

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F226/02

C08G 61/12 C09K 11/06

H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02816692.2

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1547597A

[22] 申请日 2002.8.30 [21] 申请号 02816692.2

[30] 优先权

[32] 2001. 8.31 [33] JP [31] 265033/2001

[32] 2002. 3.20 [33] JP [31] 79129/2002

[32] 2002. 4.15 [33] JP [31] 112352/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008839 2002.8.30

[87] 国际公布 WO2003/018653 日 2003.3.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.25

[71] 申请人 日本放送协会

地址 日本东京都

共同申请人 昭和电工株式会社

[72] 发明人 时任静士 铃木充典 田中功

井上阳司 白根浩朗 武内正隆

伊藤直子

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

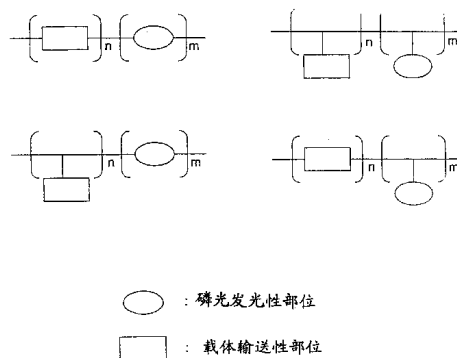
代理人 段承恩 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 51 页 附图 3 页

[54] 发明名称 磷光发光性化合物、磷光发光性组合物以及有机发光元件

[57] 摘要

本发明提供用作有机发光元件材料的、稳定的，并发出超高效率磷光的有机高分子磷光发光性化合物。另外，提供使用有机高分子磷光发光性化合物的有机发光元件。本发明的磷光发光性化合物为在有机发光元件中使用的发出磷光的中性有机高分子磷光发光性化合物，特征在于含有作为发出磷光的重复单元的磷光发光性单元和作为输送载体的重复单元的载体输送性单元。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种磷光发光性化合物，为在有机发光元件中使用的发出磷光的中性有机高分子的磷光发光性化合物，特征在于含有作为发出磷光的重复单元的磷光发光性单元和作为输送载体的重复单元的载体输送性单元。

2. 权利要求1记载的磷光发光性化合物，特征在于上述磷光发光性单元的重复数 m 以及上述载体输送性单元的重复数 n 满足 $m < n$ 的关系。

3. 权利要求2记载的磷光发光性化合物，特征在于上述磷光发光性单元的重复数 m 以及上述载体输送性单元的重复数 n 满足 $0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$ 的关系。

4. 权利要求1~3任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于在有机溶剂或者水中是可溶的。

5. 权利要求1~4任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于聚合度为5~5000。

6. 权利要求1~5任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于上述磷光发光性单元的磷光发光性部位和/或上述载体输送性单元的载体输送性部位构成侧链。

7. 权利要求1~5任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于上述磷光发光性单元的磷光发光性部位和/或上述载体输送性单元的载体输送性部位构成主链。

8. 权利要求1~7任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于上述载体输送性单元的载体输送性部位为空穴输送性部位。

9. 权利要求1~7任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于上述载体输送性单元的载体输送性部位为电子输送性部位。

10. 权利要求1~7任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于上述载体输送性单元的载体输送性部位由空穴输送性部位以及电子输送性部位构成。

11. 权利要求1~10任1项中记载的磷光发光性化合物，特征在于上述

磷光发光性单元的磷光发光性部位为过渡金属或者稀土类金属络合物的一价基团或者二价基团。

12. 权利要求 11 记载的磷光发光性化合物, 特征在于上述过渡金属或者稀土类金属络合物的一价基团相对于主链经过间隔基团部分以侧链形式连接, 该间隔基团部分含有可带有杂原子的碳原子数为 1~30 的有机基团或者不含有碳原子且杂原子数为 1~10 的无机基团。

13. 权利要求 1~12 任 1 项中记载的磷光发光性化合物, 特征在于上述载体输送性单元的载体输送性部位含有选自卟啉的一价基团、叔胺的一价基团、咪唑衍生物的一价基团、三唑衍生物的一价基团、噁二唑衍生物的一价基团、苯乙烯的二价基团以及茛的二价基团中的基团以及该基团被取代基取代的基团中的至少 1 种或其以上。

14. 权利要求 1~13 任 1 项中记载的磷光发光性化合物, 特征在于具有 1 种发出规定单色光或者 2 种或其以上发出规定的相互不同的 2 色或其以上光的磷光发光性单元。

15. 权利要求 14 记载的磷光发光性化合物, 特征在于上述磷光发光性单元由发光为蓝色或者绿色以及黄色或者红色的 2 种构成, 作为整体发光为白色。

16. 权利要求 14 记载的磷光发光性化合物, 特征在于上述磷光发光性单元由发光为蓝色、绿色以及红色的 3 种构成, 作为整体发光为白色。

17. 一种磷光发光性组合物, 特征在于含有权利要求 1~16 任 1 项中记载的磷光发光性化合物。

18. 一种磷光发光性组合物, 特征在于混合多个权利要求 14 记载的磷光发光性化合物即含有 1 或 2 种或其以上发出相互不同色光的磷光发光性单元的化合物而成。

19. 权利要求 18 记载的磷光发光性组合物, 特征在于作为整体发光为白色。

20. 权利要求 18 记载的磷光发光性组合物, 特征在于在混合含有发光为蓝色或者绿色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物以及含有发光为黄

色或者红色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物而成，作为整体发光为白色。

21. 一种磷光发光性组合物，特征在于混合权利要求 1~20 任 1 项中记载的磷光发光性化合物或者磷光发光性组合物以及载体输送性高分子化合物而成。

22. 权利要求 21 记载的磷光发光性组合物，特征在于上述载体输送性高分子化合物为空穴输送性高分子化合物。

23. 权利要求 21 记载的磷光发光性组合物，特征在于上述载体输送性高分子化合物为电子输送性高分子化合物。

24. 一种磷光发光性组合物，特征在于混合权利要求 1~20 任 1 项中记载的磷光发光性化合物或磷光发生性组合物以及载体输送性低分子化合物而成。

25. 权利要求 24 记载的磷光发光性组合物，特征在于上述载体输送性低分子化合物为空穴输送性低分子化合物。

26. 权利要求 24 记载的磷光发光性组合物，特征在于上述载体输送性低分子化合物为电子输送性低分子化合物。

27. 一种有机发光元件，为在含有夹在阳极和阴极之间的一或多个有机高分子层的有机发光元件，特征在于上述有机高分子层中至少一层含有权利要求 1~26 任 1 项中记载的磷光发光性化合物或者磷光发光性组合物。

28. 一种有机发光元件，为在含有夹在阳极和阴极之间的一或多个有机高分子层的有机发光元件，特征在于在阳极和设置阳极的透明基板之间配置滤色器，上述有机高分子层中至少一层含有权利要求 15 或 16 记载的磷光发光性化合物或者权利要求 19 或 20 记载的磷光发光性组合物。

29. 权利要求 27 或者 28 中记载的有机发光元件，特征在于上述阳极在塑料基板上形成。

30. 权利要求 27~29 任 1 项中记载的有机发光元件，特征在于上述有机高分子层通过喷墨法或者印刷法形成。

31. 一种显示装置，为具有显示画面的显示装置，特征在于上述显示画

面的各像素由权利要求 27~30 任 1 项中记载的有机发光元件构成,上述各像素具有两个或者两个以上的晶体管。

磷光发光性化合物、磷光发光性组合物以及有机发光元件

技术领域

本发明涉及作为有机发光元件材料使用的有机高分子的磷光发光性化合物、磷光发光性组合物、有机发光元件以及显示装置。

背景技术

作为平板显示器等显示装置和背照光等照明器具，从由有机化合物构成的薄膜到电场发光的有机发光元件，作为在低电压下可以获得高亮度发光的元件而备受注目。

作为有机发光元件中的薄膜材料，使用在有机溶剂或水中可溶的发光性有机高分子的大面积化的研究开发，正采用苯乙烯类或者苊类有机高分子热烈地进行。作为这样的有机高分子的成膜法，一般使用旋涂法、印刷法、喷墨法等湿式法。特别是喷墨法被期望作为全彩色显示器显示画面实际的像素形成法，业已公开了小型的全彩色试样面板。

另一方面，采用真空蒸镀法成膜的低分子化合物类正热烈地进行着发光的超高效率化的研究，并报导了有效利用作为从有机化合物的三重态激发状态发光的磷光的白金和铱的有机金属络合物。利用该磷光发光性化合物的有机发光元件的外部发光量子效率，超过了目前利用荧光发光的元件的5%，可以得到8%的高效率，最近，通过在元件的结构上下工夫，也可以达到15%的超高效率（Appl. Phys. Lett., 77, 904 (2000)）。

也有将该低分子磷光化合物分散于有机高分子中的掺杂型有机高分子发光元件的研究报告，在聚（N-乙烯基吡啶）（PVK）中掺杂了铱络合物的元件中，作为外部发光量子效率可以得到4%左右的值，从而可以确定有大幅度的改善（Jpn. J. Appl. Phys, 39, L828 (2000)）。另外，报导了在含有钕络合物的有机高分子中有电化学的发光

(J. Mater. Chem. , 9, 2103 (1999)) 。

然而,在意图用低成本实现大面积化的目前的有机高分子发光元件中,从发光效率这点来看还不充分。其原因在于,由于目前利用作为从有机高分子的一重态激发状态发光的荧光,作为理论的外部发光效率,存在 5% 上限的限制。有机高分子的发光元件虽然具有所谓有机高分子层可以通过湿式法从有机溶剂或水的溶液中成膜的特征,但进一步发光效率的改善对于将来的实际应用化将成为一课题。

另外,通过在有机高分子的发光元件中分散低分子的磷光发光性化合物,尝试了发光的超高效率化,但是分散在成为主体的高分子内的低分子不稳定,不能实现可以经受长期可靠性的长寿命的显示装置。

因而,考虑有机发光元件将来的实用化,期望开发能够通过湿式法由有机溶剂或水的溶液成膜,由此可以低成本地实现大面积化并且稳定即长寿命,能够实现超高效率发光的新的有机高分子发光材料。

发明内容

本发明是鉴于上述问题而作出的,目的在于提供可用作有机发光元件的材料、稳定并发出超高效率磷光的有机高分子的磷光发光性化合物以及磷光发光性组合物。

另外,本发明的目的在于提供使用了上述有机高分子磷光发光性化合物以及磷光发光性组合物的有机发光元件以及使用该有机发光元件的显示装置。

为了实现该目的,权利要求 1 记载的发明为有机发光元件中使用的发出磷光的中性有机高分子的磷光发光性化合物,特征在于含有作为发出磷光的重复单元的磷光发光性单元和作为输送载体的重复单元的载体输送性单元。

根据权利要求 1 记载的发明,即有机发光元件中使用的发出磷光的中性有机高分子的磷光发光性化合物,由于含有作为发出磷光的重复单元的磷光发光性单元和作为输送载体的重复单元的载体输送性单元,因此可以

提供可作为有机发光元件的材料使用的、稳定并超高效率发出磷光的有机高分子磷光发光性化合物。

权利要求 2 记载的发明，特征在于在权利要求 1 记载的磷光发光性化合物中，上述磷光发光性单元的重复数 m 以及上述载体输送性单元的重复数 n 满足 $m < n$ 的关系。

根据权利要求 2 记载的发明，由于上述磷光发光性单元的重复数 m 以及上述载体输送性单元的重复数 n 满足 $m < n$ 的关系，因此可以进一步提高磷光的发光效率。

权利要求 3 记载的发明，特征在于在权利要求 2 记载的磷光发光性化合物中，上述磷光发光性单元的重复数 m 以及上述载体输送性单元的重复数 n 满足 $0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$ 的关系。

根据权利要求 3 记载的发明，由于上述磷光发光性单元的重复数 m 以及上述载体输送性单元的重复数 n 满足 $0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$ 的关系，因此可以更有效地产生磷光。

权利要求 4 记载的发明，特征在于在权利要求 1~3 任 1 项记载的磷光发光性化合物中，上述磷光发光性化合物在有机溶剂或者水中是可溶的。

根据权利要求 4 记载的发明，由于上述磷光发光性化合物在有机溶剂或者水中可溶，因此可以通过由溶液进行的湿式法成膜。

权利要求 5 记载的发明，特征在于在权利要求 1~4 任 1 项记载的磷光发光性化合物，上述磷光发光性化合物的聚合度为 5~5000。

根据权利要求 5 记载的发明，由于上述磷光发光性化合物的聚合度为 5~5000，因此在有机溶剂中是可溶的、可以形成均匀并且稳定的膜。

权利要求 6 记载的发明，特征在于在权利要求 1~5 任 1 项记载的磷光发光性化合物中，上述磷光发光性单元的磷光发光性部位和/或上述载体输送性单元的载体输送性部位构成上述磷光发光性化合物的侧链。

根据权利要求 6 记载的发明，由于上述磷光发光性单元的磷光发光性部位和/或上述载体输送性单元的载体输送性部位构成上述磷光发光性化合物的侧链，因此容易合成，可以形成容易溶解于有机溶剂中的磷光发光

性化合物。

权利要求 7 记载的发明, 特征在于在权利要求 1~5 任 1 项记载的磷光发光性化合物中, 上述磷光发光性单元的磷光发光性部位和/或上述载体输送性单元的载体输送性部位构成上述磷光发光性化合物的主链。

根据权利要求 7 记载的发明, 由于上述磷光发光性单元的磷光发光性部位和/或上述载体输送性单元的载体输送性部位构成上述磷光发光性化合物的主链, 因此可以抑制络合物部分的运动, 可得到即使在高温下也稳定的磷光发光性化合物。

权利要求 8 记载的发明, 特征在于在权利要求 1~7 任 1 项记载的磷光发光性化合物, 上述载体输送性单元的载体输送性部位为空穴输送性部位。

根据权利要求 8 记载的发明, 由于上述载体输送性单元的载体输送性部位为空穴输送性部位, 因此可以通过改变磷光发光性部位和空穴输送性部位的比率得到载体平衡良好并且发光效率高的磷光发光性化合物。

权利要求 9 记载的发明, 特征在于在权利要求 1~7 任 1 项记载的磷光发光性化合物中, 上述载体输送性单元的载体输送性部位为电子输送性部位。

根据权利要求 9 记载的发明, 由于上述载体输送性单元的载体输送性部位为电子输送性部位, 因此可以通过改变磷光发光性部位和电子输送性部位的比率得到载体平衡良好并且发光效率高的磷光发光性化合物。

权利要求 10 记载的发明, 特征在于在权利要求 1~7 任 1 项记载的磷光发光性化合物中, 上述载体输送性单元的载体输送性部位由空穴输送性部位和电子输送性部位构成。

根据权利要求 10 记载的发明, 由于上述载体输送性单元的载体输送性部位由空穴输送性部位和电子输送性部位构成, 因此具备发光性、空穴输送性以及电子输送性全部的功能, 不混合其他有机材料, 即为对热稳定并且长寿命的。

权利要求 11 记载的发明, 特征在于在权利要求 1~10 任 1 项记载的磷光发光性化合物中, 上述磷光发光性单元的磷光发光性部位为过渡金属或

者稀土类金属络合物的一价基团或者二价基团。

根据权利要求 11 记载的发明, 由于上述磷光发光性单元的磷光发光性部位为过渡金属或者稀土类金属络合物的一价基团或者二价基团, 因此可以形成磷光发光效率高的磷光发光性部位。

权利要求 12 记载的发明, 特征在于在权利要求 11 记载的磷光发光性化合物中, 上述过渡金属或者稀土类金属络合物的一价基团作为侧链相对于主链经过间隔基团部分连接, 该间隔基团部分含有可带有杂原子的碳原子数为 1~30 的有机基团或者不含有碳原子且杂原子数为 1~10 的无机基团。

根据权利要求 12 记载的发明, 由于上述过渡金属或者稀土类金属络合物的一价基团作为侧链相对于主链经过间隔基团部分连接, 该间隔基团部分含有可带有杂原子的碳原子数为 1~30 的有机基团或者不含有碳原子且杂原子数为 1~10 的无机基团, 因此络合物部分运动的自由度高, 提高了在有机溶剂中的溶解性, 可以通过涂覆法制作均匀的薄膜, 从而可以得到稳定并且高的发光效率。

权利要求 13 记载的发明, 特征在于在权利要求 1~12 任 1 项记载的磷光发光性化合物中, 上述载体输送性单元的载体输送性部位含有选自咔唑的一价基团、叔胺的一价基团、咪唑衍生物的一价基团、三唑衍生物的一价基团、噁二唑衍生物的一价基团、苯乙烯的二价基团以及茛的二价基团中的基团以及该基团被取代基取代的基团中的至少 1 种或其以上的基团。

根据权利要求 13 记载的发明, 由于上述载体输送性单元的载体输送性部位含有选自咔唑的一价基团、叔胺的一价基团、咪唑衍生物的一价基团、三唑衍生物的一价基团、噁二唑衍生物的一价基团、苯乙烯的二价基团以及茛的二价基团中的基团以及该基团被取代基取代的基团中的至少 1 种或其以上的基团, 因此可以形成输送载体性能高的载体输送性部位。

权利要求 14 记载的发明, 特征在于在权利要求 1~13 任 1 项记载的磷光发光性化合物中, 具有 1 种发出规定单色光或者 2 种或其以上发出规定的相互不同的 2 色或其以上光的磷光发光性单元。

根据权利要求 14 记载的发明, 由于具有 1 种发出规定单色光或者 2 种或其以上发出规定相互不同的 2 色或其以上光的磷光发光性单元, 因此可以适合于发光为任意选择的单色或者多色。

权利要求 15 记载的发明, 特征在于在权利要求 14 记载的磷光发光性化合物中, 上述磷光发光性单元由发光为蓝色或者绿色和黄色或者红色的 2 种组成, 作为整体发光为白色。

根据权利要求 15 记载的发明, 由于上述磷光发光性单元由发光为蓝色或者绿色和黄色或者红色的 2 种组成, 作为整体发光为白色, 因此可以适合于发光为白色。

权利要求 16 记载的发明, 特征在于在权利要求 14 记载的磷光发光性化合物中, 上述磷光发光性单元由发光为蓝色、绿色以及红色的 3 种组成, 作为整体发光为白色。

根据权利要求 16 记载的发明, 由于上述磷光发光性单元由发光为蓝色、绿色以及红色的 3 种组成, 作为整体发光为白色, 因此可以适合于发光为白色。

权利要求 17 记载的发明, 为特征在于含有权利要求 1~16 任 1 项中记载的磷光发光性化合物的磷光发光性组合物。

根据权利要求 17 记载的发明, 由于含有权利要求 1~16 任 1 项中记载的磷光发光性化合物, 因此可以提供合适的磷光发光性组合物。

权利要求 18 记载的发明, 为特征在于混合有多个权利要求 14 记载的磷光发光性化合物即含有 1 或 2 种或其以上发出相互不同色光的磷光发光性单元的化合物而形成的磷光发光性组合物。

根据权利要求 18 记载的发明, 由于混合有多个权利要求 14 记载的磷光发光性化合物即含有 1 或 2 种或其以上发出相互不同色光的磷光发光性单元的化合物, 因此可以提供合适的磷光发光性组合物。

