

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810003304.8

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101225299A

[22] 申请日 2008.1.17

[21] 申请号 200810003304.8

[30] 优先权

[32] 2007. 1. 17 [33] KR [31] 5439/07

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 孙准模 边煥勋 金有珍 权五炫
孙永睦

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋 莉

权利要求书 15 页 说明书 24 页 附图 5 页

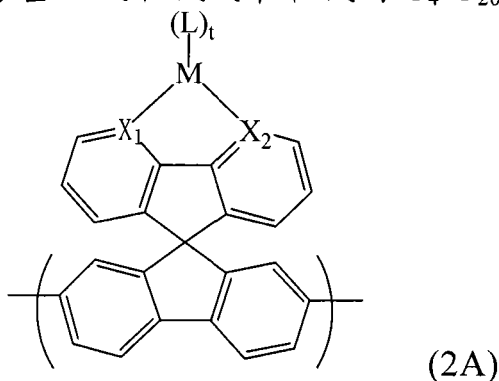
[54] 发明名称

含磷光和荧光单元的发光聚合物及含其的有机发光器件

[57] 摘要

一种发光聚合物包括磷光单元和荧光单元。一种有机发光器件包含该发光聚合物。根据磷光和荧光发光机理，该发光聚合物可发射两种或多种颜色的光，因而包含该发光聚合物的有机发光器件可具有长寿命、高亮度和优异的效率，并发射白光。

1. 一种发光聚合物，其包括磷光单元和荧光单元。
2. 权利要求 1 的发光聚合物，其中该磷光单元发射红光或绿光，或者同时发射红光和绿光，该荧光单元发射蓝光。
3. 权利要求 1 的发光聚合物，其中发射白光。
4. 权利要求 1 的发光聚合物，其中该磷光单元为包含金属络合物的芳族单元或包含金属络合物的杂芳族单元。
5. 权利要求 1 的发光聚合物，其中该发光聚合物的磷光单元包括由式 2A 表示的单元，该发光聚合物的荧光单元包括取代或未取代的 C₆-C₃₀ 亚芳基、或取代或未取代的 C₄-C₂₀ 杂亚芳基：

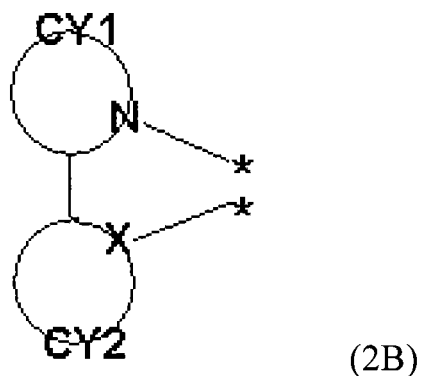


其中，X₁ 和 X₂ 各自独立地为 N 或 C，且 X₁ 和 X₂ 中的至少一个为 N；

M 为二价至四价的金属原子；

t 为 1 或 2；以及

L 由式 2B 表示：



其中，CY1 为具有氮原子的芳环或脂族环，该氮原子键合到式 2A 的

M 上;

CY2 为具有 X 原子的芳环或脂族环, 该 X 原子键合到式 2A 的 M 上, 并且 X 为 C、S、O 或 N; 以及

*为键合 M 的位置。

6. 一种发光聚合物, 其由式 1 表示:



其中, X_1 和 X_2 各自独立地为 N 或 C, 且 X_1 和 X_2 中的至少一个为 N;
M 为二价至四价的金属原子;

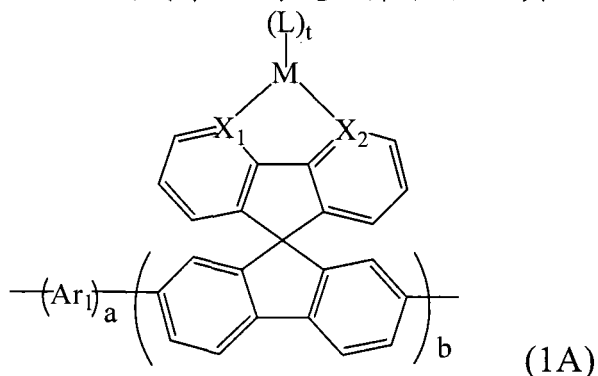
L 为有机配体;

t 为 1 或 2;

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{30} 亚芳基、或取代或未取代的 C_4-C_{20} 杂亚芳基; 以及

a 和 b 各自为 0.01-0.99 的实数, c 为 0-0.99 的实数, 并且 $a+b+c=1$ 。

7. 权利要求 6 的发光聚合物, 其由式 1A 表示:



其中, X_1 和 X_2 各自独立地为 N 或 C, 且 X_1 和 X_2 中的至少一个为 N;
M 为二价至四价的金属原子;

L 为有机配体;

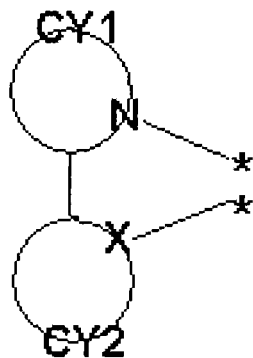
t 为 1 或 2;

Ar₁ 为取代或未取代的 C₆-C₃₀ 亚芳基、或取代或未取代的 C₄-C₂₀ 杂亚芳基；以及

a 和 b 各自为 0.01-0.99 的实数，并且 a+b=1。

8. 权利要求 6 的发光聚合物，其中 M 为选自 Ir、Pt、Rh、Pd、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb 和 Tm 的金属。

9. 权利要求 6 的发光聚合物，其中 L 由式 2B 表示：



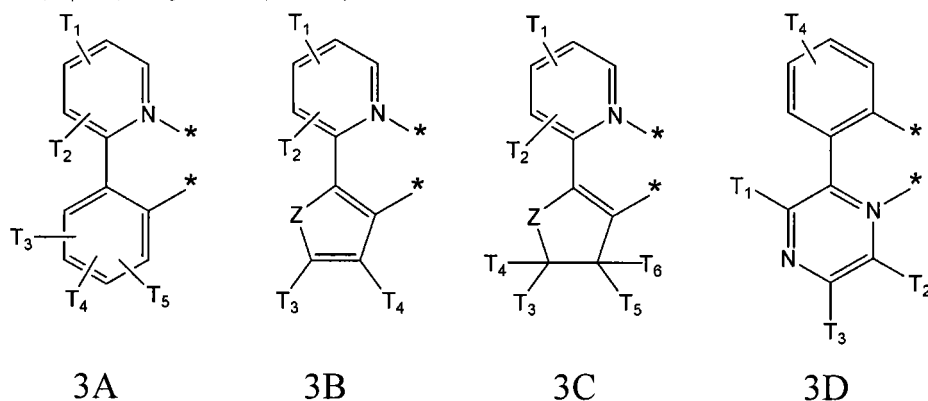
(2B)

其中，CY1 为具有氮原子的芳环或脂族环，该氮原子键合到式 1 的 M 上；

CY2 为具有 X 原子的芳环或脂族环，该 X 原子键合到式 1 的 M 上，并且 X 为 C、S、O 或 N；以及

*为键合 M 的位置。

10. 权利要求 6 的发光聚合物，其中 L 具有选自由式 3A-3X 所表示的结构中的至少一种结构：

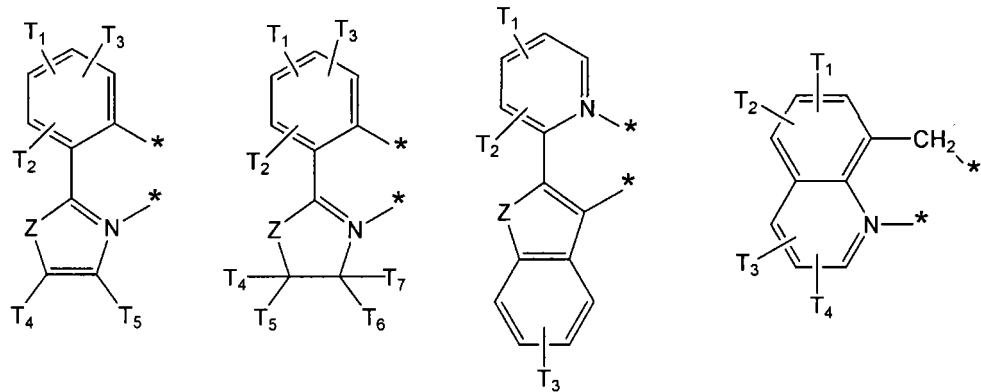


3A

3B

3C

3D

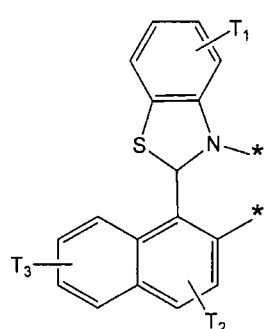
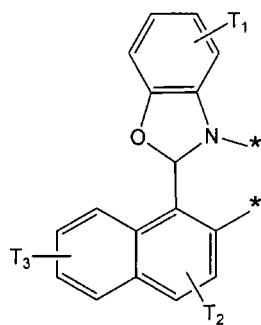
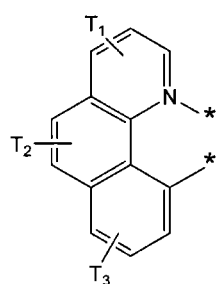


3E

3F

3G

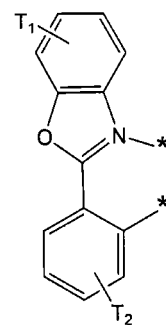
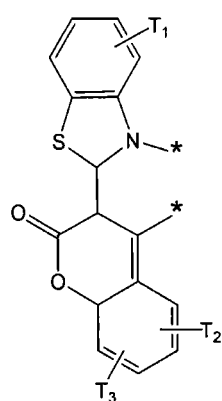
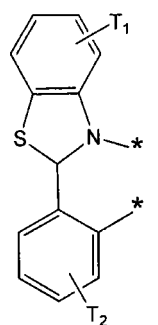
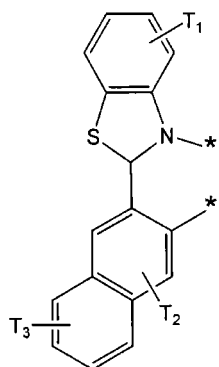
3H



3I

3J

3K

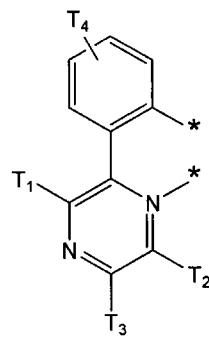
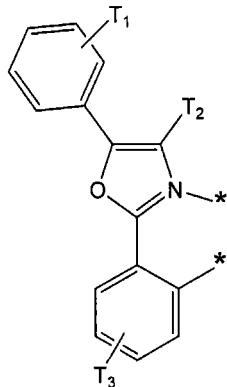
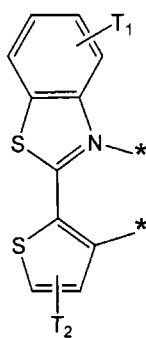


3L

3M

3N

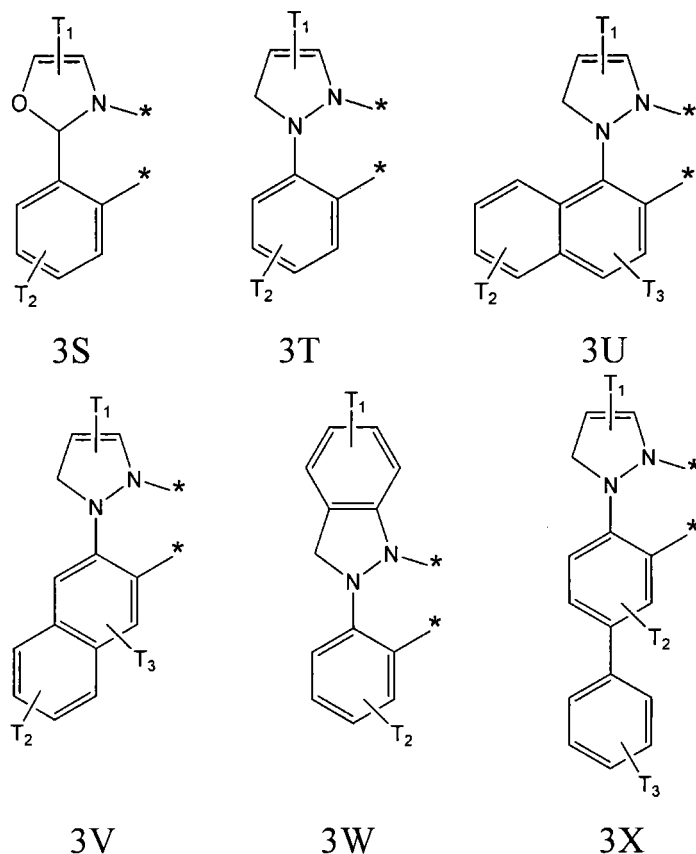
3O



3P

3Q

3R

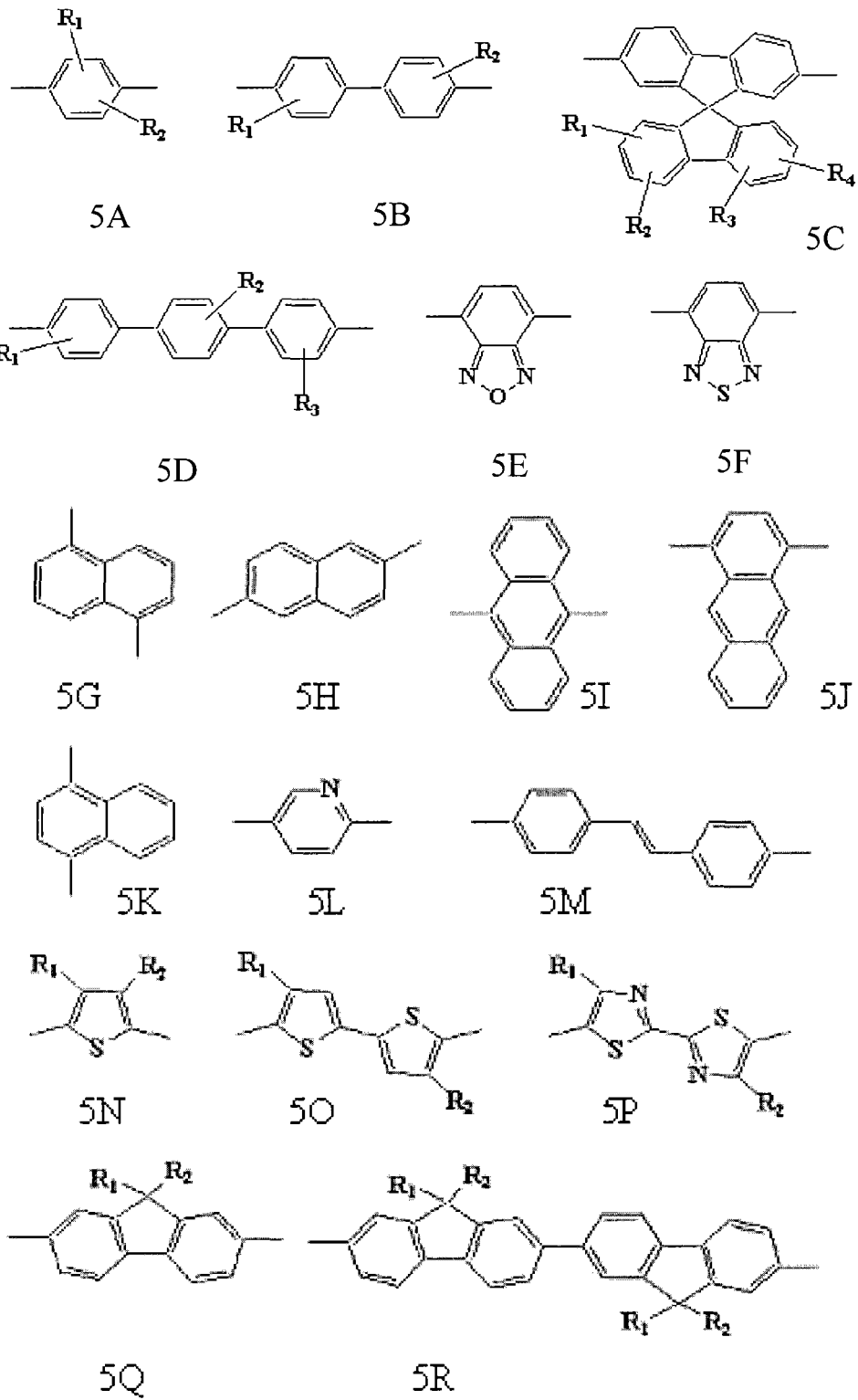


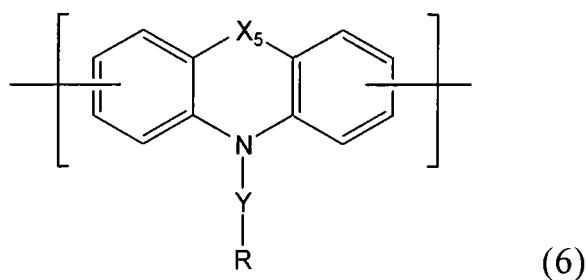
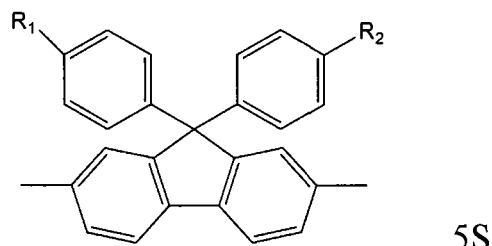
其中，Z为S、O或NT₈；

