

[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] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610051307.X

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1800298A

[22] 申请日 2006.1.5

[21] 申请号 200610051307.X

[30] 优先权

[32] 2005. 1. 6 [33] KR [31] 1142/05

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 孙炳熙 白云仲 姜仁男

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 10 页

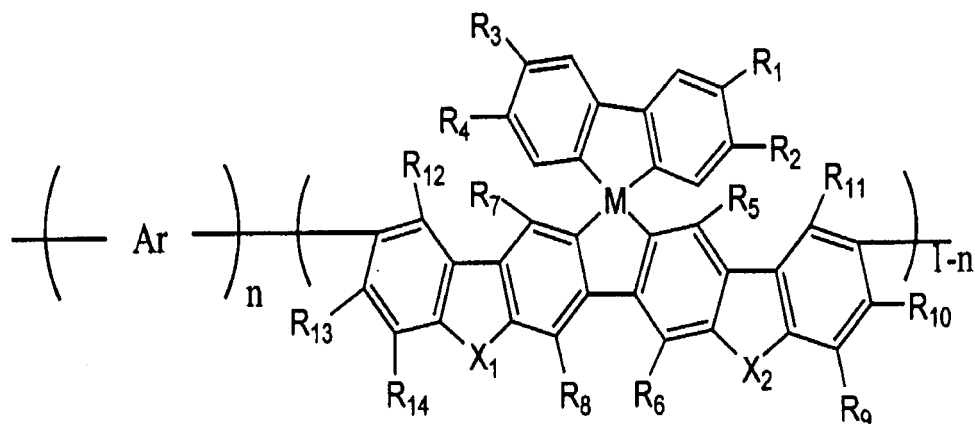
[54] 发明名称

蓝光发射聚合物和使用其的有机电致发光器件

[57] 摘要

本发明提供其中将双茛并螺芴单元引入聚亚芳基聚合物骨架中的蓝光发射聚合物, 和使用该蓝光发射聚合物作为光发射材料的有机 EL 器件。该有机 EL 器件显示出优异的发射效率、低接通电压、良好的色稳定性和色纯度。

1. 由下式1表示的聚合物:



(1)

5 其中Ar是选自取代或未取代的C6-C30的亚芳基和取代或未取代的C2-C30的杂亚芳基;

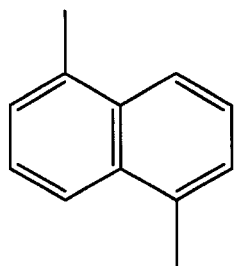
R_1 到 R_{14} 各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C3-C30的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C5-C30的杂芳基、取代或未取代的C5-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C5-C30的杂芳氧基、和取代或未取代的C5-C30的杂环烷基;

X_1 和 X_2 各自独立地是S、 NR_3 、 $Si(R_4R_5)$ 、或 PR_6 ，其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C3-C30的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C5-C30的杂芳基、取代或未取代的C5-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C5-C30的杂芳氧基、和取代或未取代的C5-C30的杂环烷基;

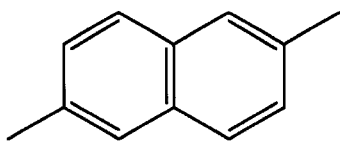
20 M是C、Ge、Si、或Sn; 和

n 是0 - 0.99的实数。

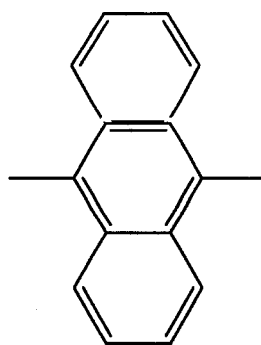
2. 权利要求1的聚合物，其中式1的亚芳基(Ar)单元是由以下结构式1a到1n表示的一种:



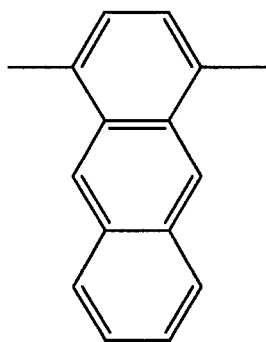
(1a)



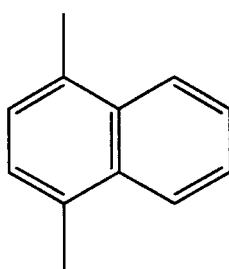
(1b)



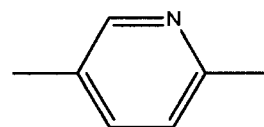
(1c)



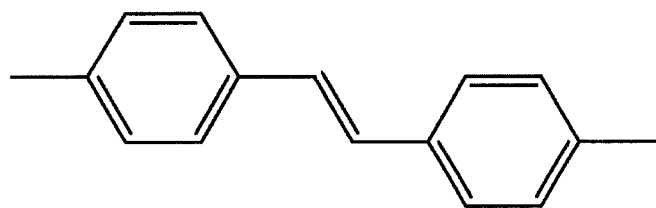
(1d)



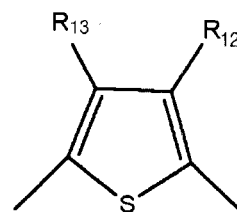
(1e)



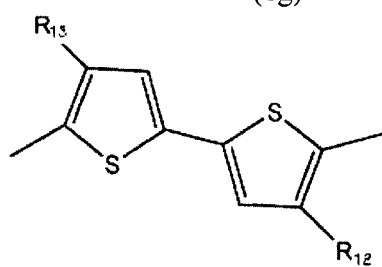
(1f)



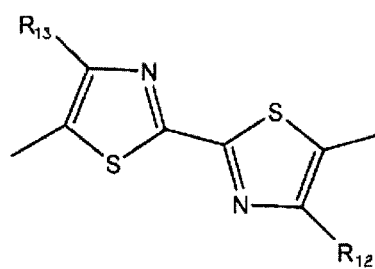
(1g)



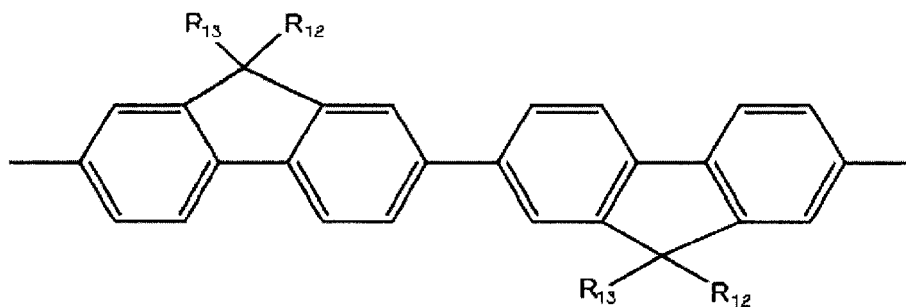
(1h)



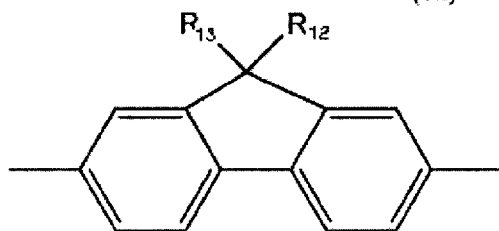
(1i)



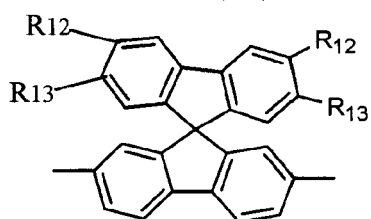
(1j)



(1k)



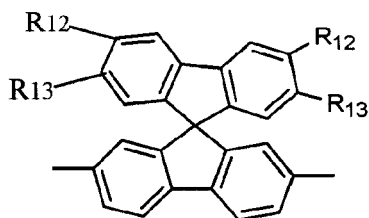
(1m)



(1n)

