

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 11/06
H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410100055.6

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1637114A

[22] 申请日 2004. 12. 7

[21] 申请号 200410100055.6

[30] 优先权

[32] 2003. 12. 9 [33] KR [31] 89077/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 朴商勋 李垂炯 金相烈 孙准模

金东裕

[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 5 页 说明书 13 页 附图 6 页

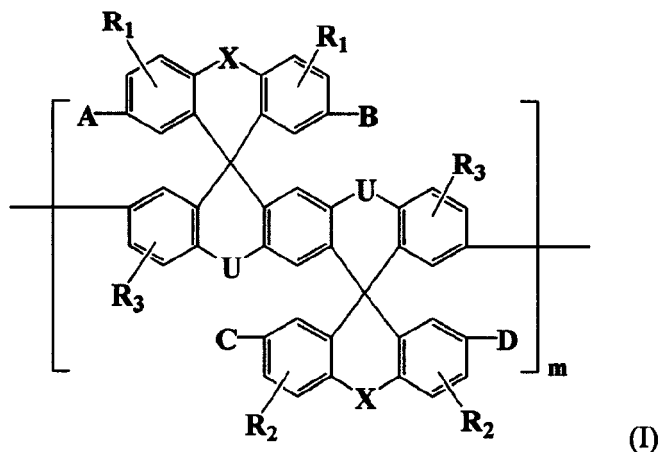
[54] 发明名称 发光聚合物及使用该聚合物的有机
电致发光显示器

[57] 摘要

本发明提供一种螺茛型的包含茛并茛重复单元的蓝色发光聚合物, 该茛并茛重复单元具有螺葱结构, 还提供了使用该聚合物的一种有机电致发光显示器。该有机电致发光显示器的亮度和效率性能均得到了提高。

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

1. 下式 I 表示的发光聚合物:



5 其中

X 和 U 各自代表单键或 -O-、-S-、-CO-、-Si(R')(R'')-、-N(R')-、-C(R')(R'')-, 但 X 和 U 不同时为单键;

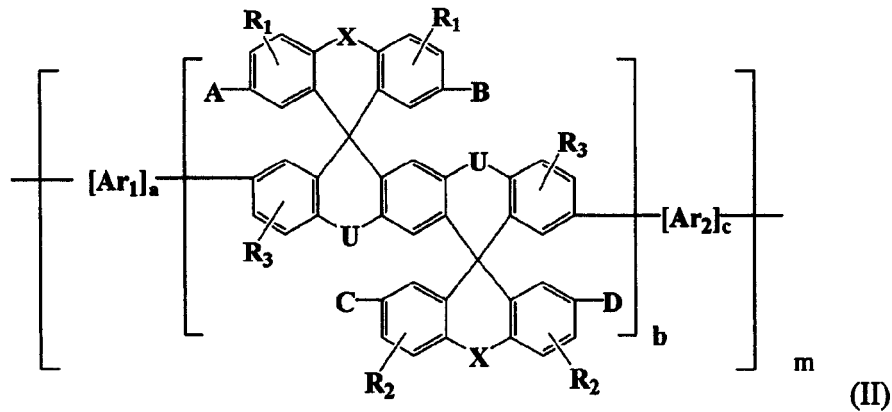
A、B、C 和 D 各自选自氢原子、取代或未取代的 C₁-C₃₀ 亚烷基、取代或未取代的 C₂-C₃₀ 亚链烯基、取代或未取代的 C₃-C₃₀ 环亚烷基、取代或未取代的 C₆-C₃₀ 亚芳基、取代或未取代的 C₂-C₃₀ 杂亚芳基;

R₁、R₂ 和 R₃ 各自为单取代或多取代的官能团, 并选自氢原子、取代或未取代的 C₁-C₃₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₃₀ 烷氧基、取代或未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基、取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳基、取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳烷基、取代或未取代的 C₂-C₃₀ 杂芳基、羟基、氰基和 -N(R')(R''), 其中 R' 和 R'' 各自代表

15 氢原子、C₁-C₃₀ 烷基、C₆-C₃₀ 芳基、C₂-C₃₀ 杂芳基或 C₃-C₂₀ 环烷基; 和

m 为聚合度, 且为 5-1,000 的实数。

2. 权利要求 1 的发光聚合物, 其中聚合物进一步包含至少一个选自 Ar₁ 重复单元和 Ar₂ 重复单元的单元, 且以下式 II 表示:



其中

X和U各自代表单键或-O-、-S-、-CO-、-Si(R')(R'')-、-N(R')-、-C(R')(R'')-，但X和U不同时为单键；

- 5 A、B、C和D各自选自氢原子、取代或未取代的C₁-C₃₀亚烷基、取代或未取代的C₂-C₃₀亚链烯基、取代或未取代的C₃-C₃₀环亚烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基以及取代或未取代的C₂-C₃₀杂亚芳基；