权利要求 19 记载的发明, 特征在于在权利要求 18 记载的磷光发光性组合物中, 作为整体发光为白色。

根据权利要求 19 记载的发明, 由于作为整体发光为白色, 因此可以提

供合适的磷光发光性组合物。

权利要求 20 记载的发明，特征在于在权利要求 18 记载的磷光发光性组合物中，混合含有发光为蓝色或者绿色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物以及含有发光为黄色或者红色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物而成，作为整体发光为白色。

根据权利要求 20 记载的发明，由于混合含有发光为蓝色或者绿色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物以及含有发光为黄色或者红色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物而成，作为整体发光为白色，因此可以提供合适的磷光发光性组合物。

权利要求 21 记载的发明为特征在于混合有权利要求 1~20 任 1 项中记载的磷光发光性化合物或者磷光发光性组合物以及载体输送性高分子化合物而成的磷光发光性组合物。

根据权利要求 21 记载的发明，由于混合权利要求 1~20 任 1 项中记载的磷光发光性化合物或者磷光发光性组合物以及载体输送性高分子化合物而成，因此稳定并且长寿命。另外，通过改变磷光发光性化合物以及载体输送性高分子化合物的比率，可以提供载体平衡良好并且发光效率高的磷光发光性组合物。

权利要求 22 记载的发明，特征在于在权利要求 21 记载的磷光发光性组合物中，上述载体输送性高分子化合物为空穴输送性高分子化合物。

根据权利要求 22 记载的发明，由于上述载体输送性高分子化合物为空穴输送性高分子化合物，因此稳定并且长寿命。另外，通过改变磷光发光性化合物以及空穴输送性高分子化合物的比率，可以提供载体平衡良好并且发光效率高的磷光发光性组合物。

权利要求 23 记载的发明，特征在于在权利要求 21 记载的磷光发光性组合物中，上述载体输送性高分子化合物为电子输送性高分子化合物。

根据权利要求 23 记载的发明，由于上述载体输送性高分子化合物为电子输送性高分子化合物，因此稳定并且长寿命。另外，通过改变磷光发光性化合物以及电子输送性高分子化合物的比率，可以提供载体平衡良好并

且发光效率高的磷光发光性组合物。

权利要求 24 记载的发明，为特征在于混合权利要求 1~20 任 1 项中记载的磷光发光性化合物以及载体输送性低分子化合物而成的磷光发光性组合物。

根据权利要求 24 记载的发明，由于磷光发光性组合物为混合权利要求 1~20 任 1 项中记载的磷光发光性化合物以及载体输送性低分子化合物而成，因此稳定并且长寿命。另外，通过改变磷光发光性化合物以及载体输送性低分子化合物的比率，可以提供载体平衡良好并且发光效率高的磷光发光性组合物。

权利要求 25 记载的发明，特征在于在权利要求 24 记载的磷光发光性组合物中，上述载体输送性低分子化合物为空穴输送性低分子化合物。

根据权利要求 25 记载的发明，由于上述载体输送性低分子化合物为空穴输送性低分子化合物，因此稳定并且长寿命。另外，通过改变磷光发光性化合物以及空穴输送性低分子化合物的比率，可以提供载体平衡良好并且发光效率高的磷光发光性组合物。

权利要求 26 记载的发明，特征在于在权利要求 24 记载的磷光发光性组合物中，上述载体输送性低分子化合物为电子输送性低分子化合物。

根据权利要求 26 记载的发明，由于上述载体输送性低分子化合物为电子输送性低分子化合物，因此稳定并且长寿命。另外，通过改变磷光发光性化合物以及电子输送性低分子化合物的比率，可以提供载体平衡良好并且发光效率高的磷光发光性组合物。

权利要求 27 记载的发明，特征在于在含有夹在阳极和阴极之间的一或多个有机高分子层的有机发光元件中，上述有机高分子层中至少一层含有权利要求 1~26 任 1 项中记载的磷光发光性化合物或者磷光发光性组合物。

根据权利要求 27 记载的发明，由于上述有机高分子层中至少一层含有权利要求 1~26 任 1 项中记载的磷光发光性化合物或者磷光发光性组合物，因此可以提供稳定并且发出超高效率磷光的有机发光元件。

权利要求 28 记载的发明，特征在于在含有夹在阳极和阴极之间的一或

多个有机高分子层的有机发光元件中，在阳极和设置阳极的透明基板之间配置滤色器，上述有机高分子层中至少一层含有权利要求 15 或 16 记载的磷光发光性化合物或者权利要求 19 或 20 记载的磷光发光性组合物。

根据权利要求 28 记载的发明，由于在阳极和设置阳极的透明基板之间配置滤色器，上述有机高分子层中至少一层含有权利要求 15 或 16 记载的磷光发光性化合物或者权利要求 19 或 20 记载的磷光发光性组合物，因此可以提供稳定并且发出超高效率色光的有机发光元件。

权利要求 29 记载的发明，特征在于在权利要求 27 或者 28 记载的有机发光元件中，上述阳极在塑料基板上形成。

根据权利要求 29 记载的发明，由于上述阳极在塑料基板上形成，因此可以提供柔软的有机发光元件。

权利要求 30 记载的发明，特征在于在权利要求 27～29 任 1 项记载的有机发光元件中，上述有机高分子层通过喷墨法或者印刷法形成。

根据权利要求 30 记载的发明，由于上述有机高分子层通过喷墨法或者印刷法形成，因此可以简便地制造大面积的有机高分子层。

权利要求 31 记载的发明，特征在于在具有显示画面的显示装置中，上述显示画面的各像素由权利要求 27～29 任 1 项中记载的有机发光元件构成，上述各像素通过两个或者两个以上的晶体管驱动。

根据权利要求 31 记载的发明，由于显示画面的各像素由权利要求 27～29 任 1 项中记载的有机发光元件构成，上述各像素具有两个或者两个以上的晶体管，因此可以提供有源矩阵方式的显示装置。

附图的简单说明

图 1 是说明本发明的有机高分子磷光发光性化合物的典型结构的图。

图 2 是说明本发明的有机发光元件的层压结构的图。

图 3 上表示实施例 6-3 制作的有机发光元件的发光光谱的图。

图 4 是表示实施例 7-2 制作的有机发光元件的发光光谱的图。

用于实施发明的最佳形式

接着，针对本发明的实施形式结合附图进行说明。

本发明为作为有机发光元件材料使用的有机高分子磷光发光性化合物的发明，含有发出磷光的重复单元（称为磷光发光性单元）和输送电子或空穴等载体的重复单元（称为载体输送性单元）。本发明的有机高分子磷光发光性化合物可以是磷光发光性单元和载体输送性单元在分子链中不规则排列的无规共聚物，或者非离子性即中性高分子。本发明的磷光发光性化合物中，由于磷光发光性单元与载体输送单元连接在分子链上，抑制了磷光发光性单元的凝集，因此稳定即长寿命，并且由于含有非荧光的磷光发光性单元，因此可以实现超高效率的发光。

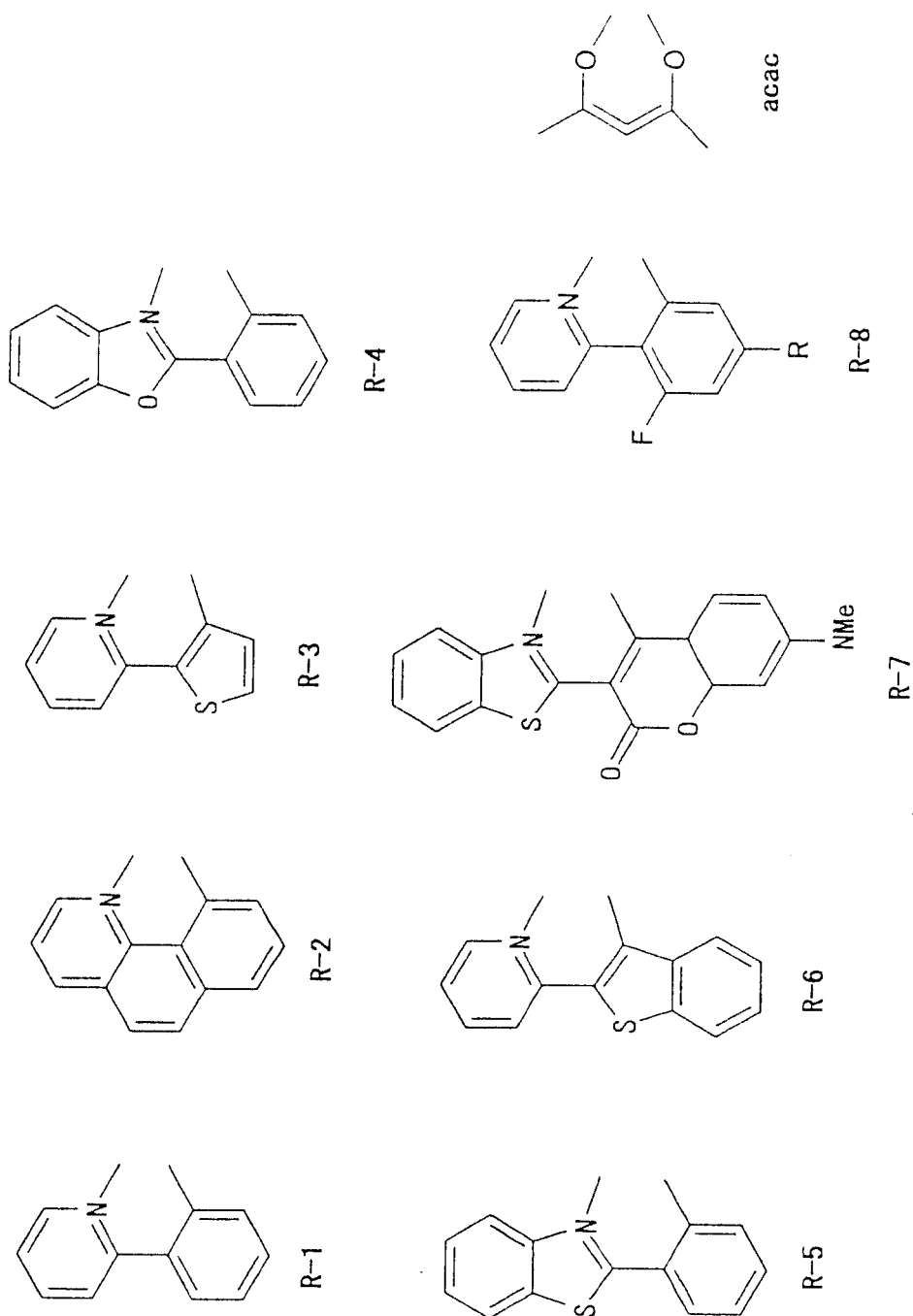
本发明的磷光发光性化合物的结构，典型地如图1中所示，根据形成磷光发光性单元和载体输送性单元的单元的种类，有以下四种：（a）磷光发光性部位和载体输送性部位都位于分子主链内的情况，（b）磷光发光性部位位于分子侧链，载体输送性部位位于分子主链内的情况，（c）磷光发光性部位位于分子主链内，载体输送性部位位于分子侧链的情况，（d）磷光发光性部位和载体输送性部位都位于分子侧链的情况。其中所谓磷光发光性部位表示磷光发光性单元中具有发出磷光功能的部分，所谓载体输送性部位表示载体输送性单元中具有输送载体功能的部分。

这里，优选磷光发光性部位、载体输送性部位中至少一方以侧链的形式连接在磷光发光性化合物的分子主链上（图1（b）～（d））。在这种情况下，容易合成磷光发光性化合物，另外可以形成容易溶解于有机溶剂中的磷光发光性化合物。

再者，为了形成磷光发光效率高的磷光发光性部位，优选磷光发光性部位为过渡金属或者稀土类金属络合物的一价基团或者二价基团。

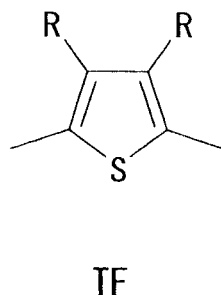
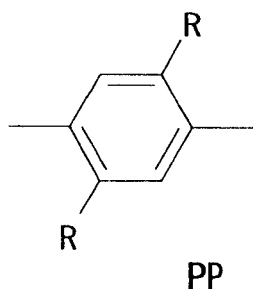
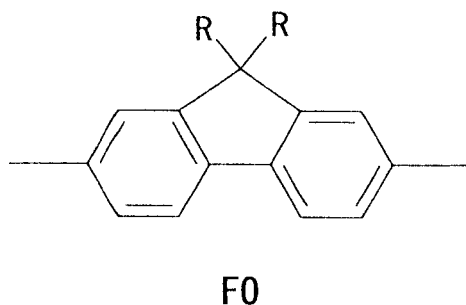
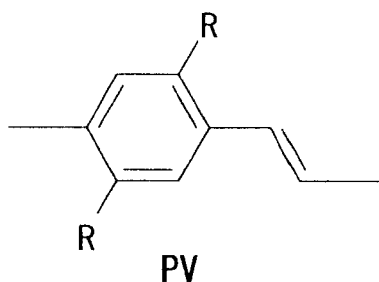
作为磷光发光性部位的具体例子，含有选自以下所示的配位体，

【化 1】



的噁二唑衍生物 (ET-1、2)、三唑衍生物 (ET-4) 或者咪唑衍生物 (ET-3) 的一价基团。这些衍生物的一价基团的芳香环也可以被取代基取代。另外, 也可以使用如下所示的

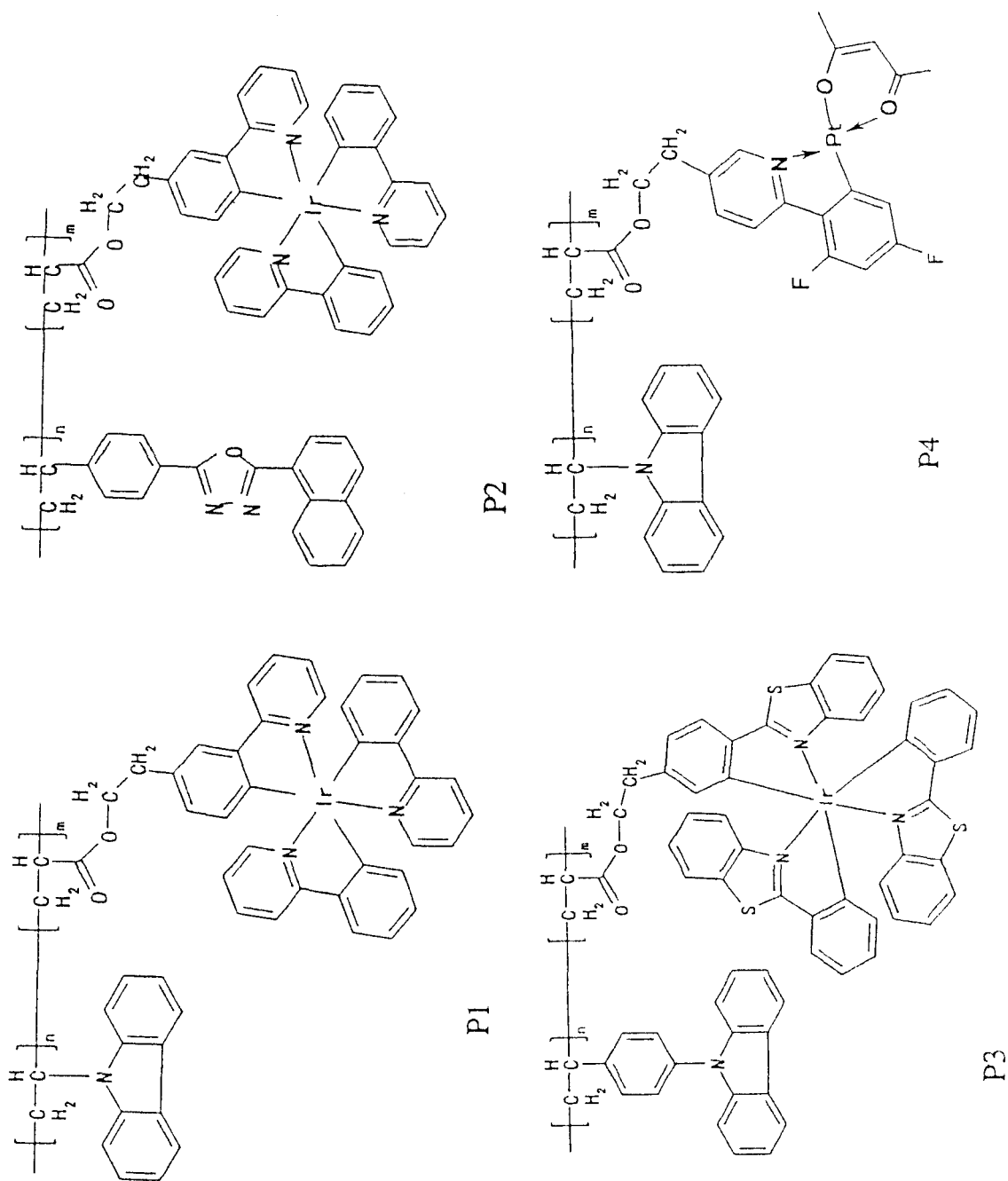
【化 4】



形成荧光性高分子中具有输送空穴能力的主链为共轭体系的高分子、可被取代基取代的噻吩的二价基团 (TF)、苯的二价基团 (PP)、苯乙烯的二价基团 (PV) 或者茚的二价基团 (F0)。这里取代基 R 表示烷基或者烷氧基。在本发明的磷光发光性化合物中, 这些二价基团作为磷光发光性部位嵌入高分子的主链中。

