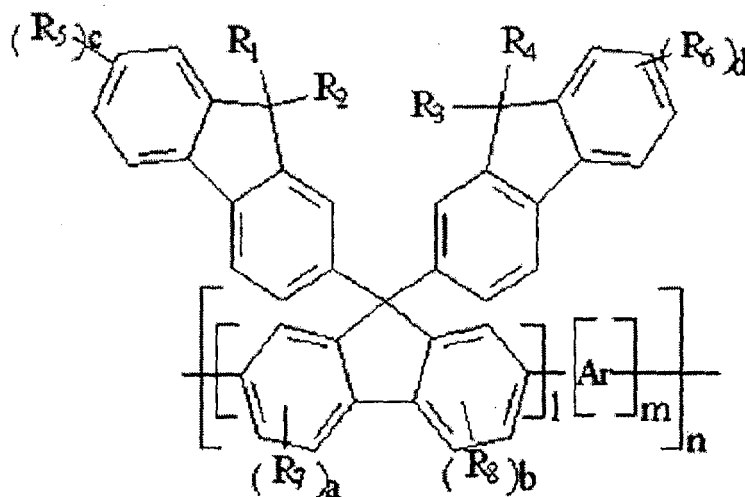
如上所述, 尽管将聚芴衍生物用作蓝色发光聚合物的研究正在全面地进行, 但是相邻分子间产生的激子的相互作用的最小化以及效率和使用寿命的提高仍然是有待实现的任务。

为了避免现有技术遇到的问题,本发明的发明人对有机场致发光聚合物进行了深入彻底的研究,结果发现场致发光聚合物中含有在其9位上被取代苧基双取代的苧单元,从而该场致发光聚合物可作用于蓝色、绿色和红色发光的新型主体材料,在使分子之间的相互作用最小化和解决常规的聚苧(PFs)的缺点的同时,具有优异的热稳定性、高发光效率和高溶解性,并且可以制造使用该场致发光聚合物的场致发光装置,从而完成了本发明。

因此,本发明的一个目的是为了提供作为需要实现蓝色、绿色和红色发光的主体材料的有机场致发光聚合物,该有机场致发光聚合物由于抑制电子振动模式(vibronic mode)而表现出热稳定性和氧化稳定性高、分子相互作用低、能量传递容易以及发光效率高的优点。

本发明的另一目的是为了提供使用该有机场致发光聚合物的有机场致发光装置。

为了实现上述目的,本发明提供了一种具有9,9-二(苧基)-2,7-苧基单元的有机场致发光聚合物,该有机场致发光聚合物如下式1所示:



式 1

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同,各自为 1-20 个碳原子的直链或支链烷基;未取代的或由选自自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所

组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基；具有选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中的至少一种杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基；由选自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基取代的芳基，所述杂原子选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中；具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、未取代或者由选自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基；具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、由选自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基，所述杂原子选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中；取代或未取代的 3-40 个碳原子的三烷基甲硅烷基 (trialkylsilyl group)；取代或未取代的 3-40 个碳原子的芳基甲硅烷基；取代或未取代的 12-60 个碳原子的咪唑基；取代或未取代的 6-60 个碳原子的吩噻嗪基；或者取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基；

R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 相同或不同，各自为氢；1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基；未取代的或由选自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基；具有选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中的至少一种杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基；由选自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基取代的芳基，所述杂原子选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中；具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、未取代或者由选自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基；具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、由选自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基，所述杂原子选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中；取代或未取代的 3-40 个碳原子的三烷基甲硅烷基；取代

或未取代的 3-40 个碳原子的芳基甲硅烷基；取代或未取代的 12-60 个碳原子的呋唑基；取代或未取代的 6-60 个碳原子的吩噻嗪基；或者取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基；

a、b、c 和 d 相同或不同，各自为 1 至 3 的整数；

Ar 为选自由取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳族部分、取代或未取代的 2-60 个碳原子的杂芳族部分、以及它们的组合所组成的组中；

l 为 1 至 100000 的整数，m 为 0 至 100000 的整数，n 为 1 至 100000 的整数。

本发明还提供了一种有机场致发光装置，该装置在阳极和阴极之间具有至少一层含有如上所述聚合物的层，其中，所述层为空穴输送层、发光层、电子输送层或空穴阻隔层。

本发明提供了具有 9,9-二(芴基)-2,7-芴基单元的有机场致发光聚合物及使用该聚合物制得的有机场致发光装置。本发明的场致发光聚合物具有较高的热稳定性、高发光效率和高溶解性，可以使分子的相互作用最小化。此外，上述聚合物可以降低常规聚芴基聚合物的缺点，并可用作场致发光装置的蓝色、绿色和红色发光的主体材料，因此表现出较好的发光特性。

附图说明

结合附图，本发明的上述和其它目的、特征和其它优点通过以下的详细描述将得到更清楚地理解。

图 1 是表示常规的包括基材/阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极的有机场致发光装置结构的截面示意图；

图 2 是表示依据本发明的由式 2 所示的场致发光聚合物的单体合成反应的示意图；

图 3 是表示依据本发明的由式 4 所示的场致发光聚合物的单体合成反应

的示意图；

图 4 是依据本发明的由化合物 (2) 所示的单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱；

图 5 是依据本发明的由式 2 所示的场致发光聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱；

图 6 是依据本发明的由式 2 所示的场致发光聚合物分别在氯仿溶液和膜中的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱；

图 7 是依据本发明的使用由式 2 所示的场致发光聚合物制备的场致发光装置的场致发光 (electroluminescence, EL) 光谱；

图 8 是依据本发明的由式 4 所示的场致发光聚合物分别在氯仿溶液和膜中的光致发光 (PL) 光谱；

图 9 是依据本发明的使用由式 4 所示的场致发光聚合物制备的场致发光装置的场致发光 (EL) 光谱。

具体实施方式

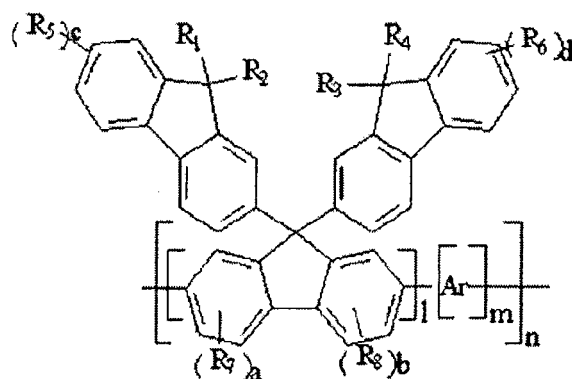
下面将结合附图详细地描述本发明。

本发明提供了具有 9,9-二(芴基)-2,7-芴基单元的有机场致发光聚合物及使用该聚合物制得的有机场致发光装置，该场致发光聚合物可用作高纯蓝色、绿色和红色发光主体材料，同时具有高溶解性、高热稳定性和高量子效率。

本发明提供的有机场致发光聚合物为具有高热稳定性、高光稳定性、高溶解性、高量子效率和极好的成膜性的材料，其特征在于，作为主体取代基 (bulky substituent) 的芴基被引入到作为主链的芴的 9 位上，因此该取代基的结构与主链相同。因此，主链与取代基之间的排列变得随机，还抑制了由取代基形成分子间激态原子，从而避免了在聚芴基聚合物中遇到的最大的问题即聚集和/或激态原子的形成。而且可以实现将分子内或分子间能量从波长短的取代基转移到主链。

此外,用作主链的芴的9位利用主体芴基取代基起到控制旋转或电子振动模式的作用,以彻底降低非放射性衰减。因此,本发明的有机场致发光聚合物表现出高色纯度、高发光性和高效率。

依据本发明,该有机场致发光聚合物具有9,9-二(芴基)-2,7-芴基单元,如下式1所示:



式 1

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同,各自为 1-20 个碳原子的直链或支链烷基;未取代的或由选自 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基;具有选自 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中的至少一种杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基;由选自含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基取代的芳基,所述杂原子选自 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中;具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、未取代或者由选自 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基;具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、由选自含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基,所述杂原子选自 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中;取代或未取代的 3-40 个碳原子的三烷基甲硅烷基;取代或未取代的 3-40 个碳原子的芳基甲硅烷基;取代或未取代的 12-60 个碳原子的卟

唑基；取代或未取代的 6-60 个碳原子的吩噻嗪基；或者取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基；