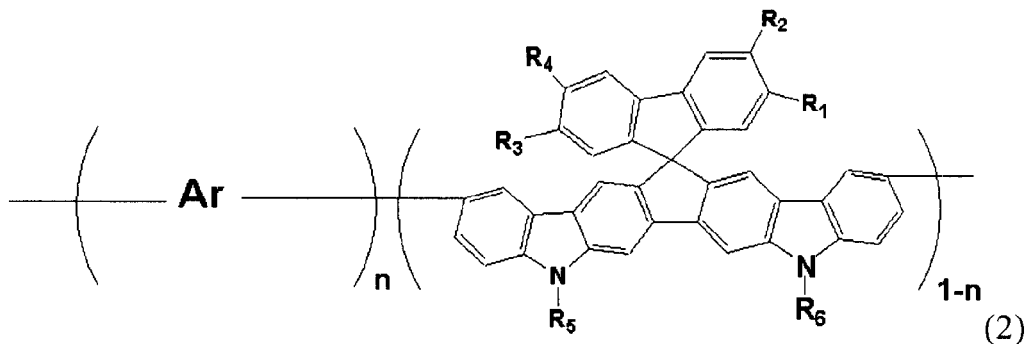
其中R₁₂和R₁₃各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C12的烷基、取代或未取代的C1-C12的烷氧基、和取代或未取代的氨基。

3. 权利要求2的聚合物，其中式1的Ar单元由下式1n表示：



(1n)

4. 权利要求1的聚合物，其为由下式2表示的聚合物：



其中Ar、R₁到R₄和n如权利要求1中所定义；

R₅和R₆各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C3-C30的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C5-C30的杂芳基、取代或未取代的C5-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C5-C30的杂芳氧基、和取代或未取代的C5-C30的杂环烷基。

5. 权利要求1的聚合物,其具有10000-2000000的重均分子量(Mw),和1-5的分子量分布(MWD)。

6.一种有机EL器件,包括在一对电极之间的有机层,其中该有机层包含权利要求1-5中任一项的聚合物。

7. 权利要求6的有机EL器件,其中该有机层是光发射层或空穴传输层。

蓝光发射聚合物和使用其的有机电致发光器件

5 技术领域

本发明涉及蓝光发射聚合物和使用其的有机电致发光器件。更具体地，本发明涉及蓝光发射聚合物，其中将双茛并螺茛单元引入聚亚芳基聚合物骨架中，和使用该蓝光发射聚合物作为光发射材料的有机电致发光器件，其发射效率和色纯度特性得以提高。

10

背景技术

有机电致发光器件(下文中，称为“有机 EL 器件”)为自发光显示器件，其当电流施加到有机层时，通过电子和空穴在由荧光或磷光有机化合物制成的薄层(下文中称为“有机层”)中再结合而发射光。有机 EL 器件具有优势如重量轻、组成元件简单、制造工艺简单、优异的图像质量和宽的视角。而且，有机 EL 器件能够完美地产生活动图像并产生高的色纯度，和该器件具有适于便携式电子设备的电性能例如低功耗和低接通电压。

根据有机层形成材料，有机EL器件可以分为低分子量有机EL器件和聚合物有机EL器件。

20 关于低分子量有机EL器件，通过真空沉积形成有机层，光发射材料可容易地纯化为高纯度，而且色像素可容易地实现。然而，对于实际应用而言，在提高量子效率和色纯度、防止薄膜结晶等方面仍然有改进的空间。

另一方面，聚合物有机EL器件具有优势在于有机层可通过旋涂或印刷容易地形成，其简化了制造工艺和降低了制造成本，而且由此形成的有机层具有好的机械特性。然而，仍然出现如下问题，如差的色纯度、高接通电压、低效率、和短寿命。为解决这些问题已经积极地进行了很多的研究。

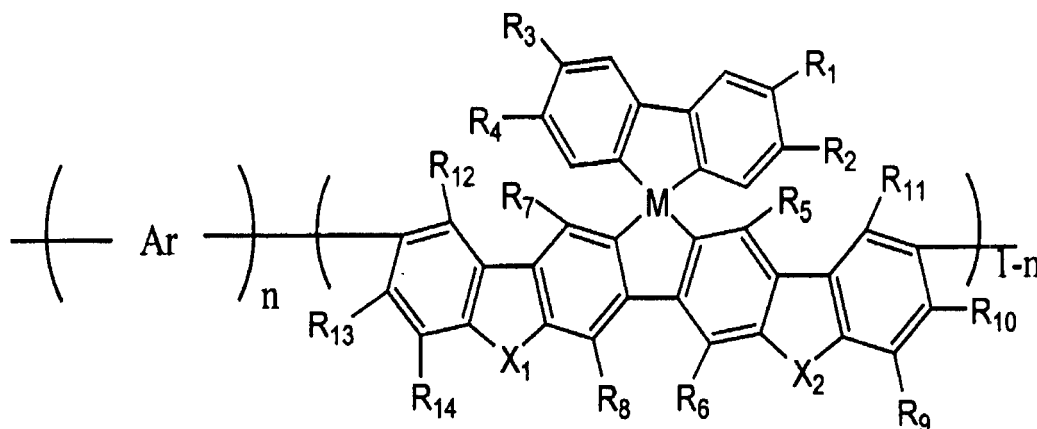
30 考虑到上述的问题，为提高电致发光特性，已经开发了聚(芳胺)(美国专利 No. 5, 728, 801)，含茛聚合物(WO99/54385，美国专利 No. 6, 169, 163，和 Synthetic Metal, Vol.106, pp.115-119, 1999)，和其共混物(Applied Physics Letter, Vol. 76, No.14, p.1810, 2000)。然而，这些方法也没有对面对常用技术的上述问题提供满意的解决方案。

发明内容

本发明提供具有高色纯度、低接通电压、高效率、和长寿命的有机 EL 器件。具体地，本发明提供蓝光发射聚合物，其具有改善的蓝色色度特性，从而降低所要求的亮度级的增加和因此改善寿命的缩短，以及提供使用该蓝光发射聚合物的有机 EL 器件。

根据本发明的一个方面，提供由下式1表示的聚合物：

<式1>



10 其中Ar是选自取代或未取代的C₆-C₃₀的亚芳基和取代或未取代的C₂-C₃₀的杂亚芳基；

R₁到R₁₄各自独立地选自氢、取代或未取代的C₁-C₃₀的烷基、取代或未取代的C₃-C₃₀的环烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳烷基、取代或未取代的C₃-C₃₀的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C₁-C₃₀的烷氧基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳氧基，取代或未取代的C₅-C₃₀的杂芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀的杂芳烷基、取代或未取代的C₅-C₃₀的杂芳氧基、和取代或未取代的C₅-C₃₀的杂环烷基；

X₁和X₂各自独立地是S、NR₃、Si(R₄R₅)、或PR₆，其中R₃、R₄、R₅、和R₆各自独立地选自氢、取代或未取代的C₁-C₃₀的烷基、取代或未取代的C₃-C₃₀的环烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳烷基、取代或未取代的C₃-C₃₀的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C₁-C₃₀的烷氧基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳氧基、取代或未取代的C₅-C₃₀的杂芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀的杂芳烷基、取代或未取代的C₅-C₃₀的杂芳氧基、和取代或未取代的C₅-C₃₀的杂环烷基；

M是C、Ge、Si、或Sn; 和

n是0 - 0.99的实数。

根据本发明的另一方面, 提供在一对电极之间包括有机层的有机EL器件, 其中该有机层包括上述聚合物。

5

附图说明

通过参照附图对其示例性的实施方式进行详细描述, 本发明以上和其他特征和优点将更加清楚, 其中:

10 图 1A 到 1F 为说明根据本发明示例性实施方式构成有机 EL 器件的层的顺序层叠结构的横截面视图;

图 2 是说明根据本发明合成实施例 2 中制备的聚合物的 UV-Vis 吸收光谱的图;

图 3 是说明根据本发明合成实施例 2 中制备的聚合物的溶液状态 (solution state) 的发射光谱的图;

15 图 4 是说明根据本发明合成实施例 2 中制备的聚合物的膜状态的发射光谱的图;

图 5 是说明根据本发明实施例 1 中制造的有机 EL 器件的电流-电压特性的图;

20 图 6 是说明根据本发明实施例 1 中制造的有机 EL 器件的效率-电压特性的图;