T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇和T₈各自独立地为氢原子、卤原子、-CF₃、-CN、-Si(A₁)(A₂)(A₃)、取代或未取代的C₁-C₁₂烷基、取代或未取代的C₂-C₁₂链烯基、取代或未取代的C₆-C₂₀芳基、取代或未取代的C₁-C₁₂烷氧基、取代或未取代的C₆-C₂₀芳氧基、或氨基，或者T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇和T₈中的至少两个可稠合以形成5元至7元脂族环或芳环；

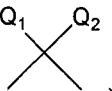
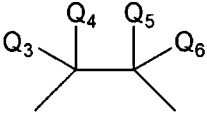
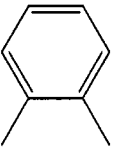
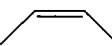
A₁、A₂和A₃各自独立地为氢原子、取代或未取代的C₁-C₁₂烷基、取代或未取代的C₂-C₁₂链烯基、或取代或未取代的C₁-C₁₂烷氧基；以及
*为键合M的位置。

11. 权利要求6的发光聚合物，其中式1中的Ar₁和Ar₂各自独立地具有选自由式5A-5S和6所表示的结构中的至少一种结构：





其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷氧基、或取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基；

X_5 为 O、S、、、 或 ，其中， Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 和 Q_6 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、或 C_1 - C_{20} 烷氧基；

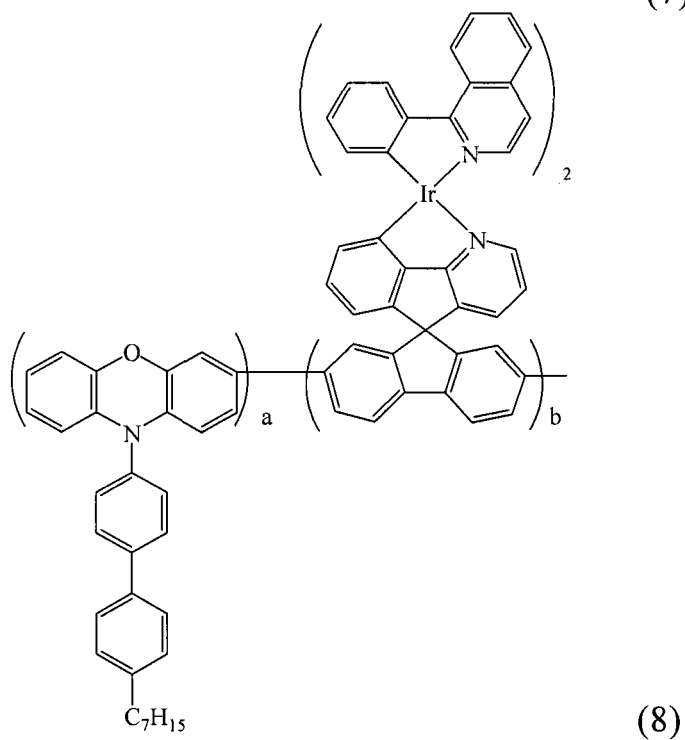
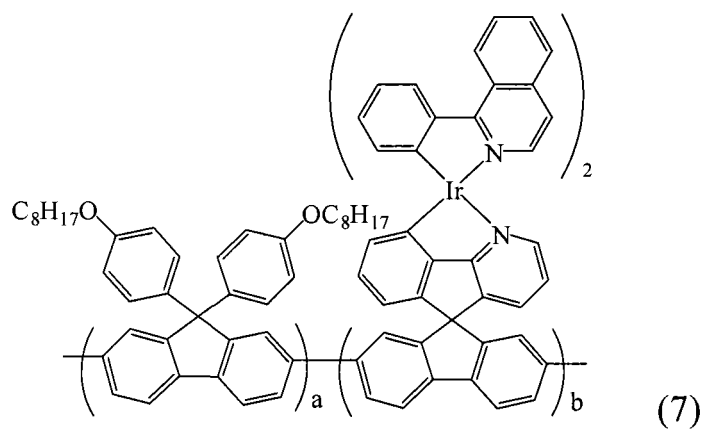
Y 为取代或未取代的 C_6 - C_{20} 亚芳基；

R 为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、取代或未取代的 C_3 - C_{30} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 杂芳基。

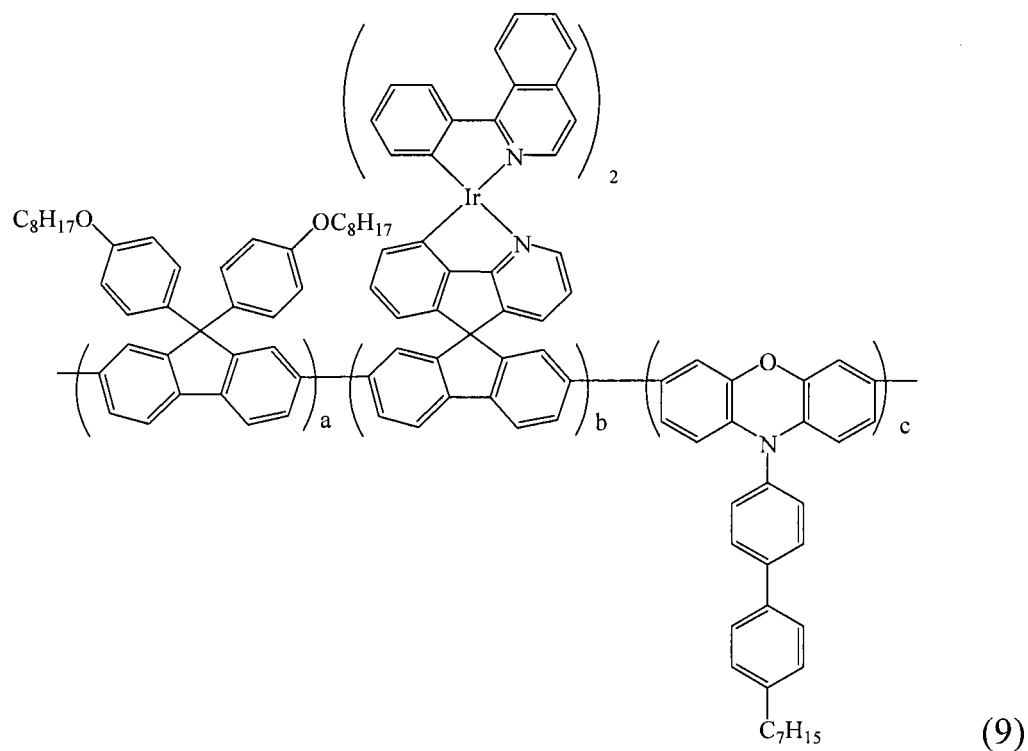
12. 权利要求 6 的发光聚合物，其重均分子量为 10,000-500,000。

13. 权利要求 6 的发光聚合物，其分子量分布为 1.5-5。

14. 权利要求 6 的发光聚合物，其由式 7、8 或 9 表示：

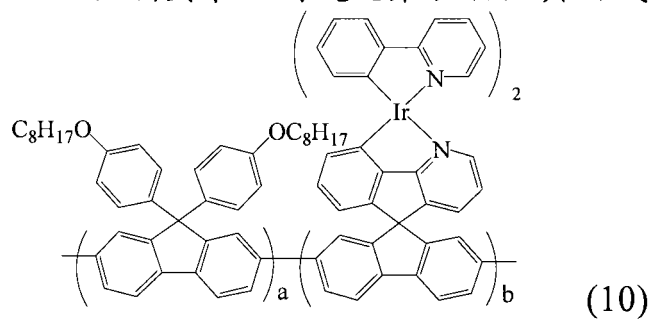


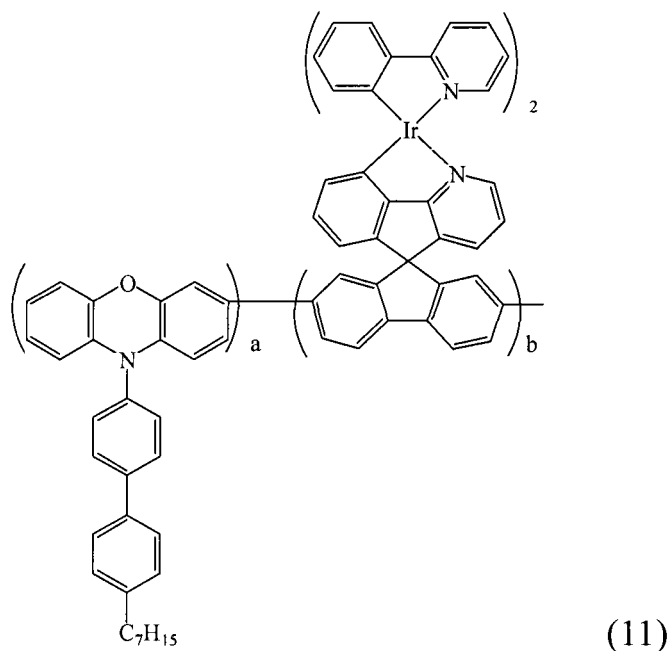
其中， a 和 b 各自独立地为 0.01-0.99 的实数，并且 $a+b=1$ ；



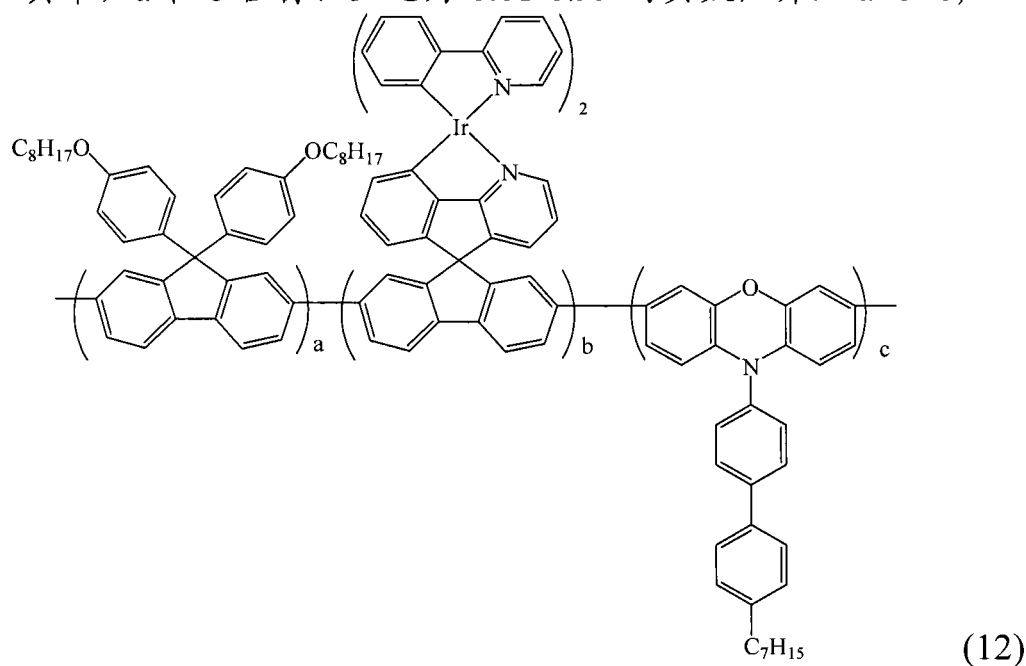
其中，a、b和c各自独立地为0.01-0.99的实数，并且a+b+c=1。

15. 权利要求6的发光聚合物，其由式10、11或12表示：





其中，a 和 b 各自独立地为 0.01-0.99 的实数，并且 $a+b=1$ ；



其中，a、b 和 c 各自独立地为 0.01-0.99 的实数，并且 $a+b+c=1$ 。

16. 一种有机发光器件，包含：

一对电极；以及

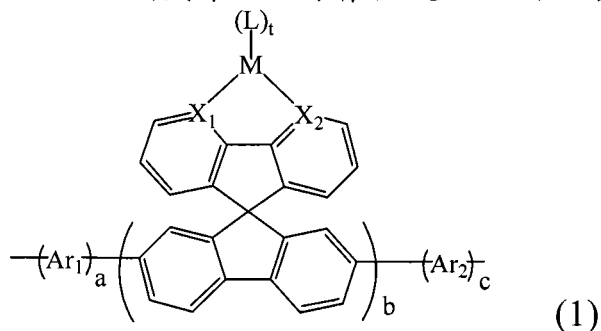
在该对电极之间的包括发光聚合物的有机层，该发光聚合物包含磷光单元和荧光单元。

17. 权利要求 16 的有机发光器件，其中该具有发光聚合物的有机层

进一步包含主体。

18. 权利要求 16 的有机发光器件, 其中发射白光。

19. 权利要求 16 的有机发光器件, 其中该发光聚合物由式 1 表示:



其中, X_1 和 X_2 各自独立地为 N 或 C, 且 X_1 和 X_2 中的至少一个为 N;

M 为二价至四价的金属原子;

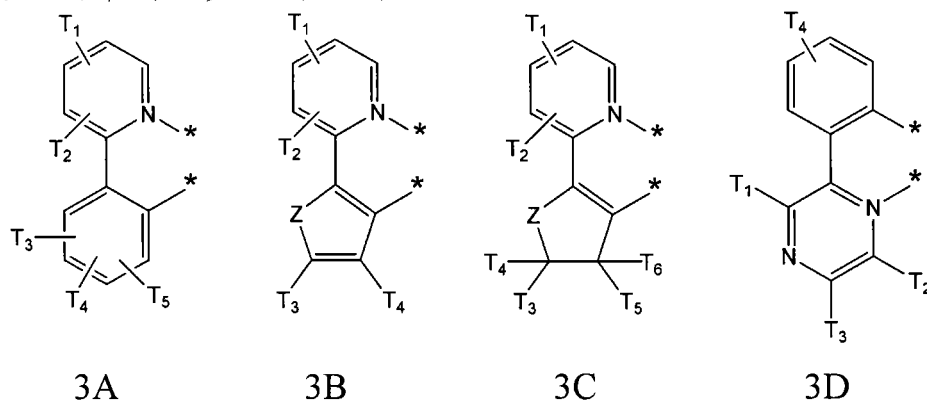
L 为有机配体;

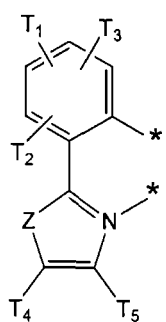
t 为 1 或 2;

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{30} 亚芳基、或取代或未取代的 C_4-C_{20} 杂亚芳基; 以及

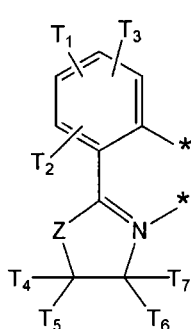
a 和 b 各自为 0.01-0.99 的实数, c 为 0-0.99 的实数, 并且 $a+b+c=1$ 。

20. 权利要求 19 的有机发光器件, 其中 L 具有选自由式 3A-3X 所表示的结构中的至少一种结构:

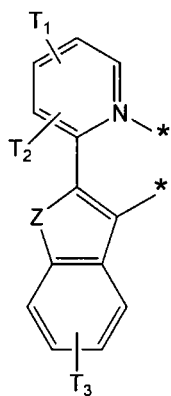




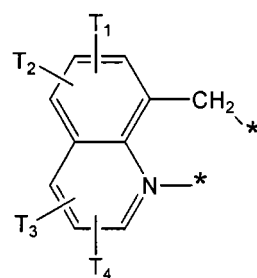
3E



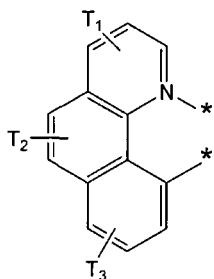
3F



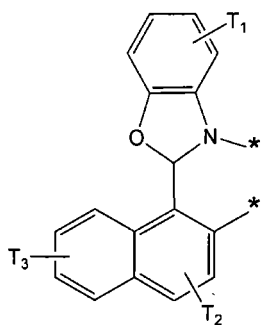
3G



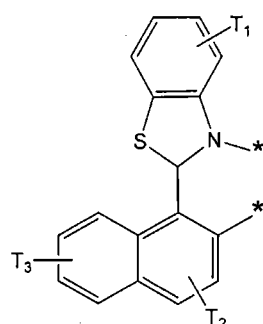
3H



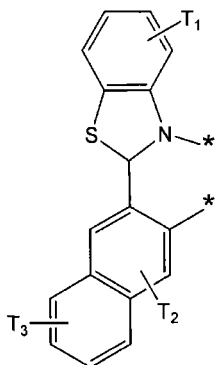
3I



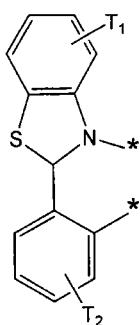
3J



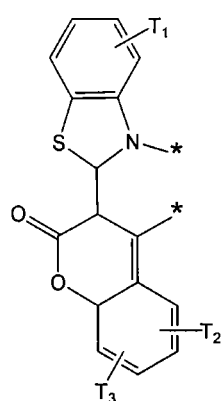
3K



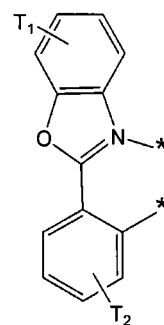
3L



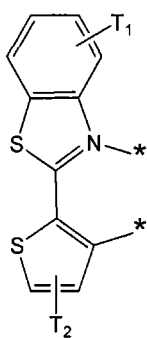
3M



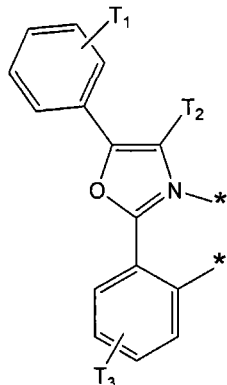
3N



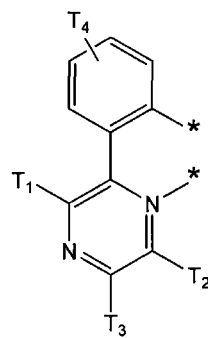
3O



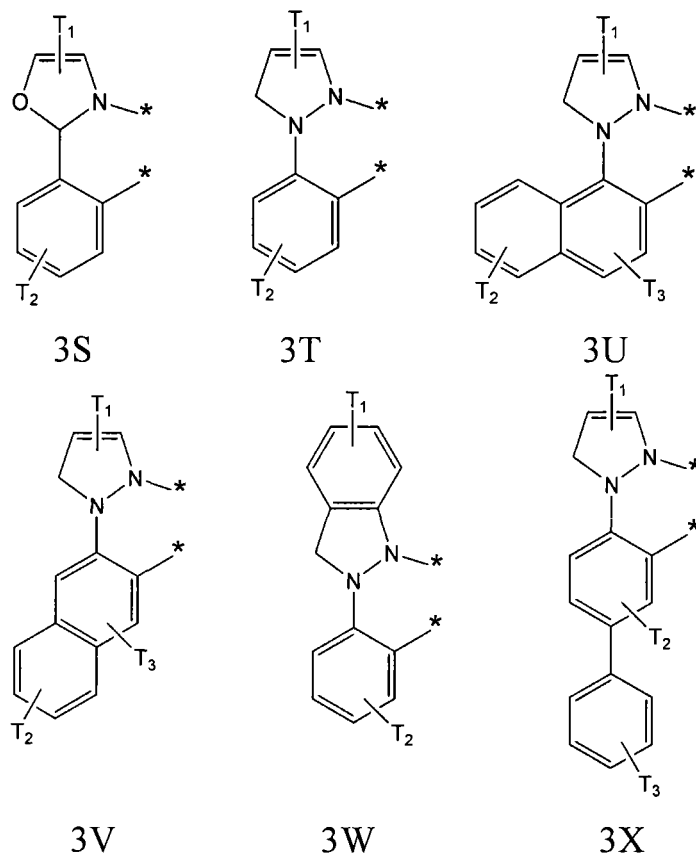
3P



3Q



3R



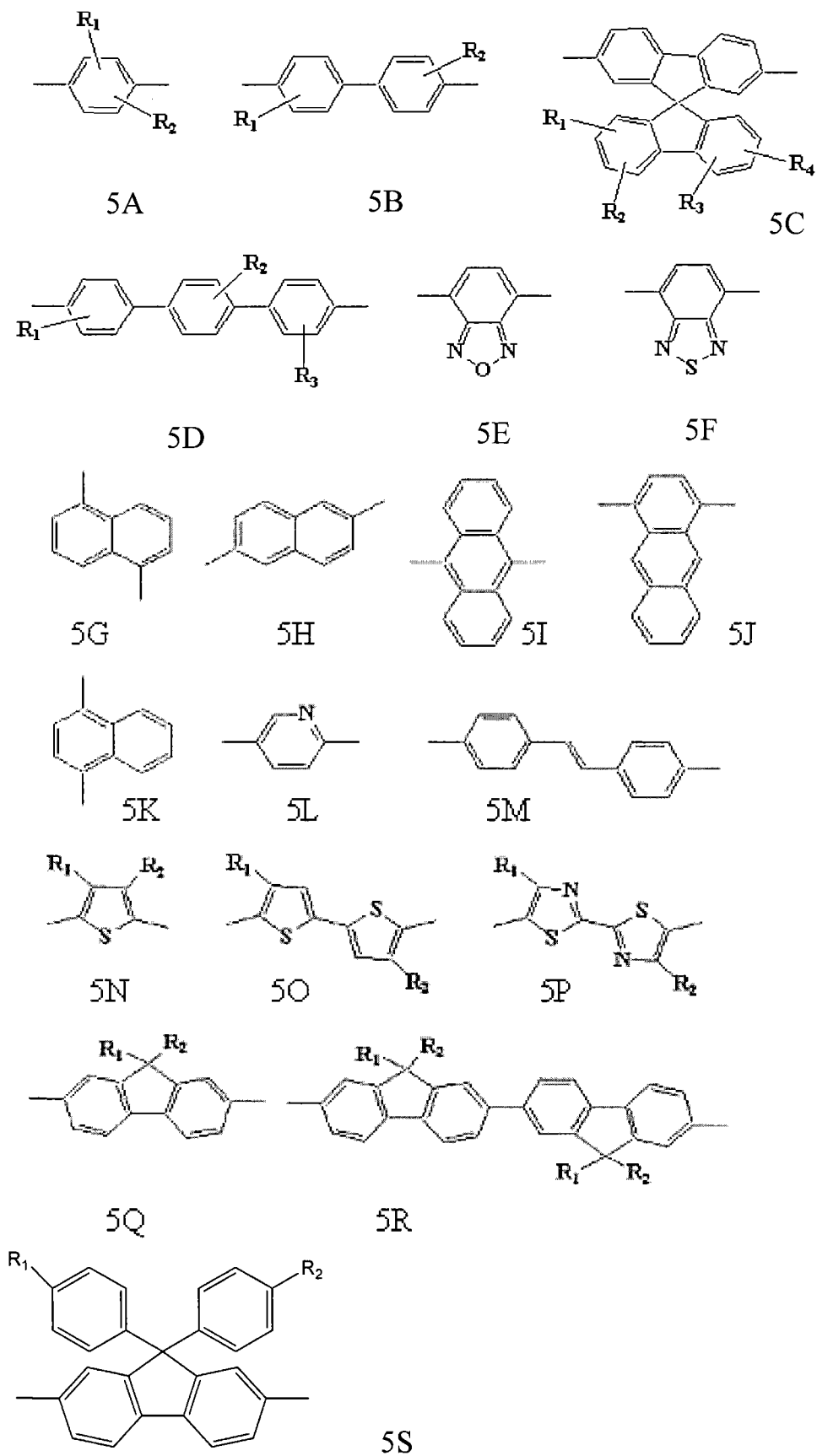
其中，Z为S、O或NT₈；

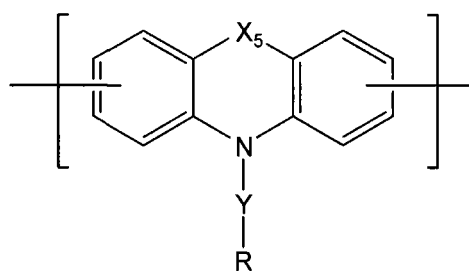
T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇和T₈各自独立地为氢原子、卤原子、-CF₃、-CN、-Si(A₁)(A₂)(A₃)、取代或未取代的C₁-C₁₂烷基、取代或未取代的C₂-C₁₂链烯基、取代或未取代的C₆-C₂₀芳基、取代或未取代的C₁-C₁₂烷氧基、取代或未取代的C₆-C₂₀芳氧基、或氨基，或者T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇和T₈中的至少两个可稠合以形成5元至7元脂族环或芳环；

A₁、A₂和A₃各自独立地为氢原子、取代或未取代的C₁-C₁₂烷基、取代或未取代的C₂-C₁₂链烯基、或取代或未取代的C₁-C₁₂烷氧基；以及

*为键合M的位置；以及

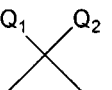
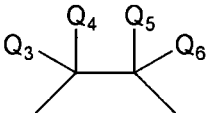
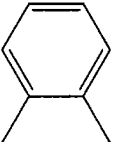
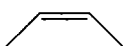
式1中的Ar₁和Ar₂各自独立地具有选自由式5A-5S和6所表示的结构中的至少一种结构：





(6)

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷氧基、或取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基；

X_5 为 O、S、、、 或 ，其中， Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 和 Q_6 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、或 C_1 - C_{20} 烷氧基；

Y 为取代或未取代的 C_6 - C_{20} 亚芳基；

R 为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、取代或未取代的 C_3 - C_{30} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 杂芳基。

含磷光和荧光单元的发光聚合物及含其的有机发光器件

技术领域

本发明涉及一种发光聚合物和一种有机发光器件，更具体地，涉及包含磷光单元和荧光单元的发光聚合物以及包括该发光聚合物的有机发光器件。

背景技术

包括一对电极和置于所述电极之间的有机层的有机发光器件是当电流施加到电极上时，由于有机层中电子和空穴的复合而发光的自发光显示器。有机发光器件具有优点如重量轻、并具有简单的构成元件、简单的制造过程、优良的图像质量和宽视角。此外，有机发光器件可显示高质量的动态图像，并具有高的色纯度，还具有适用于便携式电子设备的电性能，例如低能耗和低驱动电压。

通常，有机发光器件包括：在基板上的阳极；在阳极上作为有机层的空穴传输层、发光层、电子传输层等；以及在有机层上的阴极。

当在阳极和阴极之间施加电流时，从阳极注入的空穴通过空穴传输层传输到发光层，从阴极注入的电子通过电子传输层传输到发光层。传输的空穴和电子在发光层中复合以形成激子。激子的辐射衰减被引发以发射具有相应于激子的带隙的波长的光。

用于形成有机发光器件的发光层的化合物根据发光机理被分为利用单线态激子的荧光化合物和利用三线态激子的磷光化合物。发光层可使用荧光化合物或磷光化合物形成，或者通过在适当的主体上掺杂荧光化合物或磷光化合物形成。当发光层使用荧光或磷光化合物与主体形成时，由于电子激发，在主体上形成单线态激子和三线态激子。单线态激子与三线态激子的比为1:3。

当荧光化合物被用于形成有机发光器件中的发光层时，它具有这样的缺点：在主体中产生的三线态激子被浪费，然而当磷光化合物被用于形成发光层时，其具有这样的优点：由于同时利用了单线态激子和三线态激子，内量子效率达到100% (Baldo等, Nature, Vol.395, 151-154, 1998)。因此，由磷光化

合物形成的发光层具有比由荧光化合物形成的发光层更高的发光效率。

磷光化合物的实例可包括与重金属例如 Ir、Pt、Rh 和 Pd 络合的有机络合物。当将重金属引入到有机分子中时，三线态激子和单线态激子通过由重原子效应产生的自旋-轨道耦合而混合。因此，可产生原来被禁止的跃迁，因而可在室温下有效地产生磷光。磷光化合物的实例被公开在韩国专利公开 No. 2004-0059304 中。

已经报道了作为利用磷光的高效发光材料的使用含铱、铂等的过渡金属化合物的各种化合物。但是，对于在高效全色显示器或低能耗白光发射中的应用，例如长寿命和发光效率的特性不令人满意。特别地，与绿光和红光发射材料相比，蓝光发射材料的色纯度和寿命需要改善。

发明内容

本发明提供一种发光聚合物。

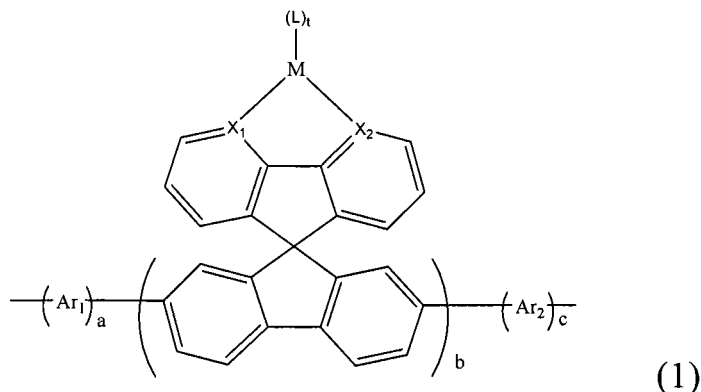
根据本发明的一个方面，有机发光聚合物提供优异的色纯度、亮度和效率。

根据本发明的一个方面，提供包含磷光单元和荧光单元的发光聚合物。

本发明提供改善的有机发光器件。

根据本发明的另一方面，提供包含置于一对电极之间的发光聚合物的有机发光器件。

该发光聚合物可由下式 1 表示。



其中， X_1 和 X_2 各自独立地为 N 或 C，并且 X_1 和 X_2 中的至少一个为 N；
M 为二价至四价的金属原子；

L 为有机配体；

t 为 1 或 2；

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{30} 亚芳基、或取代或未取代的 C_4-C_{20} 杂亚芳基；以及

a 和 b 各自为 0.01-0.99 的实数，c 为 0-0.99 的实数，并且 $a+b+c=1$ 。

根据磷光和荧光发光机理，该发光聚合物可发射两种或多种颜色的光，因而该包含该发光聚合物的有机发光器件可具有长寿命、优异的效率和高亮度等，并发射白光。

附图说明

当结合附图考虑时，通过参考以下详细描述，本发明更完整的了解及其伴随的许多优点将容易地显现，以及变得更好理解，在附图中，相同的附图标记表示相同或相似的部件，其中：

图 1 为图示根据本发明实施方式的有机发光器件的示意图；

图 2 为图示根据合成实施例 3 制备的聚合物 2 的 PL 光谱的图；

图 3 为图示根据合成实施例 3 制备的聚合物 2 在连续使用过程中的多个时间点的 PL 光谱的图；

图 4A 为根据实施例 1 制备的有机发光器件的电压-电流密度图；

图 4B 为根据实施例 1 制备的有机发光器件的色纯度图；以及

图 5 为图示根据实施例 1 制备的有机发光器件在连续使用过程中的多个时间点的 EL 光谱的图。

具体实施方式

下文中，将参考附图更全面地描述本发明，在附图中示出了本发明的示例性实施方式。然而，本发明可以许多不同的形式实施，并且不应被认为限于本文中所阐述的实施方式；更确切地，提供这些实施方式以便该公开内容彻底和完整，并向本领域技术人员全面地传递本发明的思想。

根据本发明实施方式的发光聚合物包含磷光单元和荧光单元。

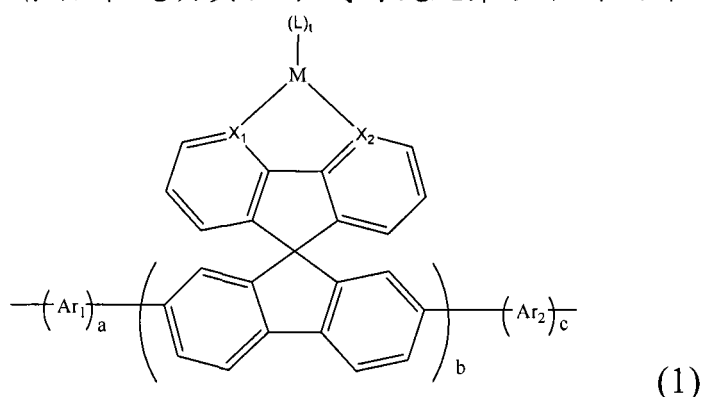
该磷光单元为能够通过磷光发光机理而发光的部分。即，在该磷光单元中产生三线态激子，因而可利用三线态激子发光。该荧光单元为能够通过荧光发光机理而发光的部分。由于在一种聚合物中同时发生磷光和荧光发光，从而可实现高的内量子效率，因此根据本发明实施方式的发光聚合物可具有高亮度、优异的效率和长寿命。