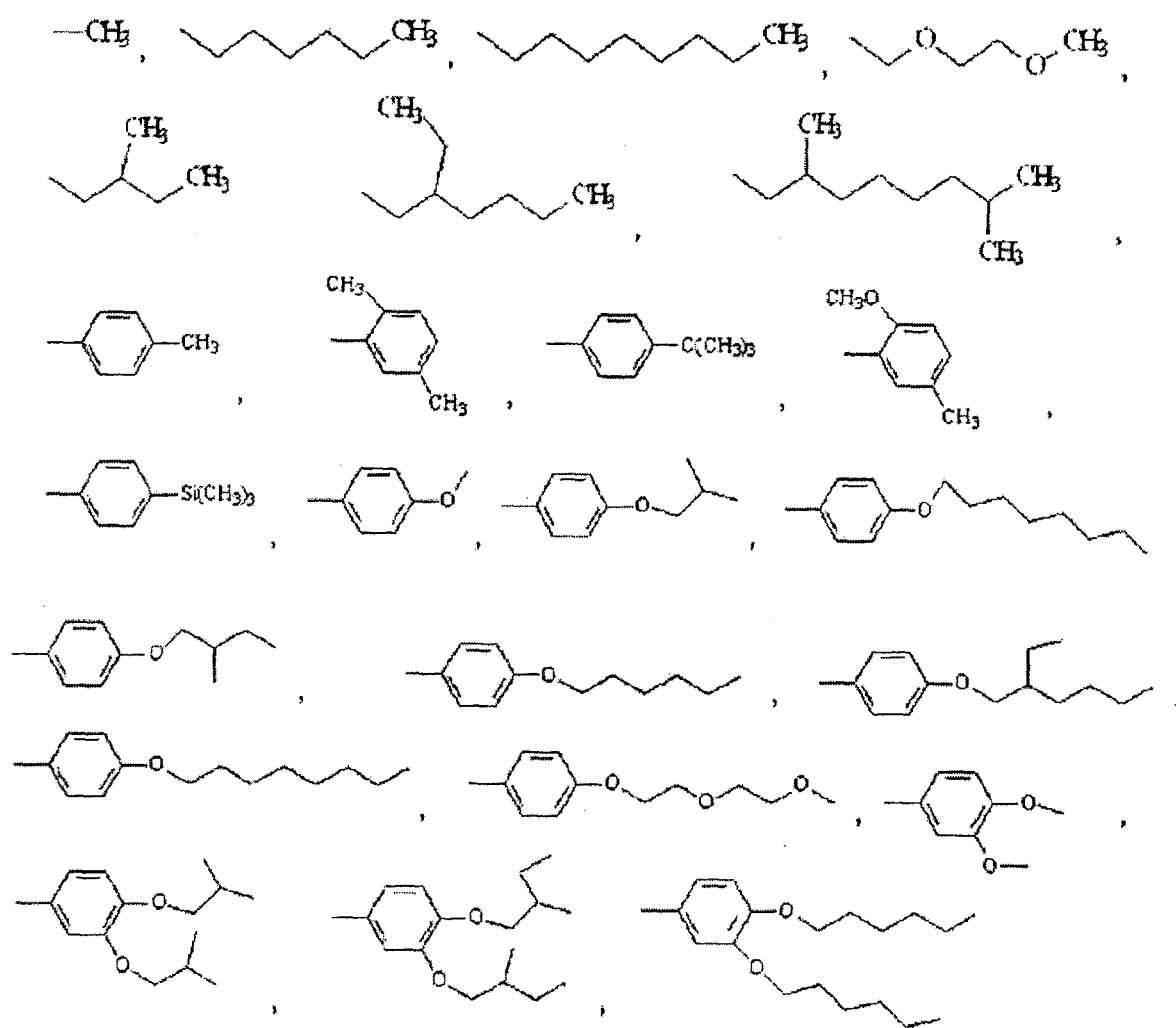
R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 相同或不同，各自为氢；1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基；未取代的或由选自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基；具有选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中的至少一种杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基；由选自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基取代的芳基，所述杂原子选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中；具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、未取代或者由选自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基；具有 2-24 个碳原子的杂环部分的、由选自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中至少一种取代基取代的芳基，所述杂原子选自由 F、S、N、O、P 和 Si 所组成的组中；取代或未取代的 3-40 个碳原子的三烷基甲硅烷基；取代或未取代的 3-40 个碳原子的芳基甲硅烷基；取代或未取代的 12-60 个碳原子的卟啉基；取代或未取代的 6-60 个碳原子的吩噻嗪基；或者取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基；

a、b、c 和 d 相同或不同，各自为 1 至 3 的整数；

Ar 为选自由取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳族部分、取代或未取代的 2-60 个碳原子的杂芳族部分、以及它们的组合所组成的组中；

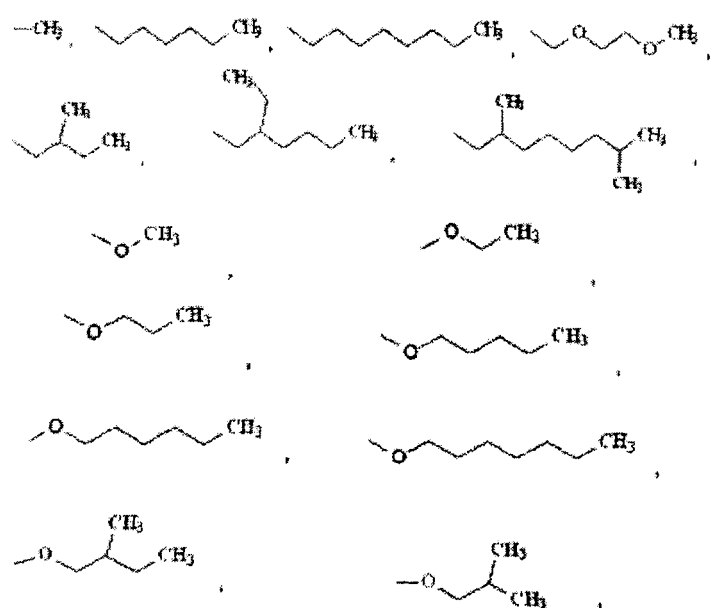
l 为 1 至 100000 的整数，m 为 0 至 100000 的整数，n 为 1 至 100000 的整数。优选地，l 与 m 的比值为 5：95 至 95：5。

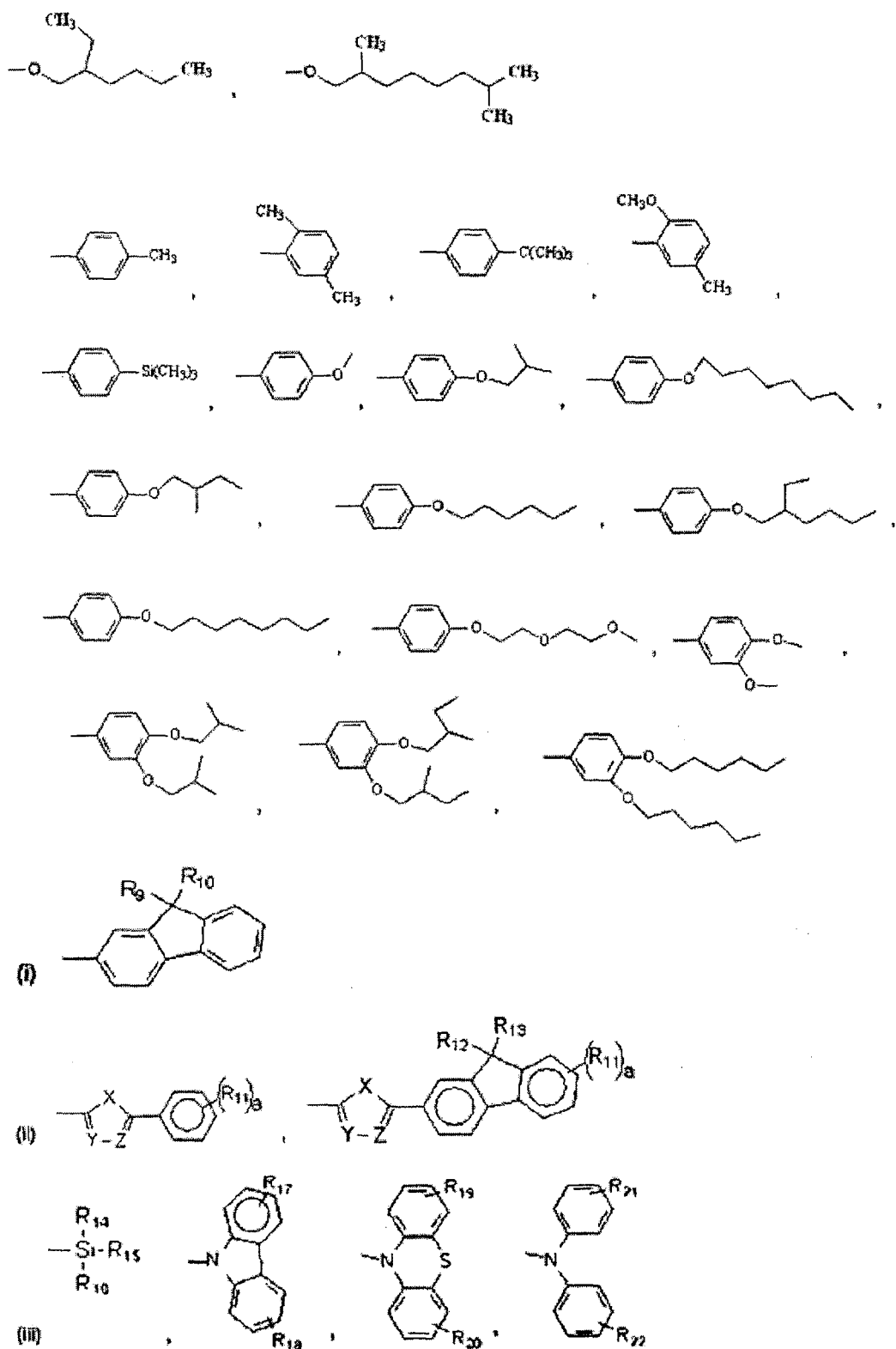
根据本发明，优选所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别选自下列的组中：



此外，优选所述 R_5 和 R_6 分别选自下列的组中：

H;

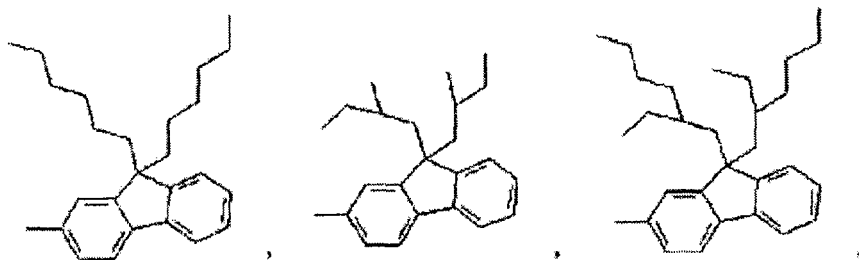




其中,

(i) 所述 R₉ 和 R₁₀ 相同或不同, 分别为 1-20 个碳原子的直链或支链烷基。

上述苄基有代表性地选自下列的组中:



(ii) R₁₁ 为氢, 或者 1-20 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基或三烷基甲硅烷基;