作为含有上述重复单元的共聚高分子的例子, 有如下所示的

【化 5】

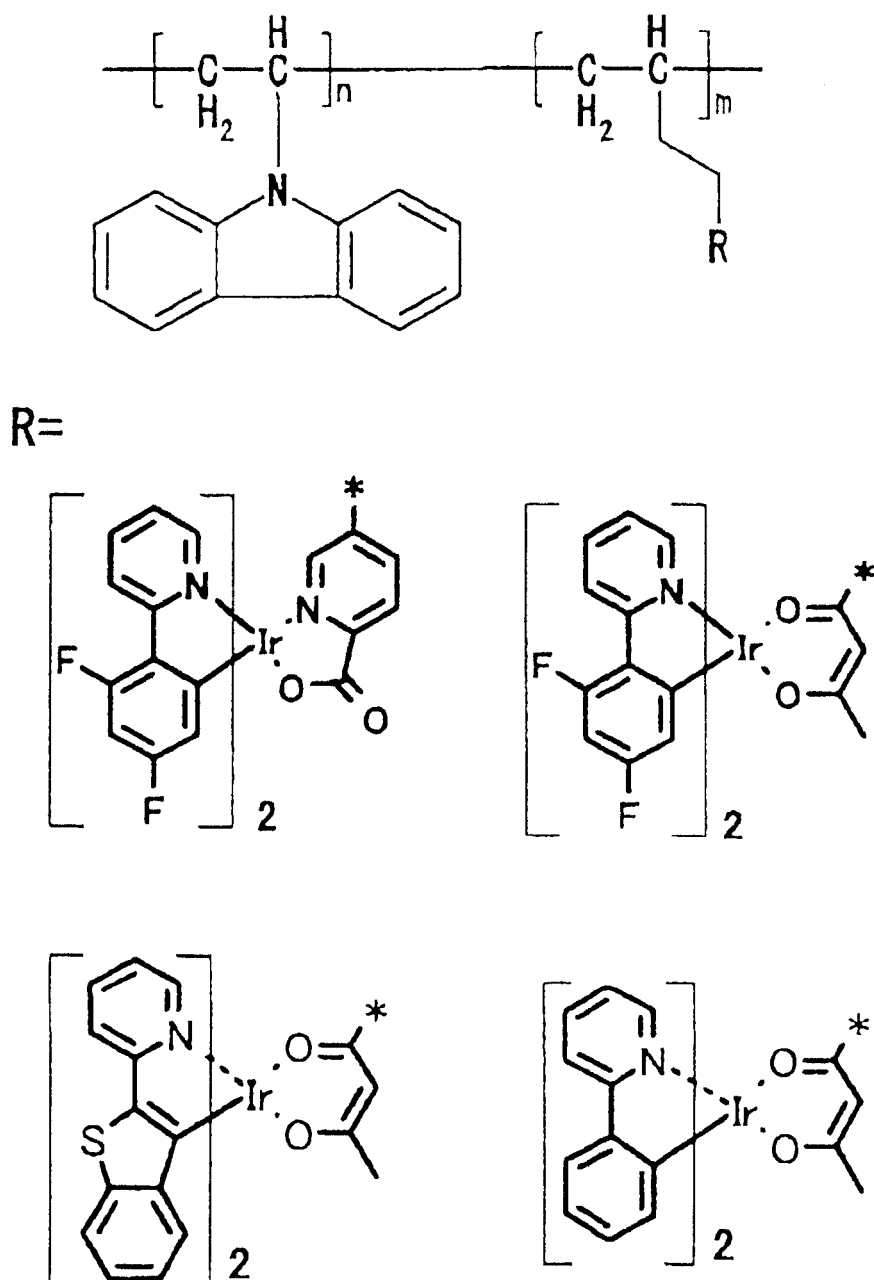


在主链即乙烯结构的侧链上含有磷光发光性部位的铱络合物或者铂络合物的一价基团和作为空穴（载体）输送性部位的咔唑或其衍生物的一价基团的高分子（P1、P3、P4），另外有在侧链上使用噁二唑衍生物的一价基团作为电子（载体）输送性部位的高分子（P2）。这些共聚高分子可以由乙烯基化合物通过使用反应引发剂的自由基共聚来合成。在铱络合物的1个配位体上导入聚合性官能团的单体，例如可以通过以下方法合成。其合成

方法为合成在 3 个配位体中分别导入 1 个反应性取代基（羟基、氨基等）的中间体，使得该中间体与含有聚合性官能团的化合物（聚合性酰卤化物、聚合性异氰酸酯等）以接近 1: 1 的摩尔比反应，精制生成物得到单官能单体的方法。还有，在上述反应后为了使生成物中残留的反应性取代基转换为非反应性，使生成物与非聚合性化合物（烷基卤、羧酸卤化物等）反应。

另外，还有如下所示

【化 6】



的铈络合物的 1 个配位体为乙酰基丙酮或者吡啶甲酸、经过该乙酰基丙酮等铈络合物与高分子的主链连接结构的共聚高分子。这里，化学式中的* 标记表示与高分子化学式中所示取代基 R 连接的部分（键）。

导入 1 个如上所述的 2 种配位体（以下 2 个配位的称为第 1 配位体，1 个配位的称为第 2 配位体。）并在第 2 配位体上含有聚合性官能团的铈络合物的单体，可以通过例如以下的方法合成。其合成方法为通过使得根据公知方法（S.Lamansky, et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001)）合成的铈的 2 核络合物（含有第 1 配位体的化合物）与含有聚合性官能团的第 2 配位体反应，得到含有聚合性官能团的单核铈络合物的方法。另外通过使得 2 核络合物与含有反应性取代基的第 2 配位体反应，得到含有反应性取代基的单核铈络合物，通过使其与含有聚合性官能团的化合物反应也可以得到含有聚合性官能团的单核铈络合物。

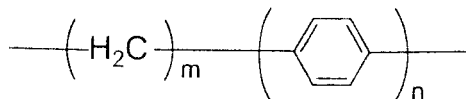
另外，如上所述的共聚高分子，在作为磷光发光性部位的铈络合物等过渡金属络合物部分或者稀土类金属络合物部分以侧链形式与高分子主链连接的情况下，优选使得间隔部分介于过渡金属络合物或者稀土类金属络合物的一价基团和高分子主链之间。

所谓间隔部分是指构成主链的高分子化合物中连接可以取代原子的多价原子和成为磷光发光性部位母体的低分子化合物中连接可以取代原子的多价原子之间结合的部分。这样的间隔部分优选为含有可带有杂原子的碳原子数为 1~30 的有机基团或者不含有碳原子的杂原子数为 1~10 的无机基团的结构。

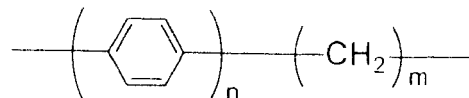
作为间隔部分，可以列举例如碳原子数为 1~20 的亚烷基或如下所示

【化 7】

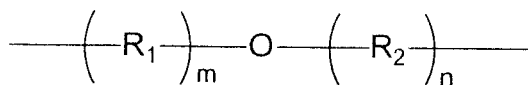
(S-1)



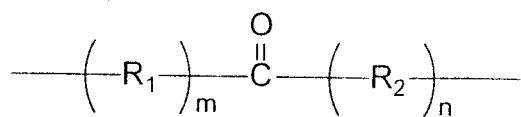
(S-2)



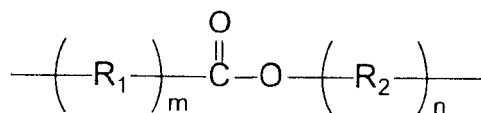
(S-3)



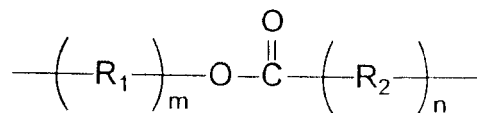
(S-4)



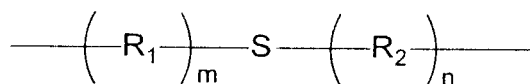
(S-5)



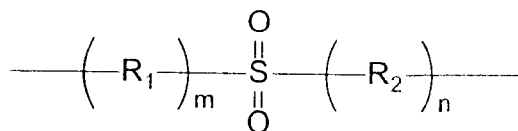
(S-6)



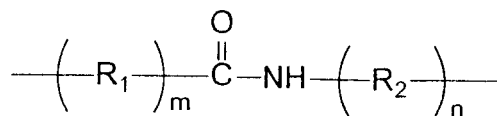
(S-7)



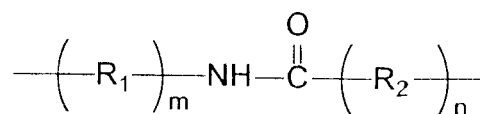
(S-8)



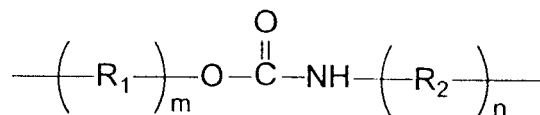
(S-9)



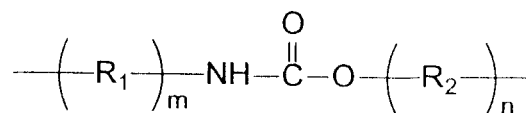
(S-10)



(S-11)

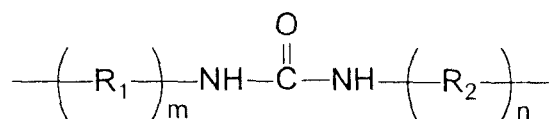


(S-12)

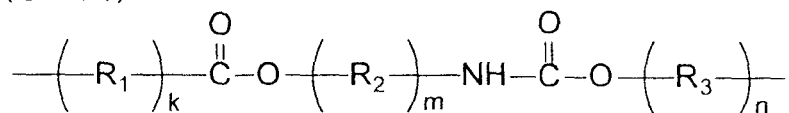


【化 8】

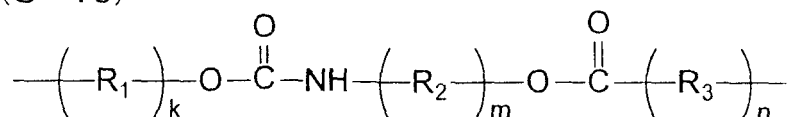
(S-13)



(S-14)



(S-15)

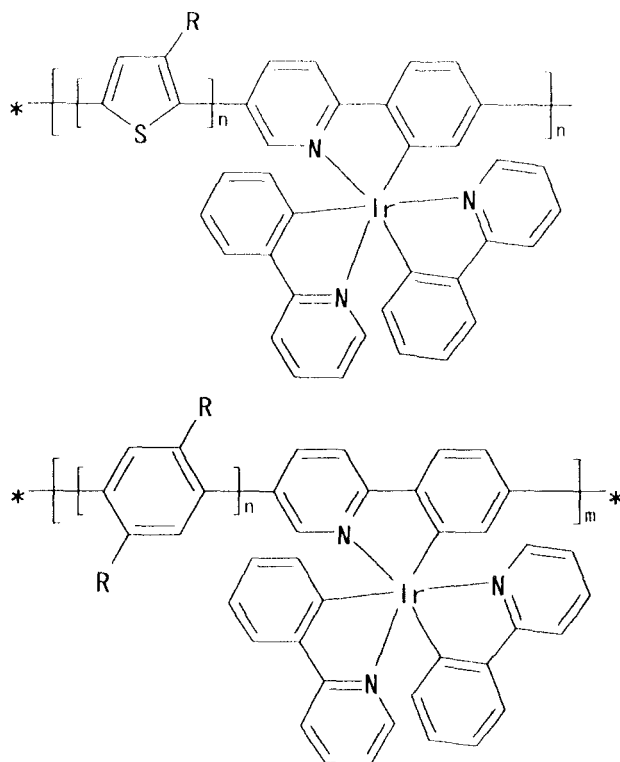


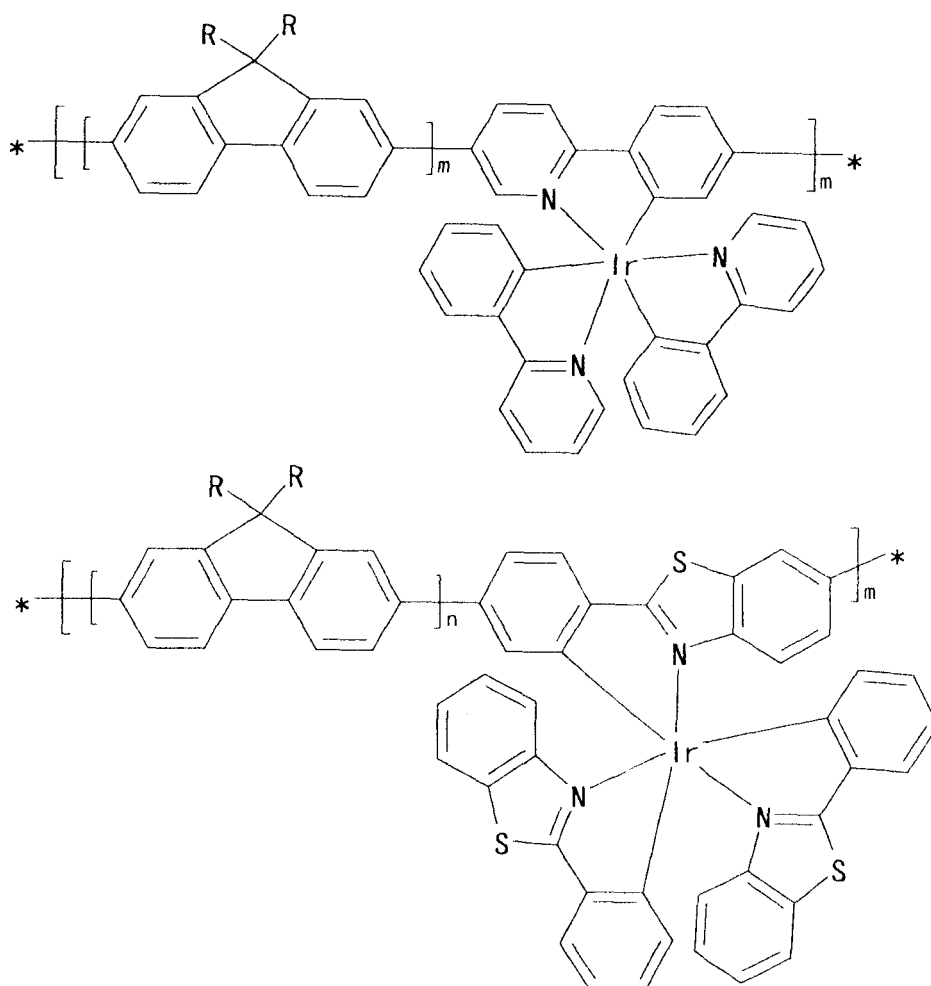
(S-1) ~ (S-15) 这样的连接基团,但并不局限于这些。

另外,在(S-1) ~ (S-15)中, R_1 、 R_2 以及 R_3 各自独立地表示亚甲基或者取代或未取代的亚苯基, k 、 m 以及 n 各自独立地为0、1或2。

另外,也有磷光发光性部位以及载体输送性部位不是侧链而嵌入主链结构的共聚高分子。

【化 9】





如上所示，取代的噻吩、苯、芴的二价基团与铱络合物的二价基团聚合形成主链。

以上，作为共聚高分子的例子，列举了空穴输送性部位或者电子输送性部位任一方与磷光发光性部位的共聚物，但是本发明的磷光发光性化合物也可以是空穴输送性部位、电子输送性部位以及磷光发光性部位的共聚物。这时，空穴输送性部位、电子输送性部位以及磷光发光性部位可以各自独立地构成共聚物的主链，另外也可以构成侧链。

如果将磷光发光性单元的重复数作为 m 、载体输送性单元的重复数作为 n ，在本发明中为了提高磷光的发光效率，优选 $m < n$ 的关系即磷光发光性单元的重复数小于载体输送性单元的重复数。其中 m 、 n 两者均为 1 或者 1 以上的自然数。相反在 $m \geq n$ 的情况下，通过浓度消光磷光的发光被抑制。还有，为了实现磷光的超高效率的发光，在磷光发光性单元以及载体输送

性单元的总数内磷光发光性单元重复数的比例优选在 0.2 或其以下。另外，如果磷光发光性单元重复数的比例过小，则磷光发光性部位变少，发光效率下降。因此，磷光发光性单元重复数的比例不能过小，优选在 0.0001 或其以上。即优选为 $0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$ 。

本发明的磷光发光性化合物可以含有发光为 1 色的 1 种磷光发光性单元，另外也可以含有发光为相互不同的 2 色或其以上的 2 种或其以上的磷光发光性单元。

本发明的磷光发光性化合物，通过导入 2 种或其以上发光为相互不同 2 色或其以上的磷光发光性单元，可以得到在仅含有 1 种发光为 1 色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物得不到的发光色。

例如，通过以适当的比率分别将 3 种发光为蓝色、绿色以及红色的磷光发光性单元导入 1 个化合物中，可以得到白色发光用的磷光发光性化合物。这里，所谓发光为蓝色、绿色或者红色的磷光发光性单元，是指在分别单独使用形成 1 个磷光发光性化合物的情况下，光致发光的发光色分别显示蓝色、绿色或者红色的单元，或者在后述制作有机发光元件并使之发光的情况下，其发光色分别显示蓝色、绿色或者红色的单元。

还有，这里所述发光色为蓝色，是指发光光谱中峰波长为 400~490nm 的光。同样，绿色是指峰波长为 490~570nm 的光，红色是指峰波长为 570~700nm 的光。

另外，白色发光用的磷光发光性化合物也可以通过以适当的比率分别将 2 种发光为蓝色或者绿色以及发光为黄色或者红色的磷光发光性单元导入 1 个化合物而得到。

还有，这里所述发光色为蓝色或者绿色，是指发光光谱中峰波长为 400~570nm 的光，同样，黄色或者红色是指峰波长为 570~700nm 的光。

另外，白色发光用的磷光发光性材料，不仅可以作为上述单一的磷光发光性化合物得到，也可以作为混合了多个含有 1 种或其以上显示相互不同发光色的磷光发光性单元的磷光发光性化合物的组合物得到。

可列举的是，例如混合了含有发光为蓝色的磷光发光性单元以及发光为

绿色的磷光发光性单元的 2 种磷光发光性单元的第 1 磷光发光性化合物和含有发光为红色的 1 种磷光发光性单元的第 2 磷光发光性化合物得到的磷光发光性组合物、混合分别含有 1 种发光为蓝色、绿色以及红色的磷光发光性单元的 3 个磷光发光性化合物得到的磷光发光性组合物，以及混合分别含有 1 种发光为蓝色和橙色的磷光发光性单元的 2 个磷光发光性化合物得到的磷光发光性组合物等，但是并不受其任何限定。

本发明的有机高分子磷光发光性化合物，优选能够采用湿式法成膜。在湿式法中由于将磷光发光性化合物形成溶液，因此需要在有机溶剂或者水中可溶。特别是为了使得磷光发光性化合物在有机溶剂中可溶，优选在磷光发光性部位上使用烷基或者烷氧基等较长碳链取代的金属络合物。

本发明的有机高分子磷光发光性化合物，聚合度优选为 5~5000。如果聚合度小于 5，则很难形成均匀的膜，另外容易引起结晶化，膜的稳定性变差。另外，聚合度大于 5000 的有机高分子难以生成，并且难以溶于有机溶剂中。因此通过使得聚合度在 5~5000，可以形成均匀并且稳定的膜。

下面，针对本发明的有机发光元件进行说明。

本发明的有机发光元件，可以使用上述本发明的有机高分子磷光发光性化合物作为发光材料。

另外，为了进一步提高本发明磷光发光性化合物的载体输送性，本发明的有机发光元件可以使用混合了本发明磷光发光性化合物和载体输送性化合物的组合物作为发光材料。

即，本发明的磷光发光性化合物为空穴输送性的情况下，可以混合电子输送性化合物，另外本发明的磷光发光性化合物为电子输送性的情况下，可以混合空穴输送性化合物。这时，电子输送性化合物以及空穴输送性化合物分别可以是低分子化合物，或也可以是高分子化合物。

作为本发明的磷光发光性化合物中混合的低分子空穴输送性化合物，可以使用以 TPD (N, N'-二苯基-N, N'-(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯基-4, 4'-二胺)、 α -NPD (4, 4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯基)、m-MTDATA (4, 4', 4''-三(3-甲基苯基苯氨基)三苯基胺)

等三苯基胺衍生物、CBP（4，4'-N-N'-二咔唑-联苯基）等咔唑衍生物为代表的已知的空穴输送性材料，但是并不局限于这些。

另外，作为本发明的磷光发光性化合物中混合的高分子空穴输送性化合物，可以使用向聚乙烯基咔唑、三苯基胺类低分子化合物中导入聚合性官能团而高分子化的物质，例如特开平 8-157575 号公报中公开的三苯基胺骨架的高分子化合物等，但是并不局限于这些。