此外，由于该发光聚合物包含磷光单元和荧光单元，因此其可同时发射至少两种颜色的光。例如，该磷光单元可发射红光或绿光，或者同时发射红光和绿光。另外，该荧光单元可发射蓝光，但颜色不限于此。

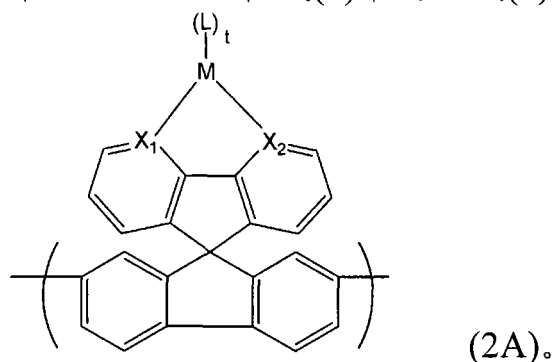
如上所述，该发光聚合物可同时发射至少两种颜色的光，因而根据至少两种颜色的组合而发射白光。

该磷光单元可为包含金属络合物的芳族或杂芳族单元。该金属可为 Ir、Pt、Rh、Pd、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb 和 Tm，其可通过由重金属效应产生的自旋-轨道耦合而同时产生三线态激子和单线态激子。

根据本发明实施方式的发光聚合物可由下式 1 表示。



在这里，包括在式(1)中的由式(2)表示的单元可为红色或绿色磷光单元：



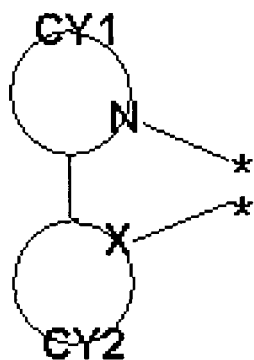
此外，在式 1 中的由 Ar₁ 和 Ar₂ 表示的单元可为蓝色荧光单元。

因此，由式 1 表示的发光聚合物可同时发射红光和蓝光，或者可同时发射绿光和蓝光。因而该发光聚合物可发射白光。

在式 1 中，X₁ 和 X₂ 各自独立地为 N 或 C，并且 X₁ 和 X₂ 中的至少一个为 N。

在式 1 中，M 可为二价至四价的金属原子。更具体地，M 可为 Ir、Pt、Rh、Pd、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb 或 Tm，但不限于此。

在式 1 中，L 为有机配体。L 可为可与 M 配位并由式 2B 表示的配体：



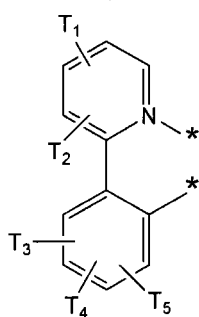
(2B)

其中，CY1 为具有氮原子的芳环或脂族环，该氮原子键合到式 1 的 M 上；

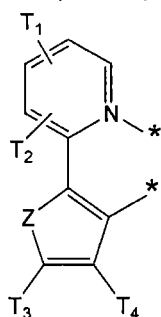
CY2 为具有 X 原子的芳环或脂族环，该 X 原子键合到式 1 的 M 上，并且 X 为 C、S、O 或 N；以及

*为键合 M 的位置。

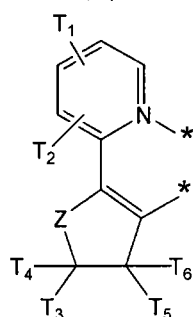
更具体地，L 可具有由式 3A-3X 所表示的结构中的至少一种：



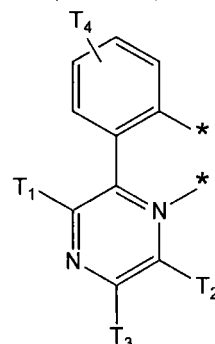
3A



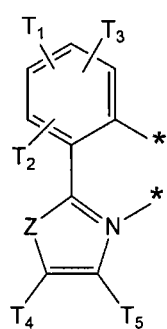
3B



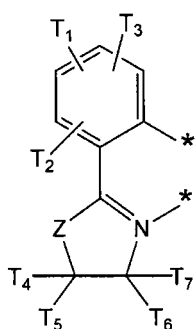
3C



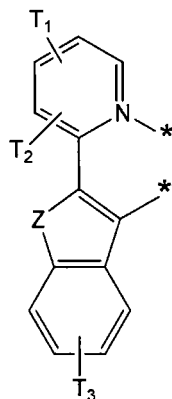
3D



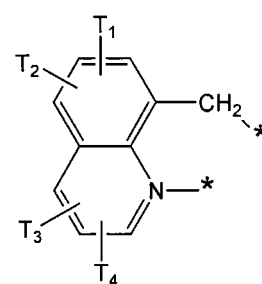
3E



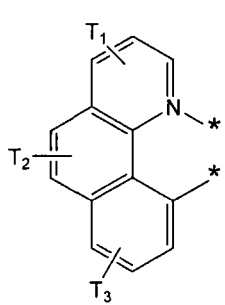
3F



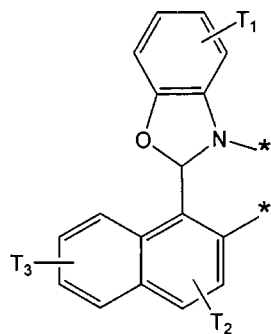
3G



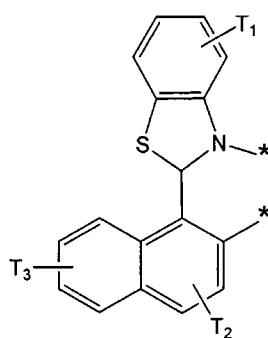
3H



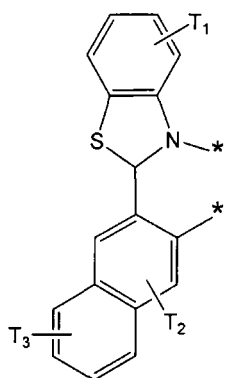
3I



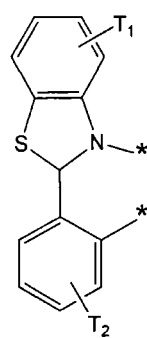
3J



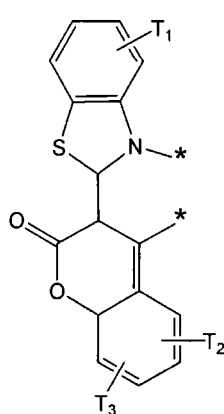
3K



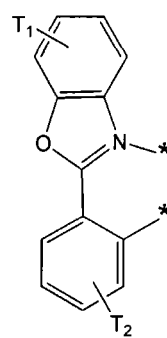
3L



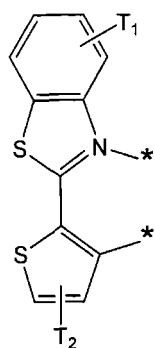
3M



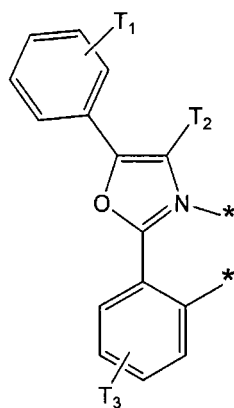
3N



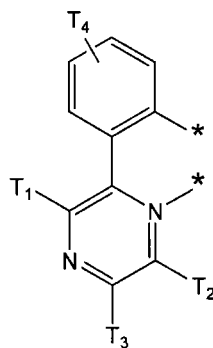
3O



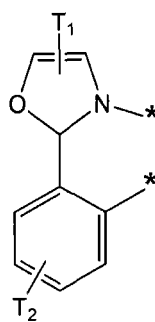
3P



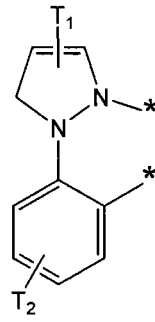
3Q



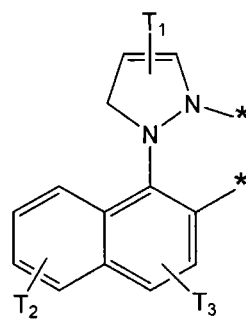
3R



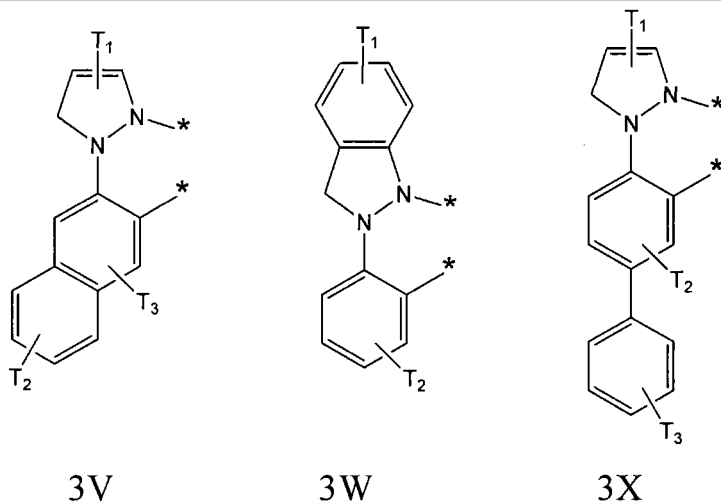
3S



3T



3U



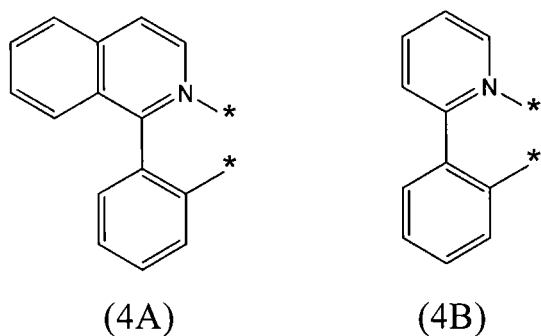
其中，Z 为 S、O 或 NT₈；

T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇ 和 T₈ 各自独立地为氢原子、卤原子、-CF₃、-CN、-Si(A₁)(A₂)(A₃)、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 烷基、取代或未取代的 C₂-C₁₂ 链烯基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 烷氧基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基或氨基，或者，T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇ 和 T₈ 中的至少两个可稠合以形成 5 元至 7 元脂族环或芳环；

A₁、A₂ 和 A₃ 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 烷基、取代或未取代的 C₂-C₁₂ 链烯基、或取代或未取代的 C₁-C₁₂ 烷氧基；以及

* 为键合 M 的位置。

根据本发明的实施方式，L 可具有由 4A 和 4B 所表示结构中的至少一种，但不限于此。



在式 4A 和 4B 中，* 为键合 M 的位置。

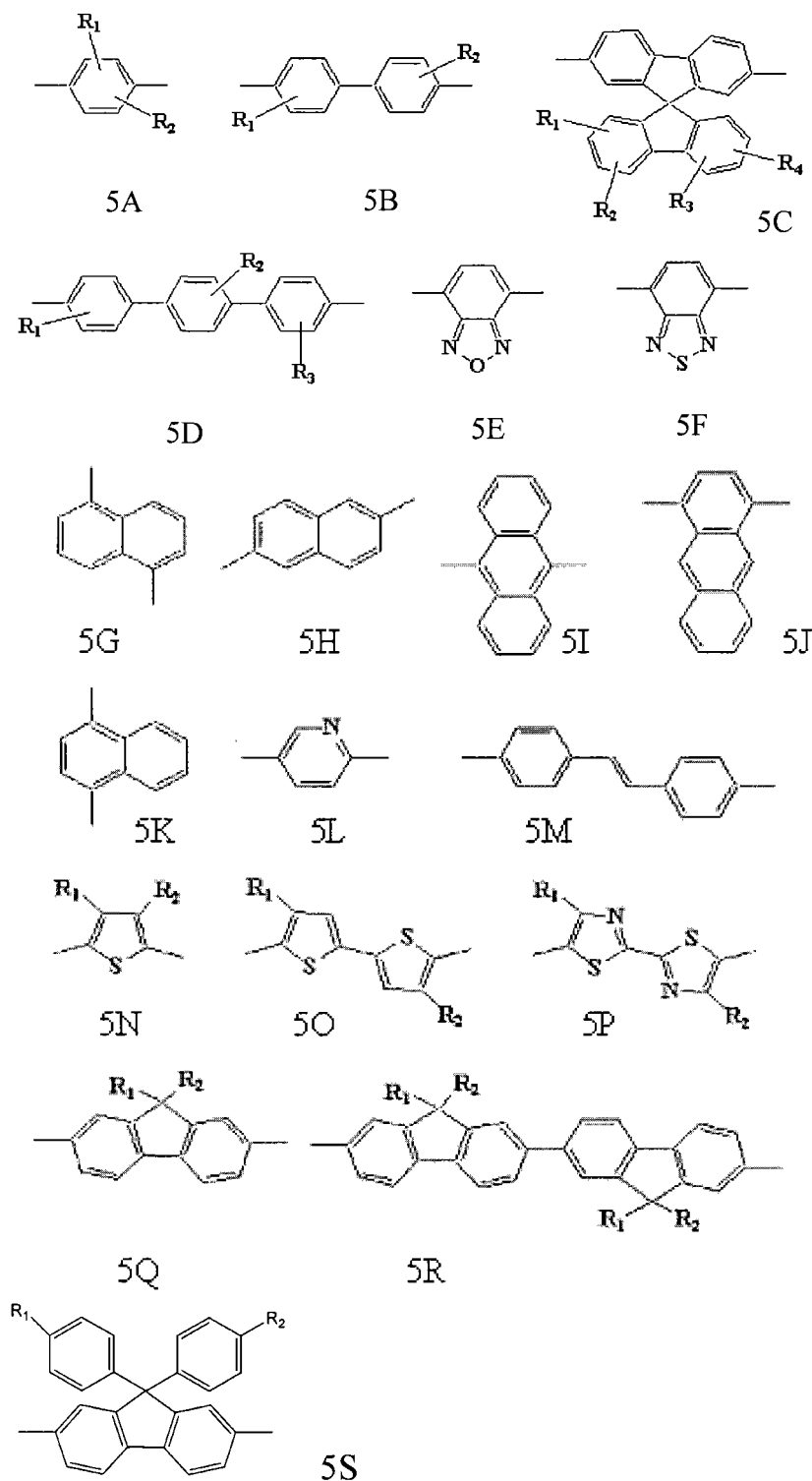
在式 1 中，t 为 1 或 2。

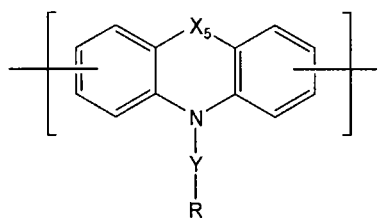
在式 1 中，Ar₁ 和 Ar₂ 可各自独立地为取代或未取代的 C₆-C₃₀ 亚芳基、或取代或未取代的 C₄-C₂₀ 杂亚芳基。

Ar₁ 和 Ar₂ 中的至少一个氢原子可被氰基、羟基、硫醇基、硝基、卤原子、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基、取代或未

取代的 C_2-C_{20} 链烯基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基、取代或未取代的 C_2-C_{30} 杂芳基、取代或未取代的 C_2-C_{30} 杂芳氧基、取代或未取代的 C_5-C_{30} 环烷基、取代或未取代的 C_2-C_{30} 杂环烷基、或 $-N(Z_1)(Z_2)$ ，其中 Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_{12} 烷基。

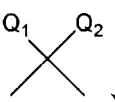
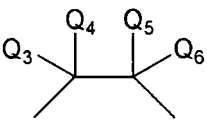
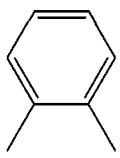
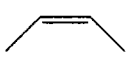
更具体地，式 1 中的 Ar_1 和 Ar_2 可为式 5A-5S 和 6 所表示的结构中的至少一种。





(6)

在式 5A-5S 和 6 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷氧基、或取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基。 C_6 - C_{20} 芳基中的至少一个氢原子可不被取代, 或者被 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 $-N(Z_1)(Z_2)$ 取代, 其中 Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子或 C_1 - C_{12} 烷基。