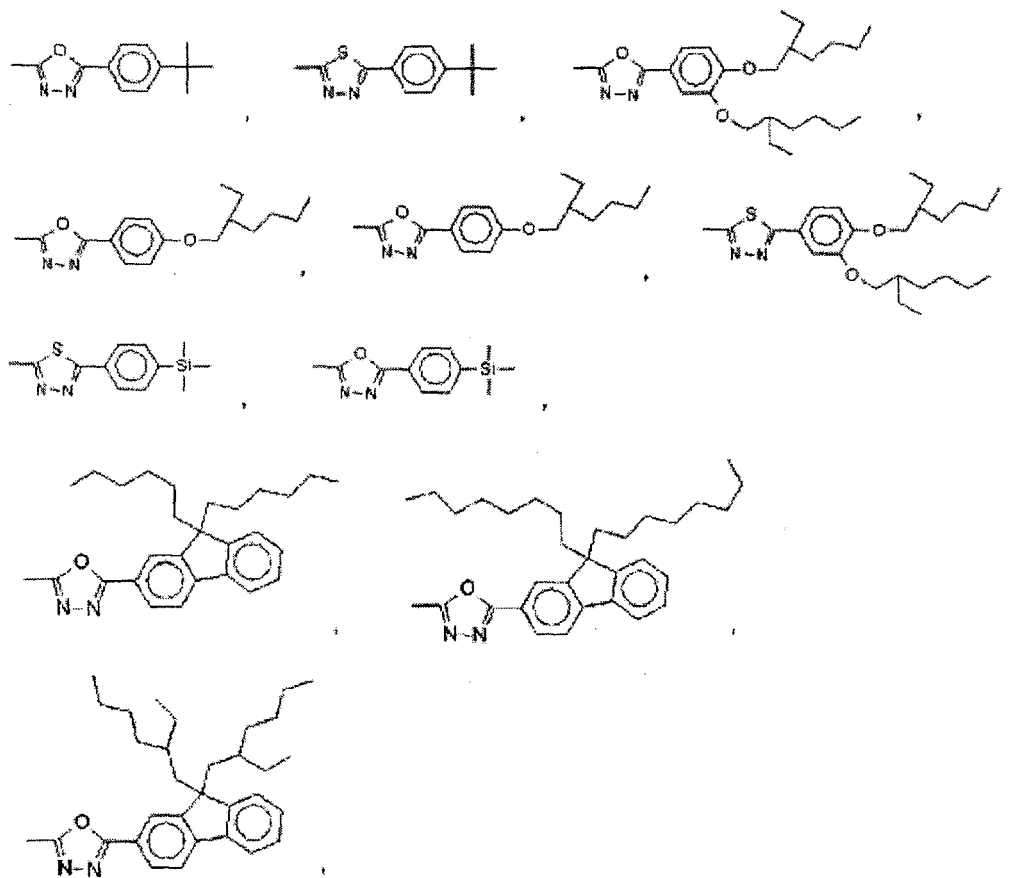
R₁₂ 和 R₁₃ 相同或不同，分别为 1-20 个碳原子的直链或支链烷基；

X 为 O 或 S;

Y 和 Z 为 N; 并且

a 为 1 至 3 的整数。

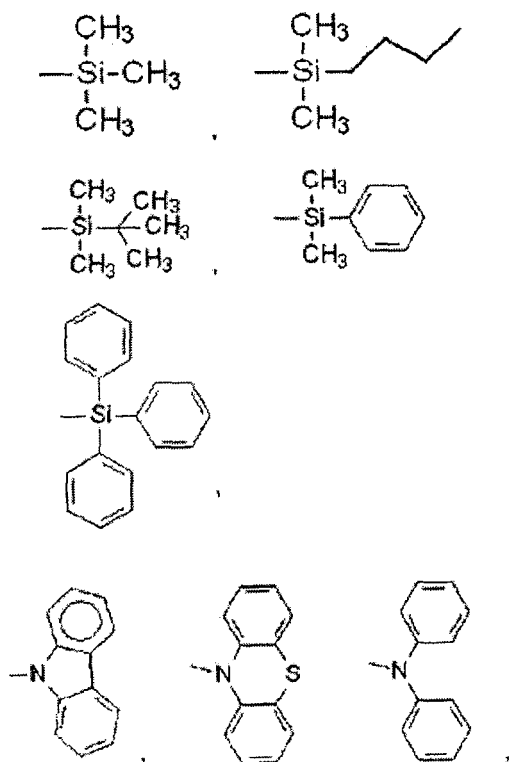
上述具有杂环部分的芳基有代表性地选自下列的组中：



(iii) R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同, 分别为 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基, 或者未取代的或由选自 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基;

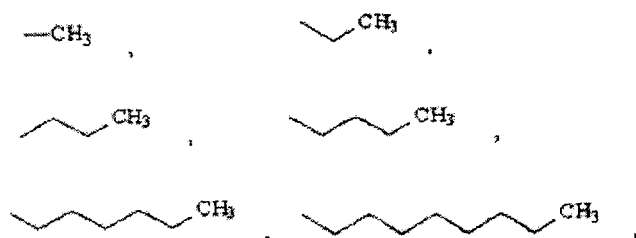
R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 和 R_{22} 相同或不同, 分别为氢, 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基, 或者未取代的或由选自直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基。

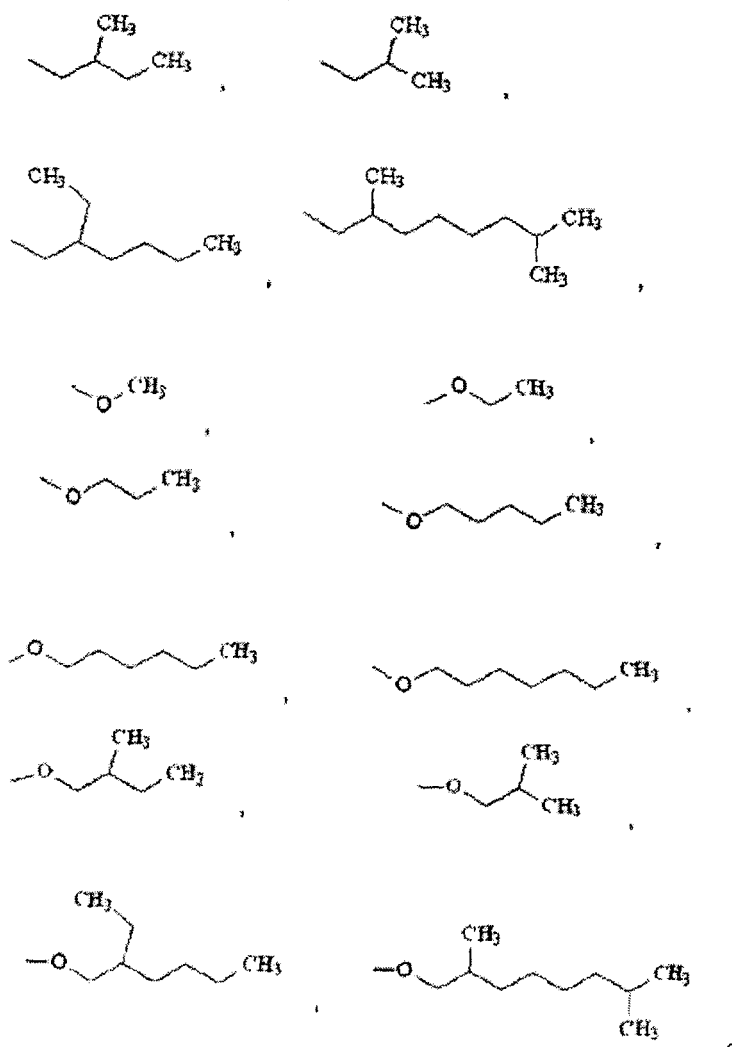
上述甲硅烷基、吡啶、吩噻嗪和芳胺可以有代表性地选自下列的组中:



此外, 优选所述 R_7 和 R_8 分别选自下列的组中:

H,



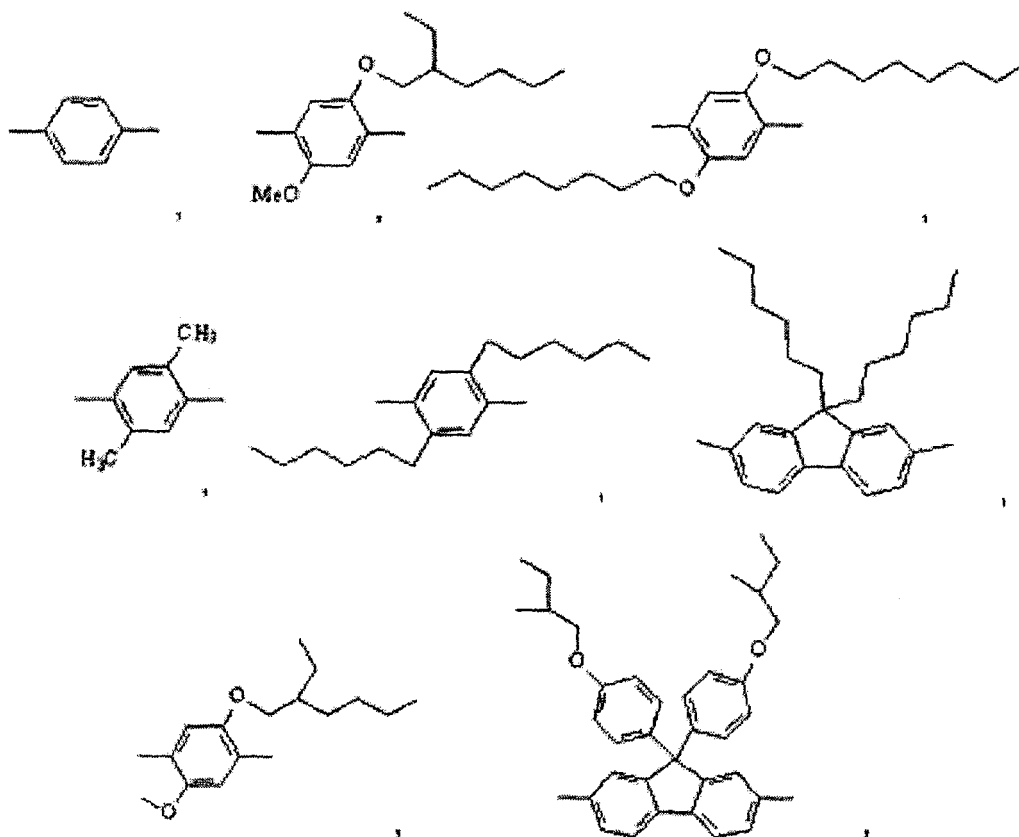


根据本发明，优选所述 Ar 选自下列的组中：(i)取代或未取代的 6-60 个碳原子的亚芳基；(ii)取代或未取代的 2-60 个碳原子的杂环亚芳基，其中芳环中含有选自由 N、S、O、P 和 Si 所组成的组中的至少一种杂原子；(iii)取代或未取代的 6-60 个碳原子的亚芳基亚乙烯基 (arylenevinylene)；(iv)取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基；(v)取代或未取代的 12-60 个碳原子的咪唑基；以及(vi)它们的组合，