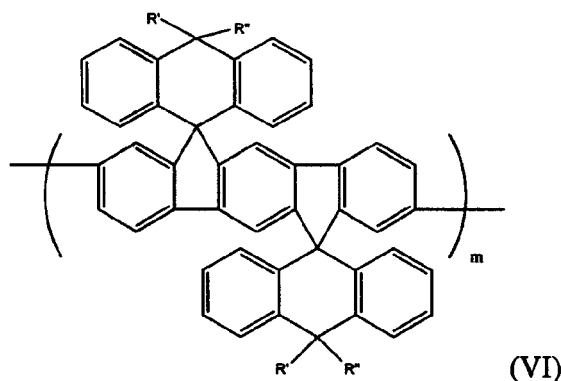
- 10 R₁、R₂和R₃各自为单取代或多取代的官能团，并选自氢原子、取代或未取代的C₁-C₃₀烷基、取代或未取代的C₁-C₃₀烷氧基、取代或未取代的C₃-C₂₀环烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳烷基、取代或未取代的C₂-C₃₀杂芳基、羟基、氰基和-N(R')(R'')，其中R'和R''各自代表氢原子、C₁-C₃₀烷基、C₆-C₃₀芳基、C₂-C₃₀杂芳基或C₃-C₂₀环烷基；

- 15 Ar₁和Ar₂各自选自取代或未取代的C₁-C₃₀亚烷基、取代或未取代的C₂-C₃₀亚链烯基、取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基及取代或未取代的C₂-C₃₀杂亚芳基；

m为聚合度，且为5-1,000的实数；

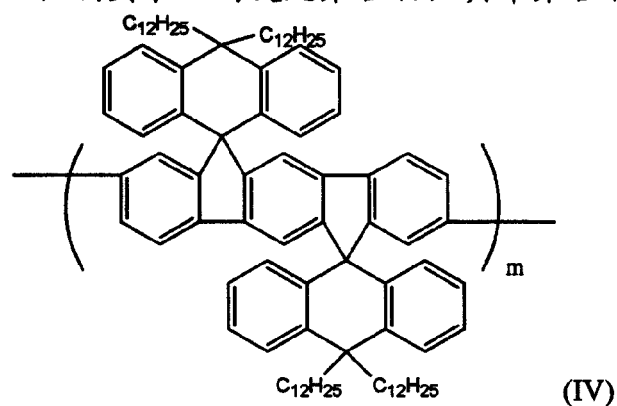
a为0-20 mol%，b为60-99 mol%，及c为0-20 mol%，但是a和c不能同时为0 mol%。

- 20 3. 权利要求2的发光聚合物，其中Ar₁重复单元和Ar₂重复单元选自下式III：



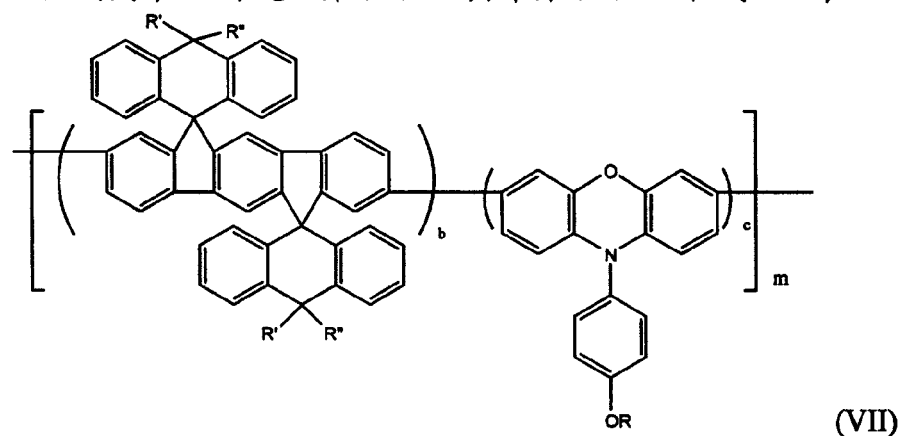
其中 R'和 R''各自代表 C₁-C₂₀ 烷基, m 为 5-1,000 的实数。

7. 权利要求 6 的发光聚合物, 其中聚合物以下式 IV 表示:



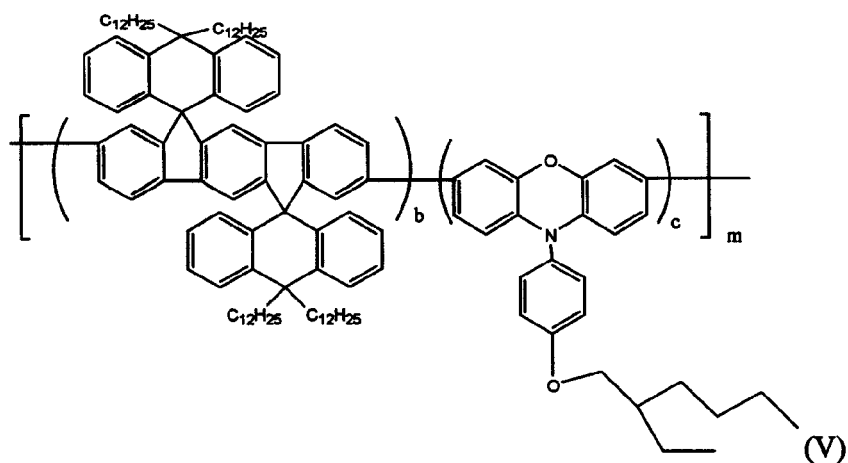
5 其中 m 为 5-1,000 的实数。

8. 权利要求 2 的发光聚合物, 其中聚合物以下式 VII 表示:



其中 R、R'和 R''各自代表 C₁-C₂₀ 烷基, m 为 5-1,000 的实数, b 为 80-99 mol %和 c 为 1-20 mol %。

10 9. 权利要求 8 的发光聚合物, 其中聚合物以下式 V 表示:



其中， m 为 5-1,000 的实数， b 为 80-99 mol % 和 c 为 1-20 mol %。

10. 一种有机电致发光显示器，其包含介于一对电极之间的有机膜，其中有机膜包含权利要求 1-9 任一项中的发光聚合物。

5 11. 权利要求 10 的有机电致发光显示器，其中有机膜为发光层。

发光聚合物及使用该聚合物的有机电致发光显示器

1. 技术领域

- 5 本发明涉及一种发光聚合物及使用该聚合物的有机电致发光显示器，更尤其是涉及一种蓝色发光聚合物及使用该聚合物的亮度和效率性能提高了的有机电致发光显示器。

2. 背景技术

10 根据有机成膜材料和制备方法的不同，有机电致发光显示器主要分为使用小分子的显示器和使用聚合物材料的显示器。当使用小分子制备显示器时，可通过真空沉积来形成薄膜。因此，发光材料可很容易地进行高度纯化，并易于实现颜色像素。然而，对于重要的应用，提高量子效率、阻止薄膜的结晶化和改善颜色纯度仍有待解决。

15 自从报道了对聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)(PPV)——一种 π -共轭聚合物通电时该物质可发光后，对使用聚合物材料的有机电致发光显示器的研究趋于活跃。 π -共轭聚合物具有单键(或 σ -键)和双键(或 π -键)交替出现的化学结构，而且 π 电子是离域的，能自由地沿着键链移动。由于这样的类似半导体的特性，当将由分子设计得到的 π 聚合物用在有机电致发光显示器的发光层中时，它可容易地发出对应于HOMO-LOMO能带隙的全范围内的可见光。可通过
20 旋涂或印刷方法用 π 聚合物简单地形成薄膜，所以使用聚合物材料的显示器的制备工艺是简单和经济的。 π 聚合物还具有高的玻璃化转变温度，因此它可以提供具有优异机械性能的薄膜。

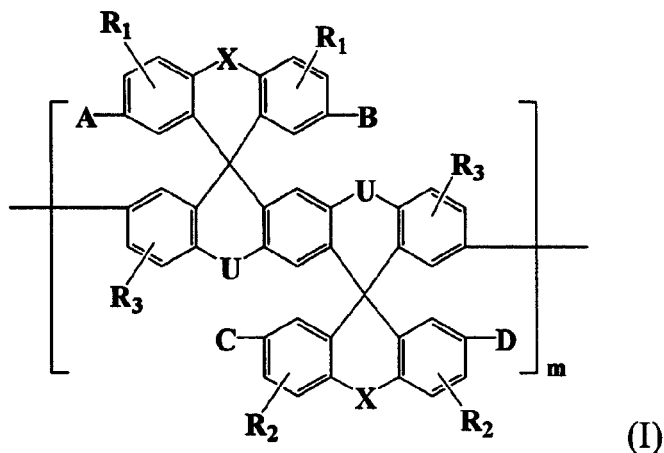
然而，使用聚合物材料的有机电致发光显示器存在一些问题，例如低颜色纯度、高驱动电压、低效率等等，因此，正在进行解决这些问题的研究。
25 例如，聚(9,9-烷基芴)(PAF)或含氟共聚物(参考US专利No. 6,169,163)通过共聚作用在彩色成像方面显示出了高发光效率和高效率，但是，由于光致氧化和聚合物主链的内部缺陷，该材料本身的使用寿命短。因此，发光聚合物，尤其是蓝色发光聚合物的短寿命阻碍了有机电致发光显示器的发展。

30 研究表明，报道于US专利5,621,131和5,763,636，以及日本未审专利申请No.02/326965中的螺芴化合物可用作蓝色发光聚合物。

发明内容

本发明提供了一种具有优良电荷流动性和发光特性并且是热稳定或化学稳定的发光聚合物，还提供了一种使用该聚合物、效率和亮度得到提高的有机电致发光显示器。

5 根据本发明的一个方面，提供了如下式 I 表示的发光聚合物：



在式 I 中，X 和 U 各自代表单键或 -O-、-S-、-CO-、-Si(R')(R'')-、-N(R')-、-C(R')(R'')-，但 X 和 U 不同时为单键；

10 A、B、C 和 D 各自选自氢原子、取代或未取代的 C₁-C₃₀ 亚烷基、取代或未取代的 C₂-C₃₀ 亚链烯基、取代或未取代的 C₃-C₃₀ 环亚烷基、取代或未取代的 C₆-C₃₀ 亚芳基、取代或未取代的 C₂-C₃₀ 杂亚芳基；

15 R₁、R₂ 和 R₃ 各自为单取代或多取代的官能团，并选自氢原子、取代或未取代的 C₁-C₃₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₃₀ 烷氧基、取代或未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基、取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳基、取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳烷基、取代或未取代的 C₂-C₃₀ 杂芳基、羟基、氰基和 -N(R')(R'')，其中 R' 和 R'' 各自代表氢原子、C₁-C₃₀ 烷基、C₆-C₃₀ 芳基、C₂-C₃₀ 杂芳基或 C₃-C₂₀ 环烷基；和

m 为聚合度，且为 5-1,000 的实数。

根据本发明的另一个方面，提供了包含介于一对电极之间的有机膜的有机电致发光显示器，其中有机膜包含上述的发光聚合物。

20

附图说明

通过参照附图对其中示例性的实施方案的详细描述，本发明的上述及其它特征和优点将更为明显，其中：

附图 1 是根据制备实施例 1 通过使用带有螺萘结构的茚并芴重复单元制

备的化合物的合成方案图解;