图 7 是说明根据本发明实施例 1 中制造的有机 EL 器件的亮度-电压特性的图; 和

图 8 是说明根据本发明实施例 1 中制造的有机 EL 器件的 EL 光谱的图。

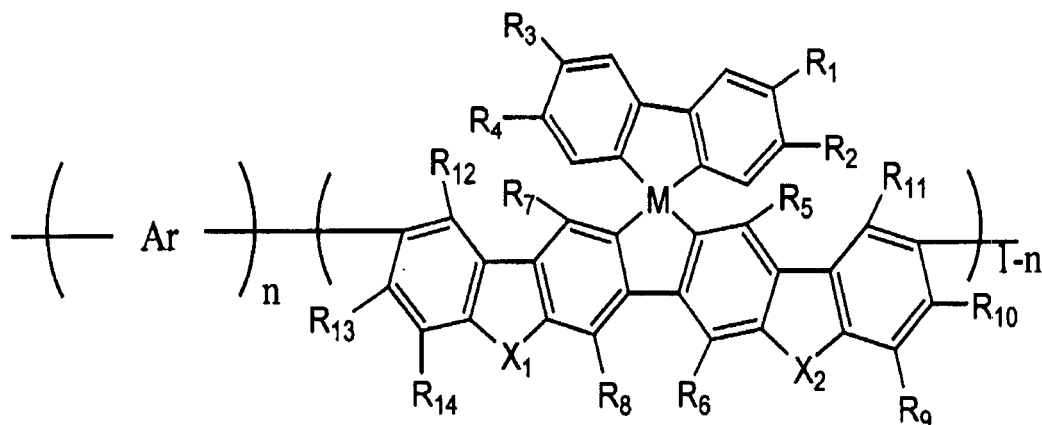
25 具体实施方式

现在将参照附图更充分的说明本发明, 在附图中显示了本发明示例性的实施方式。

30 根据本发明的聚合物具有这样的结构, 其中将具有良好色度的双茛并螺茛单元引入聚亚芳基骨架中。由于该结构特征, 根据本发明的聚合物显示出优异的蓝光发射特性。

因此, 本发明提供由下式 1 表示的聚合物:

<式1>



其中Ar是选自取代或未取代的C6-C30的亚芳基和取代或未取代的C2-C30的杂亚芳基;

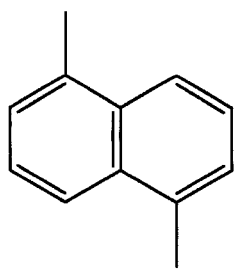
- 5 R_1 到 R_{14} 各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C3-C30的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基, 取代或未取代的C5-C30的杂芳基、取代或未取代的C5-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C5-C30的杂芳氧基、和取代或未取代的C5-C30的杂环烷基;

- 15 X_1 和 X_2 各自独立地是S、 NR_3 、 $Si(R_4R_5)$ 、或 PR_6 , 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C3-C30的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C5-C30的杂芳基、取代或未取代的C5-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C5-C30的杂芳氧基、和取代或未取代的C5-C30的杂环烷基;

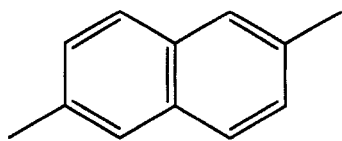
M是C、Ge、Si、或Sn; 和

n是0 - 0.99的实数。

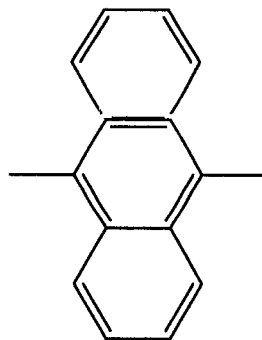
- 20 在该式1中, 该亚芳基(Ar)单元可以是由以下结构式1a到1n表示的一种:



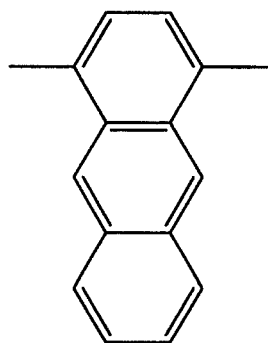
(1a)



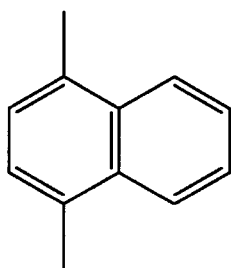
(1b)



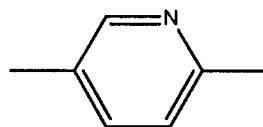
(1c)



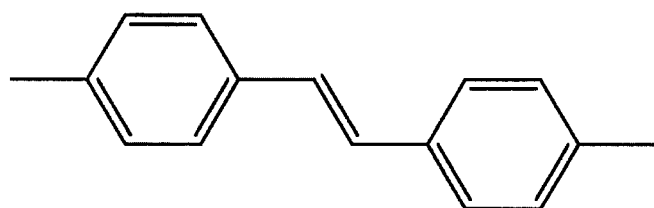
(1d)



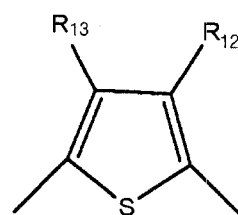
(1e)



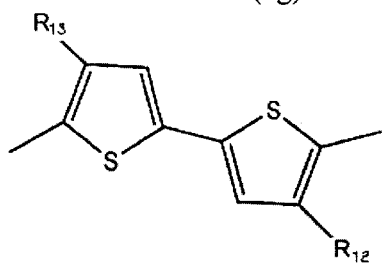
(1f)



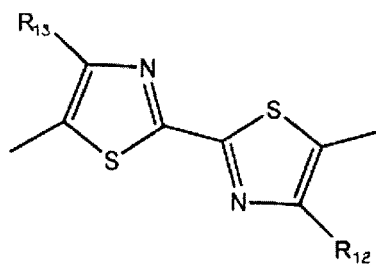
(1g)



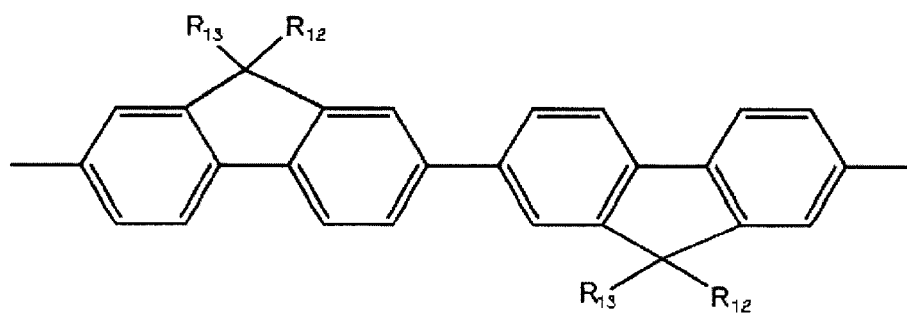
(1h)



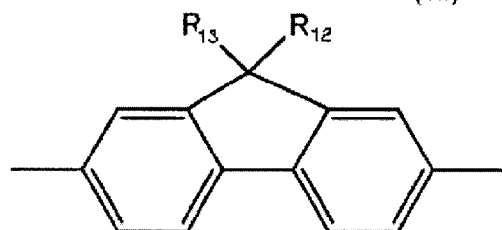
(1i)



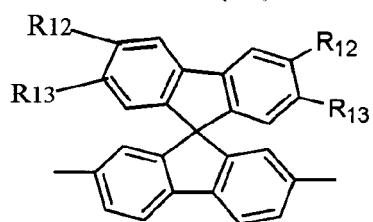
(1j)



(1k)



(1m)



(1n)

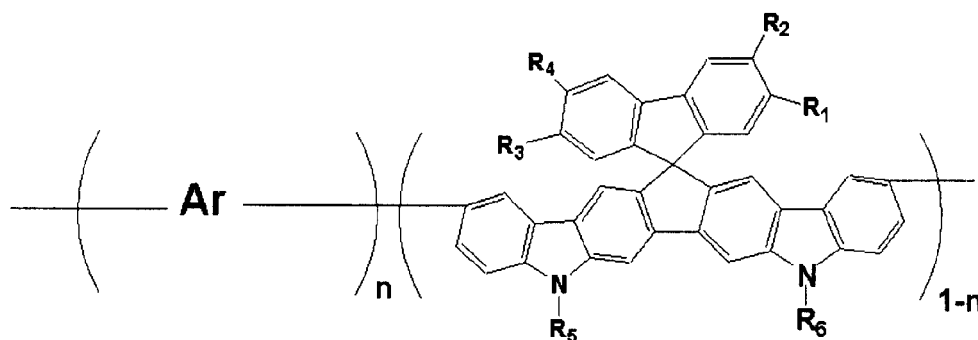
其中 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C12的烷基、取代或未取代的C1-C12的烷氧基、和取代或未取代的氨基。