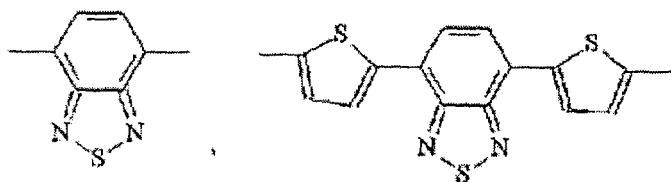
其中 Ar 可以包括取代基例如 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基；未取代或由选自由含有至少一个杂原子的 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基取代的芳基；氰基 (-CN) 或者甲硅烷基。

更具体地,

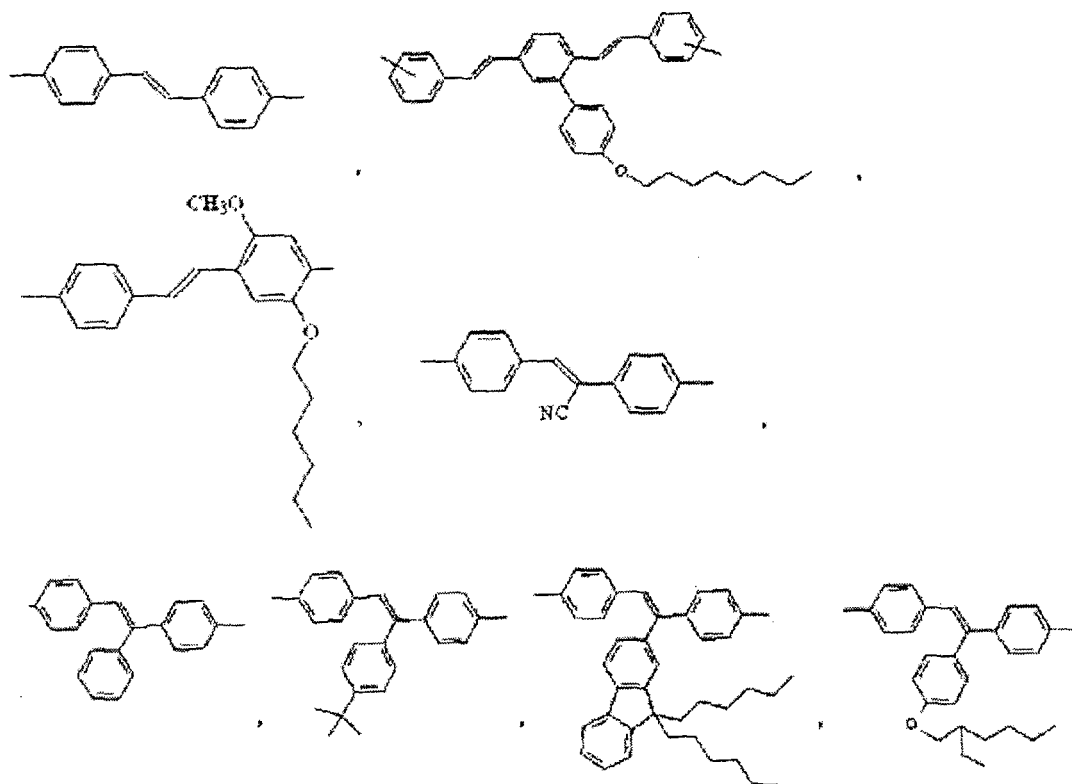
(i)在取代或未取代的 6-60 个碳原子的亚芳基中, 当 Ar 为亚苯基或亚苄基时, Ar 可以有代表性地选自下列的组中:



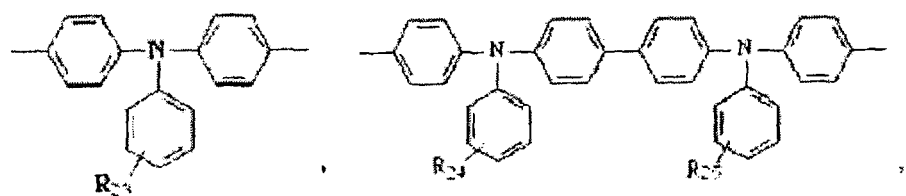
(ii)当 Ar 为取代或未取代的 2-60 个碳原子的杂环亚芳基时, Ar 可以有代表性地选自下列的组中:



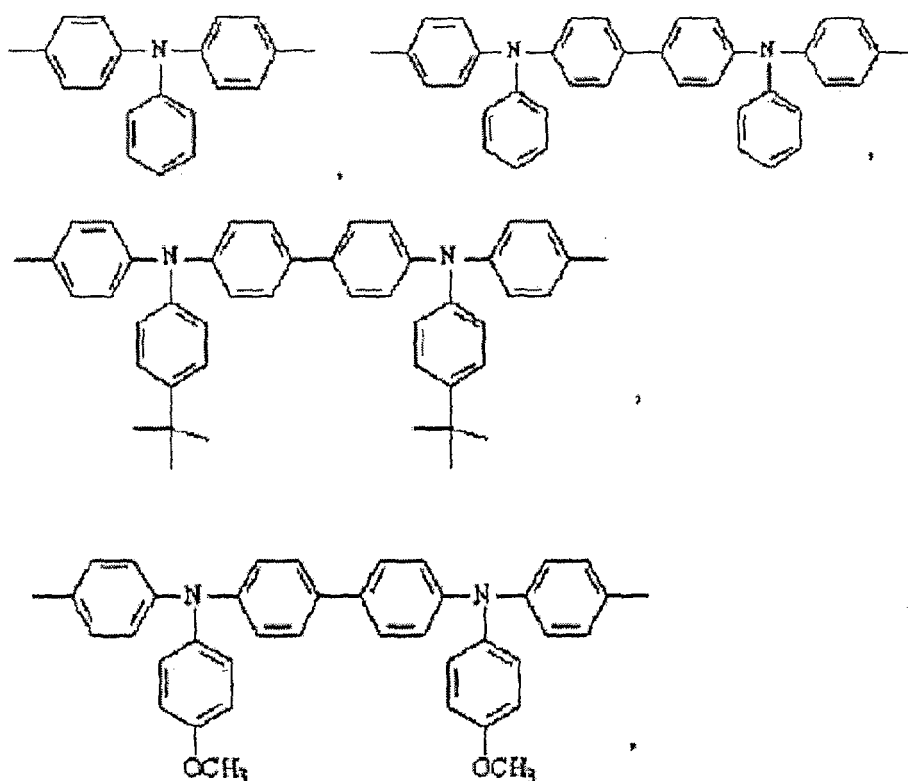
(iii)当 Ar 为取代或未取代的 6-60 个碳原子的亚芳基亚乙烯基时, Ar 可以有代表性地选自下列的组中:



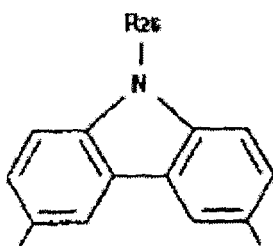
(iv)当 Ar 为取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基时, Ar 可以有代表性选自下列的组中:



其中 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同, 为氢、1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基, 或者未取代的或由选自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基。更优选地, Ar 选自下列的组中:



(v)当 Ar 为取代或未取代的 12-60 个碳原子的咔唑基时, Ar 可以有代表性选自下列的组中:



其中 R_{26} 为 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基, 或者未取代的或由选自由 1-20 个碳原子的直链或支链烷基和烷氧基所组成的组中的至少一种取代基所取代的芳基。

此外, 当所述 Ar 为(iv)取代或未取代的 6-60 个碳原子的芳胺基时, Ar 在所述场致发光聚合物中的含量优选为约 5-15 摩尔%。

本发明的有机场致发光聚合物的制备包括例如通过烷化、溴化、格利雅反应 (Grignard reaction)、维悌希反应 (Wittig reaction) 等制备单体, 然后通过碳-碳偶联反应如 Yamamoto 偶联反应或 Suzuki 偶联反应制备有机场致

发光聚合物。得到的聚合物的数均分子量为 1500-10000000，分子量分布为 1-50。

本发明的有机场致发光聚合物可用作蓝色、绿色和红色发光主体，具有极好的热稳定性、氧化稳定性和溶解性，并且由于抑制电子振动模式而表现出分子相互作用低、能量传递容易以及发光效率高的优点。

根据本发明，所述有机场致发光聚合物可用作位于场致发光装置的一对电极之间的发光层、空穴输送层、电子输送层或空穴阻隔层的形成材料。

所述有机场致发光装置包括基本结构：阳极/发光层/阴极，还选择性地具有空穴输送层和电子输送层。

参照图 1，图 1 是表示包括基材/阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极的有机场致发光装置的典型结构截面示意图，例如使用本发明的有机场致发光聚合物如下制备该有机场致发光装置。

阳极 12 的电极材料被涂覆在基材 11 上。

可以使用用于常规有机场致发光装置的任何基材作为所述基材 11。优选使用具有优异透明度、表面平坦性、容易处理和防水性的玻璃基材或透明塑料基材。

此外，阳极 12 的电极材料包括透明且传导性高的氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO)、氧化锡 (SnO_2)、氧化锌 (ZnO)。