附图 2 是使用根据制备实施例 1 制备的化合物的聚合物的合成路线图解;

附图 3 是制备实施例 1 中制备的化合物 F 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图;

5 附图 4 是根据本发明实施方案的有机电致发光显示器的剖视图;

附图 5A 是制备实施例 2 和对比制备实施例 1 中制备的聚合物(DSP 和 TS)的 UV 吸收光谱图;

附图 5B 是制备实施例 2 和对比制备实施例 1 中制备的聚合物(DSP 和 TS)的 PL(光致发光)光谱图;

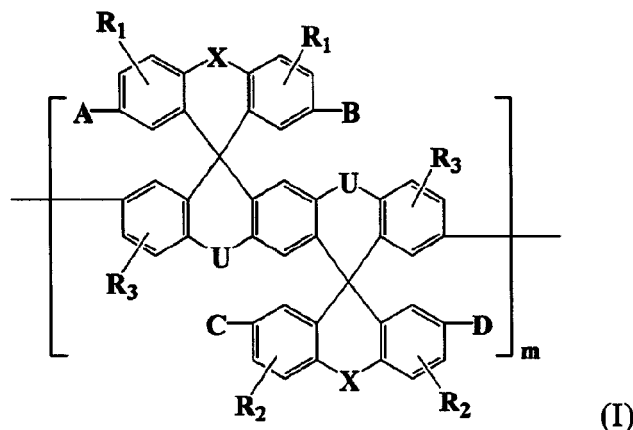
10 附图 5C 是制备实施例 2 和对比制备实施例 1 中制备的聚合物(DSP 和 TS)的 EL(电致发光)光谱图;

附图 6 是实施例 1 和对比实施例 1 中的有机电致发光显示器的电压-亮度关系图; 以及

15 附图 7 是实施例 1 和对比实施例 1 中的有机电致发光显示器的电流密度-效率关系图。

具体实施方式

本发明提供了式 I 表示的发光聚合物。



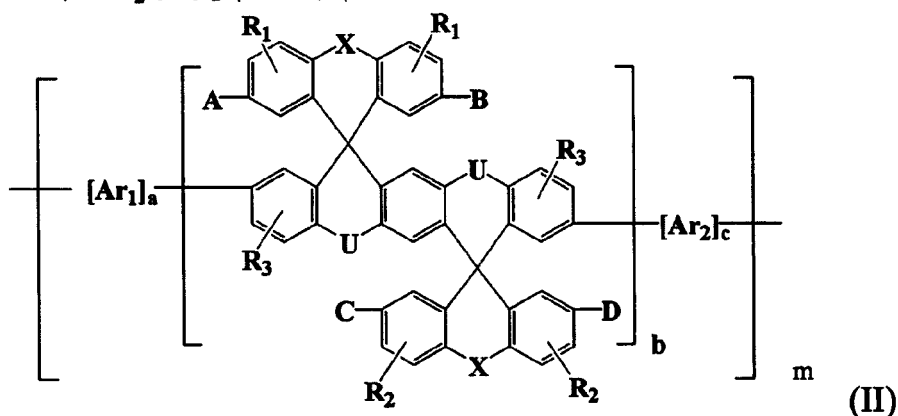
20 在式 I 中, X 和 U 各自代表单键或 -O-、-S-、-CO-、-Si(R')(R'')-、-N(R')-、-C(R')(R'')-, 但 X 和 U 不同时为单键;

A、B、C 和 D 各自选自氢原子、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 亚烷基、取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 亚链烯基、取代或未取代的 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环亚烷基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 亚芳基、取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 杂亚芳基;

R_1 、 R_2 和 R_3 各自为单取代或多取代的官能团，并选自氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷氧基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 杂芳基、羟基、氰基和 $-N(R')(R'')$ ，其中 R' 和 R'' 各自代表

5 氢原子、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_6 - C_{30} 芳基、 C_2 - C_{30} 杂芳基或 C_3 - C_{20} 环烷基；和 m 为聚合度，且为 5-1,000 的实数。

本发明还提供了一种式 II 表示的发光聚合物，其包含至少一个选自 Ar_1 重复单元和 Ar_2 重复单元的单元：



10 在式 II 中， X 和 U 各自代表单键或 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-Si(R')(R'')$ 、 $-N(R')$ 、 $-C(R')(R'')$ ，但 X 和 U 不同时为单键；

A 、 B 、 C 和 D 各自选自氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{30} 亚烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 亚链烯基、取代或未取代的 C_3 - C_{30} 环亚烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 亚芳基及取代或未取代的 C_2 - C_{30} 杂亚芳基；

15 R_1 、 R_2 和 R_3 各自为单取代或多取代的官能团，并选自氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷氧基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 杂芳基、羟基、氰基和 $-N(R')(R'')$ ，其中 R' 和 R'' 各自代表氢原子、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_6 - C_{30} 芳基、 C_2 - C_{30} 杂芳基或 C_3 - C_{20} 环烷基；