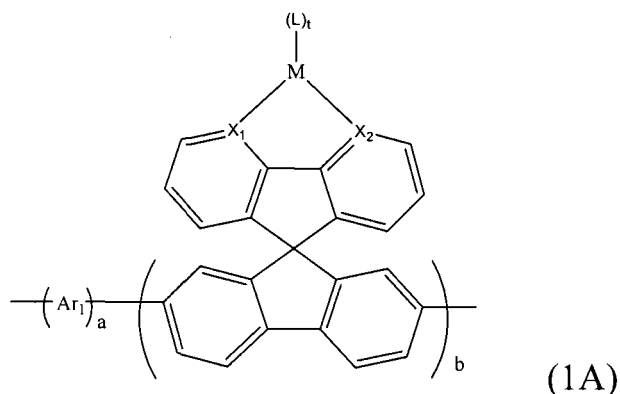
X_5 可为 O、S、、、 或 , 其中 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 和 Q_6 可各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基(优选 C_1 - C_{12} 烷基)或 C_1 - C_{20} 烷氧基(优选 C_1 - C_{12} 烷氧基)。

在式 5A-5S 和 6 中, Y 可为取代或未取代的 C_6 - C_{20} 亚芳基。例如, Y 可为亚苯基、亚萘基或亚蒎基, 但不限于此。

在式 5A-5S 和 6 中, R 可为氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基(优选 C_1 - C_{12} 烷基)、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基(优选 C_1 - C_{12} 烷氧基)、取代或未取代的 C_3 - C_{30} 环烷基(优选 C_3 - C_{12} 环烷基)、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基(优选 C_6 - C_{14} 芳基)、或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 杂芳基(优选 C_6 - C_{14} 杂芳基)。在这里, 芳基或杂芳基中的至少一个氢原子可被 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 $-N(Z_1)(Z_2)$ 取代, 其中 Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子或 C_1 - C_{12} 烷基; 或者可不被取代。

在式 1 中, a 和 b 可各自为 0.01-0.99 的实数, c 为 0-0.99 的实数, 并且 $a+b+c=1$ 。

当 c 为 0 时, 式 1 的化合物由式 1A 表示:

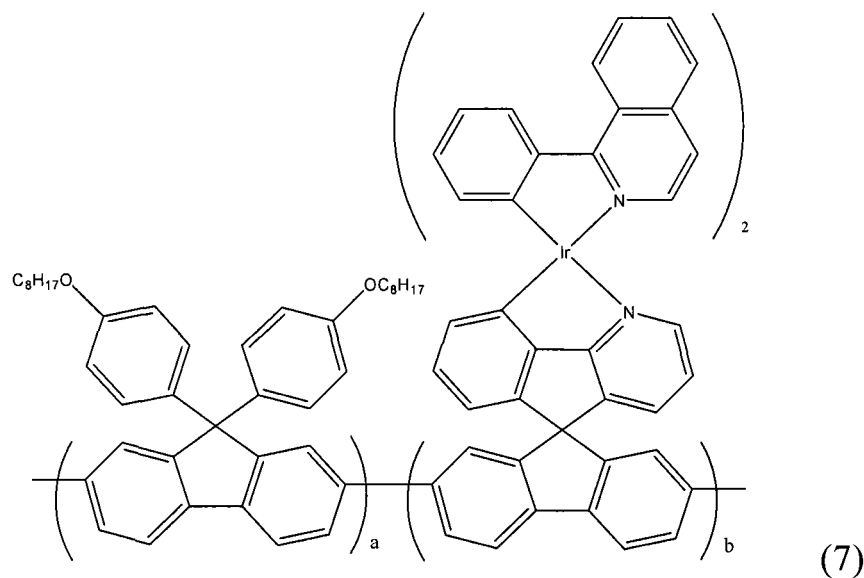


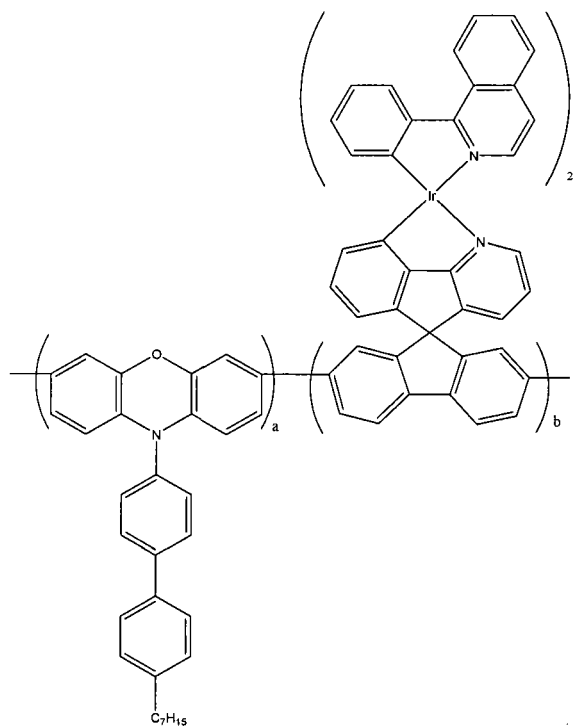
在式 1A 中, a 和 b 可各自为 0.01-0.99, 优选为 0.5-0.95 的实数, 并且 $a+b=1$ 。

该发光聚合物的重均分子量可为 10,000-500,000, 且优选为 200,000-400,000。当该发光聚合物的重均分子量在上述范围内时, 包含该发光聚合物的有机发光器件可具有长寿命和优异的亮度。

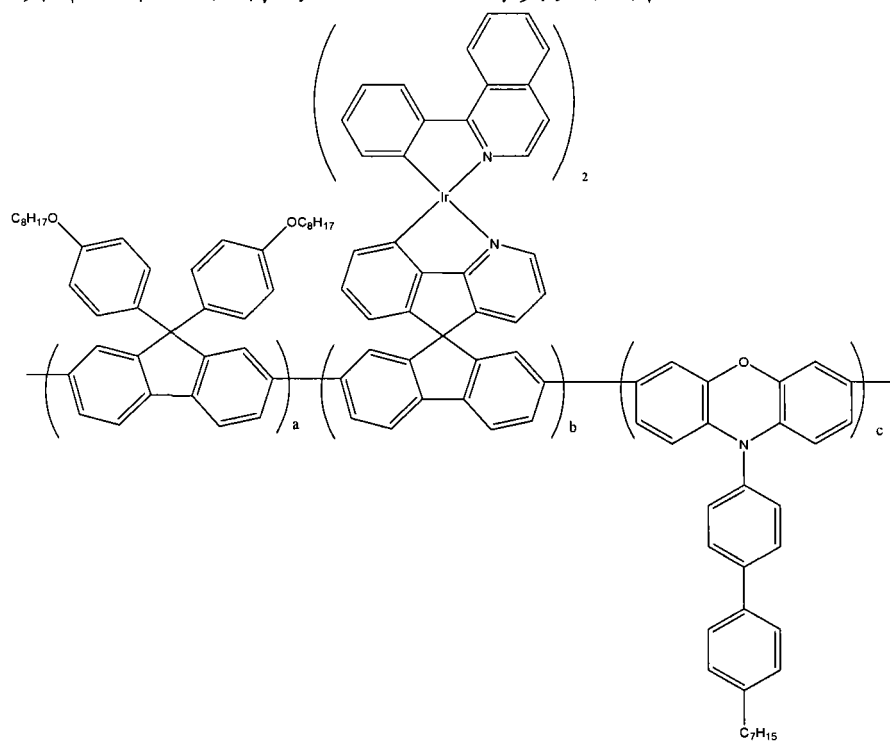
该发光聚合物的分子量分布可为 1.5-5, 且优选为 2-3。当该分子量分布在上述范围内时, 包括该发光聚合物的有机发光器件可具有长寿命和优异的亮度。

根据本发明的实施方式, 该发光聚合物可由式 7、8 或 9 表示, 但不限于此。



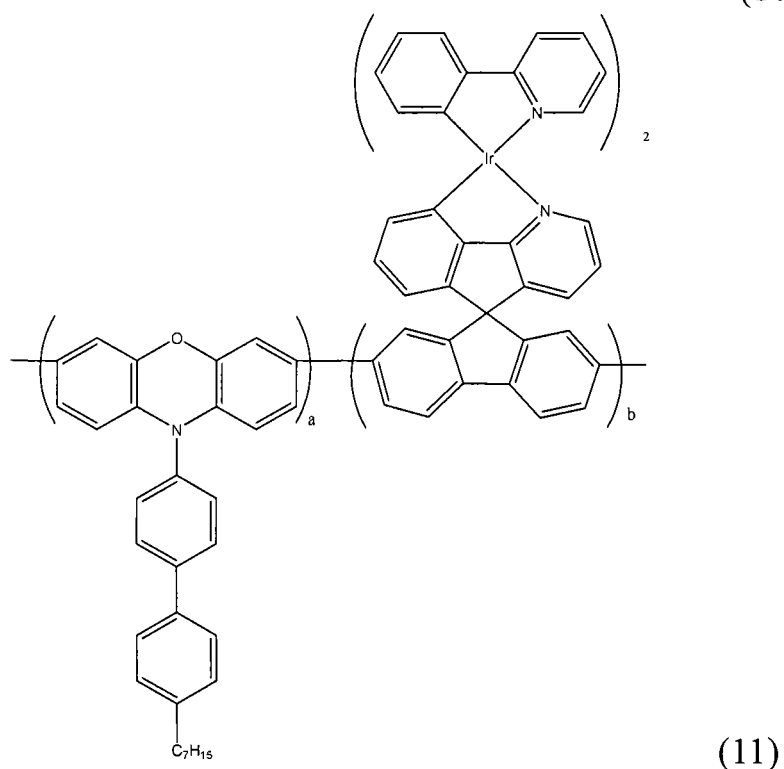
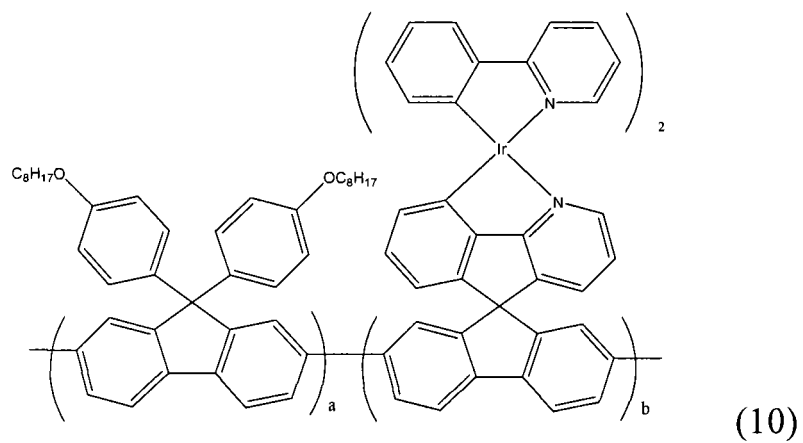


其中 a 和 b 各自为 0.01-0.99 的实数，并且 $a+b=1$ 。

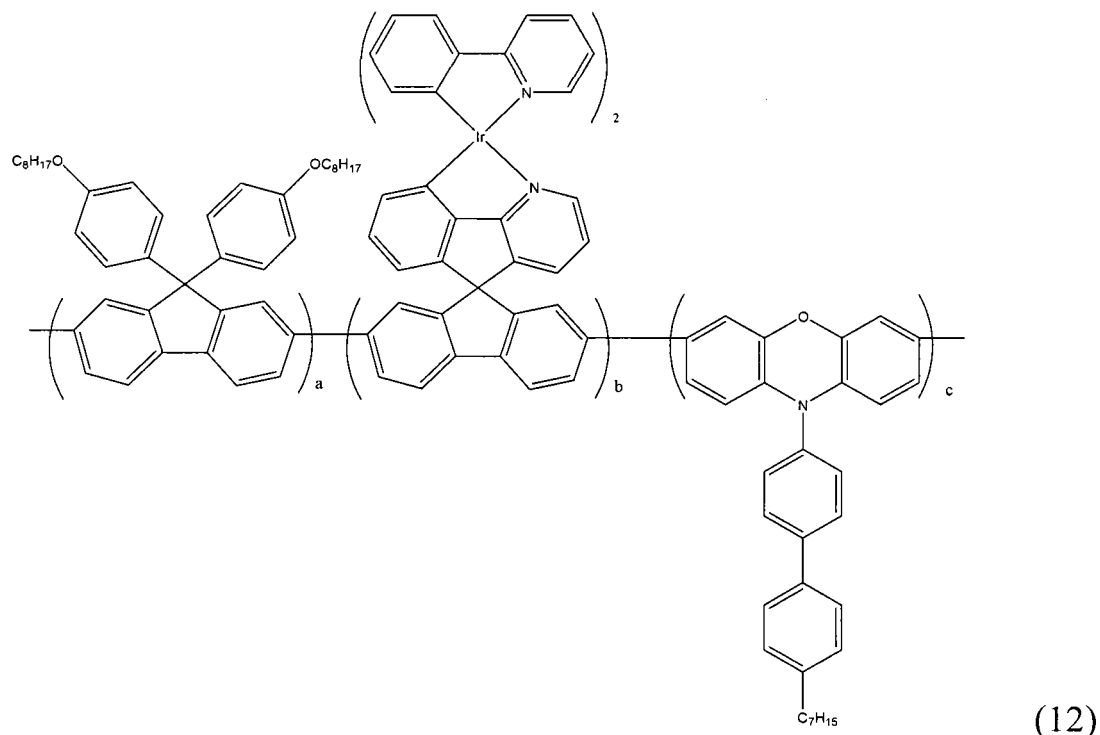


其中 a、b 和 c 各自为 0.01-0.99 的实数，并且 $a+b+c=1$ 。

根据本发明的实施方式，该发光聚合物可由式 10、11 或 12 表示，但不限于此。



其中 a 和 b 各自为 0.01-0.99 的实数, 并且 $a+b=1$;



其中 a、b 和 c 各自为 0.01-0.99 的实数，并且 $a+b+c=1$ 。

未取代的 C_1-C_{20} 烷基的实例可包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基和己基，并且 C_1-C_{20} 烷基中的至少一个氢原子可被卤原子、 C_1-C_{30} 烷基、 C_1-C_{30} 烷氧基、 C_1-C_{10} 烷基氨基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胍、脞、羧酸基、磺酸基、磷酸基等取代。

未取代的 C_2-C_{12} 链烯基的实例可为乙烯基，并且 C_2-C_{12} 链烯基中的至少一个氢原子可被上述关于 C_1-C_{20} 烷基的基团取代。

未取代的 C_1-C_{20} 烷氧基的实例可为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、异戊氧基和己氧基，并且 C_1-C_{20} 烷氧基中的至少一个氢原子可被上述关于 C_1-C_{20} 烷基的基团取代。

C_6-C_{30} 芳基表示包含一个或多个环的碳环芳族体系，其中这种环可以悬垂方式键合在一起或者可稠合。术语“芳基”可包括芳族体系例如苯基、萘基和四氢萘基。 C_6-C_{30} 芳基中的至少一个氢原子可被上述关于 C_1-C_{20} 烷基的基团取代。

C_2-C_{30} 杂芳基表示具有一个或多个包含 2-30 个碳原子和 1-3 个选自 N、O、P 和 S 的杂原子的环的单价单环化合物，其中这种环可以悬垂方式键合在一起或者可稠合。 C_2-C_{30} 杂芳基的实例可包括吡啶基、噻吩基和呋喃基。 C_2-C_{30} 杂芳基中的至少一个氢原子可被上述关于 C_1-C_{20} 烷基的基团取代。

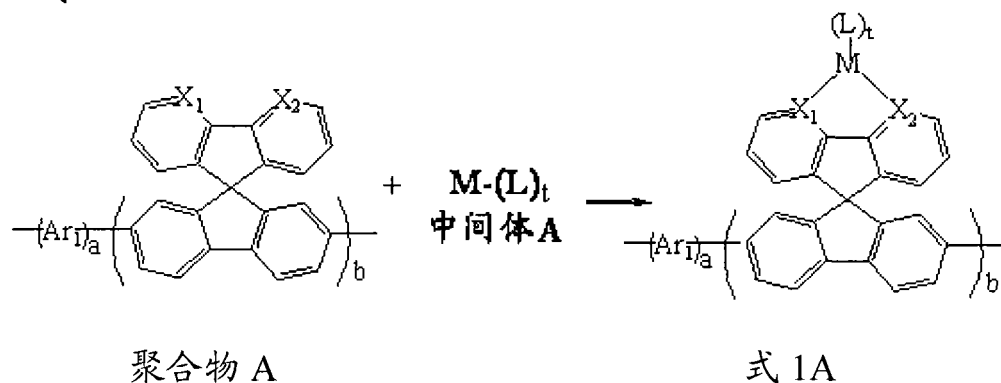
C_5-C_{30} 环烷基为环状烷基，例如环己基，并且 C_5-C_{30} 环烷基中的至少一

