



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03127471.4

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100532497C

[22] 申请日 2003.6.21 [21] 申请号 03127471.4

[30] 优先权

[32] 2002.6.21 [33] KR [31] 34925/02

[32] 2003.6.10 [33] KR [31] 37135/03

[73] 专利权人 三星移动显示器株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 孙准模 朴商勋 李政烈 白云仲  
佐藤寿弥

[56] 参考文献

JP7-272854A 1995.10.20

JP2000-235892A 2000.8.29

JP7-138562A 1995.5.30

US5374489A 1994.12.20

US6169163B1 2001.1.2

审查员 金 华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬 巫肖南

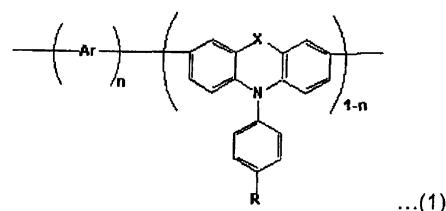
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称

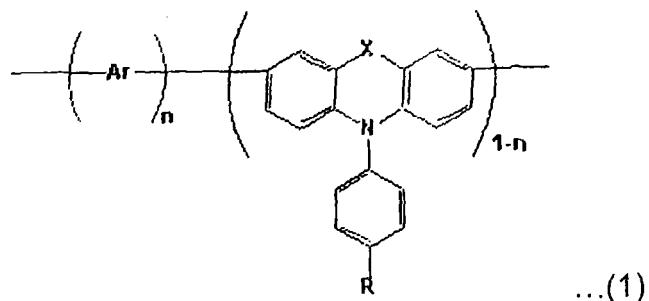
场致发蓝光聚合物及使用该聚合物的有机场  
致发光器件

[57] 摘要

本发明提供一种下式(1)的在聚芳撑主链中含有吩噁嗪单元的场致发蓝光聚合物，并提供一种包含有机层的高发光度、高效率、性能稳定的有机场致发光器件，该有机层含有该场致发蓝光聚合物，式(1)中 Ar 是  $C_{6-26}$  芳基或芳环上至少有一个杂原子的  $C_{4-20}$  杂芳基，未被取代或被  $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基和  $-N(R')(R'')$  中的至少一种所取代，其中  $R'$  和  $R''$  独立地为氢原子或  $C_{1-12}$  烷基；X 是 O、 $CH_2$  或 S；R 是氢原子、 $C_{1-12}$  直链烷基、 $C_{1-12}$  支链烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基或  $C_{3-12}$  环烷基或  $C_{6-14}$  芳基，该芳基未被取代或被  $C_{1-12}$  烷基、 $C_{1-12}$  烷氧基和  $-N(R')(R'')$  中的至少一种取代基所取代，其中  $R'$  和  $R''$  独立地为氢原子或  $C_{1-12}$  烷基；且 n 是 0.01 – 0.99 的实数。



1. 一种下式(1)的发蓝光的场致发光聚合物：

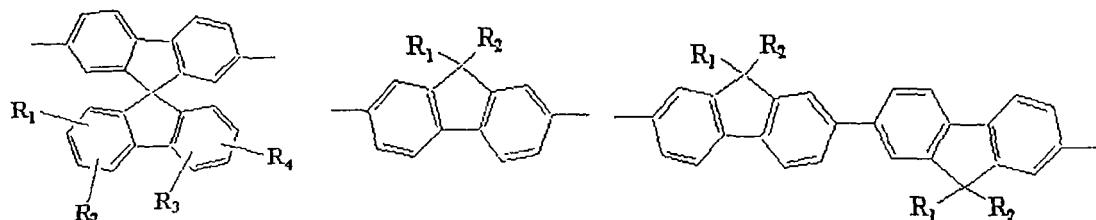


其中X是O或S；

R是C<sub>1-12</sub>烷氧基；

n是0.01-0.99的实数；并且

Ar是具有选自下面的化学式的重复单元：

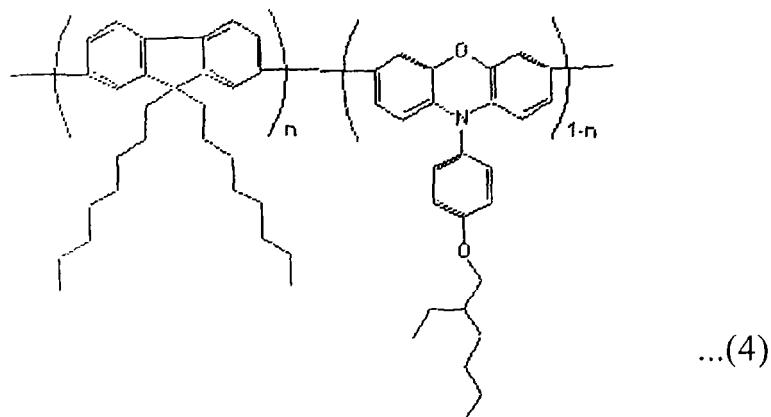


其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>1-12</sub>烷氧基。

2. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，其中所述式(1)中的所述Ar单元是C<sub>1-12</sub>烷基芳。

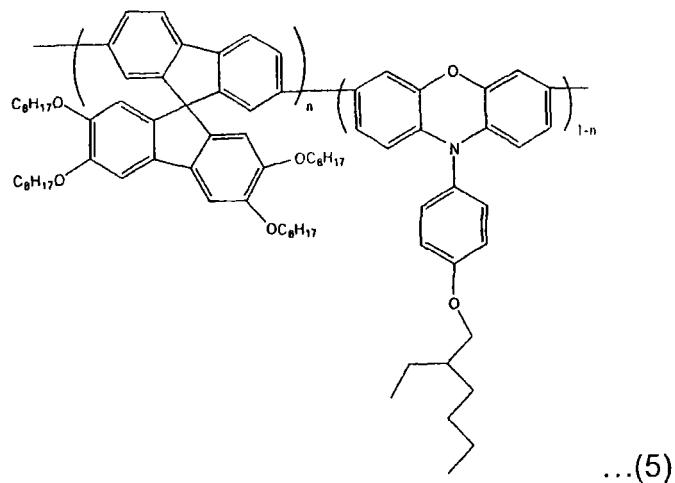
3. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，其重均分子量为10,000-20,000且分子量分布为1.5-5。

4. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，具有下面的式(4)：



其中n是0.01-0.99的实数。

5. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，具有下面的式(5):



其中n是0.01-0.99的实数。

6. 一种在一对电极之间含有有机层的有机场致发光器件，该有机层含有权利要求1-5中任一项的发蓝光的场致发光聚合物。

7. 权利要求6的有机场致发光器件，其中有机层是发射层。

## 场致发蓝光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光器件

### 技术领域

本发明涉及一种发蓝光的场致发光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光器件，更具体地讲，涉及一种在其聚芳撑主链中包含吩噁嗪单元的发蓝光的场致发光聚合物及使用该聚合物提供高亮度和高效率的有机场致发光器件。

### 背景技术

自从Eastman Kodak公司的C. W. Tang报道了各层具有指定功能的多层次有机场致发光(EL)器件以来，由于该器件具有重量轻、薄、颜色多、转换速度快以及在低驱动电压下发光性能高的优点，最近十年已经进行了许多关于有机场致发光器件的研究。由于这些努力，其性能在短时期内得到了很大改进：通过多层结构平衡了电荷输入，通过加入添加剂调节颜色并提高量子效率，等等。另外还发现由合金制成的新型电极可用于有机场致发光器件。