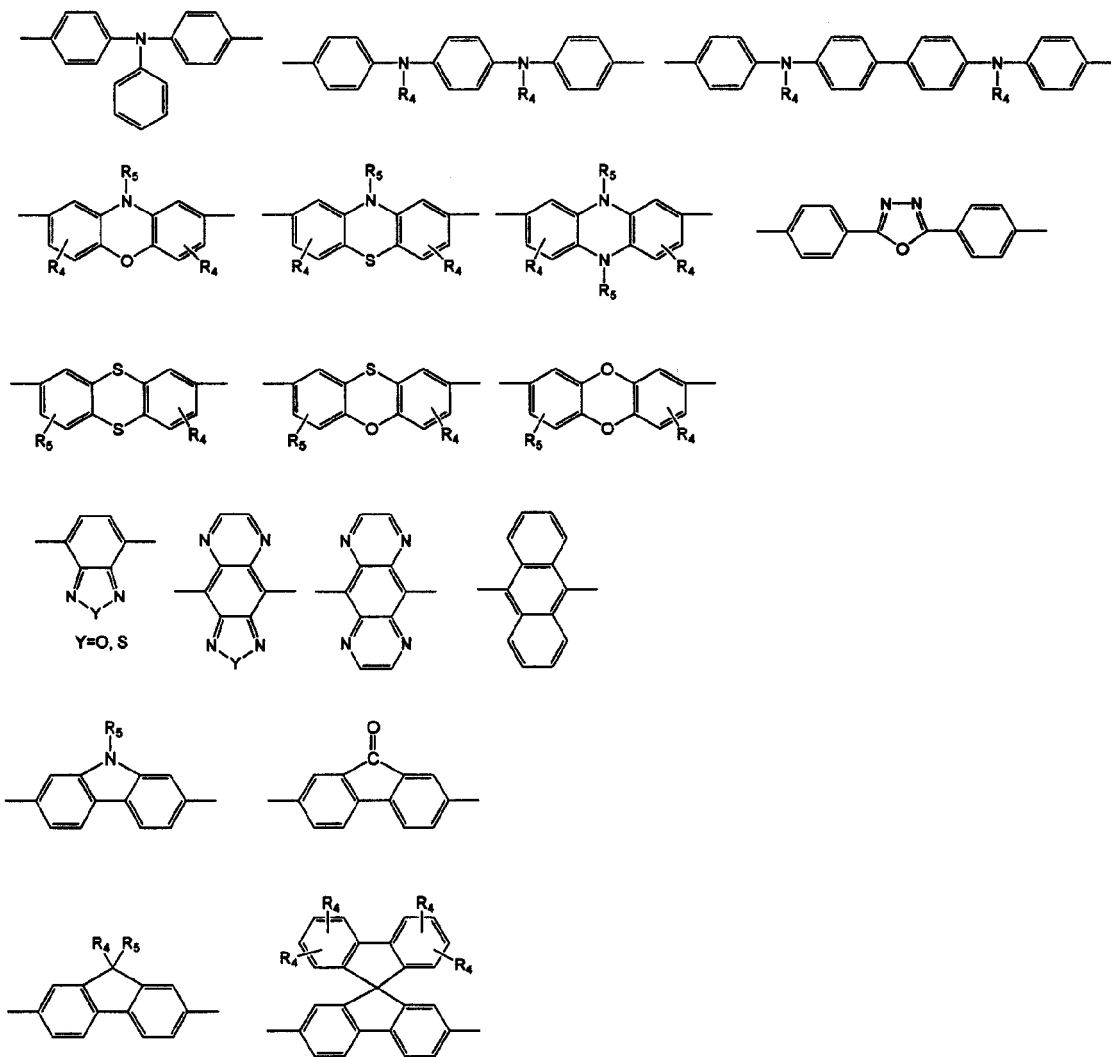
20 Ar_1 和 Ar_2 各自选自取代或未取代的 C_1 - C_{30} 亚烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 亚链烯基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 亚芳基及取代或未取代的 C_2 - C_{30} 杂亚芳基；

m 为聚合度，且为 5-1,000 的实数；

25 a 为 0-20 mol %， b 为 60-99 mol %，及 c 为 0-20 mol %，但是 a 和 c 不能同时为 0 mol %。

以式 I 或式 II 表示的发光聚合物包含带有螺萸结构的茚并芴重复单元。由于这种化学结构的特性，该发光聚合物具有容易的电荷流动性和发光特性，尤其是蓝色发光特性，并且是热稳定和化学稳定的。

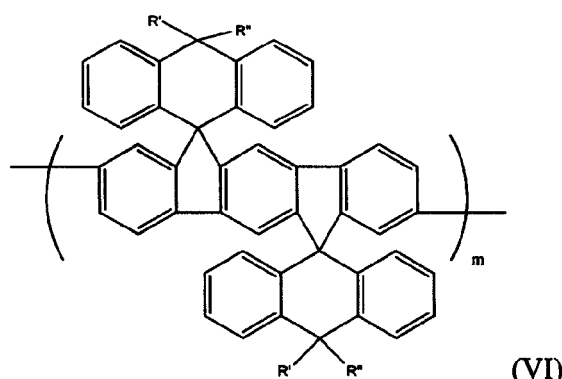
组成有机电致发光聚合物主链的重复单元 Ar_1 和 Ar_2 可选择相同或不同，
5 并可选自下式 III:



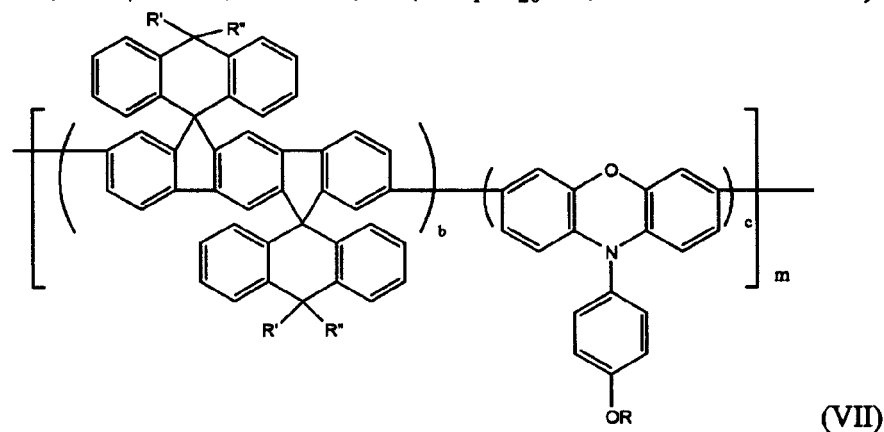
(III)

在式 III 中， R_4 和 R_5 各自选自氢原子、 C_1-C_{30} 烷基、 C_1-C_{30} 烷氧基、 C_6-C_{30} 芳基和 $-N(R')(R'')$ ，其中 R' 和 R'' 各自代表氢原子、 C_1-C_{12} 烷基或 C_6-C_{14} 芳基。

式 I 表示的发光聚合物可为下式 VI 和 VII 表示的化合物:

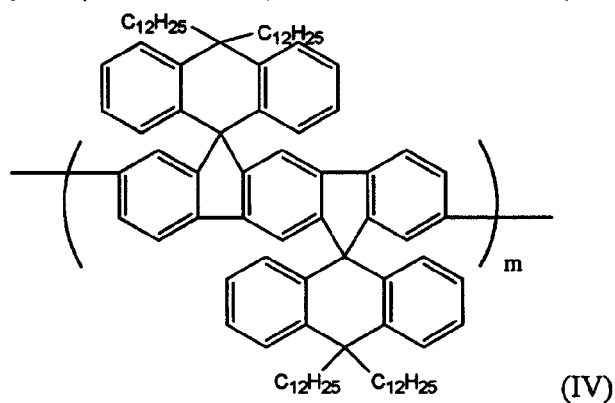


在式 VI 中, R'和 R''各自代表 C₁-C₂₀ 烷基, 以及 m 为 5-1,000 的实数。



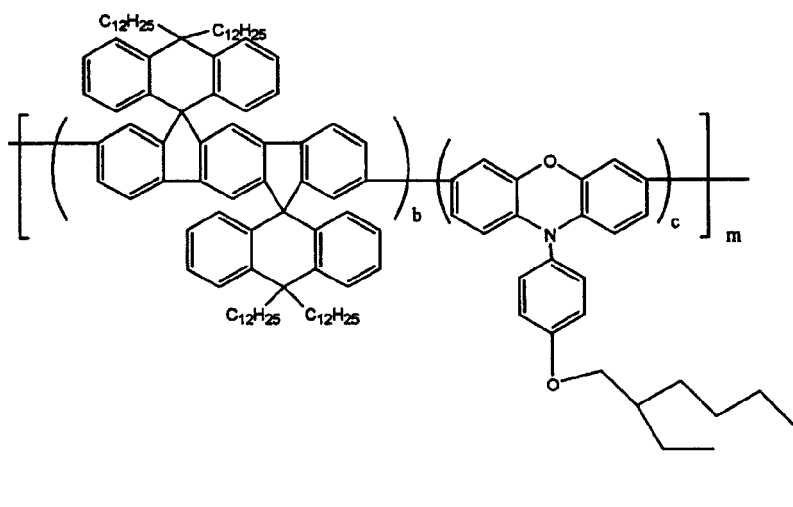
在式 VII 中, R、R'和 R''各自代表 C₁-C₂₀ 烷基, m 为 5-1,000 的实数, 5 以及 b 为 80-99 mol %和 c 为 1-20 mol %。

式 VI 表示的发光聚合物可为下式 IV 表示的聚合物:



在式 IV 中, m 为 5-1,000 的实数。

式 VII 表示的发光聚合物可为下式 V 表示的聚合物:



在式 V 中, m 为 5-1,000 的实数, b 为 80-99 mol % 及 c 为 1-20 mol %。

根据本发明的以式 I 或 II 表示的发光聚合物的合成方案的实施方案表示在附图 1 和 2 中。

- 5 在根据本发明的蓝色发光聚合物中, m 为聚合度且为 5-1,000 的实数, 优选 10-150。

根据本发明的蓝色发光聚合物的重均分子量(M_w)可为约 10,000-200,000。之所以对根据本发明聚合物的重均分子量的下限进行上述规定, 是因为在有机电致发光显示器的制备中, 聚合物的分子量能促进薄膜形成和显示器寿命的特征, 而且过小的分子量将导致制备和驱动显示器过程中的结晶化。而之所以对根据本发明的聚合物的重均分子量的上限进行上述规定, 是因为由 Pd(0) 或 Ni(0) 作为媒介的芳基偶联反应得到的分子量难以超过 200,000。

如果发光聚合物的分子量分布(MWD)较小, 则显示器的电致发光特性(尤其是显示器的寿命)将更好。本发明中的 MWD 限于 1.5-5。

- 15 这里所用的取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基可为甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、己基, 等等, 且至少一个烷基中的氢原子可被下述基团取代: 卤原子、羟基、硝基、氰基、氨基、脞基、胂、胟、羧基或它的盐、磺酸或它的盐、磷酸或它的盐、或 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 链烯基、 C_1 - C_2 alkynyl 基、 C_6 - C_{14} 芳基、 C_7 - C_{14} 芳烷基、 C_2 - C_{14} 杂芳基、或者
- 20 取代或未取代的氨基。