个氢原子可被上述关于 C₁-C₂₀ 烷基的基团取代。

C₅-C₃₀ 杂环烷基为环烷基中的至少一个 C 被选自 N、O、P 和 S 的至少一个杂原子取代，例如吡咯烷基、和咪唑烷基，并且 C₅-C₃₀ 杂环烷基中的至少一个氢原子可被上述关于 C₁-C₂₀ 烷基的基团取代。

式 1A 表示的发光聚合物可通过以下反应式 1 合成。

反应式 1



在反应式 1 中，Ar₁、X₁、X₂、M、L、t、a 和 b 如上所述。

参照反应式 1，合成包含荧光单元的聚合物 A，并且使聚合物 A 与包含金属 M 和配体 L 的中间体 A 反应以制备具有磷光单元和荧光单元的式 1A 的发光聚合物。合成该聚合物的其他方法不受限制，并且在各种文献中有详细描述，因而在此不作详细描述。

该发光聚合物可被包含在有机发光器件的有机层中。根据本发明实施方式的有机发光器件可包含一对电极和置于该对电极之间的有机层。该有机层可具有该发光聚合物，并且该具有该发光聚合物的有机层可为发光层。

该发光聚合物可单独使用，或者与现有技术中已知的主体一起使用。该主体的实例可包括 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)和聚(n-乙烯基咔唑)(PVK)，但不限于此。

当该发光聚合物与主体一起使用时，基于 100 重量份的该发光聚合物，该主体的量可为约 10-30 重量份，但不限于此。

包含具有该发光聚合物的有机层的有机发光器件可具有长寿命、高亮度和优异的效率。此外，由于该有机发光器件可以发射多于两种颜色的光，因此可以发射白光。

图 1 为图示根据本发明实施方式的有机发光器件的示意图。该有机发光器件包含基板、第一电极、作为有机层的包含根据本发明的实施方式的发光层的发射层、以及第二电极。将参照图 1 描述根据本发明实施方式的有机发

光器件及其制造方法。

首先,通过在基板上沉积或溅射用于形成第一电极的高功函数材料而形成第一电极。第一电极可为阳极。基板(其可为用在常规的有机发光器件中的任何基板)可为玻璃基板或具有优异的机械强度、热稳定性、透明性、表面光洁度、易于处理并且防水的透明塑料基板。用于形成第一电极的材料可为ITO、IZO、 SnO_2 、 ZnO 、或具有高电导率的任何透明材料。

然后,也可按照需要在第一电极上形成空穴注入层(HIL)和空穴传输层(HTL)中的至少一层,虽然未在图1中示出。

可通过真空沉积、旋涂、流延、朗缪尔-布罗杰特(LB)法等在第一电极上形成HIL。

当HIL通过真空沉积形成时,条件可根据用于形成HIL的化合物以及待形成的HIL的结构和热性质而改变。然而,通常,真空沉积条件可包括:沉积温度为 $100\text{-}500^\circ\text{C}$,压力为 $10^{-8}\text{-}10^{-3}$ 托,沉积速度为 $0.01\text{-}100\text{ \AA}/\text{秒}$,以及层厚度为 $10\text{ \AA}\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ 。

当HIL通过旋涂形成时,条件可根据用于形成HIL的化合物以及待形成的HIL的结构和热性质而改变。然而,通常,旋涂条件可包括:旋转速度为 $2000\text{-}5000\text{ rpm}$,在涂覆之后的热处理以蒸发溶剂的过程中的温度为 $80\text{-}200^\circ\text{C}$ 。

用于形成HIL的材料不受限制,可为酞菁化合物,例如公开在美国专利No. 4,356,429中的铜酞菁;星爆(star-burst)型胺衍生物,例如TCTA、m-MTDATA和m-MTDAPB,其公开在Advanced Material, 6, p.677(1994)中;聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA);聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS));聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA);(聚苯胺)/聚(4-苯乙烯磺酸盐(PANI/PSS))、以及类似可溶性导电聚合物。

HIL的厚度可为约 $100\text{-}10000\text{ \AA}$,并且优选为 $100\text{-}1000\text{ \AA}$ 。当HIL的厚度小于 100 \AA 时,空穴注入能力可降低。另一方面,当HIL的厚度大于 10000 \AA 时,该器件的驱动电压可增大。

然后,可使用真空沉积法、旋涂法、流延法、LB法等HIL上形成空穴传输层(HTL)。当HTL通过真空沉积和旋涂形成时,沉积和涂覆条件与用于形成HIL的类似,尽管沉积和涂覆条件可根据用于形成HTL的材料改变。

用于形成HTL的材料不受限制,可为常规使用的任何材料。例如,用

于形成 HTL 的材料可为咔唑衍生物, 例如 N-苯基咔唑、聚乙烯基咔唑; 具有芳香稠环的典型胺衍生物, 例如 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺(α -NPD)等。

HTL 的厚度可为约 50-约 1000 Å, 并且优选为 100-约 600 Å。当 HTL 的厚度小于 50 Å 时, 空穴传输能力可降低。另一方面, 当 HTL 的厚度大于 1000 Å 时, 该器件的驱动电压可增大。

然后, 如果形成 HTL, 可在 HTL 上通过真空沉积、旋涂、流延、LB 法等形成发光层(EML)。当 EML 通过旋涂形成时, 涂覆条件与用于形成 HIL 的类似, 尽管涂覆条件可根据用于形成 EML 的材料改变。

EML 可包含根据本发明实施方式的发光聚合物和任选的主体。

EML 的厚度可为约 100-1000 Å, 并且优选为 200-600 Å。当 EML 的厚度小于 100 Å 时, 发光能力可降低。另一方面, 当 EML 的厚度大于 1000 Å 时, 该器件的驱动电压可增大。

然后, 可按照需要在 EML 和第二电极之间进一步形成空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)中的至少一层, 虽然未在图 1 中示出。

HBL 可防止 EML 的三线态激子或空穴向第二电极等扩散。HBL 可使用真空沉积法、旋涂法、流延法、LB 法等 EML 上形成。当 HBL 通过真空沉积或旋涂形成时, 沉积和涂覆条件与用于形成 HIL 的类似, 尽管沉积和涂覆条件可根据用于形成 HBL 的材料改变。用于形成 HBL 的材料可为, 例如, 噁二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物或 BCP。

HBL 的厚度可为约 50-1000 Å, 并且优选为 100-300 Å。当 HBL 的厚度小于 50 Å 时, 空穴阻挡能力可降低。另一方面, 当 HBL 的厚度大于 1000 Å 时, 该器件的驱动电压可增大。

然后, 可通过真空沉积、旋涂、流延等形成 ETL。当 ETL 通过真空沉积和旋涂形成时, 沉积和涂覆条件通常与用于形成 HIL 的类似, 尽管沉积和涂覆条件可根据用于形成 ETL 的材料改变。用于形成 ETL 的材料可为稳定地传输从阴极所注入的电子的喹啉衍生物, 尤其是现有技术中已知的三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)、TAZ、Balq3 等。

ETL 的厚度可为约 100-1000 Å, 并且优选为 200-500 Å。当 ETL 的厚度小于 100 Å 时, 电子传输能力可降低。另一方面, 当 ETL 的厚度大于 1000 Å

时, 该器件的驱动电压可增大。

然后, 可在 ETL 上形成由容许从阴极容易地注入电子的材料所形成的 EIL。用于形成 EIL 的材料不受限制。

用于形成 EIL 的材料可为现有技术中已知的 LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO 等。沉积 EIL 条件通常与用于形成 HIL 的条件类似, 尽管沉积条件可根据用于形成 EIL 的材料改变。

EIL 的厚度可为约 1-100 Å, 并且优选为 5-50 Å。当 EIL 的厚度小于 1 Å 时, 电子注入能力可降低。另一方面, 当 EIL 的厚度大于 100 Å 时, 该器件的驱动电压可增大。

最后, 可通过真空沉积、溅射等在 EIL 上形成第二电极。第二电极可用作阴极。用于形成第二电极的材料可为低功函金属、合金、导电化合物、或其组合。详细地, 用于形成第二电极的金属可为 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Ag 等。另外, 由 ITO 或 IZO 形成的透明阴极可用于制造前面(front surface)发光器件。

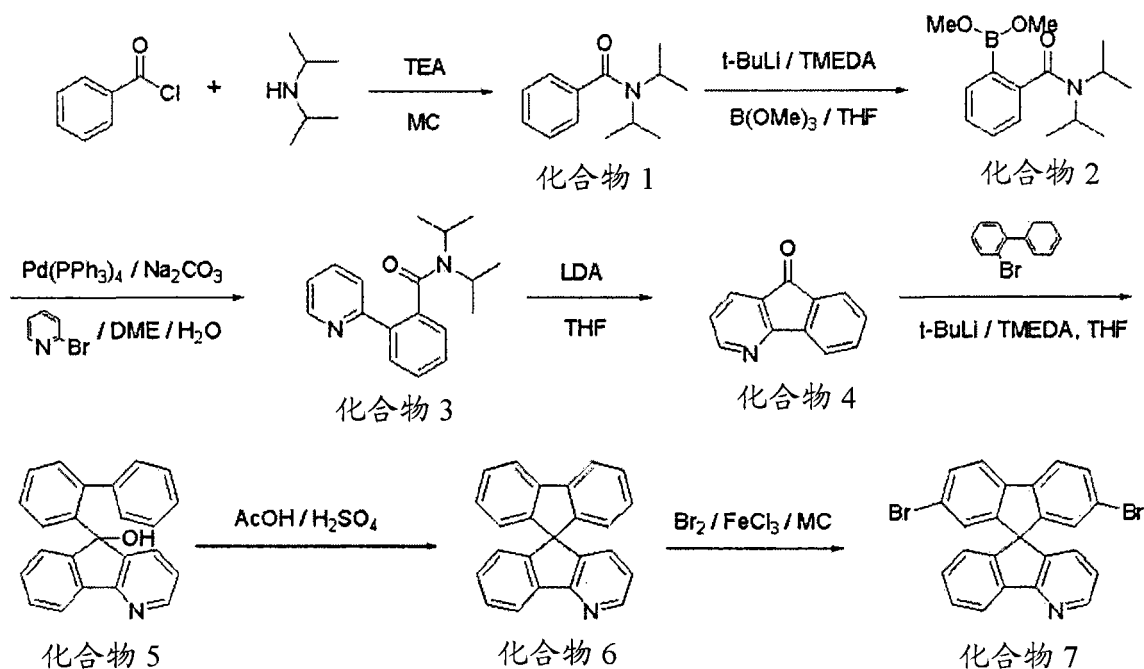
下文中, 将通过陈述以下实施例详细描述本发明。这些实施例是出于说明性目的, 而非意图限制本发明的范围。

实施例

合成实施例 1: 4-氮杂-2'7'-二溴-9,9'-螺二芴单体(化合物 7)的合成

根据以下反应式 2 合成 4-氮杂-2'7'-二溴-9,9'-螺二芴单体(化合物 7):

反应式 2



化合物 1 的合成

在 1000 ml 的烧瓶中, 将 81 ml (0.58 摩尔) N,N-二异丙基胺和 108 ml (0.78 摩尔) 三乙胺(TEA)溶解在 500 ml 二氯甲烷(MC)中, 并冷却至 0°C。在 0°C 下将 55 g (0.39 摩尔) 苯甲酰氯添加到其中, 并在室温下搅拌该混合物 2.5 小时。所得混合物用 2N 的 HCl 溶液、NaHCO₃ 溶液和盐水洗涤、用 MgSO₄ 干燥, 并过滤。在真空下除去过滤过的溶液的溶剂, 得到 81.56 g 化合物 1(产率: 99%)。化合物 1 通过 ¹H-NMR 鉴定。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): 87.35~7.56(m, 5H), 3.6(d, 2H), 1.1~1.5(m, 12H)

化合物 2 的合成

在 3000 ml 的三口烧瓶中, 将 70 g (0.341 摩尔) 化合物 1 和 56.7 ml (0.375 摩尔) 四甲基乙二胺(TMEDA)溶解在 1,300 ml 四氢呋喃(THF)中, 并冷却至 -78°C。将 441 ml (0.7497 摩尔) 1.7M 的 t-BuLi 添加到其中, 并搅拌该混合物 1 小时, 然后将 116.2 ml (1.023 摩尔) 硼酸三甲酯添加到其中, 并在室温下静置过夜。将 210 ml 饱和 NH₄Cl 溶液和 420 ml 水添加到所得混合物中, 并搅拌该混合物。所得物用乙酸乙酯(EA)萃取, 用 MgSO₄ 干燥, 过滤, 蒸发以除去溶剂, 并真空干燥, 以得到 96.44 g 化合物 2(产率: 100%)。

化合物 3 的合成

将 94.5 g (0.341 摩尔) 化合物 2、29.7 ml (0.310 摩尔) 2-溴吡啶、131.6 g (1.242 摩尔) Na₂CO₃、7.2 g (2 摩尔%) 四-(三苯基膦)合钯(Pd(PPh₃)₄)、1,000 ml

二甲醚(DME)和 300 ml H₂O 添加到 2 L 的单口烧瓶中, 并将该混合物回流 18 小时, 冷却, 并用硅藻土(Celite)过滤。蒸发掉过滤溶液的溶剂并使用二氯甲烷(MC)萃取所得物。所得物用 H₂O 和盐水洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 过滤, 并在减压下浓缩。将所得物添加到 1 L 己烷中以制备浆料, 过滤, 干燥, 并使用乙酸乙酯(EA)和己烷的混合溶剂(1:3)通过柱色谱法纯化, 以得到 72.38 g 化合物 3(产率: 82.64%)。化合物 3 通过 ¹H-NMR 鉴定。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ8.7(d, 1H), 7.8(m, 3H), 7.45(m, 2H), 7.30(m, 2H), 3.5(t, 1H), 3.3(t, 1H), 1.52(d, 3H), 1.33(d, 3H), 0.93(d, 3H), 0.52(d, 3H)

化合物 4 的合成

在 3 L 的三口烧瓶中, 将 106.5 ml 二异丙基胺溶解在 700 ml THF 中, 并将该混合物冷却至 -78°C。将 294.1 ml (0.7352 摩尔) 2.5M 的 n-BuLi 添加到其中以制备二异丙氨基锂(LDA), 搅拌该混合物 1 小时, 然后将溶解在 600 ml THF 中的 69.2 g (0.2451 摩尔) 化合物 3 添加到其中。除去浴锅之后, 将所得物搅拌至室温。在室温下将 1L H₂O 添加到其中。所得物用 EA 萃取, 用 H₂O 和盐水洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 过滤, 并在减压下浓缩。所得物使用 EA 和己烷的混合溶剂(1:3)通过柱色谱法纯化, 以得到 25.74 g 化合物 4(产率: 63.7%)。化合物 4 通过 ¹H-NMR 鉴定。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ8.6(d, 1H), 7.895(t, 2H), 7.74(d, 1H), 7.60(t, 1H), 7.45(t, 1H), 7.23(m, 1H)

化合物 5 的合成

在 2L 的三口烧瓶中, 将 21 g (0.1739 摩尔) 2-溴联苯溶解在 29.82 ml (0.1970 摩尔) TMEDA 和 210 ml THF 中, 并将该混合物冷却至 -78°C。将 205 ml (0.3477 摩尔) 1.7M 的 t-BuLi 添加到其中, 并搅拌该混合物 2 小时。将溶解在 210 ml THF 中的 21 g (0.1159 摩尔) 化合物 4 添加到其中。除去浴锅之后, 将所得物搅拌至室温, 并回流 1 天。在室温下将 400 ml H₂O 添加到其中。所得物用 EA 萃取, 用 H₂O 和盐水洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 过滤, 并在减压下浓缩。所得物在 300 ml 己烷中加热以制备浆料, 并存储在冷冻设备中。过滤并干燥所得物, 以得到 30.9 g 化合物 5(产率: 79.5%)。化合物 5 通过 ¹H-NMR 鉴定。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ8.48(d, 1H), 8.00(d, 1H), 7.53(t, 1H), 7.38(t, 1H), 7.2(m, 5H), 6.84(m, 3H), 6.57(t, 2H), 5.89(d, 2H), 3.5(s, 1H)

化合物 6 的合成

将 30.9 g (92.1288 毫摩尔)化合物 5、2000 ml 乙酸(AcOH)和 31 ml H₂SO₄ 添加到 3L 的三口烧瓶中，并回流和热处理 1 天。将该混合物冷却至室温，添加到 13 L H₂O 中，并搅拌。将所得物过滤，溶解在 MC 中，并用 MgSO₄ 干燥。将所得物过滤并在减压下浓缩，以得到 26.37 g 化合物 6(产率: 90.2%)。化合物 6 通过 ¹H-NMR 鉴定。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) : δ8.55(d, 1H), 8.16(d, 1H), 7.80(t, 2H), 7.45~7.28(m, 3H), 7.22~6.92(m, 5H), 6.7(m, 3H)