这种有机场致发光器件可以根据器件材料的分子量及制造过程分类：用低分子量化合物制造的器件和用大分子量化合物制造的器件。低分子量化合物可以通过真空淀积分层并且容易纯化到高纯度。而且，低分子量器件中容易获得颜色像素。尽管低分子量有机场致发光器件具有这些优点，在实际应用中，在例如量子效率方面和色纯度方面仍然有待于进一步完善，并且还需要防止薄层结晶。有关这种使用低分子量化合物的场致发光显示器已经活跃地进行了各种研究，特别是在日本和美国，例如日本的Idemitsu-Kosan有限公司在1997年首先展出了一种使用变色介质的10英寸全色有机场致发光显示器。日本的Pioneer Corporation展示了一种5英寸无源基片(PM)全色有机场致发光显示器。最近，Pioneer Corporation和Motorola Inc.已经签订了关于批量生产带有有机场致发光显示器的移动电话的协定，这意味着低分子量场致发光显示器近期可面市。

自从1990年Cambridge Group报道了聚(1,4-苯撑亚乙烯基)(PPV)、π-共

轭聚合物能够在有电的条件下发光之后，使用聚合物制造场致发光器件的研究加快了。π-共轭聚合物具有单键(σ-键)和双键(π-键)的交替结构，其中π-电子均匀分布以致可以在聚合物链中自由移动。因此，π-共轭聚合物具有半导电的特性并且通过恰当的分子设计，当所述π-共轭聚合物应用于场致发光器件的发射层时，该聚合物能够放射对应于HOMO-LUMO能带的可见光谱区的光。这种聚合物能够形成薄层存在于场致发光器件的产品中，容易进行旋涂或印刷，成本低并且具有高玻璃态转化温度，这为薄层提供了良好的机械性能。因此，可以预料在不久的将来这种聚合物基的场致发光器件比低分子量场致发光器件有更强的商业竞争力。

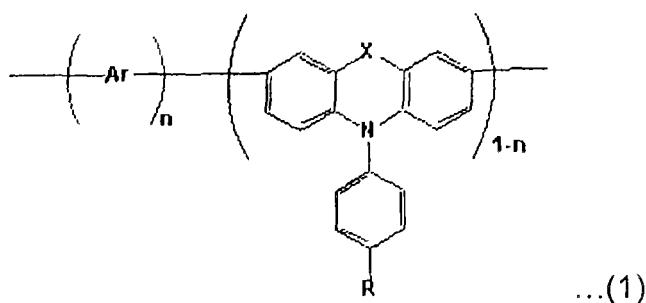
然而，使用聚合物的发蓝光的EL器件具有色纯度低、驱动电压高、效率低等问题。为了解决聚合物基的EL器件的这些问题，已有了活跃的研究。例如，提出了含芴聚合物的共聚(美国专利6,169,163)或共混(Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999)用于改进场致发光性质。然而，仍然存在可改进之处。

### 发明内容

本发明提供一种具有改进的发射性和稳定性的发蓝光的场致发光(EL)聚合物，该聚合物在其聚芳撑主链中含有提供高电荷流动性并能放射蓝光的吩噁嗪单元。

本发明提供一种具有有机层的有机场致发光器件，有机层由发蓝光的场致发光聚合物制成。

本发明的一方面提供了一种下式(1)的发蓝光的场致发光聚合物：



其中Ar是C<sub>6-26</sub>芳基或芳环上至少有一个杂原子的C<sub>4-20</sub>杂芳基，所述芳基或杂芳基未被取代，或被C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种所取代，其中R'和R''独立地为氢原子或C<sub>1-12</sub>烷基；X是O、CH<sub>2</sub>或S；R是氢原子、C<sub>1-12</sub>

直链烷基、C<sub>1-12</sub>支链烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基或C<sub>3-12</sub>环烷基或C<sub>6-14</sub>芳基，所述芳基未被取代或被C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种所取代，其中R'和R''独立地为氢原子或C<sub>1-12</sub>烷基；且n是0.01-0.99的实数。

本发明的另一个方面是提供一种有机场致发光器件，该器件在一对电极之间含有有机层，该有机层含有上述的发蓝光的场致发光聚合物。

### 附图说明

本发明的上述及其它特征和优点通过详细描述作为范例的本发明实施方案并参考附图变得更加明显，其中：

图1A是说明本发明式(4)的聚(9,9'-二辛基芴-共-吩噁嗪)合成的反应流程；

图1B是说明本发明式(5)的聚(2',2',6',7'-四辛基氧基螺芴-共-吩噁嗪)合成的反应流程；

图2是本发明对比例1中制备的PFP091的<sup>1</sup>H-NMR谱；

图3是说明本发明实施例4中制造的场致发光(EL)器件结构的剖视图；

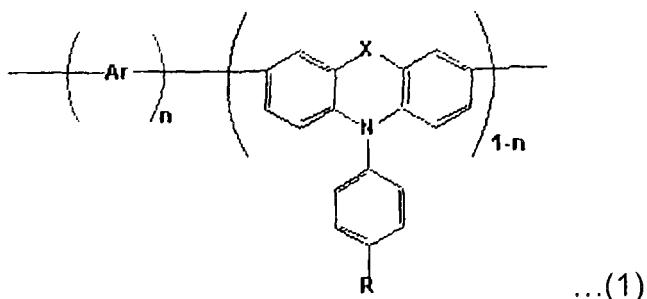
图4是本发明实施例4和对比实施例2中制造的场致发光器件的场致发光强度随时间变化的曲线图；和