另一方面，作为本发明磷光发光性化合物中混合的低分子的电子输送性化合物，可以使用 Alq₃（三羟基喹啉铝）等羟基喹啉衍生物金属络合物、噁二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、三嗪衍生物等，但是并不局限于这些。

另外，作为本发明的磷光发光性化合物中混合的高分子电子输送性化合物，可以使用向上述低分子的电子输送性化合物中导入聚合性官能团而高分子化的物质，例如特开平 10-1665 号公报中公开的聚 PBD 等，但是并不局限于这些。

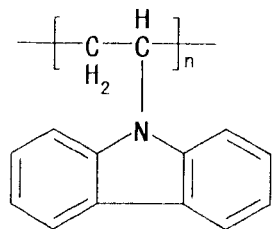
另外，为了进一步改善可成膜的膜物性，在本发明的磷光发光性化合物或磷光发光性组合物中，也可混合与发光特性无关的高分子化合物形成组合物，将其作为发光材料使用。例如，可以混合用于付与膜柔软性的 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯），但是并不局限于这些。

本发明还提供特征在于在至少 1 层上含有上述有机高分子的磷光发光性化合物的有机发光元件。本发明的有机发光元件，由于磷光发光性化合物的磷光发光性单元和载体输送性单元连接在分子链上，因此可抑制由于有机发光元件的连续驱动或者过热而引起的磷光发光性化合物的磷光发光性单元的凝集，可以提供稳定的显示装置，并且由于具有非荧光的磷光发光性单元，因此可以实现超高效率的发光。

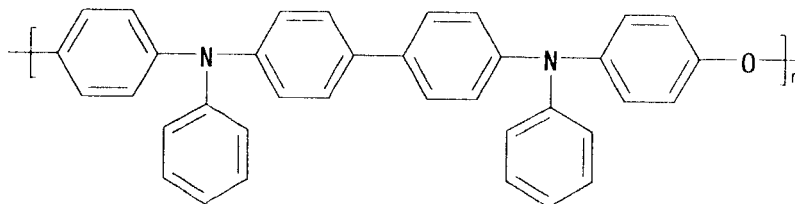
使用本发明的磷光发光性化合物的有机发光元件，如图 2(a) 中所示，即使用一对阳极和阴极夹着本发明磷光发光性化合物的一层结构，也能起到作用，但是为了提高磷光的发光效率，优选图 2(b) 所示的与使用电子输送性高分子的电子输送层的层压结构，或者图 2(c) 所示的与使用空穴

输送性高分子的空穴输送层的层压结构。作为这些载体（电子、空穴）输送性高分子，可以列举如下所示

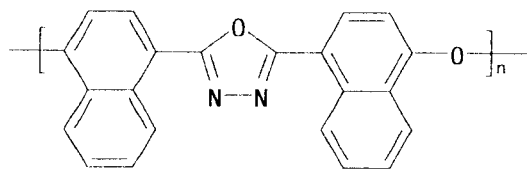
【化 10】



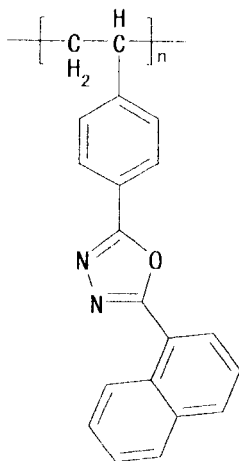
HTP 1



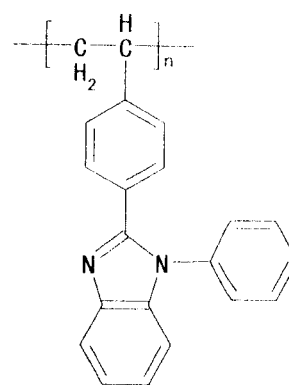
HTP 2



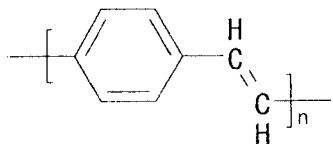
ETP 1



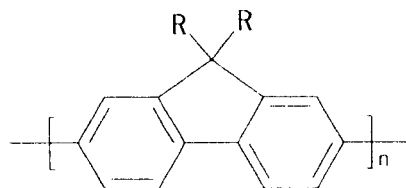
ETP 2



ETP 3



CP 1



CP 2

的含有叔胺及其衍生物（HTP1、2）、噁二唑衍生物（ETP1、2）、咪唑衍生物（ETP3）基团的高分子、聚对亚苯基亚乙烯（CP1）、聚二烷基茚（CP2）等。

在图 2（b）的具有层压结构的发光元件中，用使用上述 P1 高分子作

为磷光发光性化合物、使用含有噁二唑衍生物基团的高分子 ETP2 作为电子输送性高分子的有机发光元件，简单地说明发光机理。由金属阴极注入的电子通过电子输送层被输送并注入到磷光发光性化合物 P1 层中，另一方面由 ITO 阳极注入的空穴传递含有磷光发光性化合物 P1 咔唑环的重复单元。注入的电子通过在咔唑环上与空穴再结合，产生咔唑环重复单元的激发状态，接着能量向铱络合物的重复单元移动。结果在铱络合物的重复单元中形成三重态激发状态，通过能量缓和可观察到磷光的发光。但是也可以考虑是注入的空穴和电子的再结合在铱络合物的重复单元上引起的机理。

阳极一般在作为透明基板的玻璃基板上形成，使用发光透过性材料。优选为 ITO（氧化铟锡）、氧化铱、氧化锡或者氧化铟氧化锌合金。也可以使用金、铂、银、镁等金属的薄膜。也可以使用由聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯及其衍生物构成的导电性高分子。

从电子注入效率观点来看，优选阴极使用功函数低的 Li、K 等碱金属或 Mg、Ca 等碱土类金属。另外，也优选使用与这些金属相比化学稳定的 Al 等。为了兼顾电子注入效率和化学稳定性，可以形成含有 2 种或其以上材料的层。对于这些材料，记载在特开平 2-15595、特开平 5-121172 等中，也可以在 Al 层下（阴极侧作为上侧、阳极侧作为下侧）夹着铯、钙、锶、钡等碱金属或者碱土类金属的薄层（0.01~10 μm 左右）。

阳极和阴极可以通过真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等公知的方法形成。另外，电极（特别是发光透过性材料的电极）的构图，优选通过使用光刻法等化学蚀刻、使用激光等物理蚀刻进行。另外，也可以覆盖掩模进行真空蒸镀或者溅射等进行构图。

本发明中作为透明基板，除了通常的玻璃基板以外，可以使用塑料基板。作为基板使用的塑料需要在耐热性、尺寸稳定性、耐溶剂性、电绝缘性、加工性、低通气性以及低吸湿性方面优良。作为这样的塑料，可列举的是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚醚砜、多芳基化合物、聚酰亚胺等。通过使用这些柔软的基板，可以提供柔软的有机发光元件。优选在基板的电极侧面、与电极相反侧面或者两

面上设置透湿防止层（气体阻挡层）。作为构成透湿防止层的材料，优选为氮化硅或者氧化硅等无机物。透湿防止层可以通过高频溅射法等成膜。另外，根据需要也可以设置硬涂层或者内涂层。

作为磷光发光性化合物、电子输送性高分子、空穴输送性高分子等有机高分子层的成膜法，一般有由溶液的旋涂法，除此之外作为可以简便制造大面积有机高分子层的方法，可列举的是印刷法、喷墨法、喷涂法、分散法等，但是并不局限于其中任何一种。因此，在显示画面的各像素由本发明的有机发光元件构成的显示装置中，可以在每个像素上另外涂覆有机高分子，从而可以使得显示装置的显示画面全彩色化。特别是喷墨法，可以很容易地进行每个像素的涂覆和显示画面的全彩色化。

在显示画面的各像素由本发明的有机发光元件构成的显示装置中，每个像素上配置2个或其以上的晶体管，通过利用这些晶体管的对像素的寻址和驱动，可以提供有源矩阵方式的显示装置。在最低限度必需的2个晶体管中，1个是向构成像素的有机发光元件中注入电流的驱动用的晶体管，另1个是控制电流注入该驱动用晶体管的开/关的切换用的晶体管。另外通过将这些晶体管做成有机晶体管，也可以适用于塑料基板。

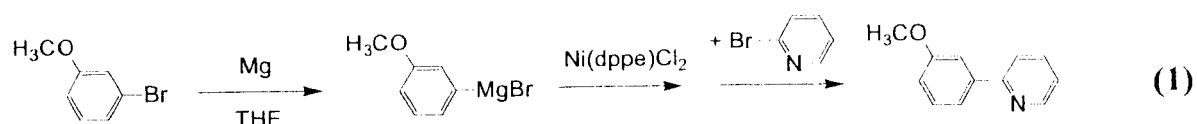
（实施例）

以下说明本发明的磷光发光性化合物的实施例及其合成方法。这些实施例仅仅为了说明而列举的，本发明并不局限于这些实施例。

（实施例 1-1）磷光发光性化合物的单体：[2-(3-甲基丙烯酰基苯基)吡啶]二[2-(3-丙酰基苯基)吡啶]铱（III）（以下缩写为 Ir（MPPy）（PrCOPPy）₂）的合成

首先按照线路(1)的常规方法合成2-(3-甲氧基苯基)吡啶(MeOPPy)。

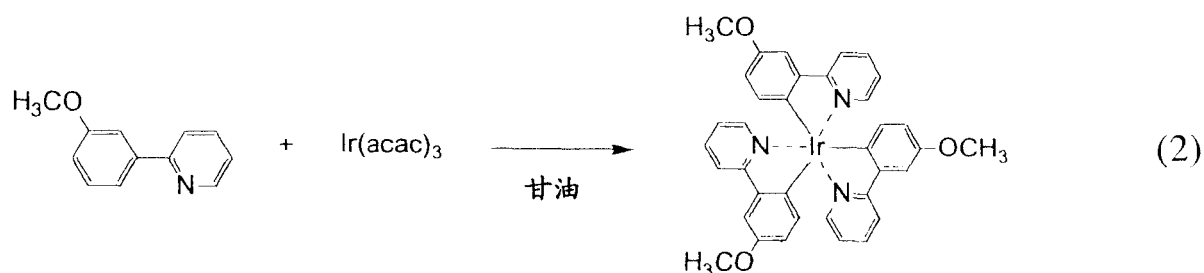
【化 11】



具体的讲, 将 8.98g (48mmol) 3-溴苯甲醚溶于 60ml 无水四氢呋喃 (THF) 中, 使用 Mg 合成 3-甲氧基苯基溴化镁。然后, 将 6.32g (40mmol) 2-溴吡啶、0.74g [1, 2-二(二苯基膦)乙烷]二氯化镍(0) ($\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$) 溶解在 40ml 无水四氢呋喃中, 向该溶液中添加先前得到的 3-甲氧基苯基溴化镁, 在室温下反应 12 小时, 得到 6.03g (32.4mmol) 无色透明的 2-(3-甲氧基苯基)吡啶 (MeOPPy)。鉴定采 CHN 元素分析、NMR、IR 进行。

接着如路线(2)所示, 使得路线(1)得到的 MeOPPy 和三(乙酰乙酸)铱(III) ($\text{Ir}(\text{acac})_3$) 在高温下反应, 合成三(2-(3-甲氧基苯基)吡啶)铱(III) ($\text{Ir}(\text{MeOPPy})_3$)。

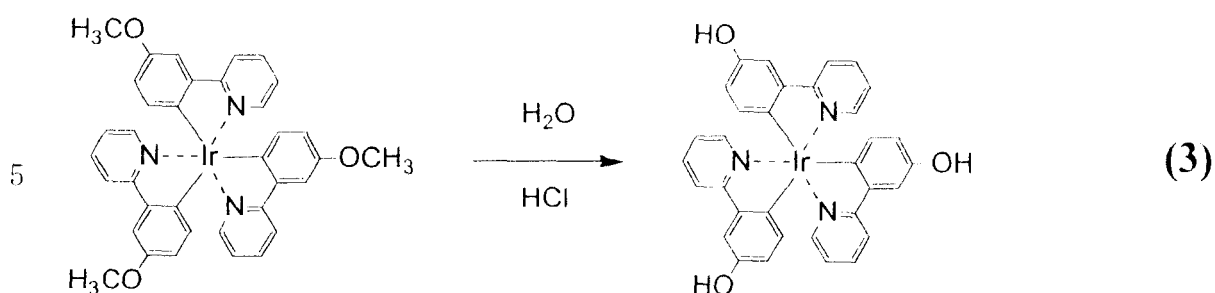
【化 12】



具体的讲, 使得 0.50g (2.70mmol) MeOPPy 与 0.20g (0.41mmol) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 在 20ml 甘油中于 250℃ 下反应 9 小时, 通过柱子精制, 得到 0.020g (0.027mmol) 荧光性黄色粉末 $\text{Ir}(\text{MeOPPy})_3$ 。鉴定采用 CHN 以及 Ir 元素分析、IR 进行。

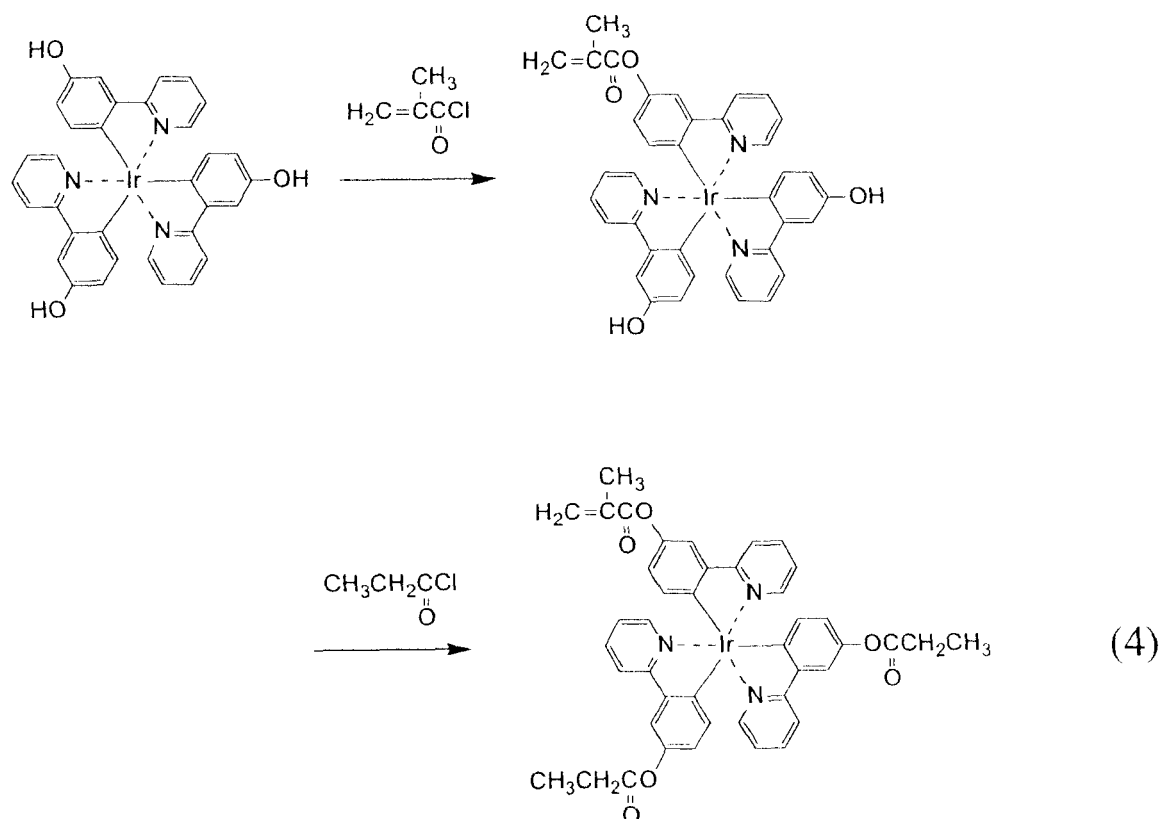
按照路线(3)的常规方法, 在盐酸水溶液中将路线(2)得到的 $\text{Ir}(\text{MeOPPy})_3$ 的 MeO 基水解形成 OH 基, 得到粉末状三(2-(3-羟基苯基)吡啶)铱(III) ($\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$)。

【化 13】



按照路线(4), 通过使得路线(3)得到的 $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ 与甲基丙烯酰氯按 1: 1 的摩尔比反应, 使得一部分 OH 基甲基丙烯酰化, 合成以 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{HOPPy})_2$ 为主要成分的络合物。接着使得残余的 OH 基与丙酰氯反应, 得到以 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 为主要成分的络合物。

【化 14】

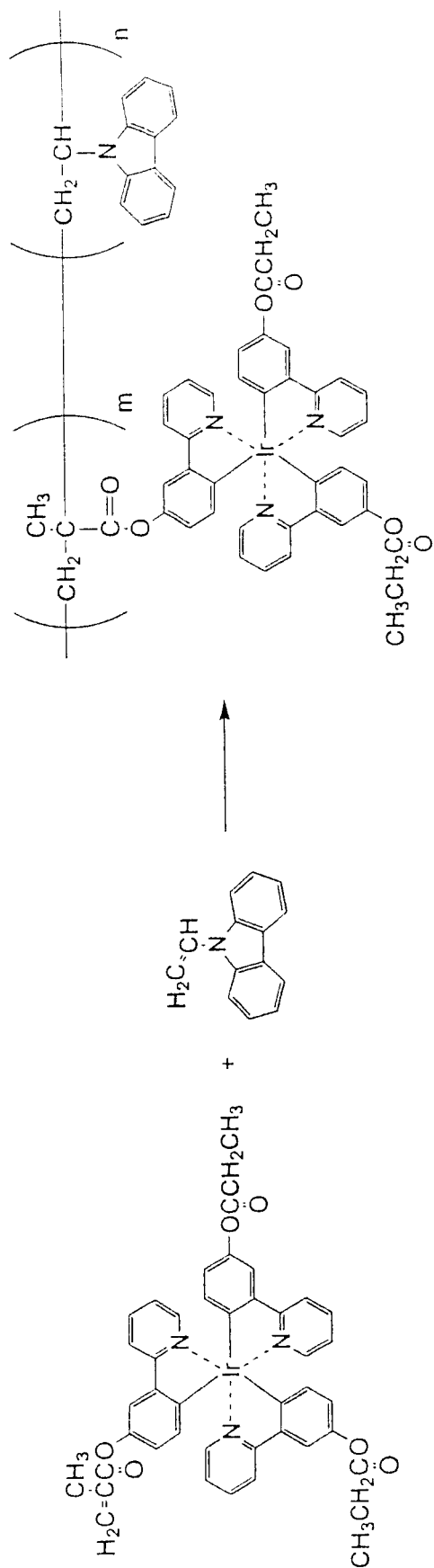


具体的讲, 在反应容器中加入 8ml 无水 THF、0.706g(1mmol) $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ 、0.600g(5.9mmol) 脱酸剂三乙胺后, 用 30 分钟滴加 0.106g(1mmol) 甲基丙烯酰氯溶解在 4ml 无水 THF 中得到的溶液, 在 20℃ 下反应 5 小时。再用 30 分钟向该反应溶液中滴加 0.370g(4mmol) 丙酰氯溶解在 4ml 无水 THF 中得到的溶液, 通过在 20℃ 下反应 5 小时使得残余的 OH 基反应, 过滤三乙胺的盐酸盐。蒸发滤液的溶剂至干, 得到的固体成分通过使用氯仿/甲醇混合溶剂重结晶 2 次精制, 得到 0.523g(0.59mmol) 粉末状的目标产物 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 。该络合物的鉴定采用 CHN 以及 Ir 的元素分析、IR 进行。