这里所用的取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷氧基可为甲氧基、乙氧基、苯氧基、环己氧基、萘氧基、异丙氧基、联苯氧基, 等等, 并且烷氧基中的至少一个

氢原子可被上述烷基中的相同取代基团取代。

这里所用的取代或未取代的 C_3-C_{20} 环烷基可为环己基、环戊基、等等，并且环烷基中的至少一个氢原子可被上述烷基中的相同取代基团取代。

取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基可单独或组合使用，并指包含至少一个环的
5 C_6-C_{30} 芳香碳环体系，其中，碳环可以附属物方式连接或稠合在一起。芳基可为苯基、萘基或四氢萘基，等等。芳基中的至少一个氢原子可被上述烷基中的相同取代基团取代。

这里所用的取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳烷基是指以上定义的芳基中的部分氢原子被诸如低级烷基的基团（如甲基、乙基、丙基等）所取代的基团。
10 芳烷基可为苯甲基、苯乙基，等等。芳烷基中的至少一个氢原子可被上述烷基中的相同取代基团取代。

这里所用的取代或未取代的 C_2-C_{30} 杂芳基是指一价单环或二价双环的芳香化合物，其包含 6-70 元环和选自 N、O、P 或 S 的一个、两个或三个杂原子，并且 C 原子保留在环中。杂芳基可为噻吩基、吡啶基、呋喃基，等等。
15 杂芳基中的至少一个氢原子可被上述烷基中的相同取代基团取代。

通过使用式 I 或 II 聚合物形成有机薄膜，即，发光层，来制备有机电致发光显示器。有机电致发光显示器可有多种结构，例如，阴极/发光层/阳极、阴极/缓冲层/发光层/阳极、阴极/空穴传输层/发光层/阳极、阴极/缓冲层/空穴传输层/发光层/阳极、阴极/缓冲层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阳极、阴极/缓冲层/空穴传输层/发光层/空穴阻挡层/阳极，等等。但是本发明中的显示器并不限于这些实例。

缓冲层由通常用于缓冲层的材料组成，可由下述物质组成：铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯或它们的衍生物，但是所用材料并不限于这些。

25 空穴传输层由通常用于空穴传输层的材料组成，可由聚三苯胺组成，但不限于此。

电子传输层由通常用于电子传输层的材料组成，可由聚噻二唑组成，但不限此。

30 空穴阻挡层由通常用于空穴阻挡层的材料组成，例如 LiF 、 BaF_2 或 MgF_2 等，但不限此。

通过使用上述的发光聚合物，按照制备有机电致发光显示器的常规方法

可制备本发明实施方案的有机电致发光显示器，因此不需要特别的装置或工艺。

附图4是根据本发明的一实施方案的有机电致发光显示器的结构图解。

参考附图4，阳极(11)、发光层(12)和阴极(13)顺序地在基底(10)上层压成片。这里，式I或II的发光聚合物用来形成发光层(12)。此外，式I的发光聚合物除了用来形成发光层外，还可用来形成另一有机膜。

本发明将参照下述实施例进行更详细的描述。下述实施例是出于说明的目的而不是用来限制发明的范围。

10 制备实施例1: 化合物F的制备(参考附图1)

(1) 化合物A的制备

将13.20g (50mmol)的二溴二甲苯溶于300ml的THF中，然后将反应器的温度调节到-80℃。然后将10.89g (0.17mol)的叔丁基锂滴加到反应混合物中。滴加完毕后，反应器温度升高到-40℃，并搅拌混合物12小时。然后，反应器的温度再次降到-80℃，将31.63g (0.17mol) 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷倾倒入反应器中，并将反应器温度缓慢升高到环境温度。用HCl水溶液中和反应混合物，然后用醚萃取。用己烷对萃取得到的有机层进行重结晶，得到为白色粉末的化合物A 8.95g (产率: 50%)。

(2) 化合物B的制备

20 将7.16g (20mmol)化合物A和141.54g (0.6mol)二溴代苯溶于600ml THF中，然后将400ml的2M K₂CO₃水溶液加到反应溶液中，混合物加热回流12小时。然后，通过干燥浓缩反应混合物，并升华、提纯以除去过量的二溴代苯。将混合物再次进行升华和提纯，得到为白色粉末的化合物B 8.32g (产率: 70%)。

25 (3) 化合物C的制备

将8.0g KMnO₄和10ml水加入到烧瓶中，然后将化合物B和250ml吡啶加到所得混合物中并回流。将4.5g的KMnO₄水溶液和10mol水间隔30分钟分四次加入到反应混合物中。然后，得到的混合物反应超过4小时，然后向混合物中进一步加入250ml水并回流。过滤出反应混合物中的MnO₂，用水洗涤，蒸发滤液，并将残留固体溶于水中。在反应产物中加入2M HCl进行沉淀，过滤沉淀产物，依次用水和醚洗涤，并在100℃的真空下干燥。

(4) 化合物 D 的制备

将化合物 C 加到 250ml H_2SO_4 中, 然后在 $80^\circ C$ 下回流, 反应混合物倾倒入冰中。过滤通过该过程得到的沉淀物, 依次用甲醇和 THF 洗涤, 并在 $100^\circ C$ 的真空下干燥。(经过 2 步, 化合物 C 和 D 的产率: 75%)。