图5是本发明实施例4制造的场致发光器件的电流密度和发光度对电压的曲线图。

### 具体实施方式

下面将详细描述本发明。

本发明下式(1)的发蓝光的场致发光(EL)聚合物在其聚芳撑主链中含有吩噁嗪单元：

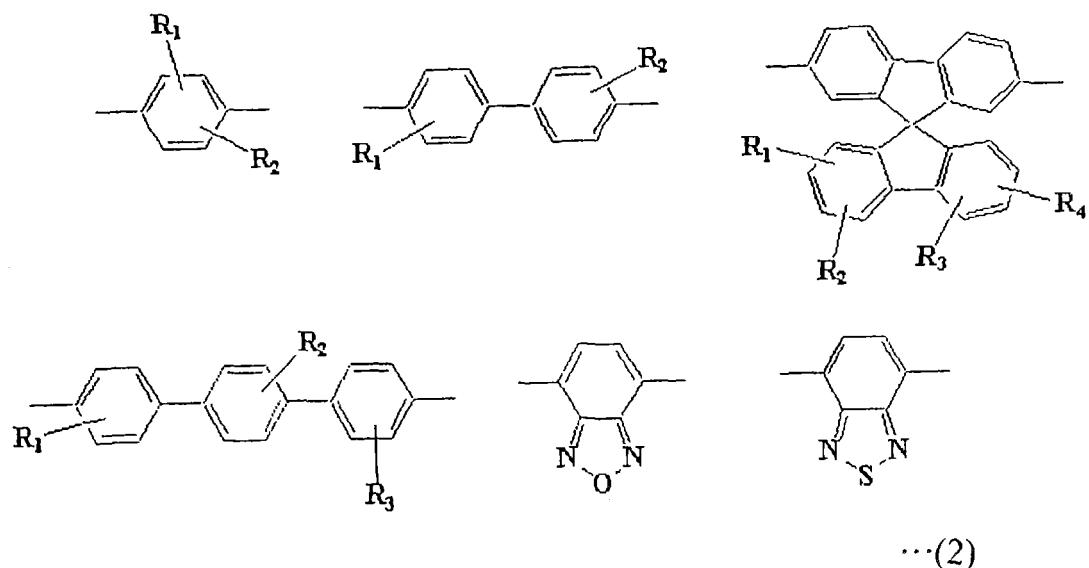


其中Ar是C<sub>6-26</sub>芳基或芳环上至少有一个杂原子的C<sub>4-20</sub>杂芳基，所述芳基或杂

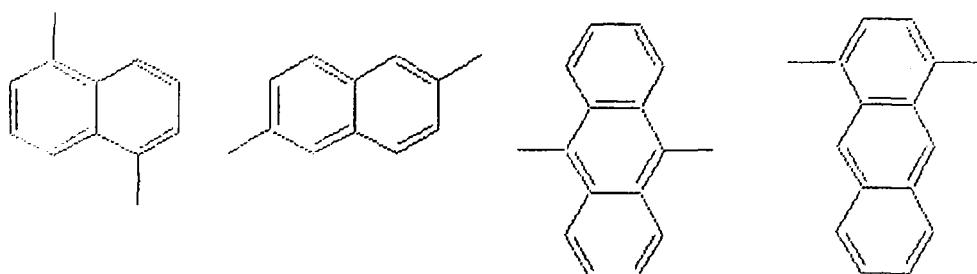
芳基未被取代, 或被C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种所取代, 其中R'和R''独立地为氢原子或C<sub>1-12</sub>烷基; X是O、CH<sub>2</sub>或S; R是氢原子、C<sub>1-12</sub>直链烷基、C<sub>1-12</sub>支链烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基或C<sub>3-12</sub>环烷基或C<sub>6-14</sub>芳基, 所述芳基未被取代或被C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种所取代, 其中R'和R''独立地为氢原子或C<sub>1-12</sub>烷基; 且n是0.01-0.99的实数。

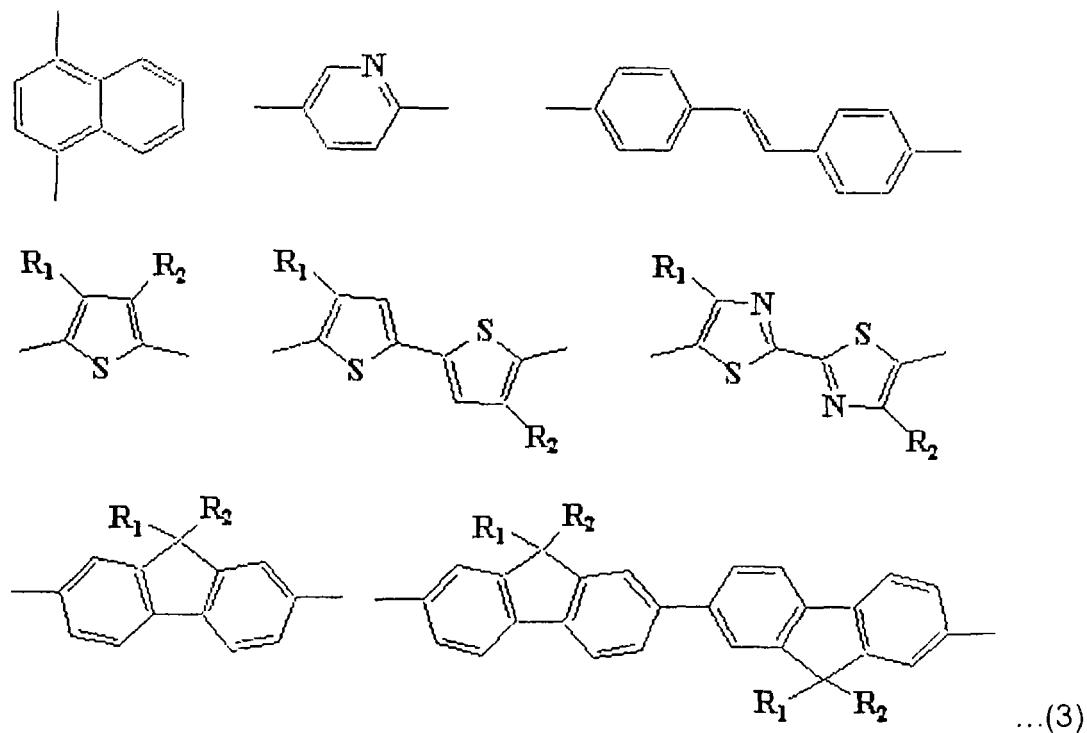
根据本发明, 提供高电荷流动性并且能放射蓝光的吩噁嗪单体经过与芳撑单体的共聚作用引入聚芳撑主链中以改善最终聚合产物发蓝光的场致发光性质。

构成本发明发蓝光的场致发光聚合物主链的芳撑(Ar)单元具有选自下面式(2)和(3)的结构, 而优选芳结构。



在上面的式(2)中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基或-N(R')(R''), 其中R'和R''独立地为氢原子或C<sub>1-12</sub>烷基。





在上面的式(3)中，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地是C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基或-N(R')(R'')，其中R'和R''独立地为氢原子或C<sub>1-12</sub>烷基。

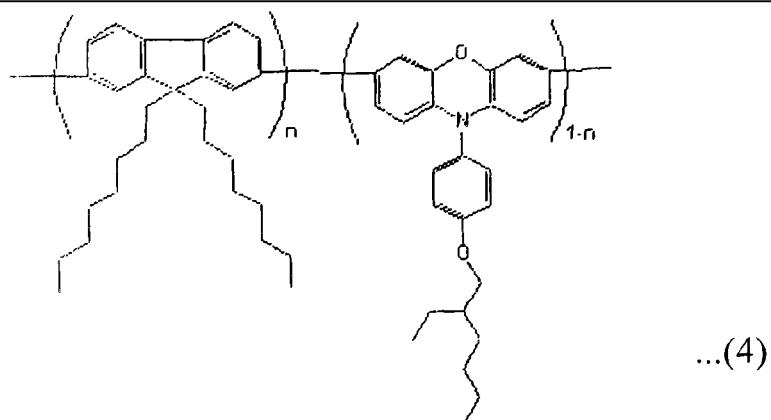
芴结构比其它的芳族结构显现出更多的荧光由于在9-9'位置上的可溶部分而具有更强的化学适应性，此位置非常可能接受各种取代基，包括烷基。这是芴结构优先用于芳撑单元的原因。