随后可以通过真空沉积或溅射在阳极 12 上形成空穴输送层 13，然后通过溶液涂布法如旋转涂布或喷墨印刷形成发光层 14。在发光层 14 上还形成电子输送层 15，然后形成阴极 16。因此，发光层 14 的厚度为约 5 纳米至约 1 毫米，优选为约 10-约 500 纳米。空穴输送层和电子输送层厚约 10-10000 埃 (Å)。

电子输送层 15 通过使用常规的电子输送层形成材料或将由式 1 所示的化合物真空沉积、溅射、旋转涂布或喷墨印刷而获得。

空穴输送层 13 和电子输送层 15 起到将载流子有效地传递到发光聚合物从而提高发光聚合物的发光效率的作用。此外，对空穴输送层 13 和电子输送层 15 的形成材料没有特别的限定。例如，空穴输送层材料包括作为掺杂有(聚(苯乙烯磺酸) (PSS) 的聚(3,4-乙撑二氧噻吩) (PEDOT) 层的 PEDOT:PSS，以及 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺 (TPD)，而电子输送层材料包括三羟基喹啉铝 (aluminum trihydroxyquinoline, Alq3)、1,3,4-噁二唑衍生物 PBD (2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑)、喹喔啉衍生物 TPQ (1,3,4-三[(3-苯基-6-三氟甲基)喹喔啉-2-基]苯) 和三唑衍生物。

当对有机场致发光聚合物进行溶液涂布以形成所述层时，可以将有机场致发光聚合物与具有共轭双键的聚合物如聚亚苯基亚乙烯和聚对苯撑 (polyparaphenylene) 及其它苄基聚合物混合。根据需要，可以混合粘合剂树脂使用。所述粘合剂树脂的例子包括聚乙烯基吡唑、聚碳酸酯、聚酯、多芳基化合物 (polyarylate)、聚苯乙烯、丙烯酸类聚合物 (acryl polymer)、甲基丙烯酸类聚合物 (methacryl polymer)、聚丁缩醛、聚乙烯基乙缩醛、二烯丙基邻苯二甲酸酯聚合物、酚醛树脂 (phenol resin)、环氧树脂、硅树脂、聚砜树脂或尿素树脂。所述树脂可以单独使用或结合使用。

还可以通过例如真空沉积选择性地形成由氟化锂 (LiF) 制成的空穴阻隔层，以起到控制空穴在发光层 14 中的传递速率和提高电子与空穴间的结合效率的作用。

最后将阴极 16 的电极材料涂覆在电子输送层 15 上。

用于形成低功函阴极的金属例如包括锂 (Li)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、铝 (Al) 和 Al:Li。

本发明的有机场致发光装置制造顺序为阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极，或反过来，即阴极/电子输送层/发光层/空穴输送层/阳极。

此外，本发明的有机场致发光聚合物不但可以用作高分子量有机场致发

光装置材料，还可以用作光二极管用光转化材料或聚合物薄膜晶体管（Thin Film Transistor, TFT）用半导体材料。

根据本发明，所述有机场致发光聚合物位具有作为主体取代基（bulky substituent）而被引入到作为主链的芴的 9 位上的芴基。从而该取代基具有与主链相同的结构，因此发生主链与取代基之间的随机排列。还可以抑制由取代基形成分子间激态原子，从而避免在聚芴基领域中的最大问题即聚集或形成激态原子。而且可以实现将分子内或分子间能量从波长短的取代基转移到主链。通过在作为主链的芴基的 9 位引入取代芴基，控制旋转或电子振动模式，从而显著降低非放射性衰减，以表现出高热稳定性、光稳定性、溶解性、成膜性和量子效率。因此，本发明的有机场致发光聚合物和使用该聚合物制得的有机场致发光装置可以表现出高色纯度、高发光性和高效率。

通过下面的实施例可以更好地理解本发明，下面的实施例用于描述的目的而不能被理解为对本发明的限制。

根据图 2 所示的反应进行下面的实施例 1-4。

实施例 1 9-(9,9-二己基芴-2-基)-2,7-二溴芴-9-醇 (1) 的合成

将 5.64 克镁放入 1000 毫升的三口烧瓶中，并缓慢滴加溶于 300 毫升四氢呋喃（THF）中的 80 克 9,9-二己基-2-溴芴，以制备格利雅试剂。反应室的温度降至-40℃或更低时，在氮气气氛下将 52 克 2,7-二溴芴酮加入到反应浴中。缓慢升温至室温，接着搅拌 10 小时。得到的反应溶液倒入到水中，然后使用二乙醚进行萃取。使用旋转蒸发器将溶剂蒸发掉。进行柱色谱分离，得到 60 克（58%）9-(9,9-二己基芴-2-基)-2,7-二溴芴-9-醇 (1)。

实施例 2 9,9-双(9,9-二己基芴-2-基)-2,7-二溴芴 (2) 的合成

在 2 升圆底烧瓶中，将 50 克化合物 (1) 和 200 克 9,9-二己基芴溶解于

1000 毫升二氯甲烷中，然后降温至 0℃。在搅拌条件下将由 10 毫升甲磺酸溶于 100 毫升二氯甲烷的溶液缓慢加入到所述反应溶液中，然后继续搅拌 2 小时。得到的反应溶液倒入到水中，然后使用二乙醚进行萃取。使用旋转蒸发器将溶剂蒸发掉。进行柱色谱分离，得到 60 克（58%）9,9-双(9,9-二己基芴-2-基)-2,7-二溴芴（2）。

实施例 3 9,9-双(9,9-二己基芴-2-基)芴-2,7-二硼酸（3）的合成

在 250 毫升的圆底烧瓶中，将 10 克化合物（2）溶解于 60 毫升四氢呋喃中，然后降温至 -70℃。将 2 当量的 2.5 摩尔/升正丁基锂缓慢加入到上述反应溶液中，在低温下（-70℃至 -40℃）反应 2 小时。在同样的温度下还加入 4 当量的硼酸三乙酯，将获得的反应溶液静置 12 小时。将得到的反应溶液加入到 3 摩尔/升盐酸水溶液中，然后搅拌 4 小时，用二乙醚萃取。使用旋转蒸发器去除溶剂，得到固化物质，将该固化物质用甲苯洗涤数次，得到 3.6 克（39%）9,9-双(9,9-二己基芴-2-基)芴-2,7-二硼酸（3）。

实施例 4 9,9-双(9,9-二己基芴-2-基)芴-2,7-二硼酸乙二醇酯（4）的合成

将 2 克化合物（3）、3 当量乙二醇和 50 毫升无水甲苯加入到装有迪安-斯达克装置的 100 毫升圆底烧瓶中。然后，进行 24 小时回流以去除水。将得到的物质在甲苯中重结晶，得到 1.8 克 9,9-双(9,9-二己基芴-2-基)芴-2,7-二硼酸乙二醇酯（4）。

根据图 3 所示的反应路线进行下面的实施例 5-8。

实施例 5 2-溴-9,9-二(4-羟苯基)芴（5）的合成

将 10 克 2-溴芴、2 当量甲磺酸和 100 克苯酚放入 500 毫升圆底烧瓶中，然后在 150℃下搅拌 24 小时。将反应溶液冷却并与水混合以过滤固体。然后

将该固体在甲苯中重结晶，得到 12 克 2-溴-9,9-二(4-羟苯基)芴 (5)。

实施例 6 2-溴-9,9-二(4-(2-甲基)丁基氧)苯基)芴 (6) 的合成

在 250 毫升的圆底烧瓶中，将 10 克化合物 (5) 和 2.2 当量 2-甲基丁基对甲苯磺酸酯溶于 100 毫升二甲基亚砷 (Dimethyl Sulphoxide, DMSO) 中，以获得反应溶液，将 2.3 当量叔丁醇钾 (t-BuOK) 缓慢加入其中。在 70℃ 下反应 12 小时，得到的反应溶液倒入到 500 毫升水中，接着用二氯甲烷萃取，并使用旋转蒸发器除去溶剂。使用己烷和乙酸乙酯的混合溶剂进行柱色谱分离，得到 14 克 2-溴-9,9-二(4-(2-甲基)丁基氧)苯基)芴 (6)。

实施例 7 4,4-二溴联苯-2-基-二[9,9-双(4-(2-甲基)丁基氧)苯基)芴-2-基-甲醇 (7) 的合成

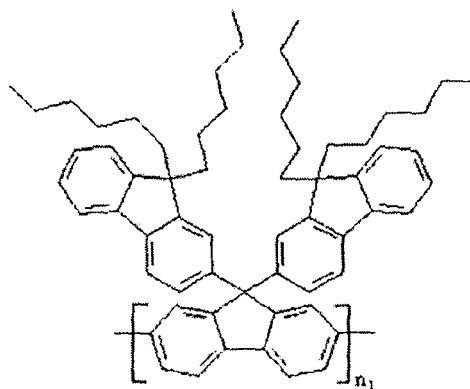
在 250 毫升的三口烧瓶中，将 18 克化合物 (6) 溶解于 300 毫升四氢呋喃中，然后将反应器冷却至 -40℃，往其中逐滴缓慢加入 2.5 摩尔/升正丁基锂，然后搅拌 2 小时。反应浴的温度降至 -40℃ 或更低，在氮气气氛下将 0.4 当量甲基-(2-溴-4-溴苯基)苯甲酸酯加入到反应浴中，逐渐升温至室温，然后搅拌 10 小时。将反应液倒入水中，然后用二乙醚萃取。使用旋转蒸发器除去溶剂。通过柱色谱分离，获得 17 克 4,4-二溴联苯-2-基-二[9,9-双(4-(2-甲基)丁基氧)苯基)芴-2-基-甲醇 (7)。

实施例 8 2,7-二溴-[9,9-双[9,9-双(4-(2-甲基)丁基氧)苯基)芴-2-基-]芴] (8) 的合成

将 10 克化合物 (7) 和 100 毫升乙酸加入到 250 毫升圆底烧瓶中，往其中加入 5 滴 35 重量%的盐酸，然后回流 12 小时。反应溶液降温至室温以过滤固体。然后将过滤的固体用水和甲醇的混合物洗涤，并在一氯甲烷和乙醇