更优选具有由式1n表示的螺芴结构的Ar单元作为构成本发明聚合物骨架的Ar单元，因为其提供高的热稳定性，和防止与相邻链形成激基缔合物，从而确保高效率和高色纯度。

优选地，式1的聚合物是由下式2表示的聚合物：

10

<式2>



其中Ar、R₁到R₄、和n如式1中所定义；和

R₅和R₆各自独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C3-C30的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C5-C30的杂芳基、取代或未取代的C5-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C5-C30的杂芳氧基、和取代或未取代的C5-C30的杂环烷基。

在此使用的未取代烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、和己基。在该烷基上的一个或多个氢原子可以由如下基团取代：卤素原子、羟基、硝基、氰基、取代或未取代的氨基(例如，-NH₂、-NH(R)、或-N(R')(R'')，其中R'和R''各自独立地为1-10个碳原子的烷基)、脒基、胼、脞、羧基、磺酰基、磷酰基、C1-C20的烷基、C1-C20的卤代烷基、C1-C20的烯基、C1-C20的炔基、C1-C20的杂烷基、C6-C20的芳基、C6-C20的芳烷基、C6-C20的杂芳基、或C6-C20的杂芳烷基。

在此使用的未取代的环烷基是指含有5-30个碳原子的单价单环体系。在该环烷基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的芳基是指含有一个或多个环的碳环形的芳族体系。该环可以作为侧基相互附着或可以稠合。该芳基的实例包括芳族基团如苯基、萘基、和四氢化萘基。在该芳基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的芳烷基是指附加到上述芳基上的低级烷基，例如甲基、乙基、或丙基。芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。在该芳烷基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的三烷基甲硅烷基是指附着到硅原子的三个如上述的烷基。三烷基甲硅烷基的实例包括三甲基甲硅烷基和三乙基甲硅烷基。在该三烷基甲硅烷基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的烷氧基实例包括甲氧基、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。在该烷氧基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的芳氧基的实例包括苯氧基和萘氧基。在该芳氧基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的杂芳基是指含有一个、两个或三个选自N、O、P和S的杂原子的5-30个碳原子的环状芳族体系。该杂芳基的环可以作为侧基相互附着或可以稠合。在该杂芳基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的杂芳烷基是指附加到上述杂芳基上的低级烷基。在该杂芳烷基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

10 在此使用的未取代的杂芳氧基的实例包括苜氧基和苯乙氧基。在该杂芳氧基上的一个或多个氢原子可由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

在此使用的未取代的杂环烷基是指含有一个、两个或三个选自N、O、P和S的杂原子的5-30个碳原子的单价单环体系。该杂环烷基上的一个或多个氢原子可以由与在烷基中提及的那些相同的取代基取代。

15 在此使用的氨基是指-NH₂、-NH(R)、或-N(R')(R'')，其中R、R'和R''各自独立地为1-10个碳原子的烷基。

根据本发明的聚合物的重均分子量(Mw)在由该聚合物制成的薄层的特性中和包括该薄层的器件的寿命中起着重要作用。在这点上，优选根据本发明的蓝光发射聚合物的Mw为约10000-2000000。

20 如果该聚合物的Mw小于10000，当器件制造或驱动时可出现薄膜结晶。另一方面，Mw大于2000000的聚合物不能容易地使用普通的Pd(O)-或Ni(O)-中介(mediated)芳基耦合反应合成，并且在有机EL器件的发射特性方面，该聚合物是不合需要的。

25 此外，在有机EL器件的EL特性(特别是寿命)方面，根据本发明的聚合物的分子量分布(MWD)尽可能窄是有利的。在这点上，优选根据本发明的聚合物的MWD为1-5。

下文中，将描述使用式1的上述聚合物的有机EL器件和其制造方法。

图1A到1F为说明根据本发明示例性实施方式构成有机EL器件的层的顺序层叠结构的横截面视图；

30 参照图1A，在第一电极10上形成包括式1的蓝光发射聚合物的光发射层12，和在该光发射层12上形成第二电极14。

参照图 1B, 在第一电极 10 上形成包括式 1 的蓝光发射聚合物的光发射层 12, 在该光发射层 12 上形成空穴阻挡层(HBL)13, 和在该空穴阻挡层 13 上形成第二电极 14。

参照图 1C, 有机 EL 器件包括在第一电极 10 和光发射层 12 之间的空穴注入层(HIL)(也称为"缓冲层")11。

参照图 1D, 有机EL器件具有与图1C相同的结构, 除了在光发射层12上形成电子传输层 (ETL)15外。

参照图 1E, 有机EL器件具有与图1C相同的结构, 除了在包括式1的蓝光发射聚合物的光发射层12上形成通过顺序层叠空穴阻挡层13和电子传输层 15 获得的双层膜外。

参照图 1F, 有机EL器件具有与图1E相同的结构, 除了在空穴注入层11和光发射层12之间形成空穴传输层16外。这里, 空穴传输层16用来防止杂质从空穴注入层11扩散进入光发射层12。

上述具有图1A到1F的层叠结构的有机EL器件可通过非限制的普通制造方法制造。

现将描述制造根据本发明示范性实施方式的有机EL器件的方法。

首先, 在基底形成上第一电极。这里, 该基底可以是通常用于有机EL器件的基底。优选地, 基底是玻璃基底或透明的塑料基底, 其在透明度、表面光滑性、处理性能、和防水性上是优异的。优选地, 基底的厚度为0.3-1.1 mm。

用作第一电极的材料不具体限定。如果第一电极是阳极, 它可以是由具有良好空穴注入能力的导电金属或其氧化物制成, 例如, ITO (氧化铟锡)、IZO(氧化铟锌)、镍(Ni)、铂(Pt)、金(Au)、或铱(Ir)。

将覆盖有第一电极的基底进行清洗和UV/臭氧处理。这时, 有机溶剂如异丙醇(IPA)或丙酮用作清洗溶剂。

接着, 选择性地在第一电极上形成空穴注入层。如将在以下所述, 空穴注入层降低在第一电极和光发射层之间的接触电阻, 和同时提高第一电极向光发射层的空穴传输能力, 从而整体改善有机EL器件的接通电压和寿命特性。用于空穴注入层的材料不具体限定, 只要它是通常用于相关技术的材料。空穴注入层材料的实例包括PEDOT{聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)}/PSS(聚对磺苯乙烯)、Starburst-基化合物、铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚

亚苯基亚乙烯基(polyphenylene vinylene)、和其衍生物。通过在第一电极上旋涂和干燥空穴注入层材料形成空穴注入层。这里,空穴注入层的厚度可以是300-2000Å,更优选500-1100Å。如果空穴注入层的厚度在上述范围之外,空穴注入能力可降低。干燥温度可以是100-250°C。

- 5 通过旋涂和干燥光发射层形成组合物在空穴注入层上形成光发射层。这里,该光发射层形成组合物包括0.01-10重量%的式1的聚合物和溶剂。

溶剂不具体限定,只要它可溶解光发射聚合物。例如,溶剂可以是甲苯、氯苯等。

- 10 在某些情况下,光发射层形成组合物可以进一步包括掺杂剂。掺杂剂含量可根据光发射层形成材料变化,但是可为30-80重量份,基于100重量份普通光发射层形成材料,即,基于主体和掺杂剂的总重量。如果掺杂剂含量在以上范围之外,有机EL器件的发射特性可降低。掺杂剂实例包括芳基胺、吡咯、吡啶、咪唑、芪、Starburst化合物、和噁二唑。

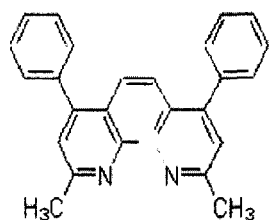
- 15 通过调节光发射层组合物的浓度和旋涂速度,优选调节光发射层厚度为100-1000Å,更优选为500-1000Å。如果光发射层的厚度小于100Å,发射效率可降低。另一方面,如果超过1000Å,接通电压可增加。