图1A和1B说明分别由不同的芳撑(Ar)单元，即9,9'-二辛基芴和2',3',6',7'-四辛基氧基螺芴，合成分发蓝光的EL聚合物的反应流程。

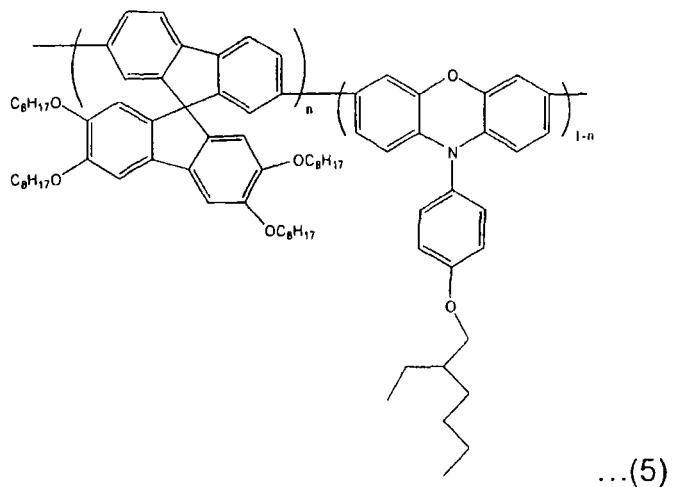
本发明的发蓝光的EL聚合物优选的重均分子量为10,000-20,000。发蓝光的EL聚合物的重均分子量影响薄膜的形成和由该聚合物制造的EL器件的寿命。如果发蓝光的EL聚合物的重均分子量小于10,000，那么在器件的制造和驱动中可能发生结晶。另一方面，借助于Pd(0)或Ni(0)调节的芳基偶联反应获得重均分子量大于200,000的发蓝光的EL聚合物是不切实际的。

已知具有更窄分子量分布(MWD)的EL聚合物在许多方面是有利的，特别是对于延长器件的寿命。本发明的发蓝光的EL聚合物的MWD为1.5-5。

本发明优选的发蓝光的EL聚合物具有下面的式(4)或(5)：



在式(4)中，n是0.01-0.99的实数，优选0.6-0.9。



在上面的式(5)中，n是从0.01-0.99的实数，优选0.6-0.9。

根据本发明的有机场致发光器件含有有机层，并且特别是含有由上述发蓝光的EL聚合物制成的发射层。优选的是有机层厚度为50-100nm。整个说明书中，术语“有机层”包括有机EL器件的一对电极之间全部的有机化合物层，包括电子传递层、空穴传输层等等。

本发明的有机场致发光器件结构的范例包括但不限于：阳极/放射层/阴极层叠、阳极/缓冲层/放射层/阴极层叠、阳极/孔穴传输层/放射层/阴极层叠、阳极/缓冲层/孔穴传输层/放射层/阴极层叠、阳极/缓冲层/孔穴传输层/放射层/电子传递层/阴极层叠和阳极/缓冲层/孔穴传输层/放射层/空穴阻挡层/阴极层叠。

本领域通常使用的任何材料都可用于缓冲层。优选的用于缓冲层的材料包括但不限于：铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯基以及前述这些物质的衍生物。

本领域通常使用的任何材料都可用于空穴传输层。非限制的，优选的用

于空穴传输层的材料是聚三苯基胺。

本领域通常使用的任何材料都可用于电子传递层。非限制的，优选的用于电子传递层的材料是聚噁二唑。

本领域通常使用的任何材料都可用于空穴阻挡层。优选的用于空穴阻挡层的材料包括但不限于：LiF、BaF<sub>2</sub>和MgF<sub>2</sub>。

本发明的有机致发光器件可以用常规的仪器和方法制造。

参考下列实施例对本发明进行更详细的描述。下列实施例仅仅用于说明的目的，并不是用于限制本发明的范围。

#### 制备例1：

##### 吩噁嗪单体(图1A的化合物(C))的制备

###### 1)化合物(A)的制备

48.4g (0.35mmol)K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>加入到500mL含50g(0.29mmol)4-溴苯酚的丙酮溶液中，然后将73.3g(0.38mmol)1-溴辛烷加入到该混合物中并回流24小时。

反应结束后，反应混合物用水与CHCl<sub>3</sub>体积比2:1的混合液进行萃取以除去K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。用MgSO<sub>4</sub>干燥有机层，将有机层浓缩，然后用己烷作洗脱液进行硅胶柱色谱分离。得到的洗脱液减压蒸馏以除去未反应的1-溴辛烷，然后得到80g图1A的化合物(A)，收率96%。通过<sup>1</sup>H-NMR鉴定化合物(A)的结构。

###### 2)化合物(B)的制备

18g (64mmol)化合物(A)，10g (54mmol)吩噁嗪，7.4g (77mmol)叔丁醇钠，0.61g (1.1mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>[三(二亚苄基酮)二钯(0)]和0.22g (1.1mmol)三(叔丁基)膦溶于250mL二甲苯中，然后在80℃反应12小时。

反应结束之后将反应混合物冷却至室温，然后将200mL蒸馏水加入到冷却的反应混合物中。反应混合物用二甲苯与水体积比1:1的混合物进行萃取。用MgSO<sub>4</sub>干燥有机层，浓缩，然后用甲苯与己烷体积比1:2的混合液作洗脱液进行硅胶柱色谱分离。浓缩并干燥得到的洗脱液，得到18.5g图1A的化合物(B)，收率88%。通过<sup>1</sup>H-NMR鉴定化合物(B)的结构。

###### 3)化合物(C)的制备

将2.1当量的溴缓慢地加入到150毫升含5g (13mmol)化合物(B)的CHCl<sub>3</sub>

溶液中，控制温度在0℃。通过薄层色谱法(TLC)确定原料消耗完时，停止溴的加入，然后搅拌反应混合物10分钟。

接下来，将少量丙酮加入到反应混合物中以冷却溴，然后用水与CHCl<sub>3</sub>体积比2:1的混合物进行萃取。有机层用MgSO<sub>4</sub>干燥，浓缩，然后在甲醇中再沉淀，得到6g化合物(C)，收率85%。通过<sup>1</sup>H-NMR鉴定化合物(C)的结构。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.91 (m, 6H), δ 1.45(m, 8H), δ 1.82(m, 1H), δ 3.89(d, 2H), δ 5.82(d, 2H), δ 6.5~7.5(m, 8H)

#### 制备例2:

##### 9,9-二辛基-2,7-二溴芴单体(图1A的化合物(D))的制备

将1.25g (3.85mmol)溴化四丁基铵(TBAB)加入到含25g (77mmol)2,7-二溴芴和36g (185mmol)正辛基溴的100mL甲苯溶液中，然后添加含NaOH 31g (770mmol)的50mL水溶液并回流2天。

反应结束后，反应混合物用水与CHCl<sub>3</sub>体积比2:1的混合物进行萃取。用MgSO<sub>4</sub>干燥有机层，浓缩，用正己烷作洗脱液进行硅胶柱色谱分离。得到的洗脱液减压蒸馏以除去未反应的正辛基溴，得到了40g化合物(D)，收率95%。通过<sup>1</sup>H-NMR鉴定化合物(D)的结构。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.65(宽峰s, 4H), δ 0.87(m, 6H), δ 1.21(m, 20H), δ 1.93(m, 4H), δ 7.48(m, 4H), δ 7.54(m, 2H)

#### 制备例3: 2,7-二溴-2',3',6',7'-二辛基氧基螺芴(图1B的化合物(G))的制备

##### 1)化合物(F)的制备

在50mL醚中的8.45g (11mmol)化合物(E)加入到50mL的3.36g (10mmol)2,7-二溴-9-芴酮溶液，然后搅拌回流隔夜。

反应结束后，冷却反应产物，得到黄色粉末，然后洗涤三次。氯化铵加入到产物中，搅拌10小时，然后过滤。用水洗涤滤饼三次，随后在乙醇中重结晶，得到黄色固体化合物(F)，收率83%。