(实施例 1-2) 磷光发光性化合物: [2-(3-甲基丙烯酰基苯基)吡啶]二[2-(3-丙酰基苯基)吡啶]铱(III)/N-乙烯基咔唑共聚物(以下缩写为 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 共聚物)的合成

按照路线(5), 向反应容器中加入 0.222g (0.25mmol) 实施例 1 中合成的 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂ 络合物、0.918g (4.75mmol) N-乙烯基咔唑(VCz) (Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂ 和 VCz 的摩尔比为 5: 95)、0.010g (0.061mmol) 2, 2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)、10ml 醋酸丁酯, 进行氮气置换后, 在 80℃下反应 10 小时。

【化 15】



反应后,将生成物投入丙酮中进行再沉淀,通过过滤回收共聚物。将回收的共聚物的氯仿溶液投入甲醇中,再通过进行2次再沉淀来精制,沉淀回收后真空干燥,得到0.946g目标物 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 共聚物粉末。得到的共聚物的 CHN 以及 Ir 的元素分析支持 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂和 VCz 以 5:95 的摩尔比共聚。即,可以认为磷光发光性单元的重复数 m/载体输送性单元的重复数 n=5/95。另外,由共聚物的氯仿中的 GPC 可以得知,重均分子量换算成聚苯乙烯为 12000(由重均分子量计算出的平均聚合度为 37)。另外本发明的磷光发光性化合物在氯仿等有机溶剂中可溶。

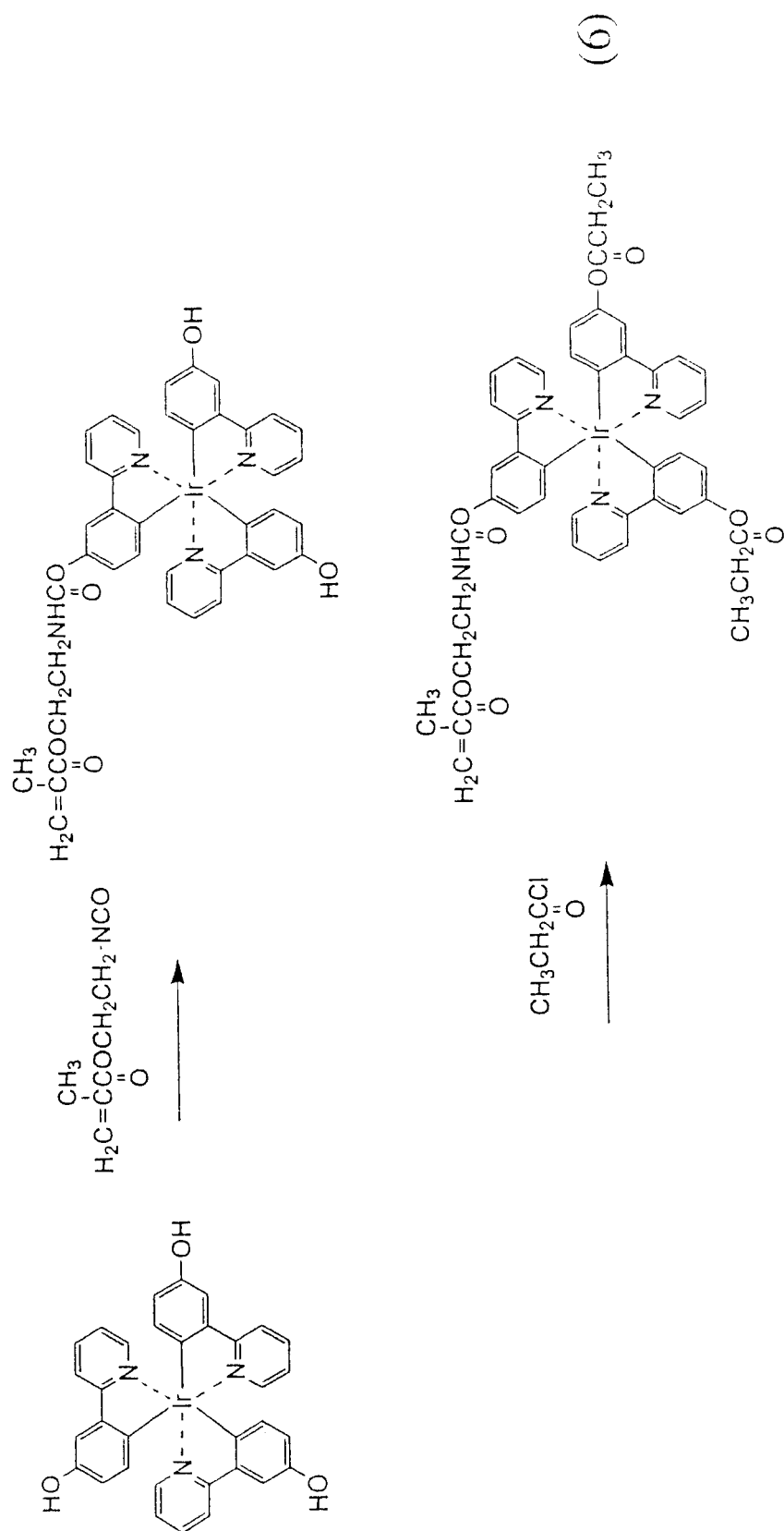
(实施例 1-3) 有机发光元件的制作

调制 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 共聚物和作为电子输送材料的二噁唑啉生物(tBu-PBD)的氯仿溶液。比率是 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 共聚物为 65 重量%,与之相对 tBu-PBD 为 35 重量%。在带有透明电极氧化铟锡(ITO)的玻璃基板上旋涂该溶液,形成厚度为 100nm 的膜,在其上面使用真空蒸镀法蒸镀 10nm Ca、100nm Al,制成阴极。当在该有机发光元件的 ITO 侧加上正电压、Al 侧加上负电压时,观察到由铱络合物引起的绿色的发光。发光量子效率为约 4%。

(实施例 2-1) 磷光发光性化合物的单体: {2-[3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)氨基甲酰氧基苯基]吡啶}二[2-(3-丙酰基苯基)吡啶]铱(III)(以下缩写为 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂)的合成

如路线(6)中所示,将实施例 1-1 中合成的单体中间体 Ir(HOPPy)₃与甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(MOI,昭和电工制造)以 1:1 反应,接着使得残余的 OH 基与 PrCoCl 反应,得到以 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂为主要成分的络合物。

【化 16】

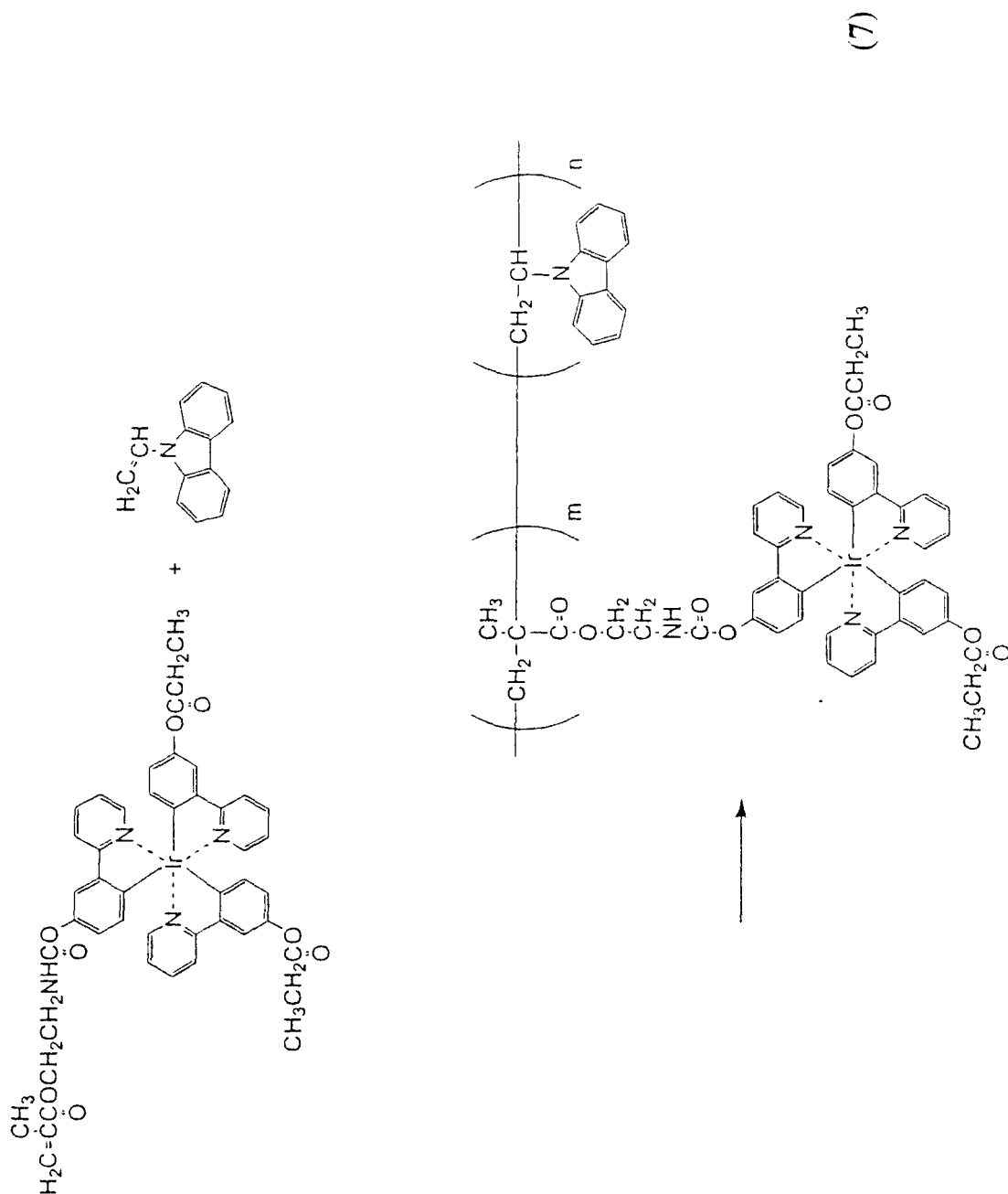


具体的讲,在反应容器中加入 8ml 无水 THF、0.706g(1mmol)Ir(HOPPy)₃、0.106g(1mmol)MOI,在 20℃下反应 5 小时。向该反应溶液中加入 0.600g (5.9mmol)脱酸剂三乙胺后,用 30 分钟滴加 0.370g (4mmol)丙酰氯溶解在 4ml 无水 THF 中得到的溶液,通过再在 20℃下反应 5 小时使得残余的 OH 基反应,过滤三乙胺的盐酸盐。蒸发滤液的溶剂至干,得到的固体成分通过使用氯仿/甲醇混合溶剂重结晶 2 次精制,得到 0.613g (0.63mmol)粉末状的目标产物 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂。该络合物的鉴定采用 CHN 以及 Ir 的元素分析、IR 进行。

(实施例 2-2) 磷光发光性化合物: {2-[3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)氨基甲酰氧基苯基]吡啶}二[2-(3-丙酰基苯基)吡啶]铱(III)/N-乙烯基咔唑共聚物(以下缩写为 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 共聚物)的合成

按照路线(7),向反应容器中加入 0.243g (0.25mmol)实施例 3 中合成的 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂络合物、0.918g (4.75mmol)N-乙烯基咔唑(VCz)(Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂和 VCz 的摩尔比为 5:95)、0.010g (0.061mmol)2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)、10ml 醋酸丁酯,进行氮气置换后,在 80℃下反应 10 小时。

【化 17】



反应后投入丙酮中进行再沉淀，通过过滤回收共聚物。将回收的共聚物的氯仿溶液投入甲醇中，再通过进行 2 次再沉淀来精制，沉淀回收后真空干燥，得到 1.053g 目标物 $Ir(MiPPy)(PrCOPPy)_2/VCz$ 共聚物粉末。得到的共聚物的 CHN 以及 Ir 的元素分析支持 $Ir(MiPPy)(PrCOPPy)_2$ 和 VCz 以 5: 95 的摩尔比共聚。即，可以认为磷光发光性单元的重复数 m /载体输送性单元的重复数 $n = 5/95$ 。另外，由共聚物的氯仿中的 GPC 可以得

知，重均分子量换算成聚苯乙烯为 23000（由重均分子量计算出的平均聚合度为 64）。另外本发明的磷光发光性化合物在氯仿等有机溶剂中可溶。

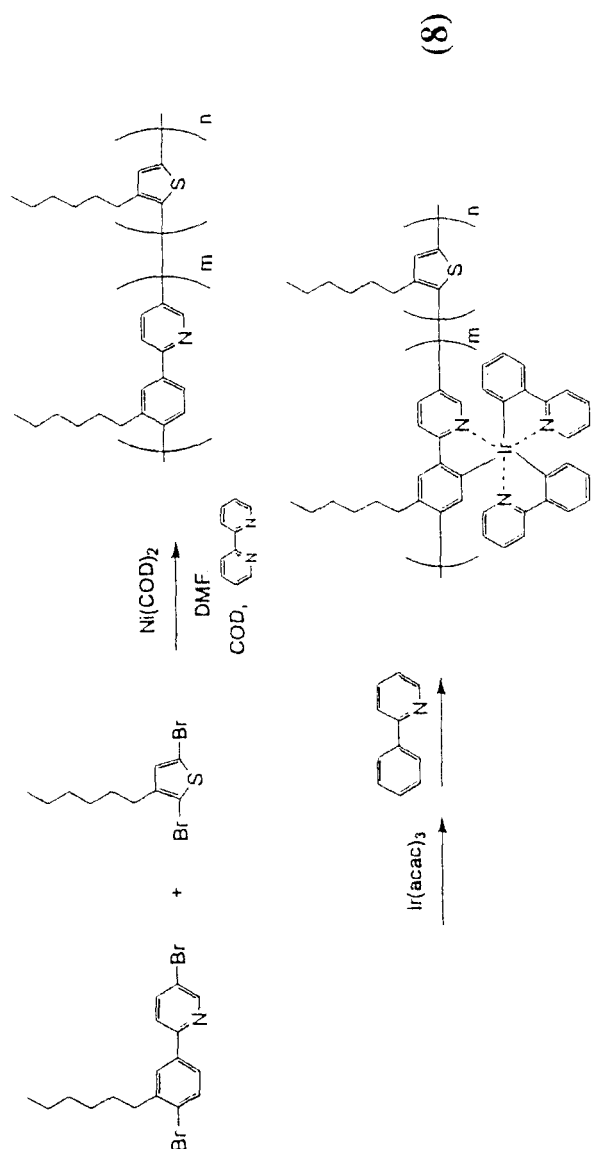
（实施例 2-3）有机发光元件的制作

调制 Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂/VCz 共聚物和 tBu-PBD 的氯仿溶液。比率是 Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂/VCz 共聚物为 65 重量%，与之相对 tBu-PBD 为 35 重量%。在带有 ITO 的玻璃基板上旋涂该溶液，形成厚度为 100nm 的膜，在其上面使用真空蒸镀法蒸镀 10nm Ca、100nm Al，制成阴极。当在该有机发光元件的 ITO 侧加上正电压、Al 侧加上负电压时，观察到由络合物引起的绿色的发光。发光量子效率为约 3%。

（实施例 3-1）磷光发光性化合物：[2-(3-己基苯基)吡啶]二(2-苯基吡啶)铱(III)/3-己基噻吩共聚物（以下缩写为 Ir (HPPy) PPy₂/HT 共聚物）的合成

如路线(8)中所示，按照常规方法，在 10ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 中在 Ni (COD)₂ (0)（其中 COD 表示环戊二烯基）催化剂存在下，将 0.099g (0.25mmol) 5-溴-2-(4-溴-3-己基苯基)吡啶和 1.549g (4.75mmol) 3-己基-2,5-二溴噻吩 (HTBr₂) ((HPPyBr₂) 和 (HTBr₂) 摩尔比为 5:95) 共聚，合成 2-(3-己基苯基)吡啶/3-己基噻吩共聚物 (HPPy/HT 共聚物)。接着在间甲酚中溶解 0.625g (4mmol) 该 HPPy/HT 共聚物和 0.099g (0.2mmol) Ir(acac)₃，在 250℃ 下反应 10 小时。再向该溶液中加入 0.062g (0.4mmol) 苯基吡啶 (PPy)，在 250℃ 下反应 10 小时。

【化 18】



反应后投入丙酮中进行再沉淀，通过过滤回收共聚物。将回收的共聚物的 DMF 溶液投入丙酮中，再通过进行 2 次再沉淀来精制，沉淀回收后真空干燥，得到 0.564g 目标物 $\text{Ir}(\text{HPPy})\text{PPy}_2/\text{HT}$ 共聚物粉末。

共聚物的 CHN 以及 Ir 的元素分析支持推定的结构。即，可以认为磷光发光性单元的重复数 m /载体输送性单元的重复数 $n = 5/95$ 。另外，由六氟异丙醇中共聚物的 GPC 可以得知，重均分子量换算成聚苯乙烯为 18000(由重均分子量计算出的平均聚合度为 68)。另外本发明的磷光发光性化合物在 DMF 等有机溶剂中可溶。

(实施例 3-2) 有机发光元件的制作

调制 Ir (HPPy) PPy₂/HT 共聚物和 tBu-PBD 的氯仿溶液。比率是 Ir (HPPy) PPy₂/HT 共聚物为 65 重量%，与之相对 tBu-PBD 为 35 重量%。在带有 ITO 的玻璃基板上旋涂该溶液，形成厚度为 100nm 的膜，在其上面使用真空蒸镀法蒸镀 10nm Ca、100nm Al，制成阴极。当在该有机发光元件的 ITO 侧加上正电压、Al 侧加上负电压时，观察到由铱络合物引起的黄色的发光。发光量子效率为约 1%。