可以选择性地在空穴注入层和光发射层之间形成空穴传输层。这里,空穴传输层形成材料没有具体限定,只要它具有令人满意的空穴传输能力。空穴传输层形成材料可以是聚三苯胺等。空穴传输层厚度可以是100-1000Å。

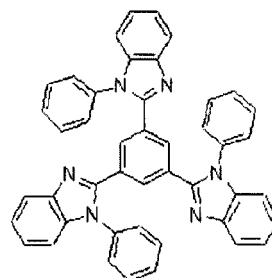
- 20 空穴阻挡层和/或电子传输层通过沉积或旋涂在光发射层上形成。这里,空穴阻挡层用来防止在光发射材料中生成的激子传输到电子传输层和防止空穴传输到电子传输层。

用于空穴阻挡层的材料可以选自LiF、MgF₂、菲咯啉(例如:BCP、UDC)、咪唑、三唑、噁二唑(例如:PBD)、和铝配合物如BAIq(UDC),如以下结构

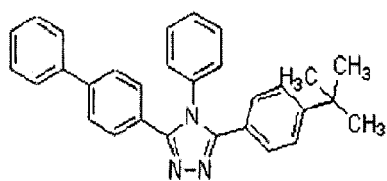
- 25 式所示:



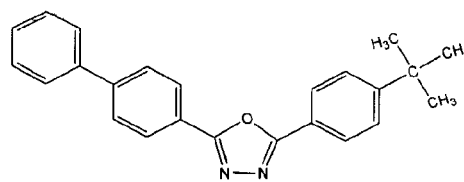
含菲咯啉的有机化合物



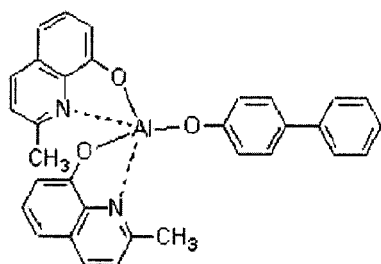
含咪唑的有机化合物



含三唑的有机化合物

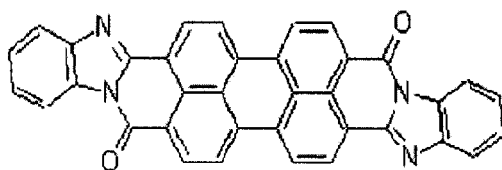


含噁二唑的化合物



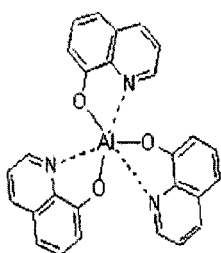
BALq

- 5 用于电子传输层的材料可以选自噁二唑、异噁唑、三唑、异噻唑、噁二唑、噻二唑、茈、铝配合物(例如: Alq3(三(8-羟基喹啉)-铝)、BALq、SAIq、Almq3), 和镓配合物(例如: Gaq'2OPiv、Gaq'2OAc、2(Gaq'2)), 如以下结构式所示:

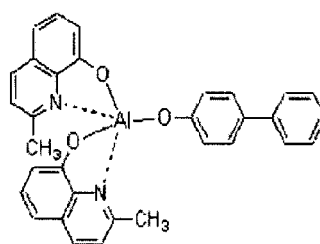


10

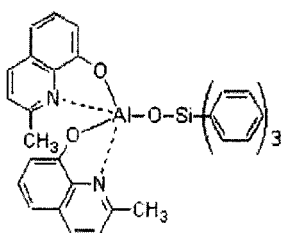
茈



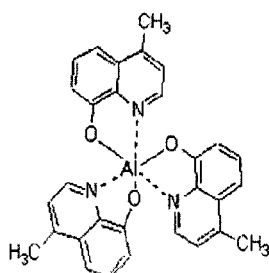
Alq3



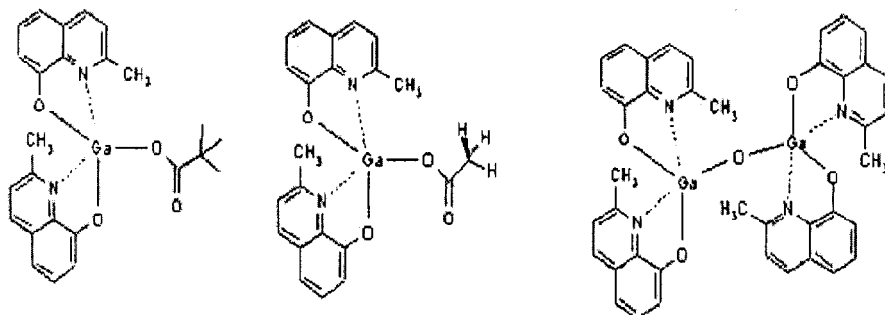
BALq



SAIq



Almq3



Gaq'2OPiv

Gaq'2OAc

2(Gaq'2)

- 5 优选地,空穴阻挡层厚度为100-1000Å,和电子传输层厚度为100-1000Å。如果空穴阻挡层或电子传输层厚度在以上范围之外,电子传输能力或空穴阻挡能力可降低。

最后,在所得结构上形成第二电极接着通过封装从而完成有机EL器件。

用于第二电极的材料不具体限定,但可以是低功函数的金属,即, Li、Ca、Ca/Al、LiF/Ca、LiF/Al、Al、Mg、或Mg合金。优选地,第二电极厚度是50-3000 Å。

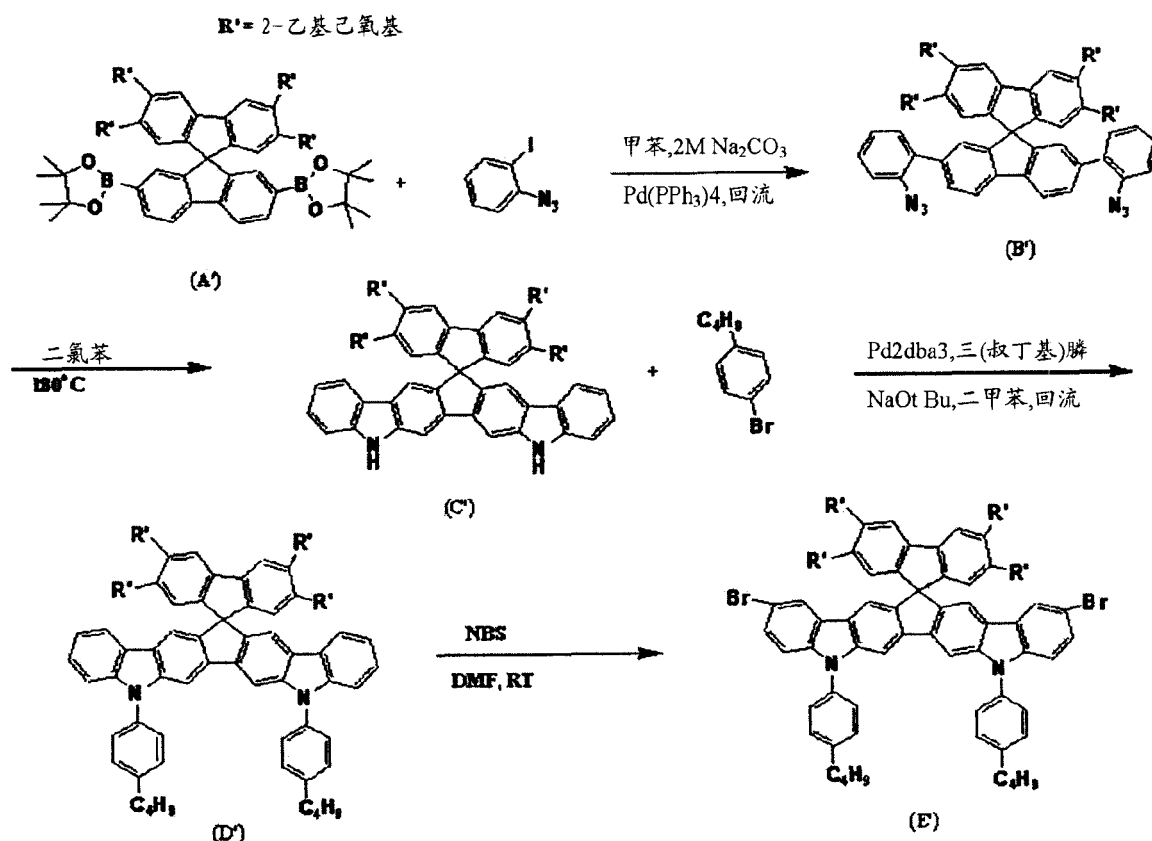
- 10 在上述有机EL器件的制造中,根据本发明的式1的聚合物用作光发射层形成材料。然而,由于其化学特性,式1的聚合物也可用作空穴传输层形成材料和作为在生物技术领域内的中间体。