##### 2)化合物(G)的制备

5.0g (5mmol)化合物(F)加入到15mL CH<sub>3</sub>COOH中并平缓地搅拌回流，然

后0.5mL盐酸加入到该反应混合物中并回流1小时。

反应结束之后，将反应产物冷却至室温，然后过滤。用水洗涤滤饼三次，随后在乙醇中重结晶，得到1.42g(1.44mmol)白色粉状的化合物(G)，收率29%。通过<sup>1</sup>H-NMR鉴定化合物(G)的结构。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.60(d, 2H), δ 7.43(dd, 2H), δ 7.16(d, 2H), δ 6.79(s, 2H), δ 6.20(s, 2H), δ 4.18(m, 4H), δ 3.75(m, 4H), δ 1.94(m, 8H), δ 1.72(m, 8H), δ 1.30(m, 32H), δ 0.96(m, 12H)

#### 实施例1:

摩尔比90:10的式4表示的聚(二辛基芴-共-吩噁嗪)即图1A的式(4)[PFPO91]的制备

将Schlenk烧瓶完全抽成真空，然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg (3.2mmol)二(1,5-环辛二烯)镍(0) {Ni(COD)<sub>2</sub>}和500mg (3.2mmol)联吡啶加入到Schlenk烧瓶中。接下来，烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水二甲基甲酰胺(DMF)，346mg (3.2mmol) 1,5-环辛二烯(COD)和10mL无水甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟，加入用10mL甲苯稀释的含87mg (0.16mmol)制备例1中制备的化合物(C)和790mg (1.44mmol)制备例2中制备的化合物(D)，即9,9-二辛基-2,7-二溴芴的溶液。接下来，10mL甲苯加入到烧瓶中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中，然后在80℃搅拌4天。接下来，1mL溴五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

反应结束后，反应混合物温度降至60℃，然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl，丙酮和甲醇混合液中沉淀。将沉淀溶于氯仿，在甲醇中再沉淀，然后用索氏抽提法进行提取，得到490mg摩尔比90:10的聚(二辛基芴-共-吩噁嗪)，收率75%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是：重均分子量(Mw)为96,000，且分子量分布(MWD)为2.63。

#### 实施例2:

摩尔比80:20的式4表示的聚(二辛基芴-共-吩噁嗪)，即图1A的[PFPO82]的制备

将Schlenk烧瓶完全抽成真空，然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg(3.2mmol) Ni(COD)<sub>2</sub>和500mg (3.2mmol)联吡啶加入到Schlenk烧瓶中。烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水DMF, 346mg (3.2mmol)COD和10mL无水甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟，加入用10mL甲苯稀释的含174mg (0.32mmol)制备例1中制备的化合物(C)和700mg (1.28mmol)制备例2中制备的化合物(D)，即9,9-二辛基-2,7-二溴芴的溶液。接下来，10mL甲苯加入到烧瓶中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中。混合物在80℃搅拌4天，然后将1mL溴五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

反应结束后，反应混合物温度降至60℃，然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl，丙酮和甲醇混合液中沉淀。将沉淀溶于氯仿，在甲醇中再沉淀，然后用索氏抽提法进行提取，得到420mg摩尔比80:20的聚(二辛基芴-共-吩噁嗪)，收率70%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是：重均分子量(Mw)为40,000，且分子量分布(MWD)为2.23。

### 实施例3：

摩尔比90:10的式5表示的聚(2',3',6',7'-四辛基氧基螺芴-共-吩噁嗪)，即图1B的[TS9]的制备

将Schlenk烧瓶完全抽成真空，然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg (3.2mmol) Ni(COD)<sub>2</sub>和500mg (3.2mmol)联吡啶加入到Schlenk烧瓶中。烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水DMF, 346mg (3.2mmol)COD和10mL无水甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟，加入用10mL甲苯稀释的含87mg (0.16mmol)制备例1中制备的化合物(C)和1.42g(1.44mmol)制备例3中制备的化合物(G)，即2,7-二溴-2',3',6',7'-二辛基氧基螺芴的溶液。接下来，10mL甲苯加入到烧瓶中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中。混合物在80℃搅拌4天，然后将1mL溴五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

反应结束后，反应混合物温度降至60℃，然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl，丙酮和甲醇混合液中沉淀。将沉淀溶于氯仿，在甲醇中再沉淀，然后用索氏抽提法进行提取，得到620mg摩尔比90:10的聚(2',3',6',7'-四辛基氧基螺芴-共-吩噁嗪)，收率80%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是：重均

分子量(Mw)为198,000, 且分子量分布(MWD)为2.07。

对比例1:

聚(9,9-二辛基-2,7-芴)的制备

将Schlenk烧瓶完全抽成真空, 然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg (3.2mmol) Ni(COD)<sub>2</sub>和500mg(3.2mmol)联吡啶加入到Schlenk烧瓶中。接下来, 烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水二甲基甲酰胺(DMF), 346mg(3.2mmol)COD和10mL无水甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟, 加入用10mL甲苯稀释的1.03g(1.28mmol)制备例2中制备的化合物9,9-二辛基-2,7-二溴芴的溶液。接下来, 10mL甲苯加入到混合物中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中, 然后在80℃搅拌混合物4天。接下来, 1mL溴代五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

反应结束后, 反应混合物温度降至60℃, 然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl, 丙酮和甲醇混合液中并搅拌12小时沉淀。用重力式过滤器回收沉淀, 再用少量氯仿溶解, 然后在甲醇中再沉淀。再次用重力式过滤器回收沉淀, 然后用甲醇和氯仿进行索氏抽提, 得到450mg聚(9,9-二辛基-2,7-芴), 收率60%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是: 重均分子量(Mw)为100,000, 且分子量分布(MWD)为2.64。

实施例4: EL器件的制造

玻璃基板的上表面镀上铟-锡氧化物(ITO), 形成一可透明的电极(ITO)层, 然后清洗干净。用光致抗蚀剂光致抗蚀剂手柄(rein)和蚀刻剂使ITO层成为要求的形状, 然后清洗。Batron P 4083 (可以从Bayer公司获得)涂在形成图案的ITO层上, 厚度为800Å以形成导电的缓冲层, 然后在180℃下烘焙约1小时。将0.05g制备例1中制备的PFPO91溶于5g甲苯以获得场致发光(EL)聚合物溶液。EL聚合物溶液旋转涂敷在缓冲层上, 放在支架上, 然后放入真空烘箱中完全除去溶剂并形成发射层。在旋涂之前, EL聚合物溶液通过0.2-mm过滤器过滤。控制EL聚合物溶液的浓度和喷涂速度以形成厚度约80nm的发射层。

接下来, 在真空沉积室中 $4 \times 10^{-6}$ 托的真空度下钙和铝依次在发射层上沉

积, 以制造场致发光(EL)器件。用石英检测器控制沉积过程中的层厚度和层增长速率。

得到的EL器件具有单一堆砌(stack)结构, 其中ITO、PEDOT{聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩)}/PSS(聚苯乙烯对磺酸酯)、发蓝光的EL聚合物、Ca和Al顺序地在彼此上层叠, 如图3所示。放射区域为2mm<sup>2</sup>。

### 实施例5和6: EL器件的制造

按照实施例4同样的方法制造EL器件, 只是分别使用0.05g实施例2制备的PFPO82和0.05g实施例3制备的TS9代替0.05g制备例1的PFPO91, 用于制备EL聚合物溶液。