化合物 7 的合成

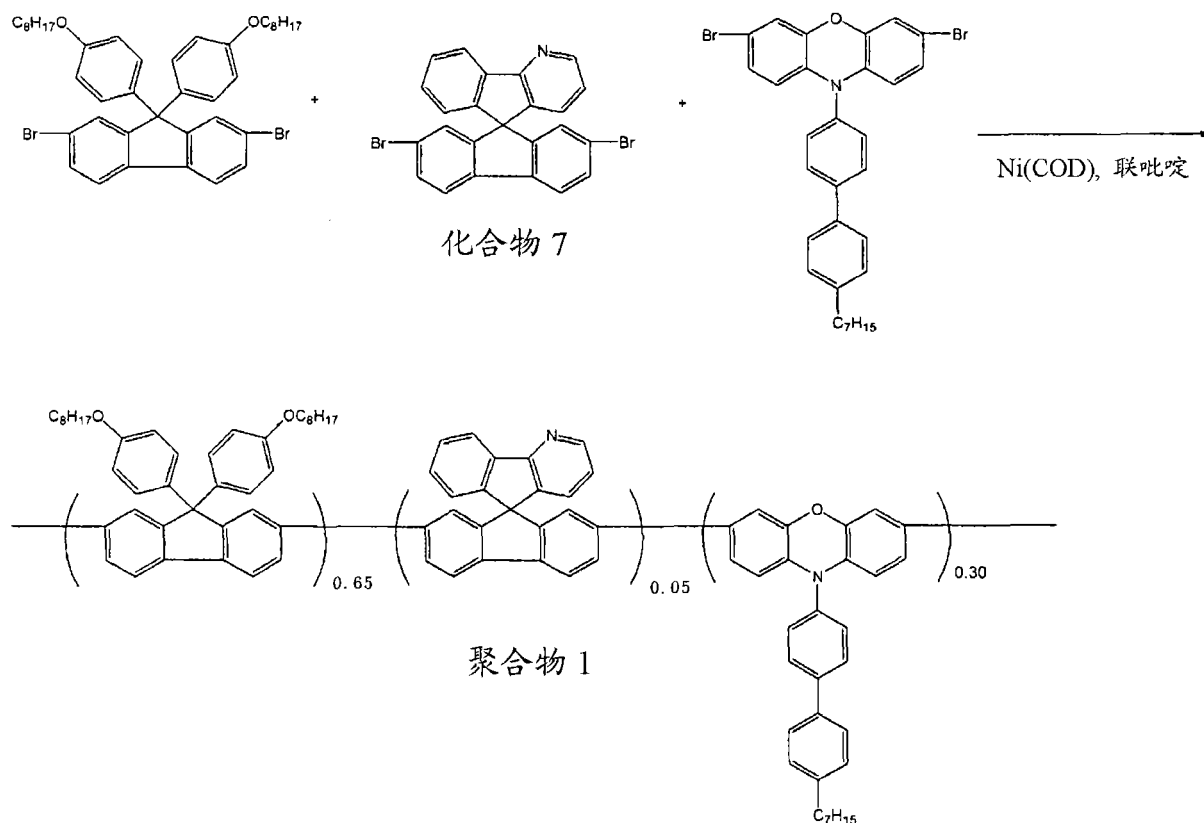
将 26 g (81.92 毫摩尔)化合物 6、27.9 g(172.03 毫摩尔) FeCl₃ 和 200 ml MC 添加到 500 ml 的双口烧瓶中，在搅拌的同时将该混合物冷却至 0°C。将溶解在 50-100 ml MC 中的 8.73 ml (170.4 毫摩尔)Br₂ 滴加到该混合物中，并搅拌 1 天，用 10% Na₂S₂O₃ 溶液淬灭。所得物用 H₂O 和盐水洗涤，用 MgSO₄ 干燥，过滤，在减压下浓缩，并使用 EA 和己烷的混合溶剂(1:9)及 EA 和己烷的混合溶剂(1:6)通过柱色谱法纯化，以依次得到 27.35 g(纯净的)和 12 g(粗制的)化合物 7。化合物 7 通过 ¹H-NMR 鉴定。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) : δ8.63(d, 1H), 8.50(d, 1H), 8.14(d, 1H), 7.69(t, 1H), 7.53(m, 2H), 7.28(m, 2H), 7.06(d, 2H), 6.79(t, 3H)

合成实施例 2: 聚合物 1 的合成

通过以下反应式 3 合成聚合物 1。

反应式 3



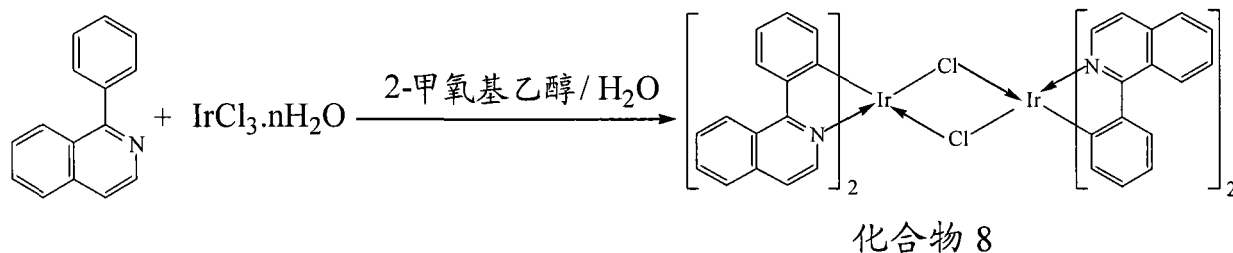
将 Schlenk 烧瓶抽空几次并在氮气下回流以除去水分，将 549 mg (1.9 毫摩尔) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和 312 mg (1.9 毫摩尔) 联吡啶添加到手套箱的烧瓶中，然后将该烧瓶抽空几次并在氮气下回流。在氮气气氛下，将 5 ml 无水二甲基甲酰胺(DMF)、0.13 ml (1.2 毫摩尔) 1,5-环辛二烯(COD)和 5 ml 无水甲苯添加到其中。在 80°C 下搅拌该混合物 30 分钟。将在合成实施例 1 中得到的 24 mg (0.05 毫摩尔) 化合物 7、476 mg (0.65 毫摩尔) 9,9-二(4-辛氧基苯基)-2,7-二溴芴和 177 mg (0.30 毫摩尔) N-(4-庚基联苯基)-2,6-二溴吩噻嗪的混合物稀释在 10 ml 甲苯中，添加到该混合物中，并搅拌。20 分钟后，将 0.1 ml 一溴五氟代苯添加到其中，并在 80°C 下搅拌约 1 天。

当反应完成时，将该混合物冷却至 60°C ，并添加到 HCl、丙酮和甲醇的溶液中(1:1:2 v/v/v)以进行沉淀。将该沉淀物溶解在氯仿中，在甲醇中沉淀，并使用索格斯利特提取器(soxhlet extractor)进行处理，以得到 0.42 mg 聚合物 1(产率: 60%)。作为聚合物 1 的 GPC 分析的结果，聚合物 1 的重均分子量(M_w)为 156,000，分子量分布(MWD)为 2.3。

合成实施例 3: 聚合物 2 的合成

通过以下反应式 4 合成 2-苯基异喹啉配体(化合物 8):

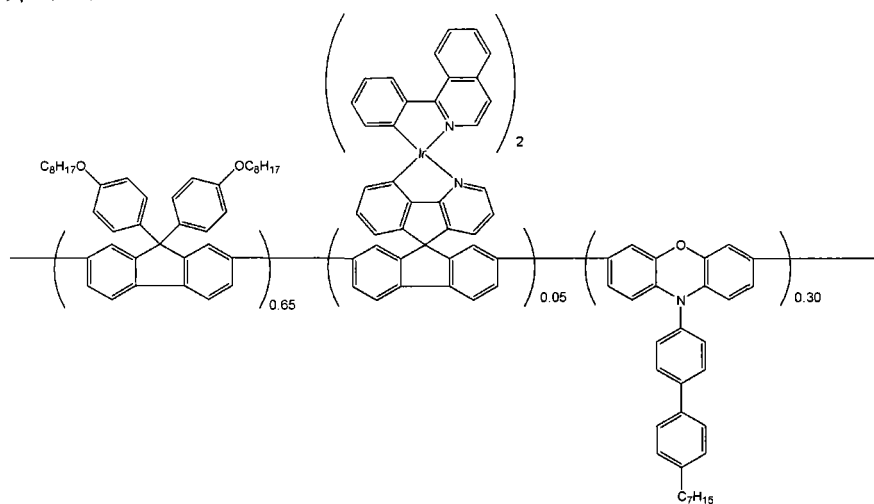
反应式 4



参照 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653 中公开的方法(其通过参考引入本文),使用 2-苯基异喹啉和 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 合成 Piq 二聚体($[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}_2]_2$ (化合物 8))的红色粉末。

然后,在包含温度计、机械搅拌器和回流冷凝器的 250 ml 双口烧瓶中,将 200 mg 在合成实施例 2 中合成的聚合物 1 溶解在 30 mL 甲苯中,并将 30 mg K_2CO_3 及 10 mL 甲醇的浆料添加到其中。将 30 mL 含 50 mg $[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}_2]_2$ (化合物 8)的 2-甲氧基乙醇浆料添加到反应物混合物中,并在 110°C 下搅拌 18 小时。当反应完成时,将该混合物冷却至室温,并在减压下蒸发该反应溶剂。将所得物溶解在甲苯中,并在甲醇中沉淀,重复该过程两次,以得到 160 mg 聚合物 2。

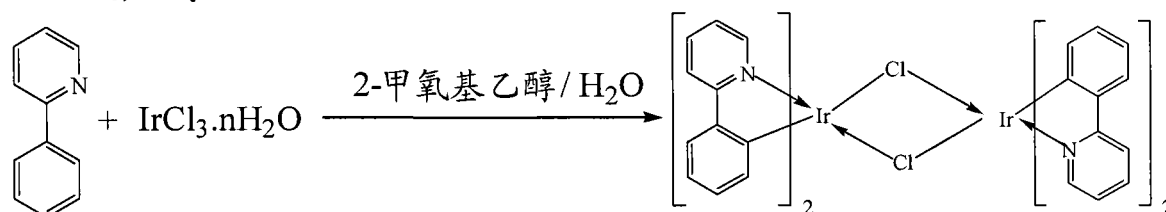
聚合物 2



合成实施例 4: 聚合物 3 的合成

通过以下反应式 5 合成苯基吡啶配体(化合物 9)。

反应式 5

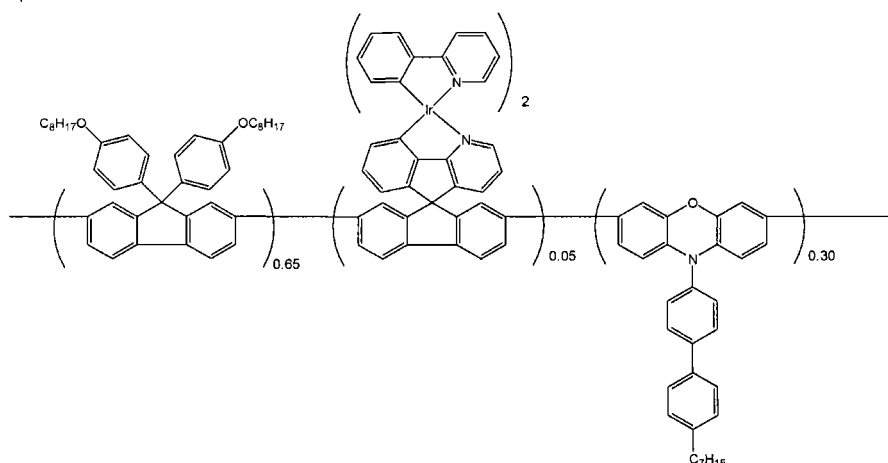


化合物 9

参照 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653 中公开的方法, 使用苯基吡啶和 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 合成 ppy 二聚体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (化合物 9) 的黄色粉末。

然后, 在包含温度计、机械搅拌器和回流冷凝器的 250 ml 双口烧瓶中, 将 100 mg 在合成实施例 2 中合成的聚合物 1 溶解在 30 mL 甲苯中, 并将 30 mg K_2CO_3 和 10 mL 甲醇的浆料添加到其中。将 30 mL 包含 30 mg $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (化合物 9) 的 2-甲氧基乙醇浆料添加到所得混合物中, 并在 110°C 下搅拌 18 小时。当反应完成时, 将该混合物冷却至室温, 并在减压下蒸发该反应溶剂。将所得物溶解在甲苯中, 并在甲醇中沉淀, 重复该过程两次, 以得到 96 mg 聚合物 3。

聚合物 3



评价实施例 1

使用光致发光(PL)光谱测量聚合物 1 和聚合物 2。首先, 使用具有氙灯的 ISC PC1 荧光分光光度计得到由稀释在甲苯中至 1.2 摩尔%的浓度的聚合物 1 制备的薄膜的 PL 光谱。对聚合物 2 进行该过程, 结果示于图 2。参照图 2, 聚合物 2 同时发射蓝色荧光和红色磷光。

同时, 图 3 为图示根据合成实施例 3 制备的聚合物 2 在连续使用过程中的多个时间点的 PL 光谱的图。参照图 3, 该 PL 光谱的频率分量(frequency component)随时间(在制备后的 0 分钟、20 分钟和 115 分钟)没有显著变化, 因而确认有稳定的颜色。

实施例 1

首先, 洗涤其中氧化铟锡(ITO)涂覆在玻璃基板上的透明电极基板, 通过使用感光树脂和蚀刻剂将其图案化, 并再次洗涤。将得自 Bayer Co.的

PEDOT(Batron P 4083)涂覆在 ITO 基板上,并在 180°C 下热处理 1 小时,以形成厚度为 800Å 的 HIL。通过将 1 重量份聚合物 2 溶解在 99 重量份甲苯中所制备的用于形成 EML 的组合物旋涂在 HIL 上,并在真空烘箱中烘烤以蒸发溶剂,以形成 EML。用于形成 EML 的组合物在旋涂前使用 0.2mm 过滤器过滤。通过控制该组合物的浓度和旋涂速度,形成 EML 至具有 80 nm 厚度。

然后,使用真空沉积器,在 4×10^{-6} 托或更小的真空下,在 EML 上顺次形成使用 BA1q3 形成的 ETL、使用 LiF 形成的 EIL 和使用 Al 形成的第二电极。使用晶体传感器控制这些层的厚度和形成层的速度。

评价实施例 2

使用 PR650(Spectroscan)源测量单元(Source Measure Unit)测量在实施例 1 中制造的有机发光器件的电流密度、色纯度、亮度和效率。结果,实施例 1 的有机发光器件的 CIE 色坐标(x, y)为(0.32, 0.42),并且确认为白光发射。此外,实施例 1 的有机发光器件的效率为 2.9 cd/A,最大亮度为 6,000 cd/m²。更具体地,电压-电流密度、以及电压-亮度示于图 4A 中,实施例 1 的有机发光器件的色纯度示于图 4B 中。图 4B 图示了示于图 4A 中的圆形区域中的条件下的色坐标。因此,实施例 1 的有机发光器件发射白光,并具有优异的效率和高亮度。

在连续使用过程中的多个时间点(在开启后的 0 分钟、25 分钟、55 分钟、85 分钟和 115 分钟),在 4 mA 和 700 cd/m² 的条件下,测量实施例 1 的有机发光器件的 EL 光谱,结果示于图 5 中。参照图 5,实施例 1 的有机发光器件稳定地发射白光,而该 EL 光谱不随时间改变。

根据本发明实施方式的由式 1 表示的发光聚合物通过包含磷光单元和荧光单元而具有高亮度、优异的效率 and 长寿命,并且通过具有发射两种或多种颜色的光的能力而可发射白光,因而可得到具有改善的可靠性的有机发光器件。

尽管已经参照其示例性实施方式特别展示和描述了本发明,本领域普通技术人员应理解,在不脱离由所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围的前提下,可对其进行形式和细节上的各种改变。