的混合溶液中重结晶, 得到 2,7-二溴-[9,9-双[9,9-双(4-(2-甲基)丁基氧苯基)芴-2-基-]芴] (8) 白色固体。

实施例 9 聚(9,9-二(9,9-二己基芴-2-基)-2,7-芴基) (式 2) 的合成



式 2

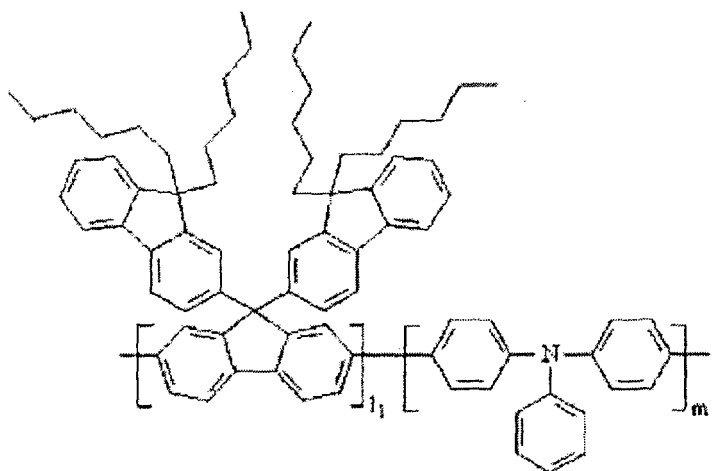
其中, n_1 为 1 至 100000 的整数。

在 500 毫升 Schrenk 烧瓶中, 将 6 克 (607 毫摩) 化合物 (2) 溶解于由氮气脱气的 66 毫升甲苯中, 然后在氮气气氛中保存。在氮气条件下, 将作为催化剂的 3.576 克 (12.74 毫摩, 2.1 当量) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、1.392 克 (12.74 毫摩, 2.1 当量) 1,4-环辛二烯 (COD)、2.010 克 (12.74 毫摩, 2.1 当量) 联吡啶加入到 Schrenk 烧瓶中, 加入 33 毫升由氮气脱气的甲苯和 33 毫升 N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-Dimethylformamide, DMF), 然后在 80°C 下搅拌 30 分钟。将制备的单体溶液加入到反应容器中, 反应 24 小时。将得到的反应溶液与 2 毫升溴苯混合, 反应 24 小时后终止反应。然后, 将反应溶液加入到盐酸 (35 重量%): 丙酮: 乙醇=1: 1: 1 的 1500 毫升溶液中, 以除去未反应的催化剂并使聚合物沉淀。将聚合物过滤并溶解于氯仿中, 然后用次乙酰塑料 (celite) 过滤以除去残余的催化剂。进行浓缩, 在甲醇中重新沉淀, 并用索格利特 (Soxlet) 洗涤 24 小时。收率为 69%, 重均分子量 $M_w=180000$, 数均分子量 $M_n=58000$, 多分散性 (polydispersity, PDI) =3.1。

图 4 和图 5 分别表示如化合物 (2) 所示的单体和如式 2 所示的场致发光聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。从这些附图可以看出, 上述单体和聚合物的结构彼此相符。图 6 表示如式 2 所示的场致发光聚合物分别在氯仿溶液和膜中的光致发光 (PL) 光谱, 其中在氯仿溶液中的光致发光 (PL) 光谱的最高峰在 418 纳米, 对应于蓝色发光区域, 肩峰 (shoulder peak) 在 442 纳米。在膜上的光致发光 (PL) 光谱的最高峰在 427 纳米, 对应于蓝色发光区域, 肩峰 (shoulder peak) 在 448 纳米。此外, 在本发明中没有观察到激态原子峰, 所述激态原子峰一般在聚芴基膜上的光致发光 (PL) 光谱中的 530 纳米附近观察到。因此, 可以证实本发明的化合物可以用作具有高发光效率的材料。

实施例 10

式 3 所示聚合物 ($l_1: m_1=95: 5$) 的合成



式 3

其中, l_1 为 1 至 100000 的整数, m_1 为 1 至 100000 的整数。

使用与实施例 3 相同的方法制备该聚合物, 不同的是, 使用 95% 的化合物 (2) 和 5% 的 4,4-二溴三苯胺作为单体。重均分子量 $M_w=165000$, 数均分子量 $M_n=61000$, 多分散性=2.7。

实施例 11

式 3 所示聚合物 ($l_1: m_1=90: 10$) 的合成

使用与实施例 3 相同的方法制备该聚合物, 不同的是, 使用 90% 的化合物 (2) 和 10% 的 4,4-二溴三苯胺作为单体。重均分子量 $M_w=162000$, 数均分子量 $M_n=56000$, 多分散性=2.9。

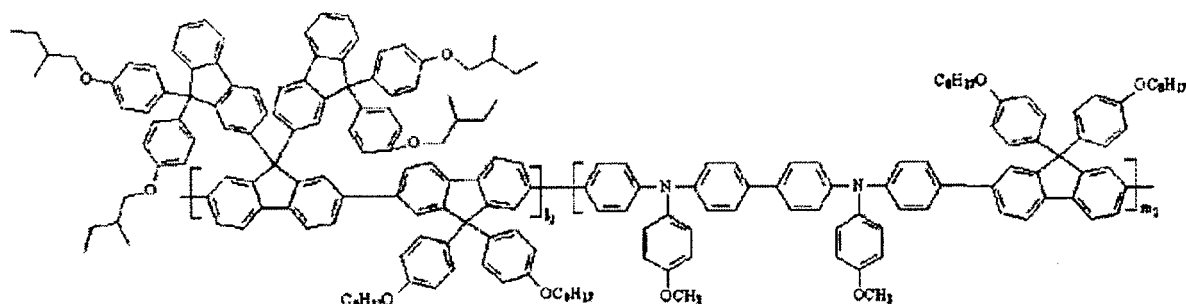
实施例 12

式 3 所示聚合物 ($l_1: m_1=85: 15$) 的合成

使用与实施例 3 相同的方法制备该聚合物, 不同的是, 使用 85% 的化合物 (2) 和 15% 的 4,4-二溴三苯胺作为单体。重均分子量 $M_w=157000$, 数均分子量 $M_n=60,000$, 多分散性=2.6。

实施例 13

式 4 所示聚合物的合成



式 4

其中, l_2 为 1 至 100000 的整数, m_2 为 1 至 100000 的整数。

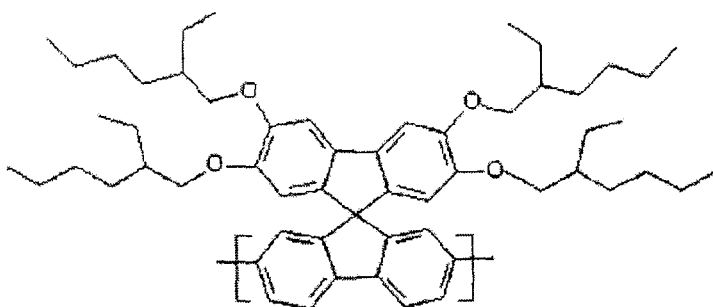
将 0.55 克化合物 (8)、0.38 克 9,9-双(4-辛氧基苯基)芴-2,7-二硼酸乙二醇酯和 0.075 克 N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-双(4-甲氧苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺溶解于 10 毫升甲苯中, 往其中加入 2.5 毫升水、0.55 克 K_3PO_4 、0.02 克三癸酰基氯甲铵, 然后用氮气鼓泡 30 分钟。往反应混合物中添加 0.01 克四(三苯

基磷) 钯 (0), 然后在 89°C 下反应 24 小时。得到的反应溶液冷却至室温, 并在 200 毫升甲醇中沉淀以过滤聚合物。然后将过滤的聚合物溶入氯仿中并用次乙酰塑料过滤, 以除去残余的催化剂。进行浓缩, 在甲醇中重新沉淀, 并用索格利特洗涤 24 小时。收率为 72%, 重均分子量 $M_w=150000$, 数均分子量 $M_n=63000$, 多分散性=2.4。

图 8 表示如式 4 所示的场致发光聚合物分别在氯仿溶液和膜中的光致发光 (PL) 光谱。如该图所示, 在对应于蓝色发光区域的 556 纳米附近分别观察到在溶液中和膜上的光致发光 (PL) 光谱的最高峰。

对比例 1

按照 WO 02/077060 中所公开的方法合成具有如下重复单元的场致发光聚合物 (重均分子量 $M_w=180000$)。



实施例 14-18 和对比例 2

场致发光装置的制作

在玻璃基材上形成氧化铟锡 (ITO) 电极。然后将下表 1 给出的用于场致发光装置的聚合物旋转涂布到 ITO 电极上, 形成厚 600-1500 埃 (Å) 的发光层。将 Al: Li 真空沉积到发光层上, 形成厚 100-1200 埃 (Å) 的铝锂电极, 从而制得有机场致发光装置, 然后测定发光特性, 结果如下表 1 所示。

表 1

实施例编号	发光层	驱动电压 (伏)	EL $\lambda_{\text{最大}}$ (纳米)	最大亮度 (坎德拉/平方米)	最大效率 (坎德拉/安)	色彩坐标 (x, y)	外部量子效率 (%)
14	实施例9	7.1	426, 447	467	0.716	0.160, 0.080	1.18
15	实施例10	7.0	443	693	1.45	0.160, 0.090	1.94
16	实施例11	6.5	439	740	1.08	0.159, 0.093	1.44
17	实施例12	6.5	439	864	0.88	0.159, 0.096	1.16
18	实施例13	6.0	455	720	0.64	0.160, 0.150	0.58
对比例 2	对比例1	7.0	427, 450	206	0.03	0.165, 0.097	0.04