### 对比例2: EL器件的制造

按照实施例4同样的方法制造EL器件, 只是使用0.05g对比例1的聚(9,9'-二辛基-2,7-芴)(DF)代替0.05g制备例1的PFPO91, 用于制备EL聚合物溶液。

用实施例4-6和对比例2的EL器件测量场致发光(EL)性质。对于这种测量, 应用正向偏压作为直流(DC)驱动电压。得到的结果列在下面的表1中。

表1

| 实施例                                  | 实施例4          | 实施例5          | 实施例6          | 对比例2          |
|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 发射聚合物                                | PFPO91        | PFPO82        | TS9           | DF            |
| 最大发射波长<br>(颜色)                       | 460nm<br>(蓝色) | 467nm<br>(蓝色) | 480nm<br>(蓝色) | 470nm<br>(蓝色) |
| 最大发光度<br>(cd/m <sup>2</sup> )        | 11,000        | 6,700         | 12,000        | 1,200         |
| 最大效率(cd/A)                           | 1.5           | 1.0           | 3.6           | 0.25          |
| 驱动电压(V)                              | 4.0           | 4.0           | 4.8           | 5.5           |
| 半衰期(hr)<br>(在100cd/m <sup>2</sup> 下) | 142           | 36            | 2000          | 0.5           |

EL性质的测量结果是: 实施例4到6和对比例2中制造的全部EL器件都显示出典型的整流二极管的特性。特别是含有本发明聚合物的实施例4到6的EL

---

器件显示出稳定的电压-电流密度性质，即使重复操作若干次之后，这种性质仍保持在初始水平。用实施例4的EL器件测量了EL强度随时间的变化和电流密度与发光度随时间的变化。结果分别列于图4和5。

如上所述，根据本发明的发蓝光的EL聚合物显示出强的并且稳定的发射性质。另外，当本发明的发蓝光的EL聚合物用于EL器件的有机层，特别是发射层时，该有机EL器件的发光度和效率得到了改善。

虽然已经参考本发明的作为范例的实施方案详细地介绍和描述本发明，但本领域普通技术人员可以理解在不脱离本申请权利要求所定义的本发明的构思和范围的情况下，可以在形式和细节方面进行各种改变。