根据本发明的有机EL器件可根据使用光发射聚合物的通常有机EL器件的制造方法制造而不需要特殊的设备或方法。

- 15 下文中,将参照下面的实施例更详细地说明本发明。以下的实施例用作说明的目的,而不是用作限制本发明的范围。

合成实施例1: 单体的合成

根据以下反应图解合成化合物(E'):



a) 化合物(B')的合成

将40.31g(37.3mmol)的化合物(A')、18.27g(74.56mmol)1-叠氮基-2-碘苯、和5摩尔%的8.62g(7.46mmol)的钯四三苯基膦{Pd(PPh₃)₄}溶解于200ml甲苯中，并将100 ml的2M的Na₂CO₃加入其中。所得混合物回流12小时。

反应结束后，将有机层从反应溶液中分离、浓缩、和用己烷通过柱色谱纯化。结果，获得36.46g(34.3 mmol) (产率：92%)的化合物(B')。

b) 化合物(C')的合成

10 将19.9g(18.7mmol)的化合物(B')溶解于100ml邻-二氯苯中并在180℃下回流 12小时。

反应结束后，在减压下浓缩生成的溶液和用甲苯作洗脱剂通过柱色谱纯化得到7.34g(产率：39%)的[12,12-二辛基-6,12-二氢-6-氮杂-茚并[1,2-b]芘(化合物(C'))。

15

c) 化合物(D')的合成

将9.22g (9.16mmol)的化合物 (C')、2.29 g的1-溴-4-丁基苯、0.18g的三(二

亚苄基丙酮)二-钯(0) {Pd₂dba₃}、1.28g叔丁醇钠{t-BuONa}、和0.003g的三(叔丁基)膦溶解于50 ml 二甲苯中并在120°C下回流24小时。

反应结束后，从反应溶液中除去溶剂并将所得部分通过柱色谱用甲苯/己烷 (1/3,体积/体积)作为洗脱剂纯化得到8.73g (产率: 79%)的化合物(D')。

5

d) 化合物(E')的合成

将7.11g (5.89 mmol)的化合物(D')溶解于150ml二甲基甲酰胺(DMF)中得到化合物(D')溶液。接着，通过在30ml DMF中溶解2.12g(11.93 mmol)的N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)得到的溶液逐滴加入化合物(D')的溶液中并在室温下保持(incubate)6小时。

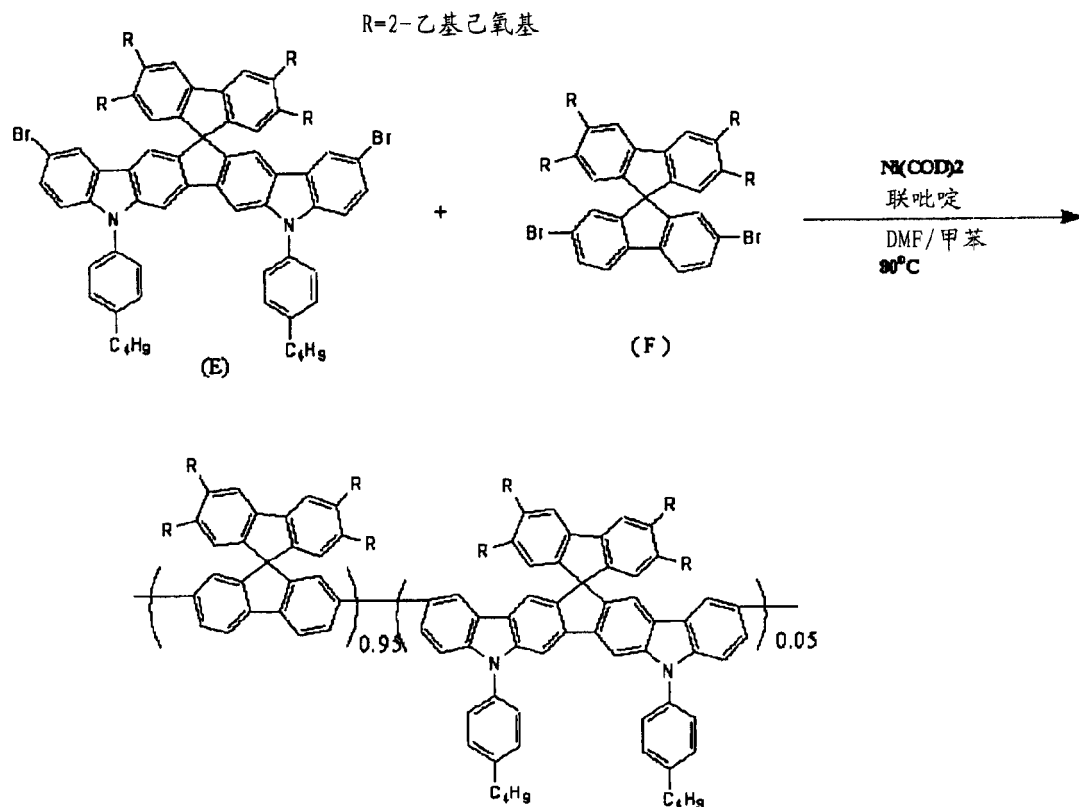
10

反应结束后，将生成的溶液用2M碳酸钾溶液中和，并且用水和氯仿萃取以分离氯仿层。从氯仿层除去溶剂，且所得部分通过柱色谱用甲苯/己烷 (1/3, 体积/体积)作为洗脱剂纯化得到3.21g (产率: 40%)的化合物(E')。

15

合成实施例2: 式2的聚合物的合成

根据以下反应图解合成式2的聚合物:



对Schlenk烧瓶进行几次抽空和氮气回流以完全地除去水分，接着转移

到手套箱中。接着，558mg(2.03mmol)的双(1,5-环辛二烯)镍{Ni(COD)₂}和317mg (2.03mmol)的联吡啶加入Schlenk烧瓶并接着进行几次抽空和氮气回流。然后，将10 ml无水DMF、219mg (2.03mmol)的1,5-环辛二烯(COD)、和10 ml无水甲苯在氮气氛下加入到该所得溶液中，并在80℃下搅拌30分钟。

- 5 向所得溶液中加入通过用10 ml甲苯稀释36.4mg(0.0267mmol)的化合物(E')和500mg(0.507mmol)化合物(F')得到的稀释溶液。将10 ml甲苯加入到该Schlenk烧瓶并洗涤烧瓶的内壁，然后将得到的混合物在80℃下搅拌4天。

- 反应结束后，生成的溶液冷却到室温并倾入到盐酸(HCl)、丙酮、和甲醇(1:1:2，体积比)的混合溶液中以获得沉淀物。将沉淀物溶解于氯仿中并倾入甲醇中以形成沉淀物。对该沉淀物进行索氏萃取得到450 mg式2的聚合物。将聚合物通过凝胶渗透色谱(GPC)分析。结果，重均分子量(Mw)为245000和分子量分布(MWD)为2.02。