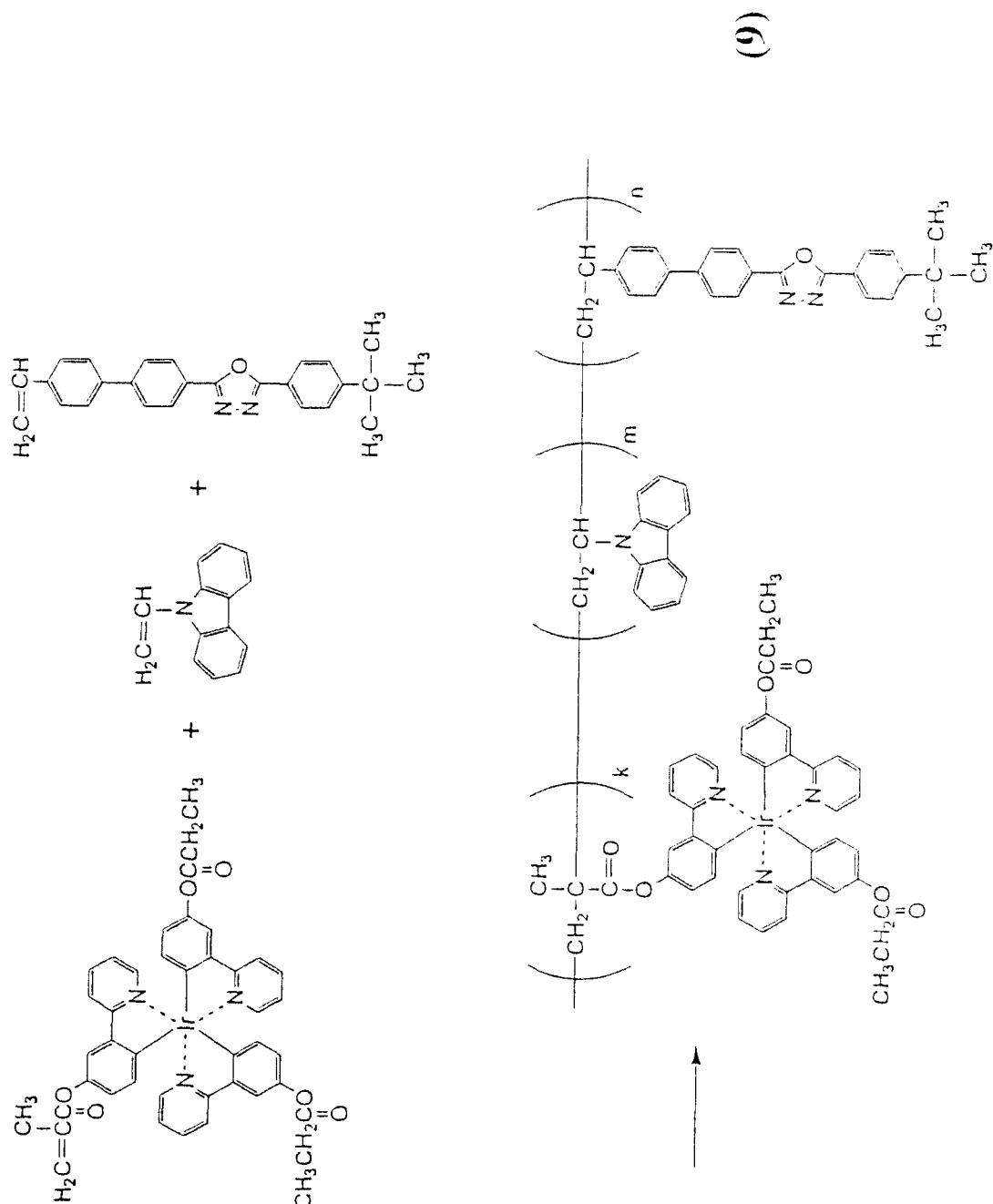
(实施例 4-1) 电子输送性化合物的单体：2-(4-叔丁基-苯基)-(4'-乙烯基-联苯-4-基)-[1, 3, 4]噁二唑（以下缩写为 VPBD）的合成按照特开平 10-1665 号公报中公开的方法，合成 VPBD。

(实施例 4-2) 磷光发光性化合物：[2-(3-甲基丙烯酰基苯基)吡啶]二[2-(3-丙酰基苯基)吡啶]铱(III)/N-乙烯基咔唑/2-(4-叔丁基-苯基)-5-(4'-乙烯基-联苯-4-基)-[1, 3, 4]噁二唑共聚物（以下缩写为 Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂/VCz/VPBD 共聚物）的合成

按照下述路线(9)，向反应容器中加入 0.222g (0.25mmol) 实施例 1-1 中合成的 Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂ 络合物、0.628g (3.25mmol) VCz、0.571g (1.50mmol) 上述实施例 4-1 中合成的 VPBD (摩尔比为 Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂: VCz: VPBD = 5: 65: 30)、0.010g (0.061mmol) 2, 2'-偶氮双(异丁腈) (AIBN)、10ml 苯，进行氮气置换后，在 80℃ 下反应 10 小时。

反应后将生成物投入丙酮中进行再沉淀，通过过滤回收共聚物。将回收的共聚物的氯仿溶液投入甲醇中，再通过进行 2 次再沉淀来精制，沉淀回收后真空干燥，得到 0.080g 目标物 Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂/VCz/VPBD 共聚物粉末。

【化 19】



得到的共聚物（磷光发光性化合物）的 CHN 以及 Ir 的元素分析支持以 Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂: VCz: VPBD = 5: 65: 25 的摩尔比共聚。即，可以认为（磷光发光性单元的重复数: k）/（载体输送性单元的重复数 m+n）= 5/90。另外，由共聚物的氯仿中的 GPC 可以得知，共聚物的重均分子量换算成聚苯乙烯为 30000（由重均分子量计算出的平均聚合度为 2.5）。该共聚物在氯仿等有机溶剂中可溶。

(实施例 4-3) 有机发光元件的制作

调制实施例 4-2 中得到的 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2/\text{VCz}/\text{VPBD}$ 共聚物的氯仿溶液。在作为透明电极的带有氧化铟锡 (ITO) 的玻璃基板上旋涂该溶液, 形成厚度为 100nm 的膜, 在其上面使用真空蒸镀法蒸镀 10nm Ca、100nm Al, 制成阴极, 得到有机发光元件。当在该有机发光元件的 ITO 侧加上正电压、Al 侧加上负电压时, 观察到由铱络合物引起的绿色的发光。发光量子效率为约 3%。

(实施例 5-1) 电子输送性高分子化合物: 聚-VPBD (以下缩写为 PVPBD) 的合成

按照特开平 10-1655 号公报中公开的方法合成 PVPBD。

(实施例 5-2)

调制实施例 1-2 中得到的 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2/\text{VCz}$ 共聚物和实施例 5-1 中得到的 PVPBD 的氯仿溶液。比率是 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2/\text{VCz}$ 共聚物为 65 重量%, 与之相对 PVPBD 为 35 重量%。在作为透明电极的带有氧化铟锡 (ITO) 的玻璃基板上旋涂该溶液, 形成厚度为 100nm 的膜, 在其上面使用真空蒸镀法蒸镀 10nm Ca、100nm Al, 制成阴极, 得到有机发光元件。当在该有机发光元件的 ITO 侧加上正电压、Al 侧加上负电压时, 观察到由铱络合物引起的绿色的发光。发光量子效率为约 4.5%。

(实施例 6-1) 含有蓝色磷光发光部位的单体: 二(2-(2,4-二氟苯基)吡啶酸)(5-甲基丙烯酰氧基甲基吡啶甲酸)铱(III) (以下缩写为 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(5\text{-CH}_2\text{MA-pic})$) 的合成

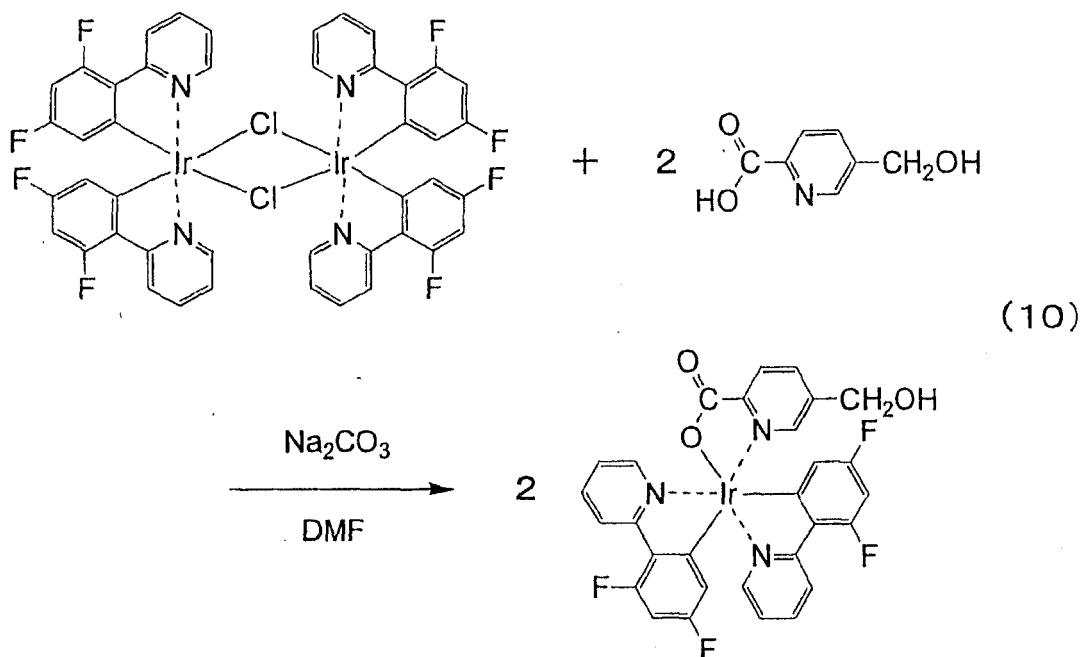
如路线 (10) 中所示, 合成二(2-(2,4-二氟苯基)吡啶酸)(5-(羟甲基)吡啶甲酸)铱(III) (以下缩写为 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(5\text{-CH}_2\text{OH-pic})$)。即, 在氩气流下向 121.6mg (0.1mmol) $[\text{Ir}(2,4\text{-F-}$

-ppy)₂Cl]₂、45.9mg (0.3mmol) 5-羟甲基吡啶甲酸、106.0mg (1.0mmol) 碳酸钠中加入 10ml N, N-二甲基甲酰胺, 在 80℃ 下搅拌 2 小时。向反应液中加入 50ml 水后, 用乙酸乙酯萃取。该溶液用硫酸镁干燥后, 浓缩, 用柱色谱法 (硅胶, 甲醇: 氯仿 = 1: 19 (体积比)) 精制。再将其通过己烷/氯仿重结晶, 得到 108.7mg Ir(2, 4-F-ppy)₂(5-CH₂OH-pic) 黄色结晶。收率 75%。鉴定通过 ¹H-NMR 和 CHN 元素分析来进行。

¹H-NMR (270 MHz, DMSO-d₆),

ppm: 8.54(d, 1H, J = 4.6), 8.3 - 8.2(m, 2H), 8.1 - 8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.61(d, 1H, J = 4.9), 7.49(dd, 1H, J = 6.6, .6.6), 7.32(dd, 1H, J = 6.6, .6.6), 6.9 - 6.7(m, 2H), 5.71(dd, 1H, J = 8.9, 2.4), 5.46(dd, 1H, J = 8.5, 2.3), 5.42(t, 1H, J = 4.6), 4.49(d, 2H, J = 4.6). 元素分析. 实测值: C 48.05, H 2.54, N 5.86. 计算值: C 48.06, H 2.50, N 5.80.

【化 20】

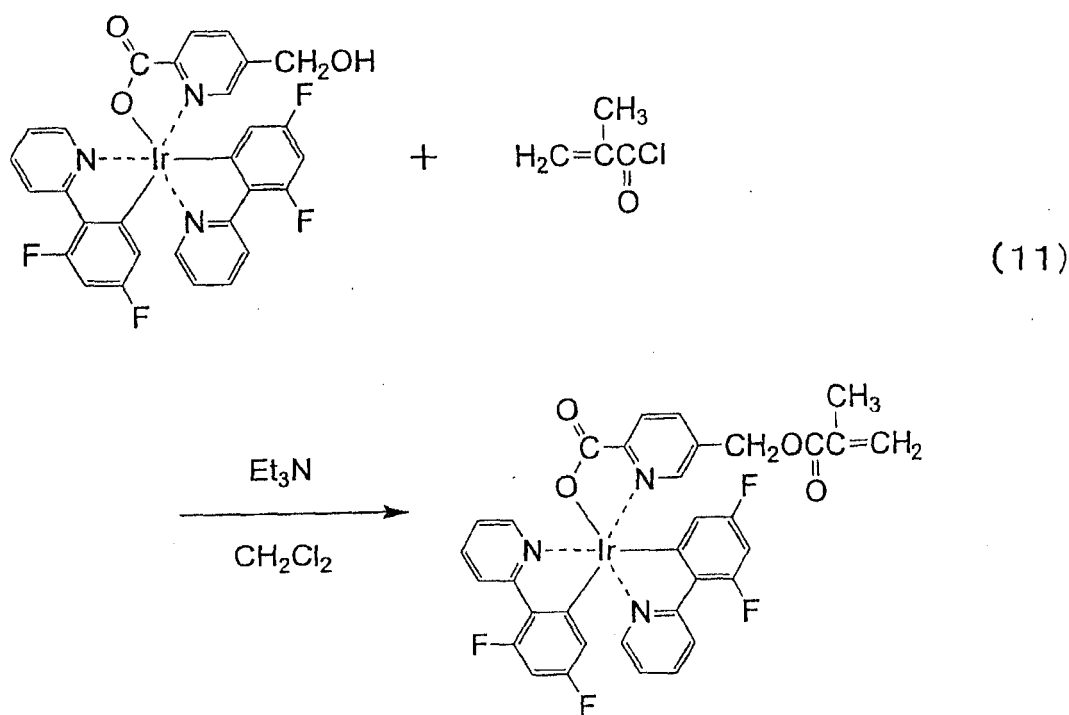


接着如路线 (11) 中所示, 合成 Ir(2, 4-F-ppy)₂(5-CH₂MA-pic)。即, 在氩气流下将 72.5mg (0.1mmol) Ir(2, 4-F-ppy)₂(5-CH₂OH-pic) 和 0.2mg 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚溶解在 10ml 无水二氯甲烷中, 加入 101.2mg (1.0mmol) 三乙胺和 52.3mg (0.5mmol) 甲基丙烯酰氯, 在室温下搅拌 2 小时。向反应液中加入 50ml 水, 用氯仿萃取。其溶液用硫酸镁干燥后, 浓缩, 用柱色谱法 (硅胶, 甲醇: 氯仿 = 3: 97 (体积比)) 精

制。再将其通过己烷/氯仿重结晶,得到 70.6mg $\text{Ir}(\text{2, 4-F-ppy})_2(\text{5-CH}_2\text{MA-pic})$ 黄色结晶。收率 89%。鉴定通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 CHN 元素分析来进行。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6), ppm:
 8.53(d, 1H, $J = 5.1$), 8.28(d, 1H, $J = 8.4$), 8.22(d, 1H, $J = 8.6$), 8.1 - 8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.66(d, 1H, $J = 4.9$), 7.48(dd, 1H, $J = 6.5, .6.5$), 7.31(dd, 1H, $J = 6.5, .6.5$), 6.9 - 6.7(m, 2H), 5.84(s, 1H), 5.7 - 5.6(m, 2H), 5.47(dd, 1H, $J = 8.8, 2.6$), 5.24(d, 2H, $J = 2.7$), 1.78(s, 3H). 元素分析. 实测值: C 49.92, H 2.87, N 5.28. 计算值: C 50.00, H 2.80, N 5.30.

【化 21】



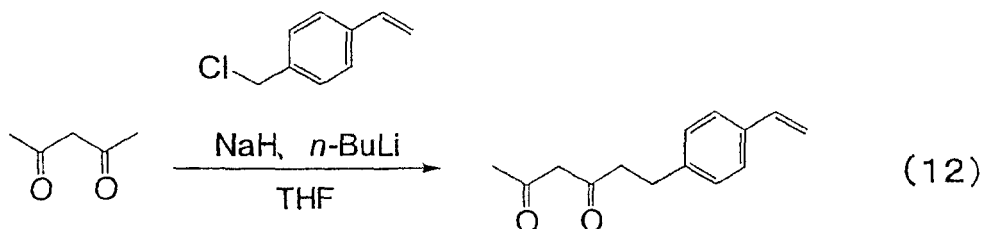
(实施例 6-2) 含有绿色磷光发光性部位的单体: [6-(4-乙烯基苯基)-2, 4-己二酸]二(2-苯基吡啶)铱(III) (以下缩写为 $\text{Ir}(\text{ppy})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$) 的合成

如路线(12)中所示,使得乙酰基丙酮与 4-乙烯基苄基氯反应合成 6-(4-乙烯基苯基)-2, 4-己二酮。即,在氮气气氛下称量 1.23g (60%在油中) (31mmol) 氢化钠,向其中加入 60ml 干燥的四氢呋喃(以下缩写为 THF),用冰浴冷却至 0°C 。向该悬浊液中滴加 2.5g (24mmol) 乙酰基丙酮和 1ml 六甲基磷三酰胺的混合溶液,生成无色的沉淀。在 0°C 下搅

拌 10 分钟后, 滴加 17.5ml (28mmol) 正丁基锂的己烷溶液 (1.6M), 沉淀溶解, 再在 0℃ 下搅拌 20 分钟。向得到的浅黄色溶液中滴加 4.0g (26mmol) 4-乙烯基苄基氯, 反应液恢复到室温并搅拌 20 分钟后, 加入稀盐酸使得水层为酸性。用饱和氯化钠水溶液洗净有机层, 用硫酸镁干燥后, 使用旋转蒸发器馏去溶剂。将得到的反应混合物加到硅胶柱上, 用己烷/二氯甲烷的 1:1 (体积比) 混合溶剂展开, 分离出主要产物。得到的溶液通过在减压下馏去溶剂, 得到 3.0g (14mmol) 目标物 6-(4-乙烯基苯基)-2,4-己二酮, 为褐色液体。收率 56%。鉴定通过 CHN 元素分析、 ^1H -NMR 来进行。

^1H -NMR (CDCl_3): 烯醇; δ 7.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, 芳香), 7.14 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 芳香), 6.68 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 乙烯), 5.70 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H, 乙烯), 5.46 (s, 1 H, 二酮-次甲基), 5.20 (d, $J = 11.1$ Hz, 1 H, 乙烯), 2.91 (t, $J = 5.7$ Hz, 2 H, 亚甲基), 2.58 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, 亚甲基), 2.03 (s, 3 H, 甲基)。酮; δ 7.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, 芳香), 7.14 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 芳香), 6.68 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 乙烯), 5.70 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H, 乙烯), 5.20 (d, $J = 11.1$ Hz, 1 H, 乙烯), 3.53 (s, 2 H, $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})$), 2.89 (m, 4 H, 亚乙基), 2.19 (s, 3 H, 甲基)。烯醇: 酮 = 6 : 1。元素分析: 计算值 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 77.75; H, 7.46。实测值: C, 77.49; H, 7.52。