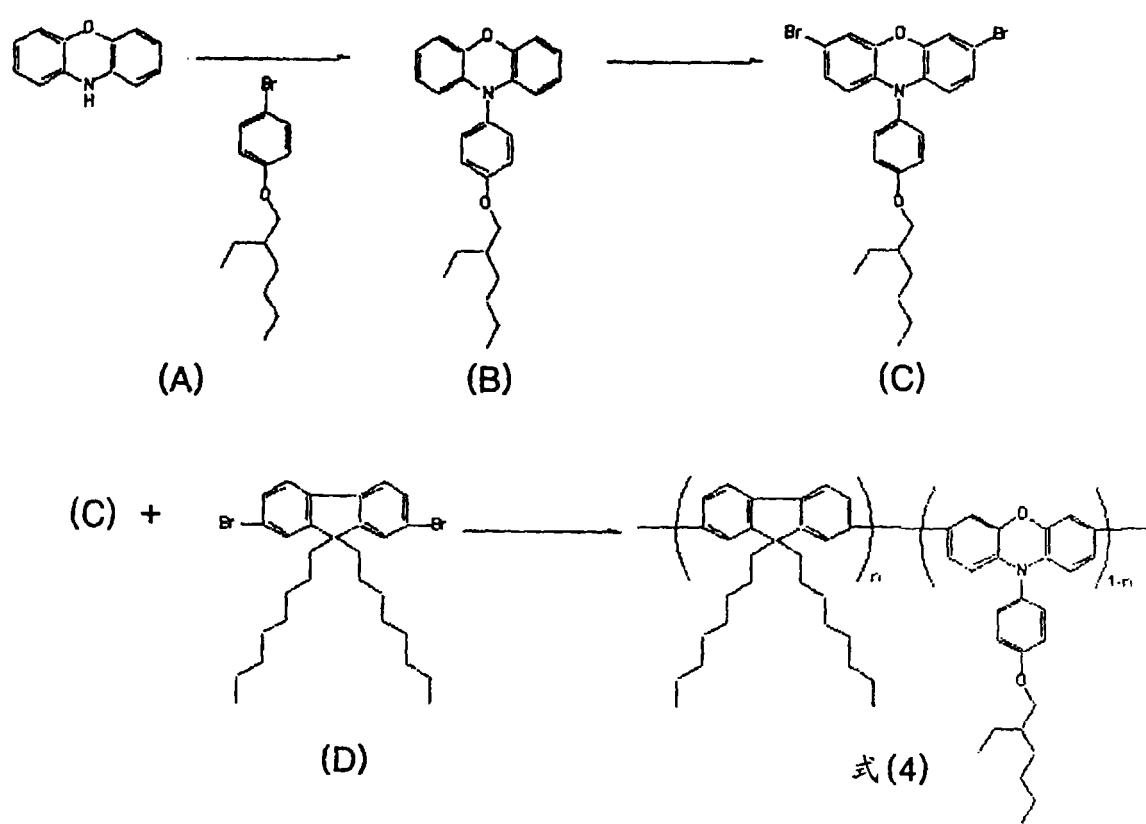


图 1A

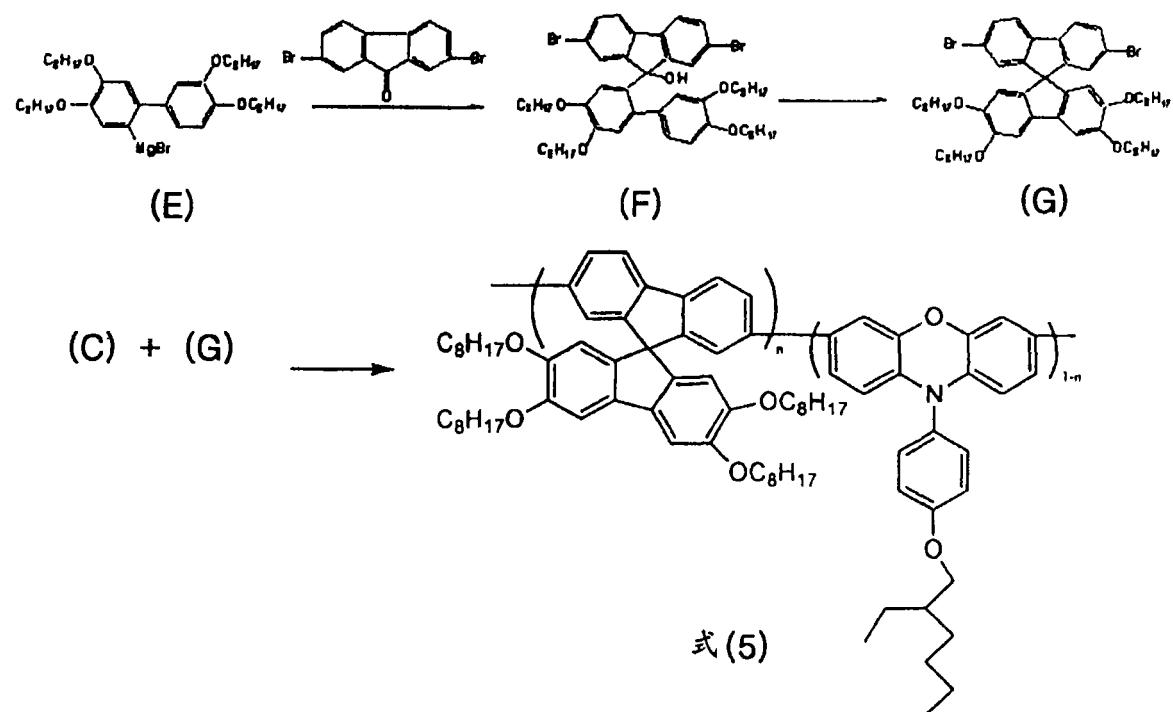


图 1B

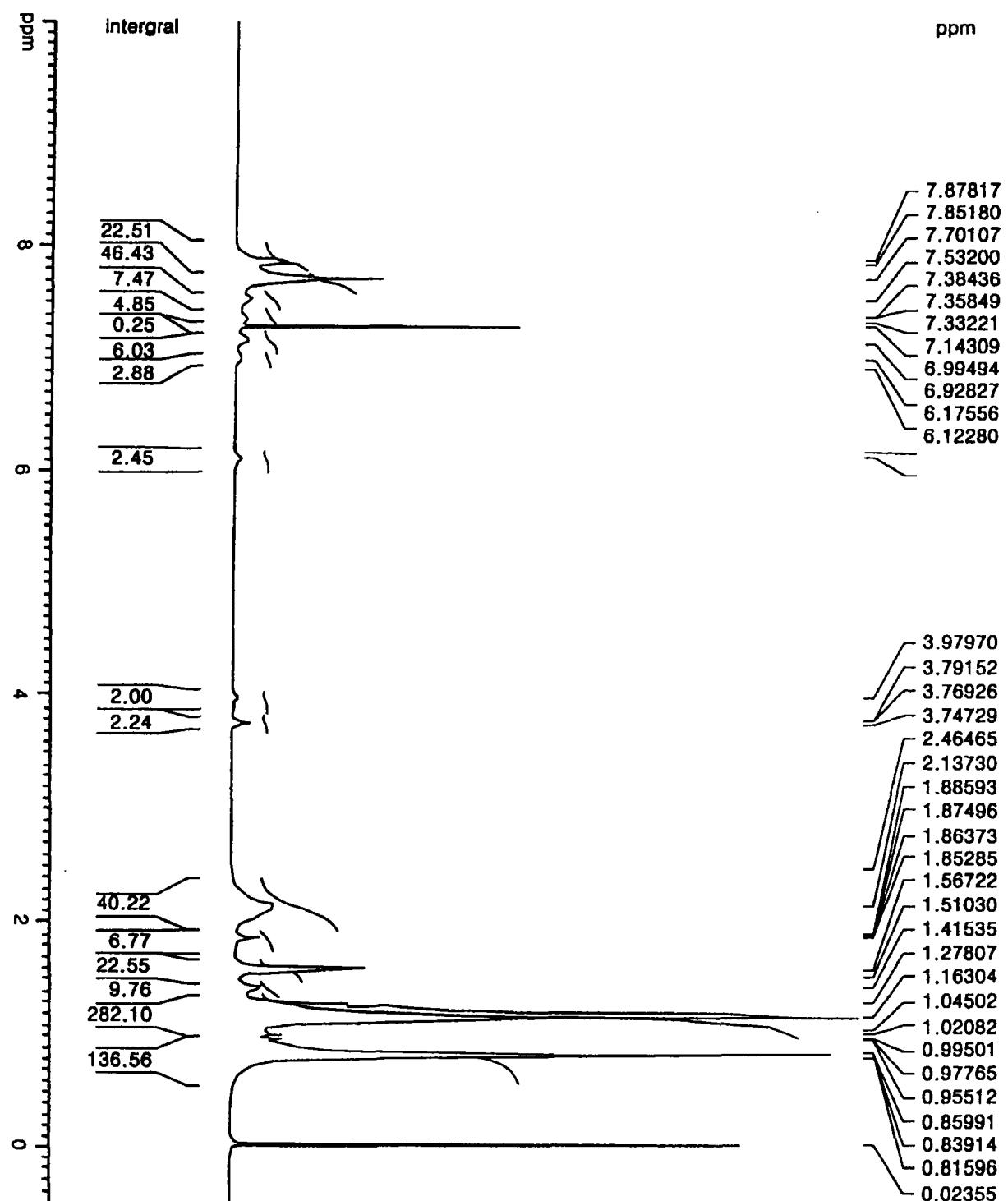


图 2

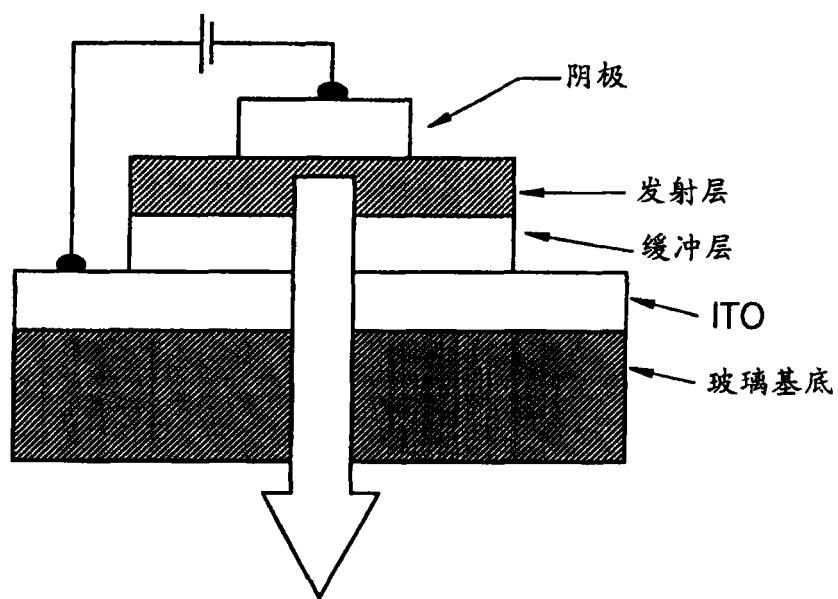


图 3

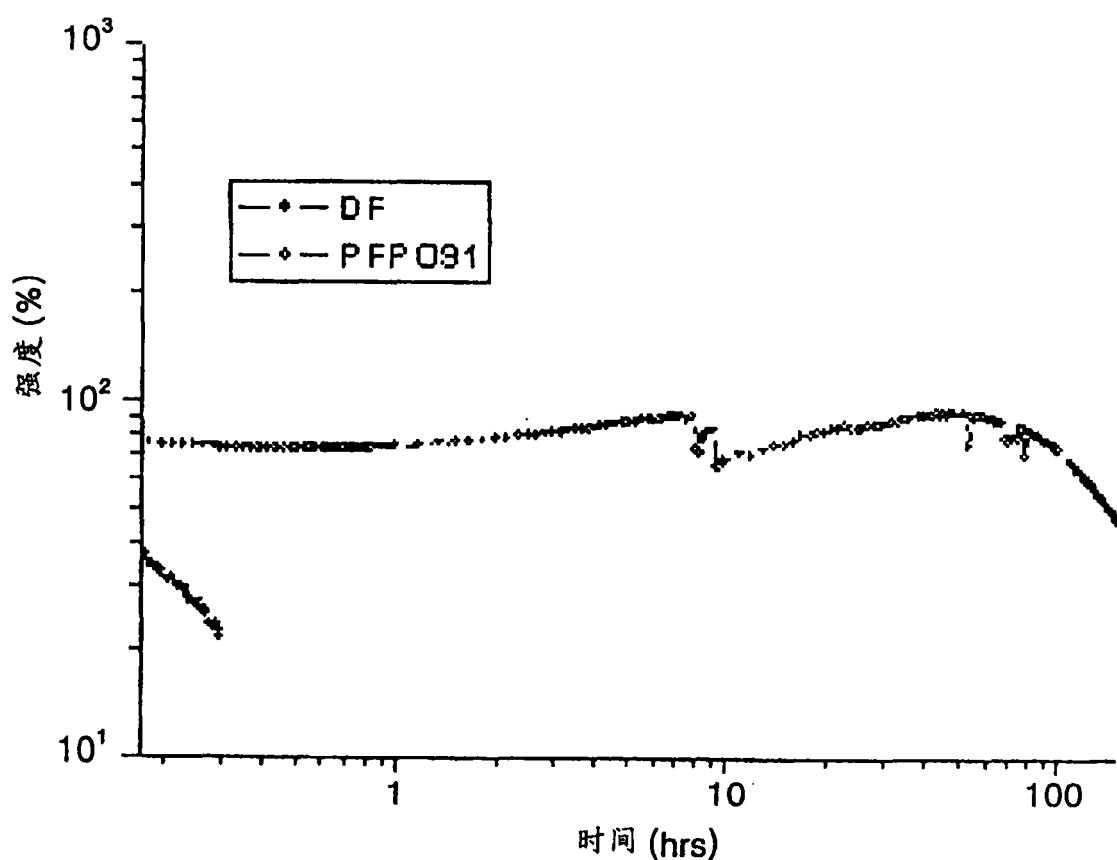


图 4

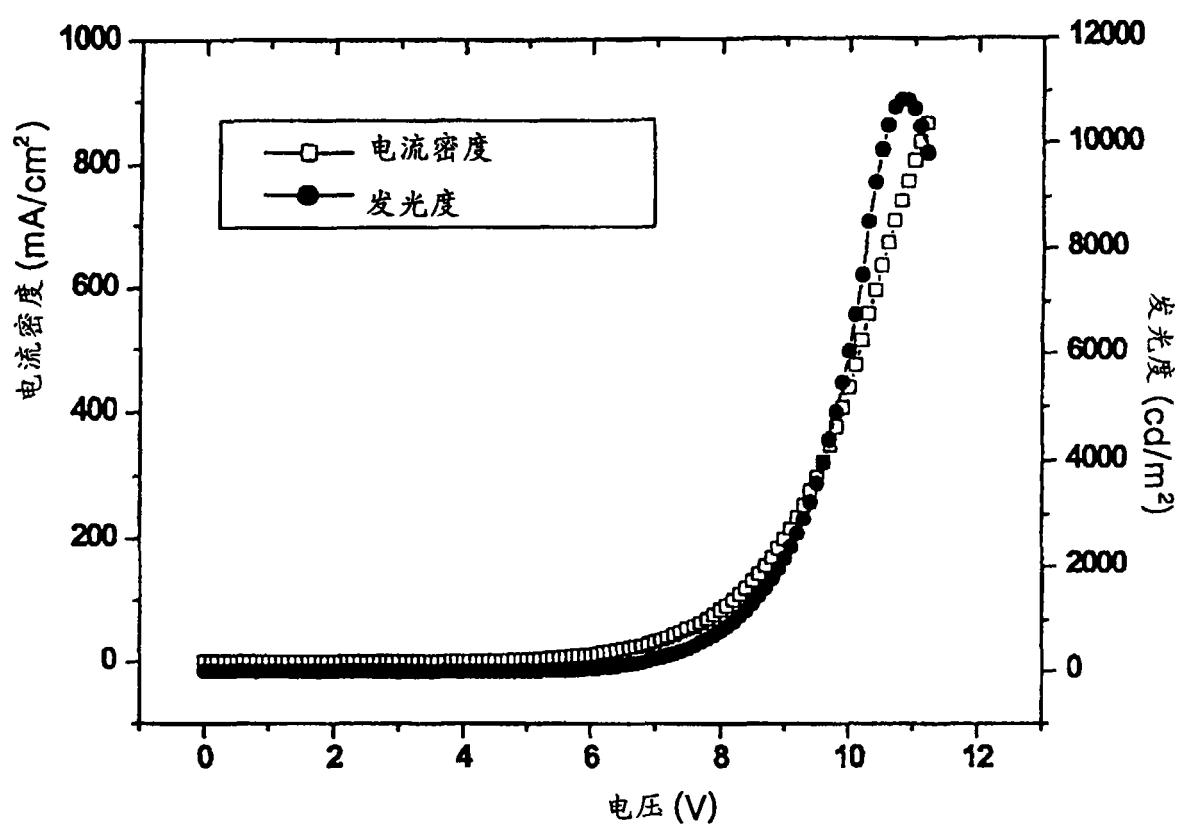


图 5

|                |                                                                                                                                                   |         |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 场致发蓝光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光器件                                                                                                                          |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN100532497C</a>                                                                                                                      | 公开(公告)日 | 2009-08-26 |
| 申请号            | CN03127471.4                                                                                                                                      | 申请日     | 2003-06-21 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 三星斯笛爱股份有限公司                                                                                                                                       |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 三星SDI株式会社                                                                                                                                         |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 三星移动显示器株式会社                                                                                                                                       |         |            |
| [标]发明人         | 孙准模<br>朴商勋<br>李政烈<br>白云仲<br>佐藤寿弥                                                                                                                  |         |            |