图2到4分别说明合成实施例2中合成的聚合物的UV-Vis吸收光谱(图2)、溶液状态的发射光谱(图3)，和膜状态的发射光谱(图4)。

- 15 参照图2到4，可看出合成实施例2中合成的聚合物是蓝光电致发光材料。

实施例1: 有机EL器件的制造

如下使用合成实施例2中合成的聚合物制造有机EL器件。

- 首先，彻底清洗其中ITO涂布到玻璃基底上的透明电极基底，使用光刻胶树脂和刻蚀剂以期望的形状使该透明电极基底形成图案，并再次彻底清洗。将Batron P 4083 (Bayer)涂布到该形成图案的透明的电极基底上以形成厚度约800Å的导电缓冲层和接着在110℃下焙烤约一小时。接着，使用0.8重量%的聚{[(9, 9-二辛基芴)]-共-[N,N'-双-(4-丁基苯基)-N,N'-二苯基-苯-1,4-二胺]}在99.2重量%间二甲苯中的溶液形成厚度200Å的中间层并在230℃下焙烤约15分钟。接着，将通过在99.2重量%间二甲苯中溶解0.8重量%的合成实施例2中合成的聚合物得到形成光发射层的聚合物溶液，旋涂到该缓冲层上并焙烤。接着，将所得结构转移到真空烘箱中以形成完全除去溶剂的聚合物层。此时，在旋涂前聚合物溶液用0.45μm的过滤器过滤，通过调节聚合物溶液浓度和旋涂速度将聚合物层的厚度调节至约80 nm。

- 30 然后，在保持真空为 4×10^{-6} 托或更低的同时使用真空沉积器在该聚合物层上顺序沉积Ca和Al从而完成有机EL器件。在沉积时，使用晶体传感器调

节膜厚度和膜的生长速率。

5 评估实施例1中制造的有机EL器件的电流-电压特性、效率-电压特性，和亮度-电压特性，结果如图5到7所示。这里，正向偏压用作接通电压，实施例1的有机EL器件展示了典型的整流二极管特性。具体地，实施例1的有机EL器件在重复接通和断开的循环中展示了优异的保持初始电压-电流特性的稳定性。效率和亮度特性也是优异的。

图8是说明本发明实施例1中制造的有机EL器件EL光谱的图。参照图8，根据本发明有机EL器件显示了高纯度、蓝光发射特性，特别是由于良好的色稳定性，在亮度级为100或800 cd/m²下不发生色纯度的变化。

10 本发明提供具有高色纯度、低接通电压、高效率、和长寿命的蓝光发射聚合物，以及提供使用其的有机EL器件。具体地，该蓝光发射聚合物显示出改善的蓝光色度特性和降低了所需亮度级的增加。因此，使用该蓝光发射聚合物的有机EL器件可具有延长的寿命。