【化 22】



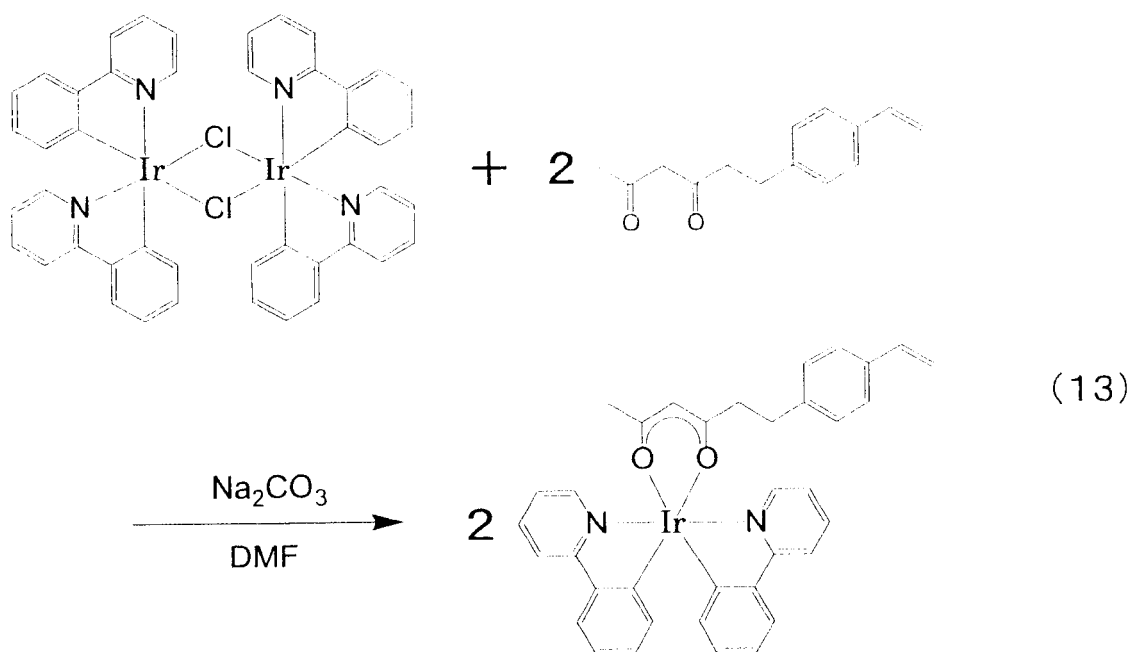
如路线 (13) 中所示, 使得该 6-(4-乙烯基苯基)-2,4-己二酮与按照常规方法合成的 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ 反应合成 $\text{Ir}(\text{ppy})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 。即, 将 342mg (0.32mmol) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ 、158mg (1.5mmol) 碳酸钠和 5mg (0.023mmol) 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚溶解在 5ml N,N-二甲基甲酰胺 (以下缩写为 DMF) 中, 向其中加入 210mg (0.97mmol) 6

- (4-乙烯基苯基)-2,4-己二酮, 在 65℃ 下加热搅拌 1 小时。接着向冷却至室温的反应溶液中加入稀盐酸水溶液后, 用氯仿萃取浅黄色的成分。使用旋转蒸发器馏去溶剂后, 将残渣溶解在少量的二氯甲烷中, 使用硅胶柱色谱 (展开液: 二氯甲烷) 分离出黄色的主要产物。减压干燥该溶液, 加入二氯甲烷-己烷混合溶液, 在 -20℃ 下进行重结晶, 得到 354mg (0.49mmol) $\text{Ir}(\text{ppy})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 浅黄色结晶。收率 78%。

鉴定通过 CHN 元素分析、 ^1H -NMR 来进行。

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.47 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H, ppy), 8.21 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H, ppy), 7.9 - 7.5 (m, 6 H, ppy), 7.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, 苯乙烯基-芳香), 7.00 (m, 2 H, ppy), 6.89 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, 苯乙烯基-芳香), 6.75 (m, 5 H, ppy 和 乙烯), 6.28 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, ppy), 7.67 (d, $J = 17.6$ Hz, 1 H, 乙烯), 5.19 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, 乙烯), 5.17 (s, 1 H, 二酮酸-次甲基), 2.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, 亚乙基), 2.36 (m, 2 H, 亚乙基), 1.75 (s, 3 H, 甲基)。元素分析: 计算值 $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2$: C, 60.40; H, 4.36; N, 3.91。实测值: C, 61.35; H, 4.34; N, 3.83。

【化 23】

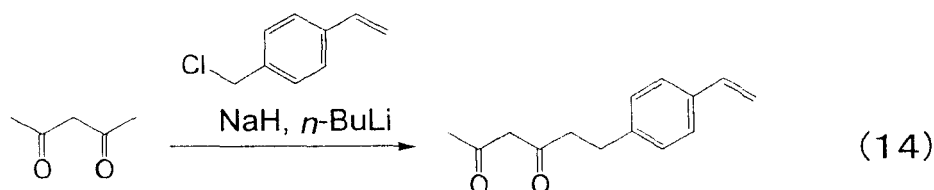


(实施例 6-3) 含有红色磷光发光性部位的单体: [6-(4-乙烯基苯基)-2,4-己二酮]二[2-(2-吡啶基)苯并噻吩基]铱(III) {以下缩写为 Ir(btp)₂[1-(StMe)-acac]} 的合成

如路线(14)中所示,使得乙酰基丙酮与4-乙烯基苄基氯反应合成6-(4-乙烯基苯基)-2,4-己二酮。即,在氮气气氛下称量1.23g(60%在油中)(31mmol)氢化钠,向其中加入60ml干燥的四氢呋喃(以下缩写为THF),用冰浴冷却至0℃。向该悬浊液中滴加2.5g(24mmol)乙酰基丙酮和1ml六甲基磷三酰胺(以下简称HMPA)的混合溶液,生成无色的沉淀。在0℃下搅拌10分钟后,滴加17.5ml(28mmol)正丁基锂的己烷溶液(1.6M),沉淀溶解,再在0℃下搅拌20分钟。向得到的浅黄色溶液中滴加4.0g(26mmol)4-乙烯基苄基氯,反应液恢复到室温并搅拌20分钟后,加入稀盐酸使得水层为酸性。用饱和氯化钠水溶液洗净有机层,用硫酸镁干燥后,使用旋转蒸发器馏去溶剂。将得到的反应混合物加到硅胶柱上,用己烷/二氯甲烷的1:1(体积比)混合溶剂展开,分离出主要产物。得到的溶液通过在减压下馏去溶剂,得到3.0g(14mmol)目标物6-(4-乙烯基苯基)-2,4-己二酮,为褐色液体。收率56%。鉴定通过CHN元素分析、¹H-NMR来进行。

¹H NMR: 烯醇; δ 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, 芳香), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 芳香), 6.68 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, 乙烯), 5.70 (d, J = 17.0 Hz, 1 H, 乙烯), 5.46 (s, 1 H, 烯酸-次甲基), 5.20 (d, J = 11.1 Hz, 1 H, 乙烯), 2.91 (t, J = 5.7 Hz, 2 H, 亚甲基), 2.58 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, 亚甲基), 2.03 (s, 3 H, 甲基)。酮; δ 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, 芳香), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 芳香), 6.68 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, 乙烯), 5.70 (d, J = 17.0 Hz, 1 H, 乙烯), 5.20 (d, J = 11.1 Hz, 1 H, 乙烯), 3.53 (s, 2 H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.89 (m, 4 H, 亚乙基), 2.19 (s, 3 H, 甲基)。烯酸: 酮 = 6 : 1。元素分析: 计算值 C₁₄H₉O₂: C, 77.75; H, 7.46。实测值: C, 77.49; H, 7.52。

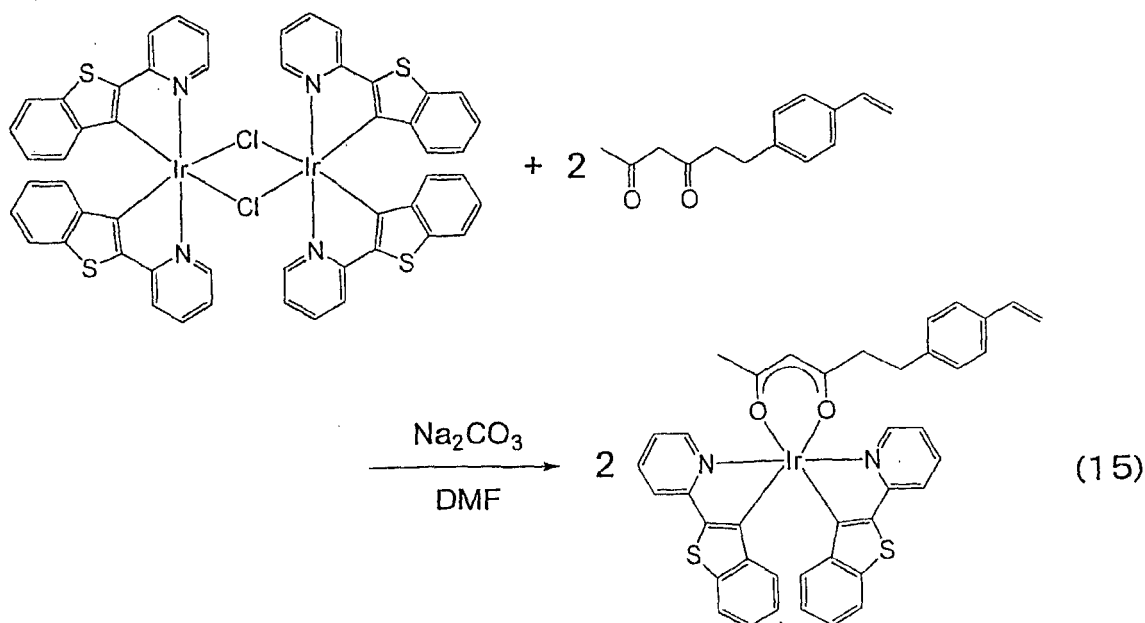
【化 24】



接着, 如路线 (15) 中所示, 使得该 6 - (4 - 乙烯基苯基) - 2, 4 - 己二酮与按照常规方法 (例如 S.Lamansky, et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001) 中记载) 合成的二 (μ - 氯) 四 (2 - (2 - 吡啶基) 苯并噻吩基) 二铱 (以下缩写为 $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}]_2$) 反应合成 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1 - (\text{StMe}) - \text{acac}]$ 。即, 将 253mg (0.20mmol) $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}]_2$ 悬浮在 10ml N, N - 二甲基甲酰胺 (以下缩写为 DMF) 中, 加入 161mg (0.74mmol) 6 - (4 - 乙烯基苯基) - 2, 4 - 己二酮和 64mg 碳酸钠以及 1.9mg 2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酚 (以下缩写为 BHT) (0.0086mmol), 在 80℃ 下加热搅拌 1 小时。向得到的反应混合物中加入 100ml 水和 50ml 氯仿, 振动, 用硫酸镁干燥有机层后, 再用旋转蒸发器减压至干。接着将二氯甲烷作为萃取液, 用硅胶柱精制粗精制物, 得到红褐色的溶液。该溶液在减压下浓缩, 加入己烷, 通过在 -20℃ 下重结晶得到 153mg (0.18mmol) 目标物 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1 - (\text{StMe}) - \text{acac}]$, 为红褐色固体 (收率 47%)。鉴定通过 CHN 元素分析、 ^1H -NMR 来进行。

^1H NMR: δ 8.40 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H, btp), 7.97 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H, btp), 7.65 (m, 6 H, btp), 7.1 - 6.7 (m, 10 H, 芳香), 6.63 (dd, $J = 17.8, 11.1$ Hz, 1 H, 乙烯), 6.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, btp), 6.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, btp), 5.65 (d, $J = 17.8$ Hz, 1 H, 乙烯), 5.22 (s, 1 H, 二酮酸-次甲基), 5.18 (d, $J = 11.1$ Hz, 1 H, 乙烯), 2.56 (m, 2 H, 亚乙基), 2.37 (m, 2 H, 亚乙基), 1.75 (s, 3 H, 甲基)。元素分析: 计算值 $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 58.02; H, 3.77; N, 3.38。实测值: C, 57.79; H, 3.81; N, 3.55。

【化 25】



(实施例 6-4) 白色磷光发光性化合物的合成

合成含有实施例 6-1~6-3 中合成的具有发光功能的 3 种单体以及具有空穴输送功能的 N-乙烯基咔唑的共聚物。

将 1.55g (8.0mmol) N-乙烯基咔唑、58.0mg (0.08mmol) Ir(2,4-F-ppy)₂(3-ST-pic)、1.1mg (0.0015mmol) Ir(ppy)₂[1-(St-Me)-acac]、1.2mg (0.0015mmol) Ir(btp)₂[1-(StMe)-acac]、13mg (0.08mmol) AIBN 溶解在 40ml 无水甲苯中,再吹入 1 小时氩气。将该溶液升温至 80℃,开始聚合反应,并搅拌 8 小时。冷却后,将反应液滴入 250ml 甲醇中,使得聚合物沉淀,通过过滤回收。再将回收的聚合物溶解在 25ml 氯仿中,将该溶液滴入 250ml 甲醇中使之再沉淀进行精制后,通过在 60℃下真空干燥 12 小时,得到 116.3mg 目标物即具有发光为蓝色、绿色以及红色的 3 种磷光发光性单元的白色磷光发光性化合物。

由得到的共聚物(磷光发光性化合物)的 Ir 元素分析结果得知, Ir 络合物(磷光发光性单元)的含量为 1.07mol%。另外,由共聚物在氯仿中的 GPC 得知,重均分子量换算成聚苯乙烯为 12400。

(实施例 6-5) 有机发光元件的制作

除了使用实施例 6-2 中合成的共聚物代替 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2/\text{VCz}$ 共聚物以外, 与实施例 1-3 同样进行有机发光元件的制作。

在该有机发光元件的 ITO 侧加上正电压、在 Al 侧加上负电压时, 用肉眼可观察到白色的发光。

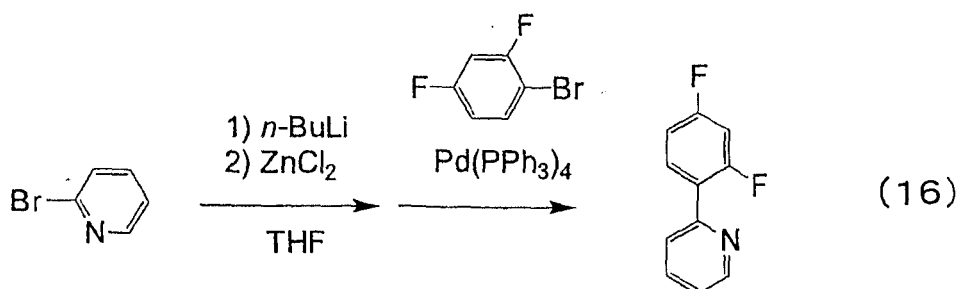
有机发光元件的发光光谱如图 3 中所示。分别在 480nm、520nm、620nm 处观察到对应于 3 种磷光发光性单元 (蓝、绿、红) 的发光光谱。发光色的色度为 (0.32、0.33)。

(实施例 7-1) 含有蓝色磷光发光性部位的单体: 二 (2- (2, 4-二氟苯基) 吡啶酸) (3- (4-乙烯基苯基) 甲氧基甲基吡啶甲酸) 铱 (III) (以下缩写为 $\text{Ir}(2, 4-\text{F}-\text{ppy})_2(3-\text{ST}-\text{pic})$) 的合成

如路线 (16) 中所示, 合成 2- (2, 4-二氟苯基) 吡啶。即, 在氩气流下将 8.69g (55.0mmol) 2-溴吡啶溶解在 200ml 无水四氢呋喃中, 冷却至 -78°C , 用 30 分钟滴加 38.7ml (61.9mmol) 1.6M 正丁基锂的己烷溶液。滴加完后, 在用 30 分钟滴加 7.5g (55.0mmol) 氯化锌溶解在 50ml 无水四氢呋喃 (THF) 中的溶液。滴加完后, 缓慢升温至 0°C , 加入 9.65g (55.0mmol) 1-溴-2, 4-二氟苯和 2.31g (2.0mmol) 四 (三苯基磷) 钯 (0), 回流下搅拌 6 小时后, 向反应液中加入 200ml 饱和盐水, 用乙醚萃取、萃取液干燥后, 浓缩, 通过柱色谱法 (硅胶; 氯仿: 己烷 = 1: 1 (体积比)) 精制, 得到 2- (2, 4-二氟苯基) 吡啶, 为无色透明的油。产量 6.00g, 收率 63%。鉴定通过 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 和 CHN 元素分析来进行。

$^1\text{H}-\text{NMR}$ (270 MHz, CDCl_3), ppm: 8.71(d, 1H, $J = 4.6$ Hz), 8.00(td, 1H, $J = 8.9, 6.5$ Hz), 7.8 - 7.7(m, 2H), 7.3 - 7.2(CHCl_3 外包, 1H), 7.1 - 6.8(m, 2H). 元素分析. 实测值: C 68.98, H 3.80, N 7.31. 计算值: C 69.11, H 3.69, N 7.33.

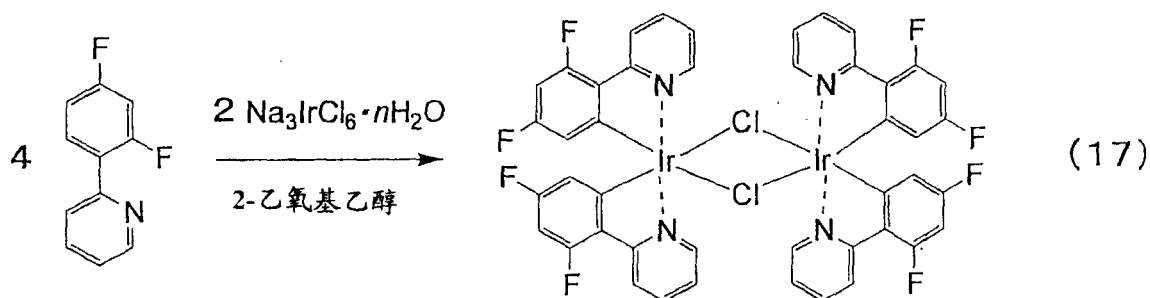
【化 26】



接着如路线(17)中所示,合成铱的2核络合物、二(μ -氯)四(2-(2,4-二氟苯基)吡啶)二铱(III)(以下缩写为 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$)。即,将0.96g(5.0mmol)2-(2,4-二氟苯基)吡啶和1.00g六氯铱(III)酸钠 n 水合物(和光纯药工业制造)溶解在40ml2-乙氧基乙醇:水=3:1的混合溶剂中,吹入30分钟氩气后,回流下搅拌5小时。过滤生成的沉淀,用乙醇和少量丙酮洗净,真空下干燥5小时,得到 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ 黄色粉末。产量0.79g。收率86%。鉴定通过 $^1\text{H-NMR}$ 和CHN元素分析来进行。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3), ppm: 9.12(d, 4H, $J = 5.7$ Hz), 8.31(d, 4H, $J = 8.6$ Hz), 7.83(dd, 4H, $J = 7.6, 7.6$ Hz), 6.82(dd, 4H, $J = 7.3, 7.3$ Hz), 6.34(ddd, 4H, $J = 11.6, 10.0, 2.4$ Hz), 5.29(dd, 4H, $J = 9.5, 2.4$ Hz). 元素分析. 实测值: C 43.69, H 3.53, N 3.54. 计算值: C 43.88, H 3.45, N 3.56.