| 发明人            | 孙准模<br>朴商勋<br>李政烈<br>白云仲<br>佐藤寿弥                                                                                                                  |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H05B33/00 H01L51/50 C08G61/12 C09B69/10 H01L51/00 H01L51/30                                                                             |         |            |
| CPC分类号         | C09K2211/1475 C09K11/06 Y10S428/917 H01L51/0034 H01L51/0043 C09K2211/1014 H01L51/0039 H01L51/0036 C09K2211/1416 H01L51/0035 C08G61/122 C09B69/109 |         |            |
| 审查员(译)         | 金华                                                                                                                                                |         |            |
| 优先权            | 1020030037135 2003-06-10 KR<br>1020020034925 2002-06-21 KR                                                                                        |         |            |
| 其他公开文献         | CN1483783A                                                                                                                                        |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>                                                                                                    |         |            |

**摘要(译)**

本发明提供一种下式(1)的在聚芳撑主链中含有吩噁嗪单元的场致发蓝光聚合物，并提供一种包含有机层的高发光度、高效率、性能稳定的有机场致发光器件，该有机层含有该场致发蓝光聚合物，式(1)中Ar是C6-26芳基或芳环上至少有一个杂原子的C4-20杂芳基，未被取代或被C1-12烷基、C1-12烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种所取代，其中R'和R''独立地为氢原子或C1-12烷基；X是O、CH<sub>2</sub>或S；R是氢原子、C1-12直链烷基、C1-12支链烷基、C1-12烷氧基或C3-12环烷基或C6-14芳基，该芳基未被取代或被C1-12烷基、C1-12烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种取代基所取代，其中R'和R''独立地为氢原子或C1-12烷基；且n是0.01-0.99的实数。