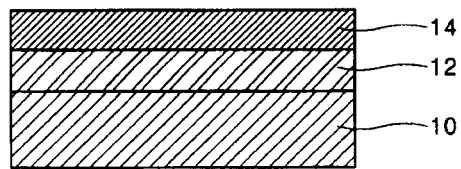


图 1A

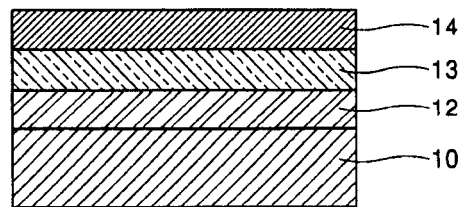


图 1B

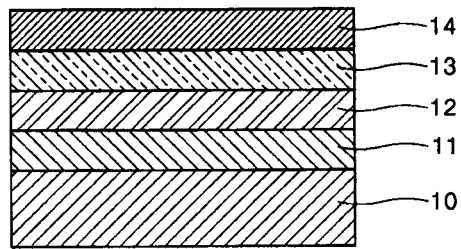


图 1C

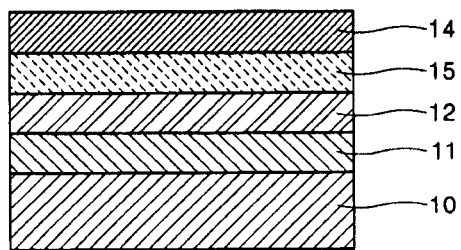


图 1D

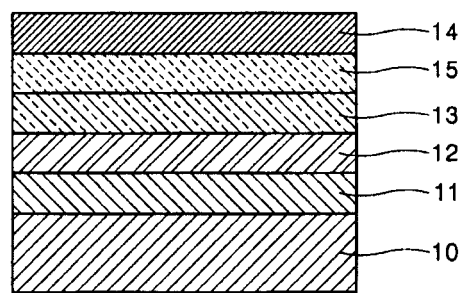


图 1E

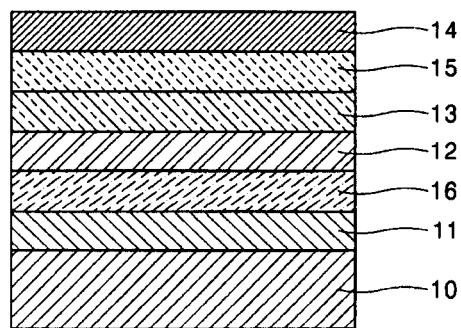


图 1F

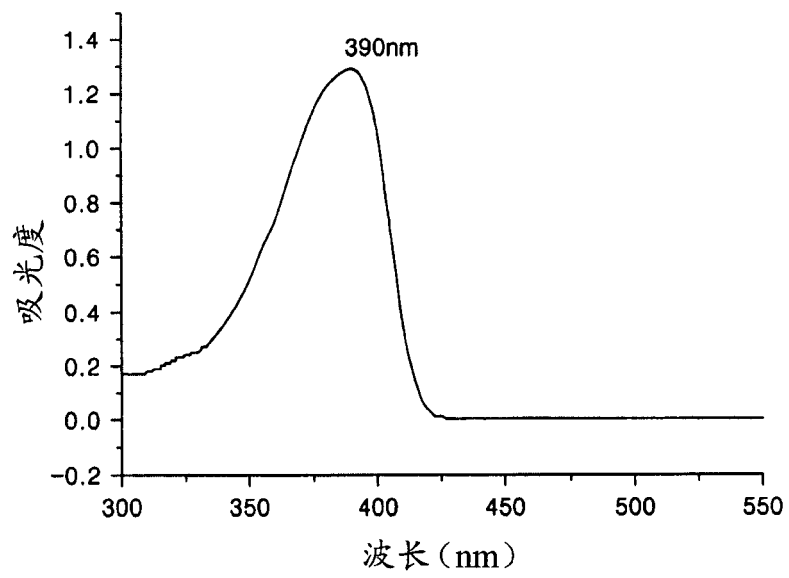


图 2

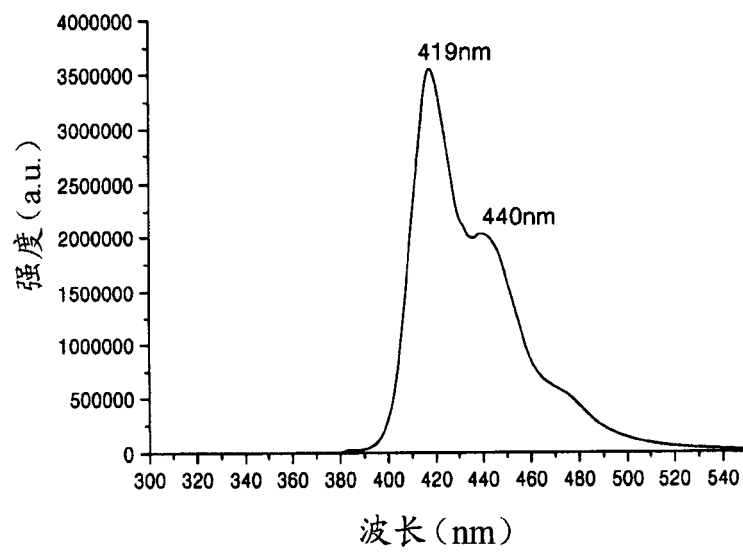


图 3

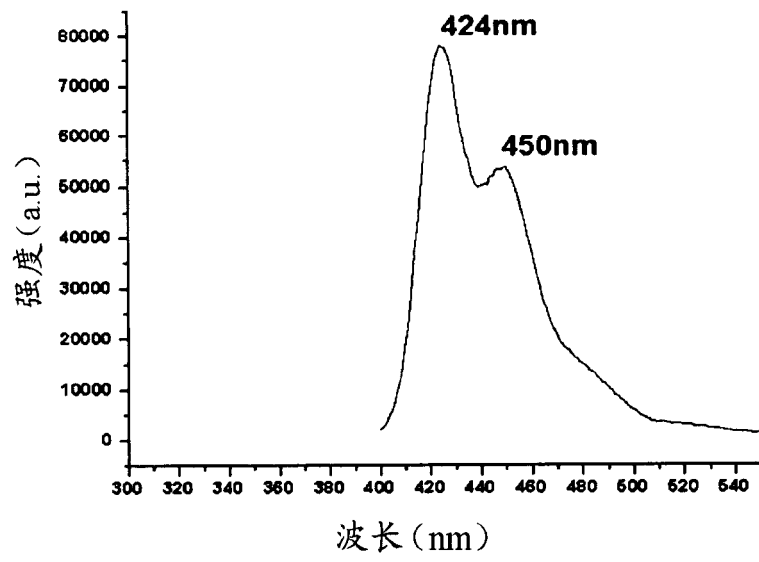


图 4

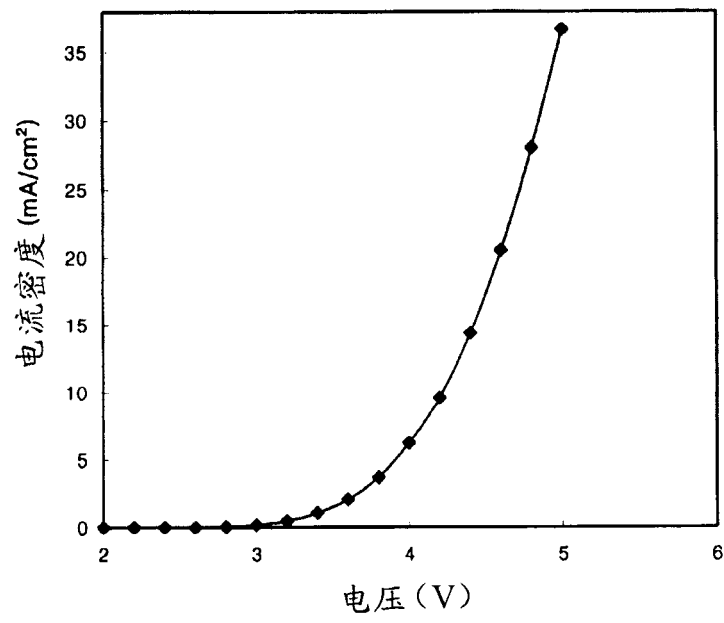


图 5

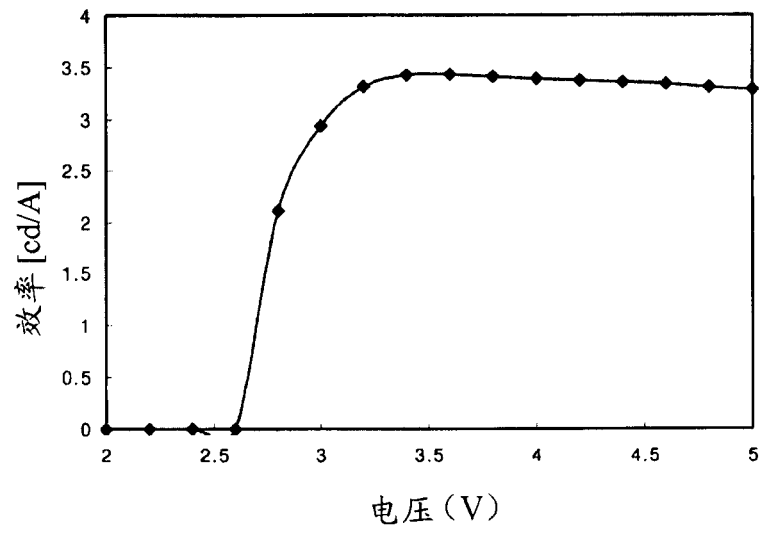


图 6

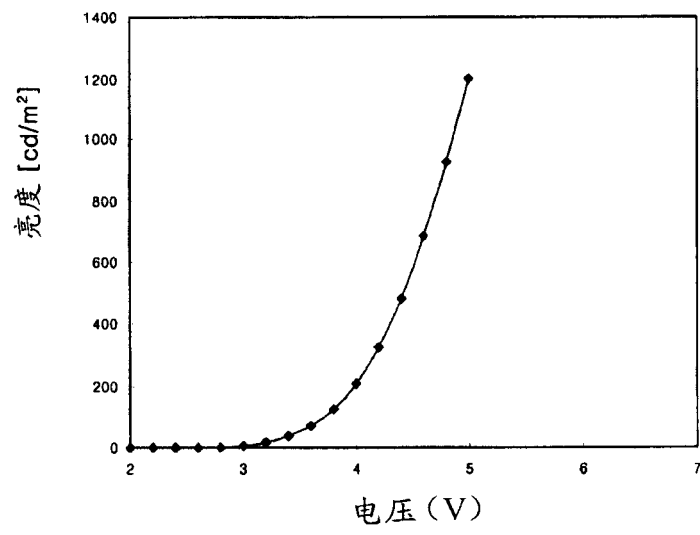


图 7

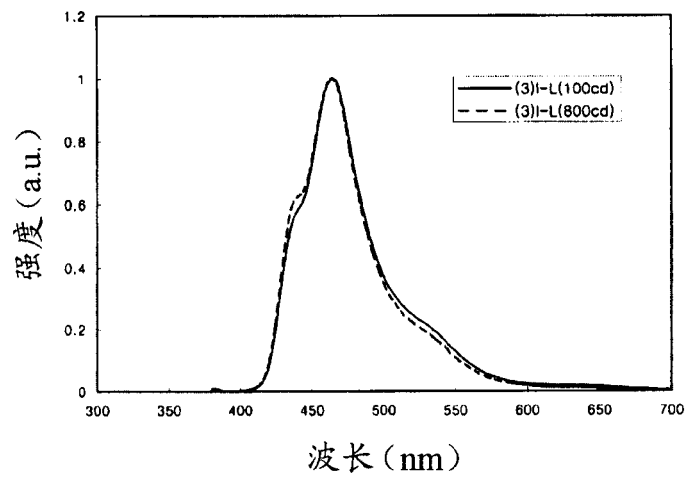
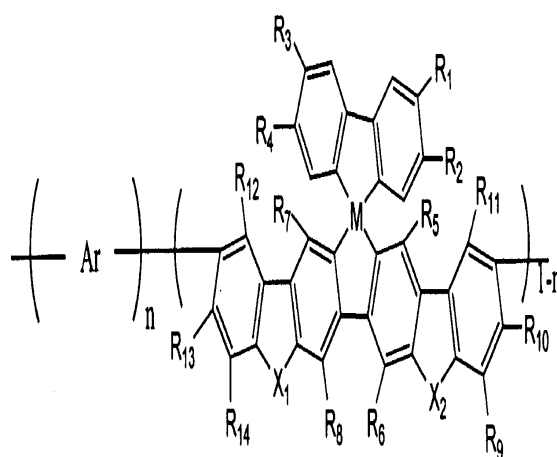


图 8

专利名称(译)	蓝光发射聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN1800298A	公开(公告)日	2006-07-12
申请号	CN200610051307.X	申请日	2006-01-05
[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	孙炳熙 白云仲 姜仁男		
发明人	孙炳熙 白云仲 姜仁男		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/123 H01L51/5012 C08G61/10 C09K2211/1029 H01L51/5048 H01L51/0039 C09K2211/1416 C08G61/02 H05B33/14 C08G61/124 C09K11/06 C09K2211/188 C09K2211/186 C08G61/126 H01L51/0043 C09K2211/1483 C09K2211/1466 C09K2211/1059 C09K2211/1055 C09B69/109 H01L51/0035 C09K2211/1044 C08G61/122		
代理人(译)	宋莉		
优先权	1020050001142 2005-01-06 KR		
其他公开文献	CN100436567C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供其中将双茛苳并螺茛单元引入聚亚芳基聚合物骨架中的蓝光发射聚合物，和使用该蓝光发射聚合物作为光发射材料的有机EL器件。该有机EL器件显示出优异的发射效率、低接通电压、良好的色稳定性和色纯度。



(1)