【化 27】

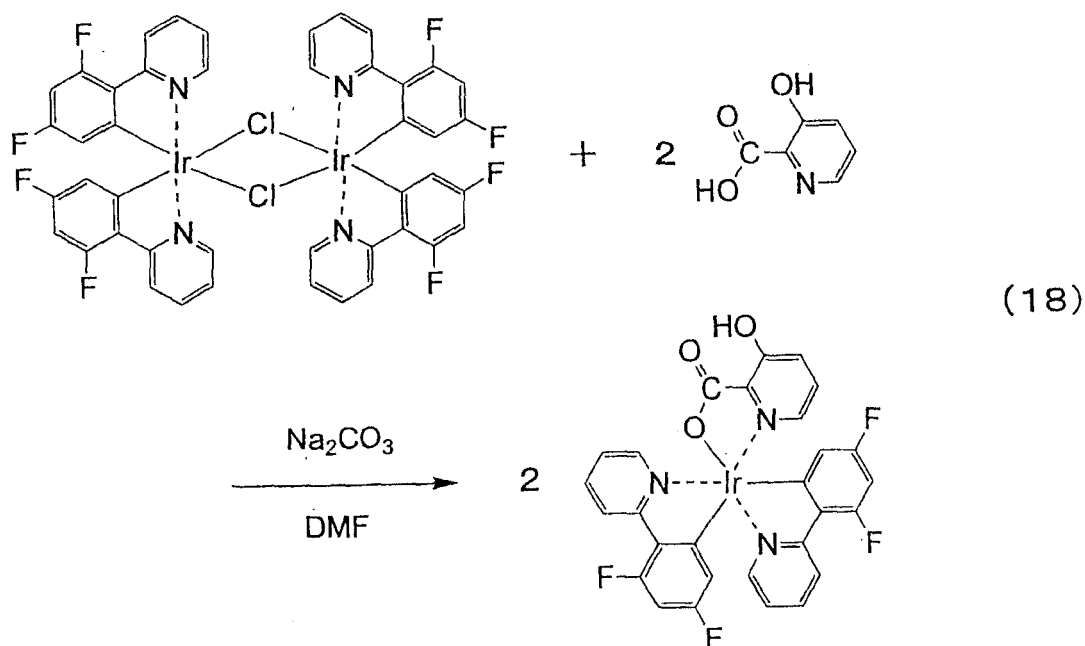


接着如路线(18)中所示,合成二(2-(2,4-二氟苯基)吡啶酸)(3-羟基吡啶甲酸)铱(III)(以下缩写为 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-OH-pic})$)。即,在氩气流下向 121.6mg (0.1mmol) $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ 、41.7mg (0.3mmol) 3-羟基吡啶酸、106.0mg (1.0mmol) 碳酸钠中加入 10ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),在 80℃下搅拌 2 小时。向反应液中加入 50ml 水后,用乙酸乙酯萃取。其溶液用硫酸镁干燥后,浓缩,用柱色谱法(硅胶,甲醇:氯仿=3:97(体积比))精制。再将其通过己烷/氯仿重结晶,得到 101.0mg $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-OH-pic})$ 黄色结晶。收率 71%。鉴定通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 CHN 元素分析来进行。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6), ppm:

13.6(br, 1H), 8.50(d, 1H, $J = 5.9$ Hz), 8.25(d, 2H, $J = 11.1$ Hz), 8.1 - 8.0(m, 2H), 7.69(d, 1H, $J = 5.7$ Hz), 7.62(d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.53(d, 1H, $J = 4.6$ Hz), 7.50(d, 1H, $J = 5.7$ Hz), 7.36(t, 1H, $J = 4.5$ Hz), 7.24(d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 6.9 - 6.7(m, 2H), 5.66(dd, 1H, $J = 8.6, 2.4$ Hz), 5.48(dd, 1H, $J = 8.6, 2.4$ Hz). 元素分析. 实测值: C 47.29, H 2.33, N 5.86. 计算值: C 47.32, H 2.27, N 5.91.

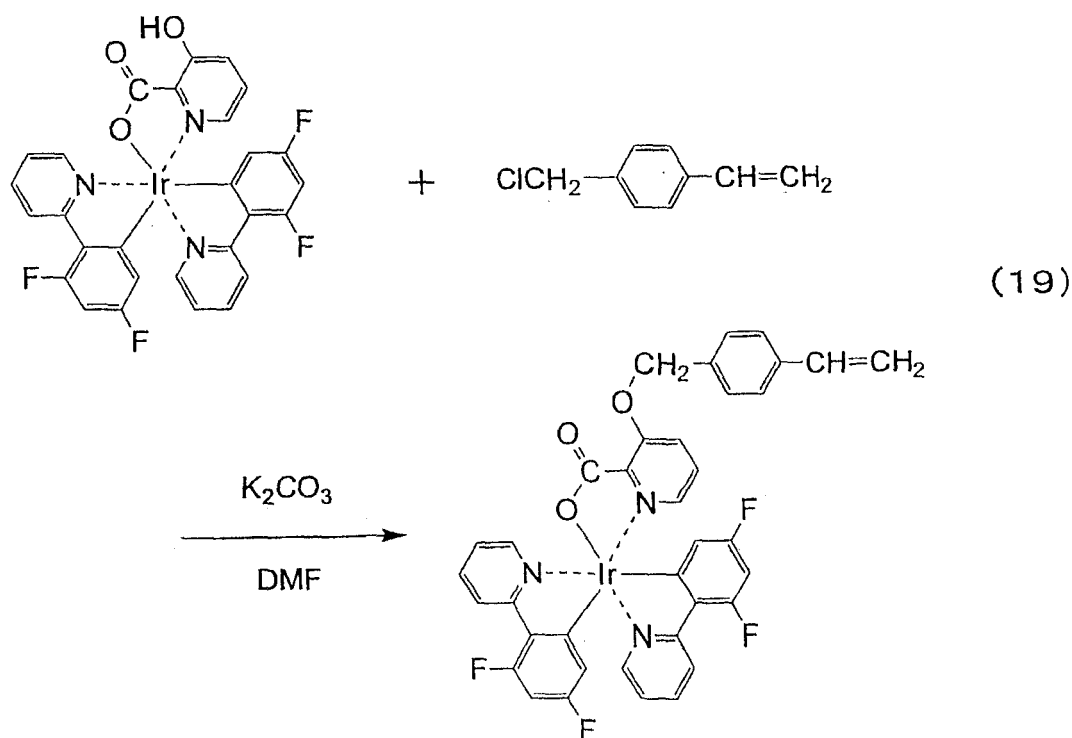
【化 28】



接着如路线(19)中所示,合成 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 。即,在氩气流下向 106.5mg (0.15mmol) $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-OH-pic})$ 、207.3mg (1.5mmol) 碳酸钾和 0.3mg 2,6-二叔丁基-羟基甲苯中加入 15ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺,再加入 91.5mg (0.6mmol) 4-乙烯基苄基氯,在 80℃ 下搅拌 4 小时。向反应液中加入 100ml 水,使得生成物沉淀并过滤,用柱色谱法(硅胶,甲醇:氯仿 = 3: 97 (体积比))精制。再将其通过己烷/氯仿重结晶,得到 72.0mg $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 黄色结晶。收率 58%。鉴定通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 CHN 元素分析来进行。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6), ppm: 8.59(d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 8.3 - 8.2(m, 2H), 8.1 - 8.0(m, 2H), 7.9(d, 1H, $J = 8.6$ Hz), 7.67(d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 7.6 - 7.3(m, 7H), 6.9 - 6.7(m, 3H), 5.85(d, 1H, $J = 17.8$ Hz), 5.67(dd, 1H, $J = 8.9, 2.4$ Hz), 5.45(dd, 1H, $J = 8.9, 2.4$ Hz), 5.29(s, 2H), 5.27(d, 1H, $J = 11.1$ Hz). 元素分析. 实测值: C 53.71, H 2.90, N 5.03. Calcd: C 53.75, H 2.93, N 5.08.

【化 29】



(实施例 7-2) 具有蓝色磷光发光性部位的 $\text{Ir}(2, 4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 和具有空穴输送性功能的乙烯基吡唑的共聚物(以下缩写为 $\text{Ir}(2, 4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共聚物)的合成

将 966mg (5.0mmol) N-乙烯基吡唑和 41 (0.05mmol) 实施例 7-1 中合成的 $\text{Ir}(2, 4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 、8.2mg (0.05mmol) AIBN 溶解在 25ml 无水甲苯中, 再吹入 1 小时氩气。将该溶液升温至 80℃, 开始聚合反应, 并搅拌 8 小时。冷却后, 将反应液滴入 250ml 甲醇中, 使得聚合物沉淀, 通过过滤回收。再将回收的聚合物溶解在 25ml 氯仿中, 将该溶液滴入 250ml 甲醇中使之再沉淀, 由此进行精制后, 通过在 60℃ 下真空干燥 12 小时, 得到 722mg 目标物即 $\text{Ir}(2, 4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共聚物。

由得到的共聚物(磷光发光性化合物)的 Ir 元素分析结果得知, Ir 络合物(磷光发光性单元)的含量为 1.04mol%。另外, 由共聚物在氯仿中的 GPC 得知, 重均分子量换算成聚苯乙烯为 11400。

(实施例 7-3) 具有红色磷光发光性部位的 [6-(4-乙烯基苯基)-2, 4-己二酸]二[2-(2-吡啶基)苯并噻吩基]铱(III)和具有空穴输送性功能的乙烯基吡唑的共聚物(以下缩写为 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共聚物)的合成

将 1.55g (8.0mmol) N-乙烯基吡唑和 33.1mg (0.04mmol) 实施例 6-3 中合成的 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 、13mg (0.08mmol) AIBN 溶解在 40ml 无水甲苯中, 再吹入 1 小时氩气。将该溶液升温至 80℃, 开始聚合反应, 并搅拌 8 小时。冷却后, 将反应液滴入 250ml 甲醇中, 使得聚合物沉淀, 通过过滤回收。再将回收的聚合物溶解在 25ml 氯仿中, 将该溶液滴入 250ml 甲醇中使之再沉淀进行精制后, 通过在 60℃ 下真空干燥 12 小时, 得到 1.12g 目标物即 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共聚物。

由得到的共聚物(磷光发光性化合物)的 Ir 元素分析结果得知, Ir 络合物(磷光发光性单元)的含量为 0.59mol%。另外, 由共聚物在氯仿

中的 GPC 得知, 重均分子量换算成聚苯乙烯为 10800。

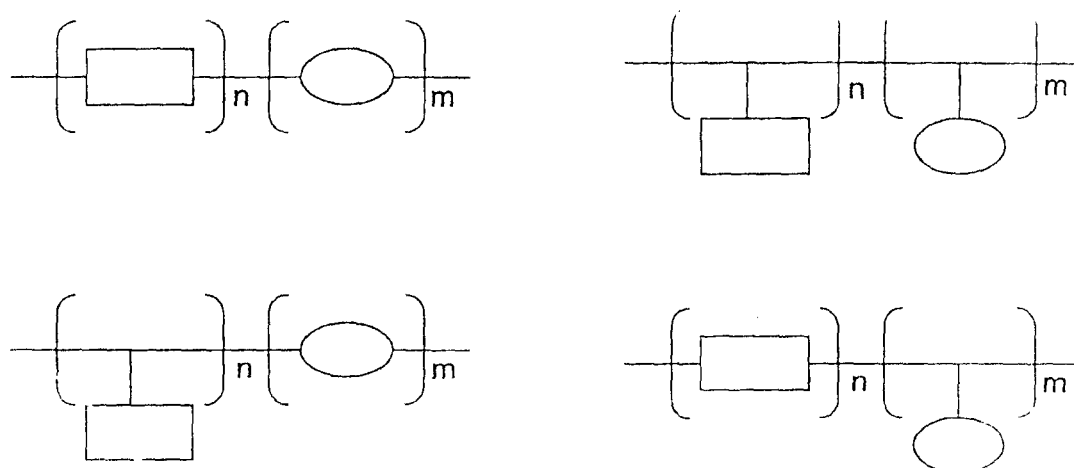
(实施例 7-4) 有机发光元件的制作

调制实施例 7-2 中合成的 $\text{Ir}(2, 4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共聚物、实施例 7-3 中合成的 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共聚物以及 tBu-PBD 的氯仿溶液。比例是, $\text{Ir}(2, 4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共聚物为 66.85 质量%, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共聚物为 3.15 质量%, tBu-PBD 为 30.00 质量%。

在带有 ITO 的玻璃基板上旋涂该溶液, 形成厚度为 100nm 的膜, 在其上面使用真空蒸镀法蒸镀 10nm Ca、100nm Al, 制成阴极。

在得到的有机发光元件的 ITO 侧加上正电压、在 Al 侧加上负电压时, 用肉眼可观察到白色的发光。

有机发光元件的发光光谱如图 4 中所示。分别在 480nm 附近和 620nm 附近观察到对应于 $\text{Ir}(2, 4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共聚物以及 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共聚物的发光峰。色度座标为 (0.30、0.35)。



○ : 磷光发光性部位

□ : 载体输送性部位

图 1

(a)

金属阴极
磷光发光性化合物
ITO 阳极
玻璃基板

(b)

金属阴极
电子输送性高分子
磷光发光性化合物
ITO 阳极
玻璃基板

(c)

金属阴极
磷光发光性化合物
空穴输送性高分子
ITO 阳极
玻璃基板

图 2

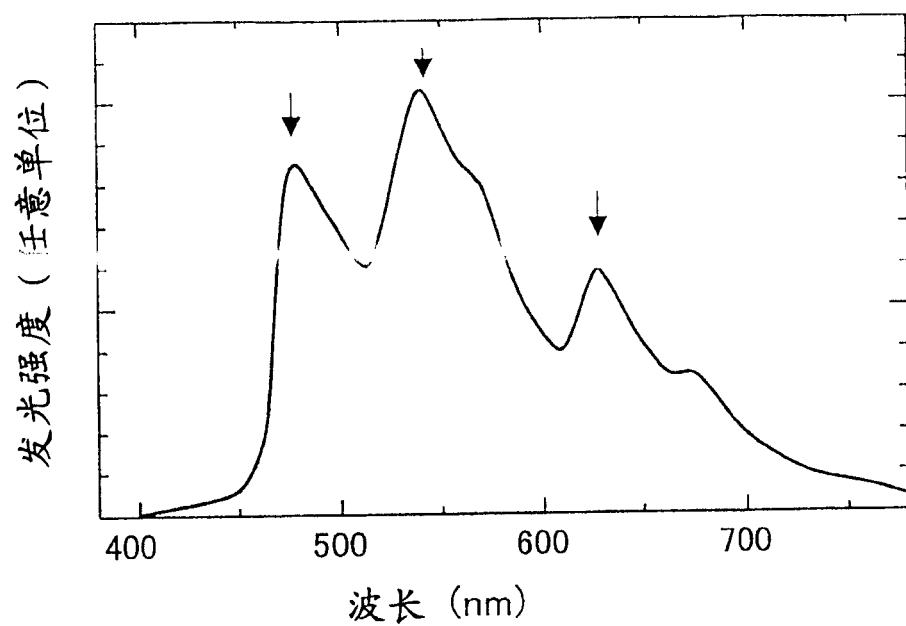


图 3

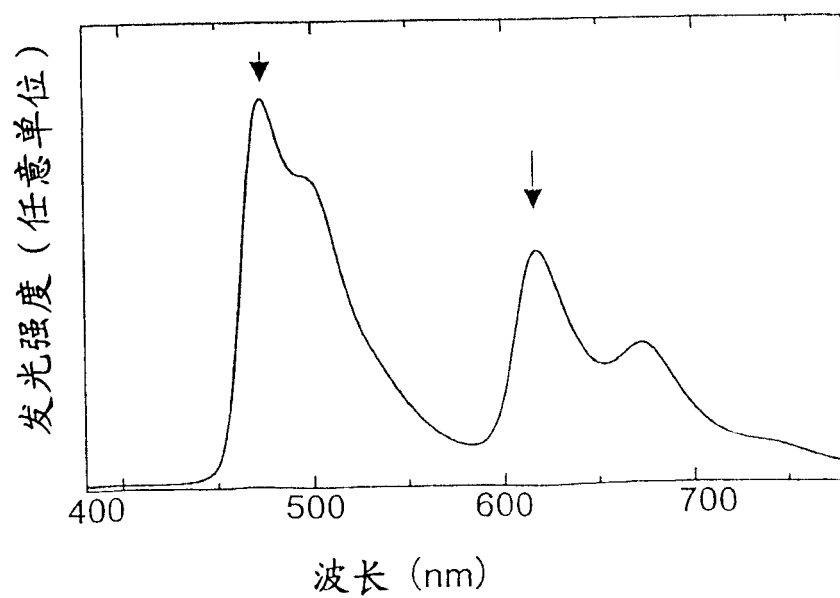
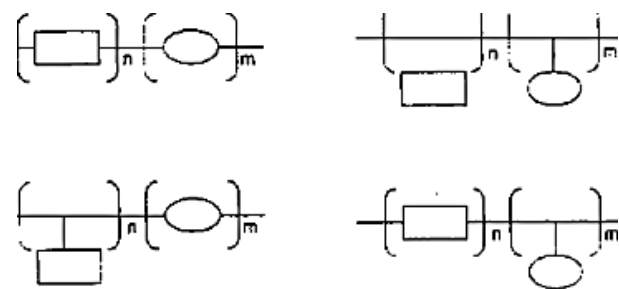


图 4

专利名称(译)	磷光发光性化合物、磷光发光性组合物以及有机发光元件		
公开(公告)号	CN1547597A	公开(公告)日	2004-11-17
申请号	CN02816692.2	申请日	2002-08-30
[标]申请(专利权)人(译)	日本放送协会 昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	日本放送协会 昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日本放送协会 昭和电工株式会社		
[标]发明人	时任静士 铃木充典 田中功 井上阳司 白根浩朗 武内正隆 伊藤直子		
发明人	时任静士 铃木充典 田中功 井上阳司 白根浩朗 武内正隆 伊藤直子		
IPC分类号	H01L51/50 C08F30/04 C08G61/02 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 C08F226/02 C08G61/12 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0036 C08L65/00 C09K2211/1458 H01L51/007 H01L51/0034 C08G2261/5242 C08G2261/312 C09K2211/1048 C09K2211/1416 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0038 C09K2211/1466 C09K2211/1014 H01L51/004 C08G2261/1526 H01L51/5016 C08G61/10 C09K2211/1425 C09K2211/1029 H01L51/0059 H01L51/0087 C09K2211/1037 H01L51/0039 H01L51/0035 C08G61/02 C09K2211/185 H01L51/0085 C08L65/02 H01L51/005 C09K2211/1408 H01L51/0084 C08G61/126 C09K2211/1483 H01L51/0043 C09K2211/14 H01L51/0042 C08G61/122		
代理人(译)	段承恩 刘金辉		
优先权	2001265033 2001-08-31 JP 2002079129 2002-03-20 JP 2002112352 2002-04-15 JP		
其他公开文献	CN100487008C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供用作有机发光元件材料的、稳定的，并发出超高效率磷光的有机高分子磷光发光性化合物。另外，提供使用有机高分子磷光发光性化合物的有机发光元件。本发明的磷光发光性化合物为在有机发光元件中使用的发出磷光的中性有机高分子磷光发光性化合物，特征在于含有作为发出磷光的重复单元的磷光发光性单元和作为输送载体的重复单元的载体输送性单元。



○ : 发光性部位

□ : 载体输运性部位