图 7 表示由使用如式 2 所示的场致发光聚合物的场致发光装置（实施例 14）所获得的场致发光光谱，具有对应于蓝色发光区域的 426 纳米的最高峰和 447 纳米的肩峰。如此窄的波长带（wavelength band）使得色纯度高，在本发明中没有观察到一般在聚芴基聚合物的场致发光光谱的 530 纳米附近观察到的激态原子的峰。因此，可以发现所使用的聚合物化合物为发光效率高的材料。图 9 表示使用如式 4 所示的场致发光聚合物的场致发光装置（实施例 18）所获得的场致发光光谱，具有 455 纳米的最高峰，并且由于窄的波长带而表现出高的色纯度。

在上表中，实施例 14 的结果表示使用由实施例 9 的化合物制成的发光层而制得的场致发光装置的特性，与其它聚芴基聚合物的特性相比，所述场致发光装置的特性出人意料地优异。特别是在色彩坐标系中 $x=0.160$, $y=0.080$ 的上述装置具有基本符合美国全国电视标准委员会(National Television Standards Committee, NTSC)标准蓝色的色彩坐标系。此外，1.18%的外部量子效率被认为是至今所知道的均聚芴(homopolyfluorene)中的最高值。对于使用式 1 的胺基 Ar 部分的实施例 15、实施例 16、实施例 17 和实施例 18，驱动初始电压显示了降低。尤其是在实施例 15 中可以看出量子效率显

著提高了。这是因为由于引入苋基作为主体取代基而使取代基的结构与主链类似，结果使得主链与取代基之间随机排列。此外，由取代基引起的聚集和分子间激态原子的形成得到了抑制，从而避免了被视为在聚苋基聚合物领域中的最大问题的聚集和/或激态原子的形成。还可以实现将分子内或分子间能量从具有短波长的取代基转移到主链。通过在作为主链的苋的9位上的取代苋基，抑制了旋转和电子振动模式，以彻底降低非放射性衰减。因此，本发明的有机场致发光聚合物具有高发光效率，使用该聚合物的有机场致发光装置具有高色纯度、高发光度和高效率。因此，本发明的场致发光聚合物适合于场致发光装置的商业使用。

工业实用性

如上所述，本发明提供了一种具有9,9-二(苋基)-2,7-苋基单元的有机场致发光聚合物及使用该聚合物制得的有机场致发光装置。本发明的场致发光聚合物具有极好的热稳定性、高发光效率和高溶解性，并起到使分子相互作用最小化的作用。而且上述聚合物能够避免常规的聚苋基聚合物的缺点，可用作场致发光装置的蓝色、绿色和红色发光的主体材料，从而表现出极好的发光特性。

尽管为了描述的目的已经给出了本发明的优选实施方式，但是本领域技术人员应该理解到在不偏离如随附权利要求所公开的本发明的范围和精神的前提下可以进行各种修改、添加和替换。