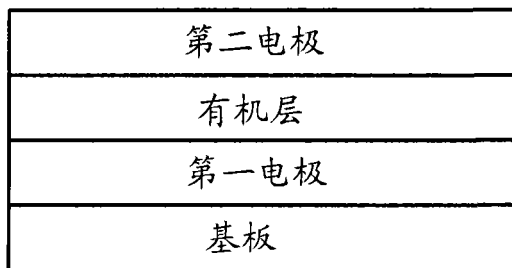


图 1

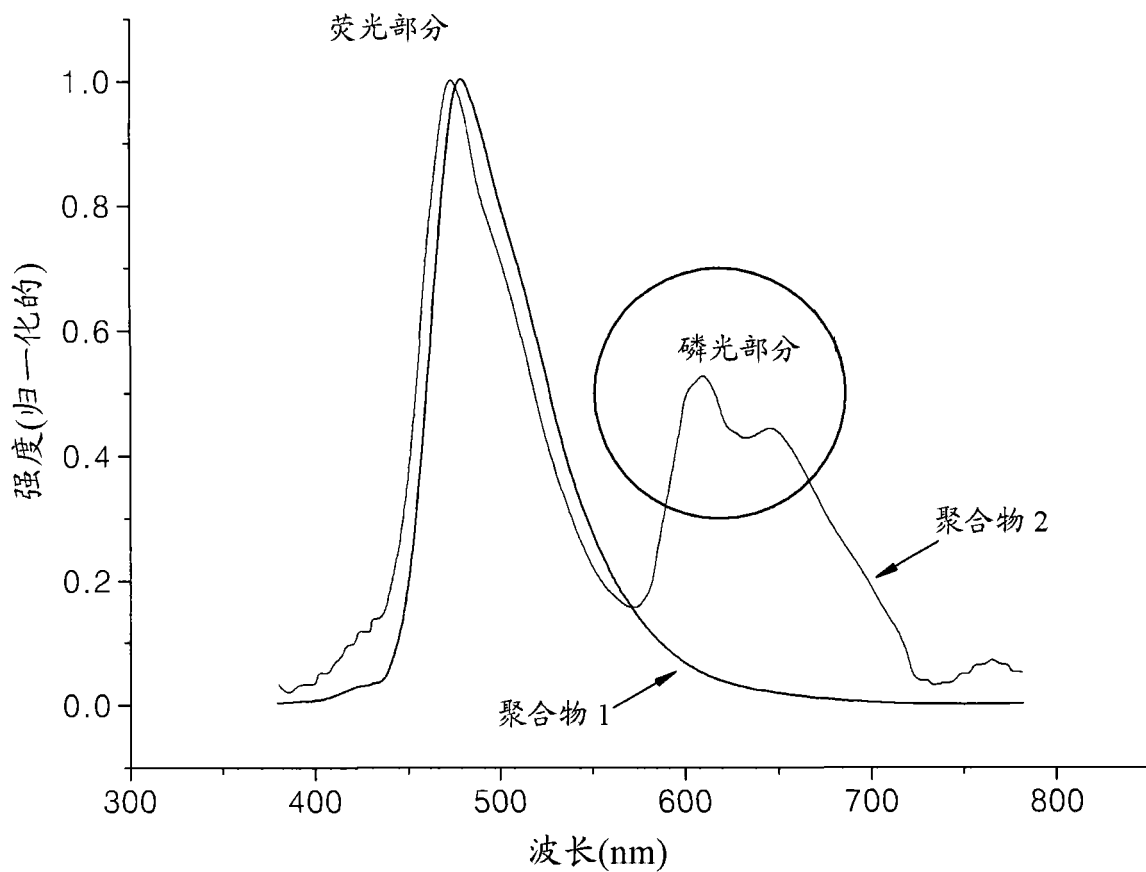


图 2

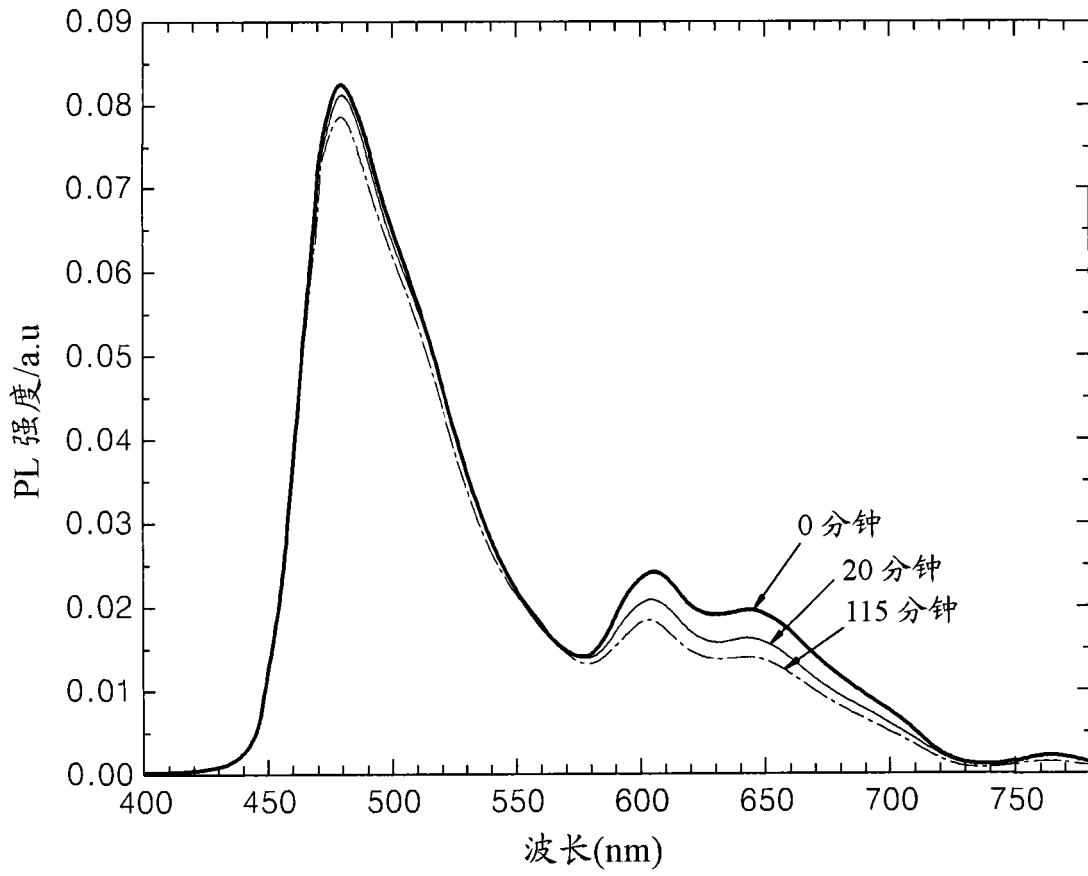


图 3

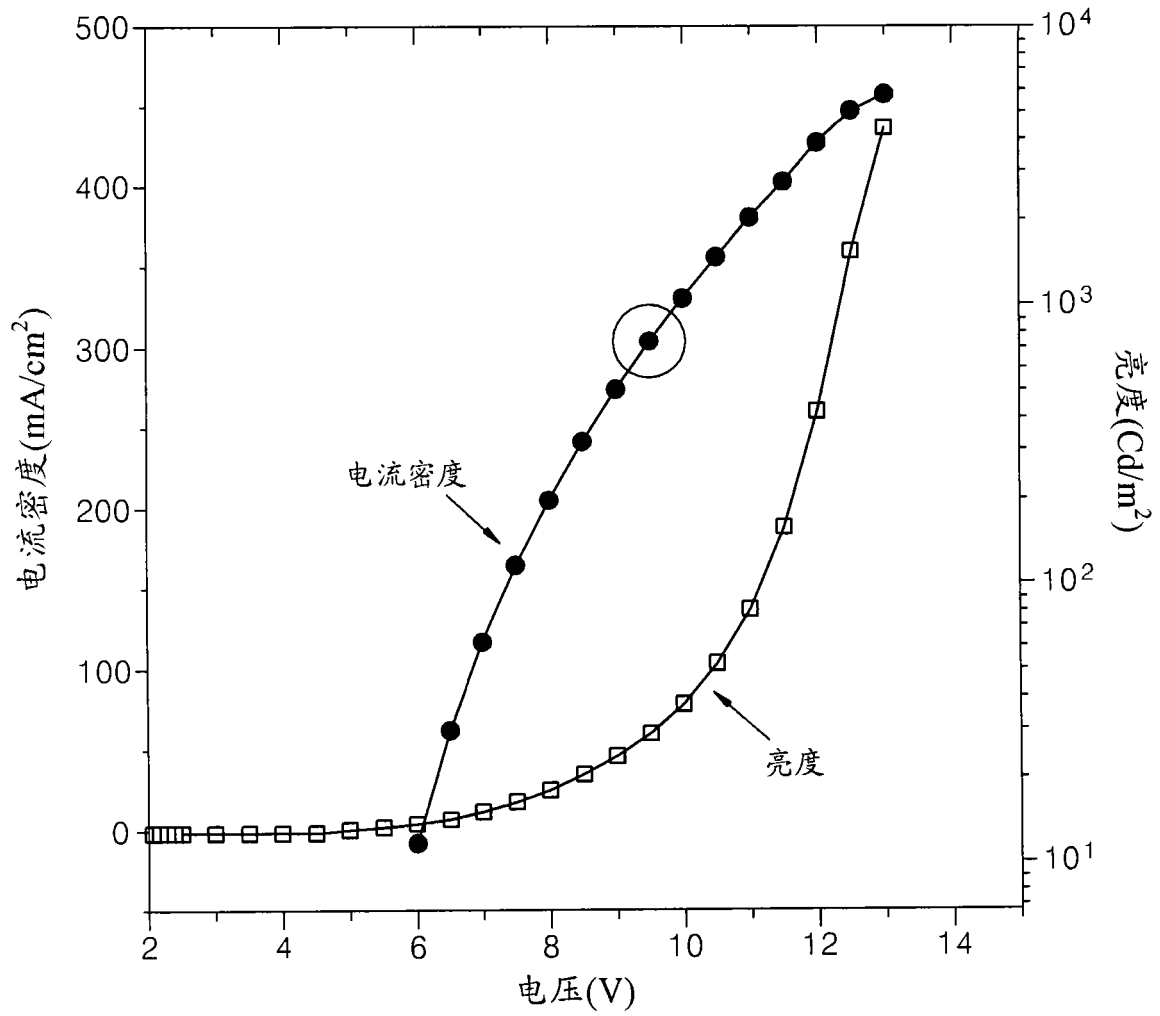
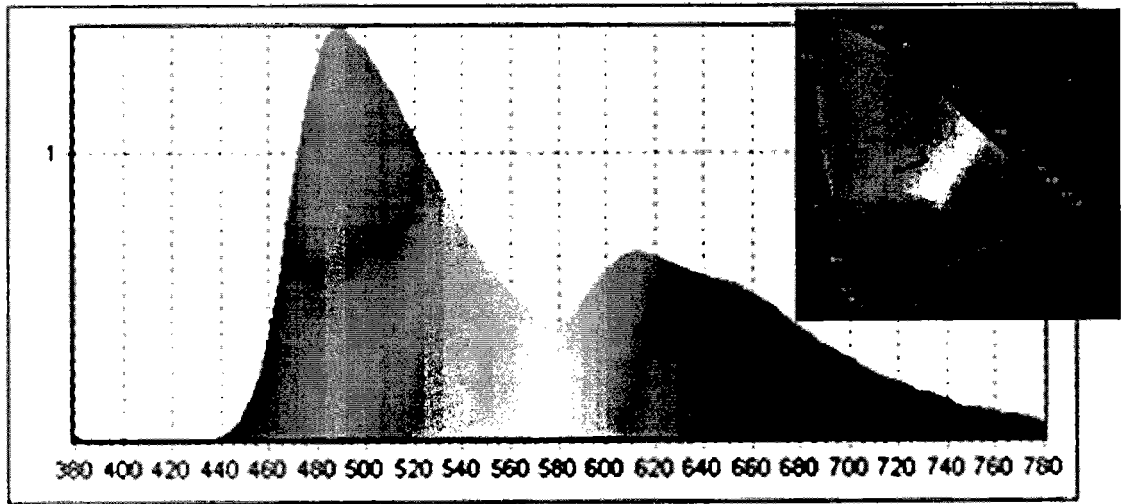


图 4A



色纯度

图 4B

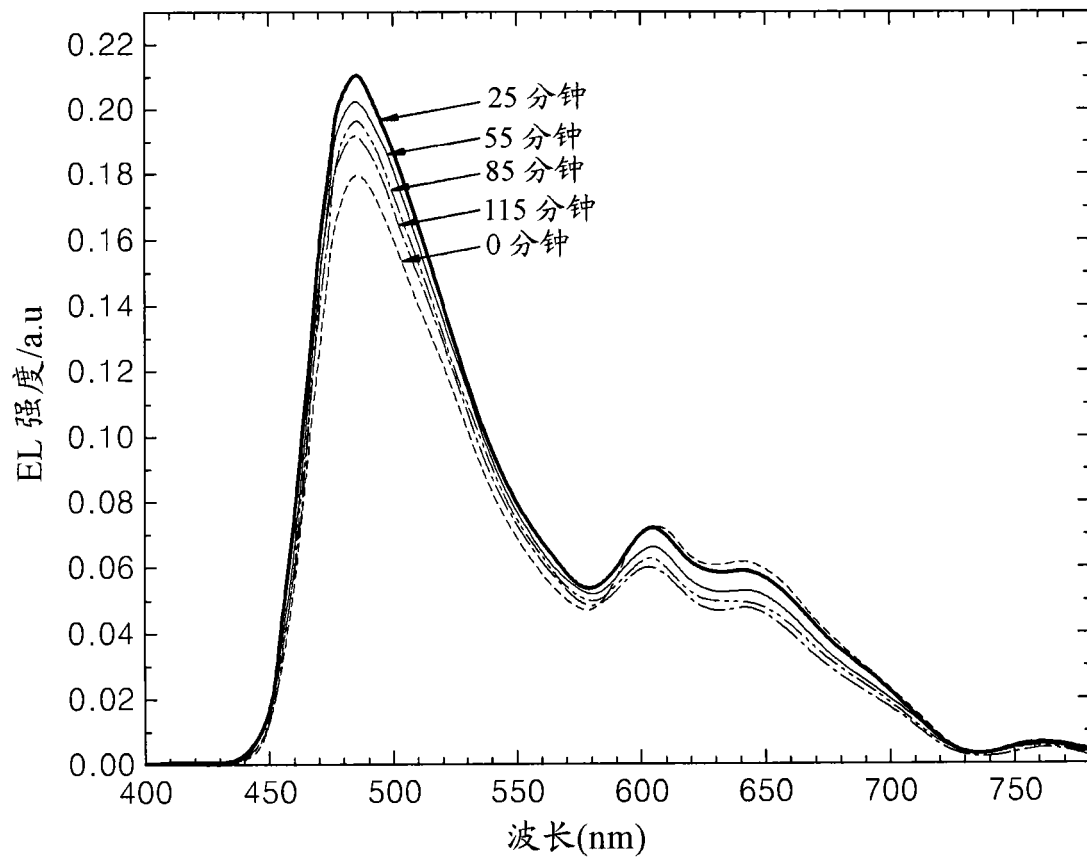
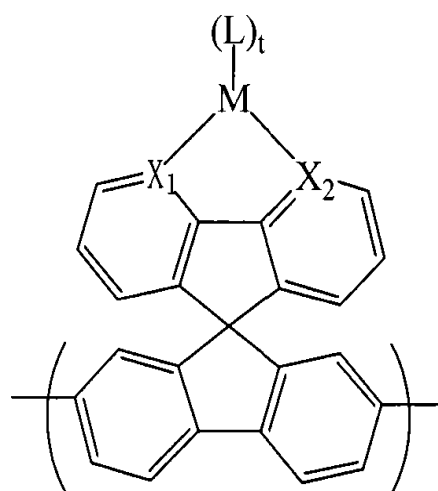


图 5

专利名称(译)	含磷光和荧光单元的发光聚合物及含其的有机发光器件		
公开(公告)号	CN101225299A	公开(公告)日	2008-07-23
申请号	CN200810003304.8	申请日	2008-01-17
[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SDI株式会社		
[标]发明人	孙准模 边煥勋 金有珍 权五炫 孙永睦		
发明人	孙准模 边煥勋 金有珍 权五炫 孙永睦		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C08G2261/148 C08G61/122 C08G2261/412 H01L51/0037 C08G2261/52 H01L51/0081 C08G61/02 C08L99/00 H01L51/0085 C08G2261/149 H01L51/0039 C08G2261/3245 H01L51/5036 H01L51/0071 C08G2261/1526 H01L51/5016 H01L51/0043 C08G2261/3142 C21C7/0075 C21C2200/00		
代理人(译)	宋莉		
优先权	1020070005439 2007-01-17 KR		
其他公开文献	CN101225299B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种发光聚合物包括磷光单元和荧光单元。一种有机发光器件包含该发光聚合物。根据磷光和荧光发光机理，该发光聚合物可发射两种或多种颜色的光，因而包含该发光聚合物的有机发光器件可具有长寿命、高亮度和优异的效率，并发射白光。



(2A)