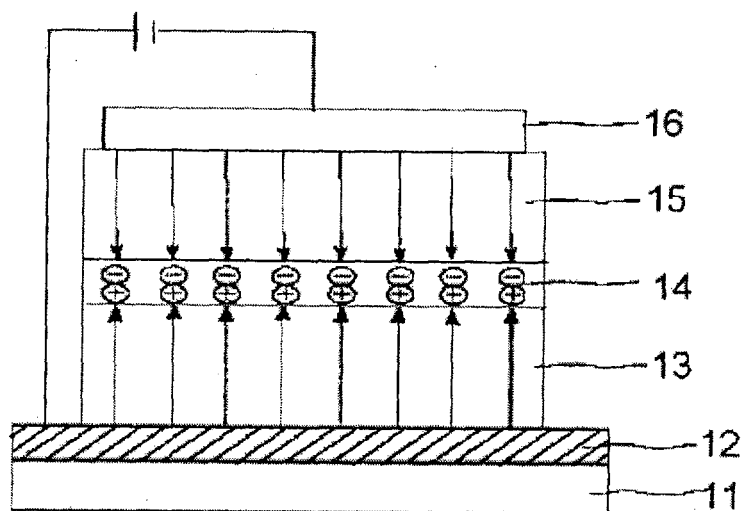


图 1

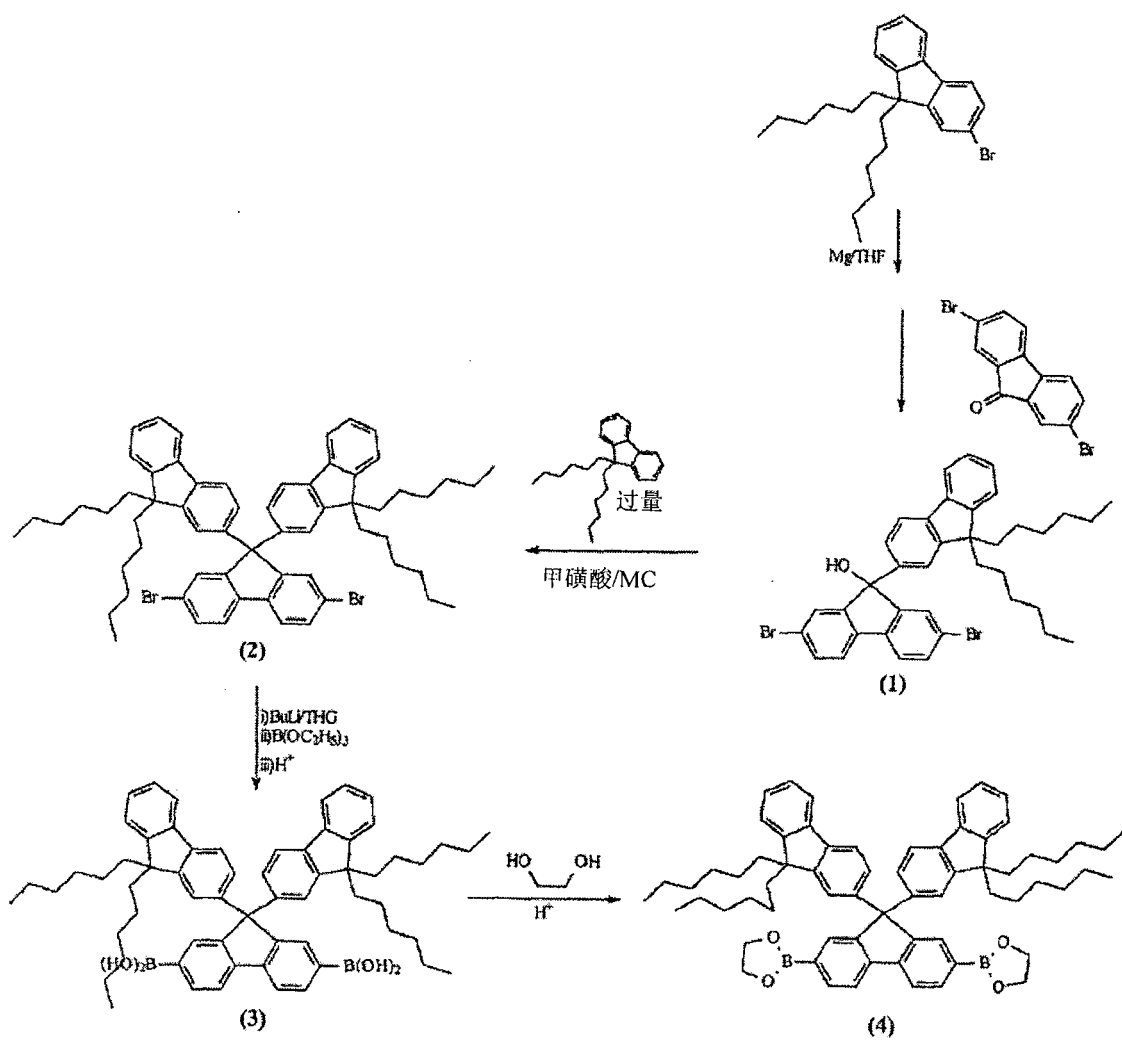


图 2

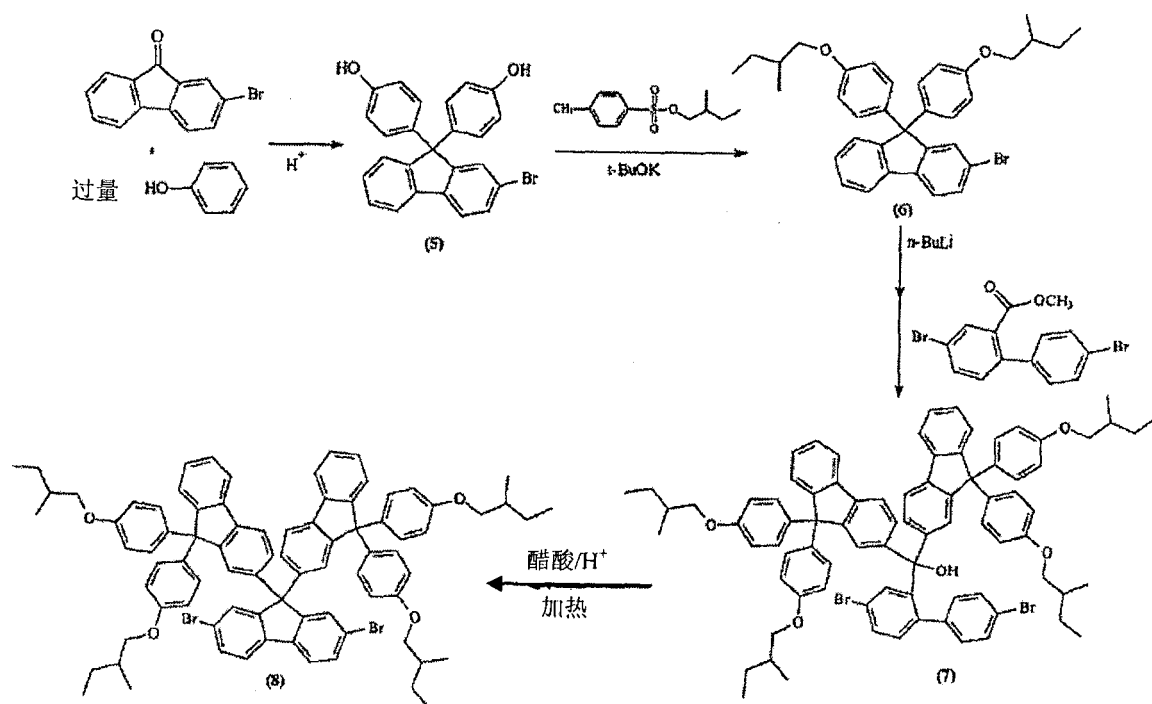


图 3

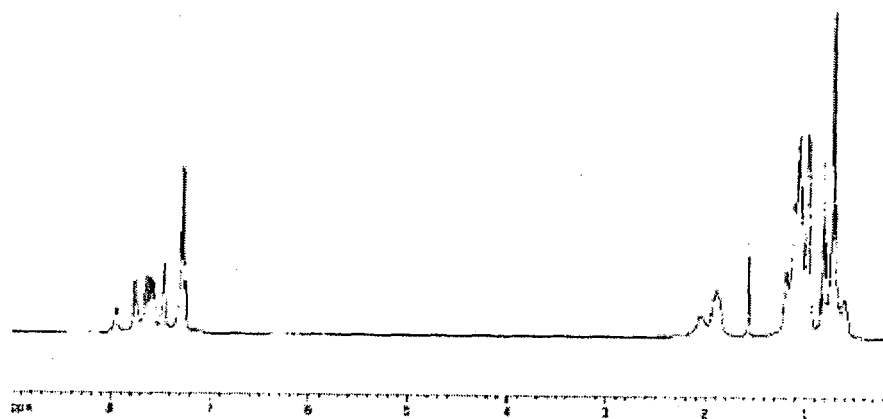


图 4

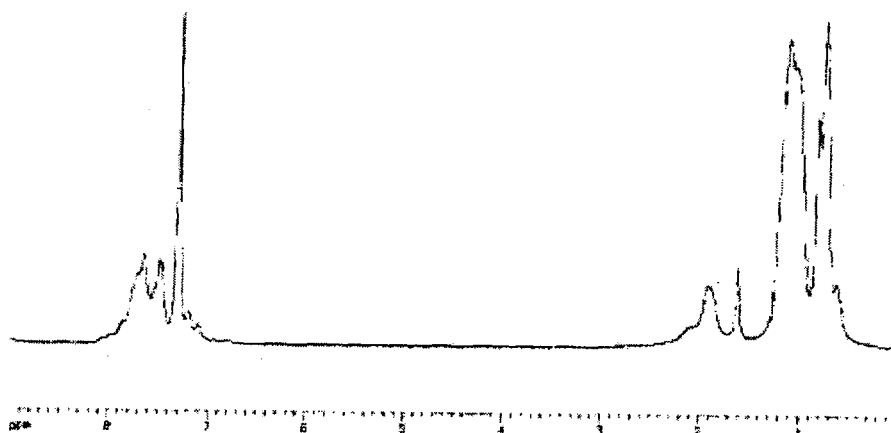


图 5

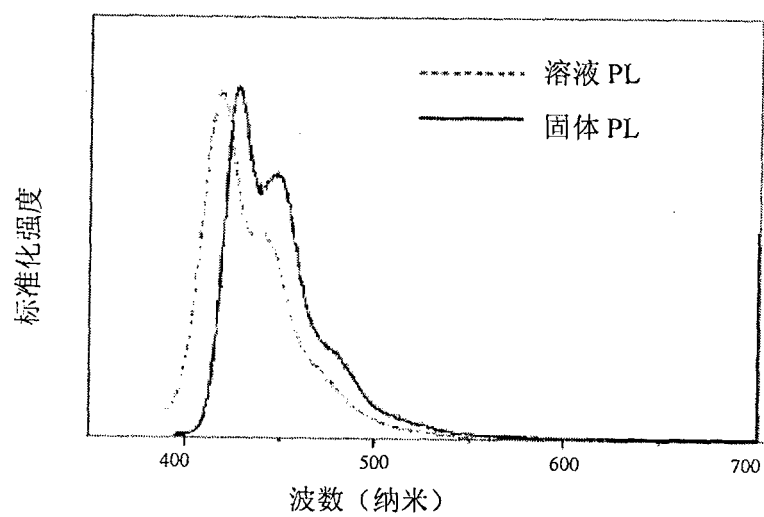


图 6

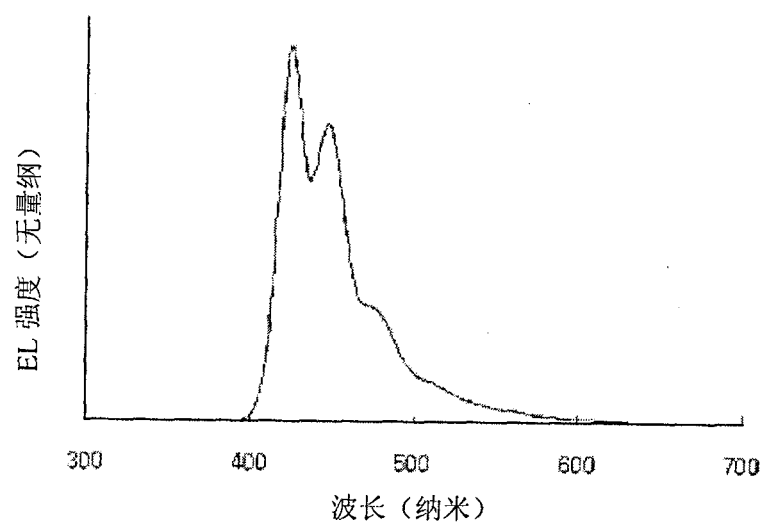


图 7

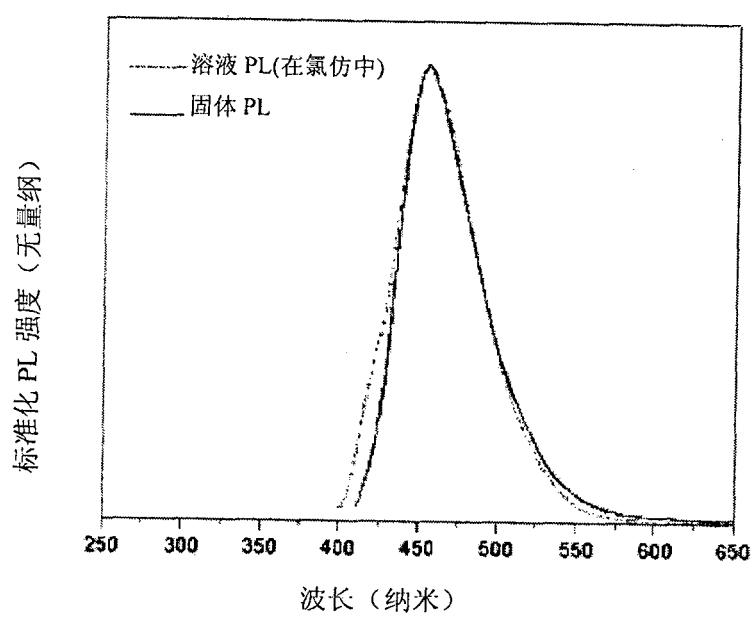


图 8

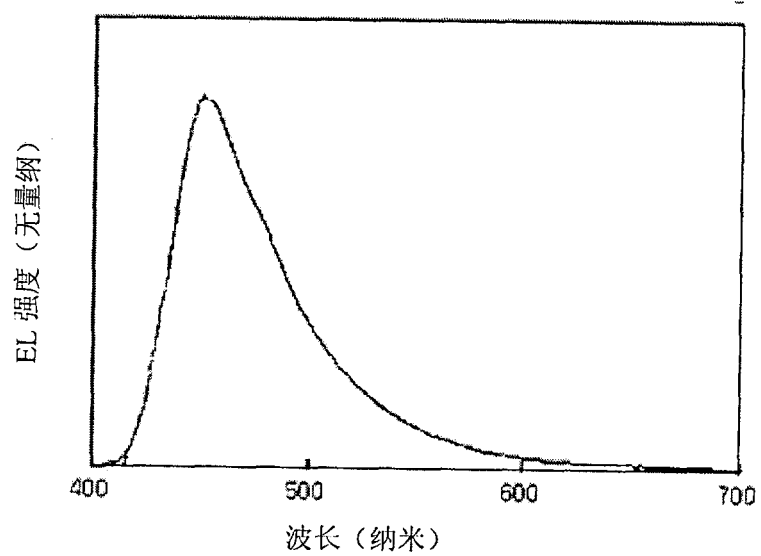


图 9

专利名称(译)	具有9,9 - 二(芴基) - 2,7 - 芴基单元的有机场致发光聚合物及使用该聚合物制得的有机场致发光装置		
公开(公告)号	CN100523122C	公开(公告)日	2009-08-05
申请号	CN200580002837.9	申请日	2005-01-28
[标]申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	SK能源株式会社		
[标]发明人	刘鸿 崔元重 申东澈 李相洙 陈在奎 金宗郁 权淳基 金润姬		
发明人	刘鸿 崔元重 申东澈 李相洙 陈在奎 金宗郁 权淳基 金润姬		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1425 H05B33/14 C09K11/06 C08G61/121 H01L51/5048 C08G61/128 C08G61/02 H01L51/0039 C08G61/12		
代理人(译)	周建秋 王凤桐		
审查员(译)	张丹		
优先权	1020050007522 2005-01-27 KR 1020040006226 2004-01-30 KR		
其他公开文献	CN1910261A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

在此公开了一种具有9, 9-二(芴基)-2, 7-芴基单元的有机场致发光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光装置。更具体地, 本发明提供了一种通过在芴的9位引入取代芴基而可以用作蓝色场致发光聚合物和主体材料的、具有9, 9-二(芴基)-2, 7-芴基单元的有机场致发光聚合物及使用该有机场致发光聚合物的有机场致发光装置。该场致发光聚合物适用作高纯度蓝光、绿光 and 红光主体材料, 具有高溶解性、高热稳定性和高量子效率。