5 (5) 化合物 E 的制备

将溶有溴苄基苯的 150ml THF 溶液倾倒入热的干燥 Mg 中, 溶液回流 1 小时。当 Mg 几乎消失时, 反应器的温度降低到环境温度。向反应混合物剧烈地吹扫氮气时, 加入化合物 D, 混合物回流整夜。

10 反应完成后, 用 HCl 水溶液中中和反应混合物, 用醚萃取。从醚层中除去溶剂, 然后将得到的产物溶于少量的二氯甲烷中并用甲醇沉淀溶液。得到的沉淀物加到乙酸中, 然后在混合物中加入数滴 HCl, 回流混合物 2 小时。

反应完成后, 随着温度的降低, 得到了沉淀物形式的产物。过滤沉淀物, 溶于热的氯仿中, 并加入甲醇进行重结晶(产率: 约 25%)。

(6) 化合物 F 的制备

15 将化合物 E 溶于 THF 中, 在溶液中加入 6 倍量的 dodesyl 溴化物、19-冠-6 和过量的 KH, 混合物搅拌 3 小时。

反应完成后, 在反应混合物中加入甲醇, 从而消除其活性, 加入 HCl 水溶液, 并用醚萃取溶液。反应产物用柱色谱(洗脱液: 己烷)进行分离, 得到化合物 F(产率: 约 40%)。化合物 F 的结构用附图 3 中的 1H -NMR 进行鉴定。

20 制备实施例 2: 蓝色发光聚合物的制备(参考附图 2)

(1) 式 IV 表示的化合物的制备(DSP)

从 Schlenk 烧瓶内部数次除去空气, 通过用 N_2 回流完全除去水, 然后将 880mg (3.2mmol) 的双(1,5-环辛二烯)镍(0)(以下称为“Ni(COD)”)和 500mg
25 (3.2mmol) 的 bipyridal 加入到手套操作箱中, 再次从烧瓶内部数次除去空气, 并且烧瓶用 N_2 回流。然后, 在 N_2 气流下加入 10ml 的无水二甲基咪唑(DMF)、346mg (3.2mmol) 的 1,5-环辛二烯(COD)和 10ml 的无水甲苯。混合物在 $80^\circ C$ 下搅拌 30 分钟, 然后在混合物中加入稀释在 10ml 甲苯中的由实施例 1 得到的 2.25g (0.16mol) 化合物 F。然后, 加入 10ml 甲苯, 并洗涤沾在烧瓶壁上的
30 原料, 混合物在 $80^\circ C$ 下搅拌 4 天。搅拌后, 反应液体的温度降低到 $60^\circ C$, 并倾倒入 HCl、丙酮和甲醇的混合溶液(体积比为 HCl:丙酮:甲醇 = 1:1:2)中得

到沉淀。将沉淀溶于氯仿中，在甲醇中再次形成沉淀，然后对沉淀物进行索氏抽提，得到白色粉末的以式 IV 表示的聚合物 490mg。从用 GPC 对聚合物进行的分析中可知，重均分子量(Mw)为 76,000，及分子量分布(MWD)为 2.13。

(2) 式 V 表示的化合物的制备(DSP-9)

- 5 从 Schlenk 烧瓶内部数次除去空气，通过用 N₂ 回流完全除去水，然后将 880mg (3.2mmol) 的 Ni(COD) 和 500mg (3.2mmol) 的 bipyridal 加入到手套操作箱中，再次从烧瓶内部数次除去空气，并且烧瓶用 N₂ 回流。然后，在 N₂ 气流下加入 10ml 的无水二甲基咪唑(DMF)、346mg (3.2mmol) 的 1,5-环辛二烯(COD) 和 10ml 的无水甲苯。混合物在 80℃ 下搅拌 30 分钟，然后在混合物中
- 10 加入稀释在 10ml 甲苯中的由实施例 1 得到的 2.03g (1.44mol) 化合物 F、87mg (0.16mmol) 化合物 G 和吩噻嗪衍生物。然后，加入 10ml 甲苯，并洗涤沾在烧瓶壁上的原料，混合物在 80℃ 下搅拌 4 天。搅拌后，反应液体的温度降低到 60℃，并倾倒入 HCl、丙酮和甲醇的混合溶液中(体积比为 HCl:丙酮:甲醇 = 1:1:2)得到沉淀。将沉淀溶于氯仿中，在甲醇中再次形成沉淀，然后对沉
- 15 淀物进行索氏抽提，得到黄色粉末的以式 V 表示的聚合物 400mg。从用 GPC 对聚合物进行的分析中可知，重均分子量(Mw)为 81,000，及分子量分布(MWD)为 2.37。

对比制备实施例 1: 聚(2',3',6',7'-四辛氧基螺芴)[TS]的制备

- 从 Schlenk 烧瓶内部数次除去空气，通过用 N₂ 回流完全除去水，然后将
- 20 880mg (3.2mmol) 的 Ni(COD) 和 500mg (3.2mmol) 的 bipyridal 加入到手套操作箱中，再次从烧瓶内部数次除去空气，并且烧瓶用 N₂ 回流。然后，在 N₂ 气流下加入 10ml 的无水 DMF、346mg (3.2mmol) 的 COD 和 10ml 的无水甲苯。混合物在 80℃ 下搅拌 30 分钟，然后在混合物中加入稀释在 10ml 甲苯中的
- 25 1.58g (1.6mol) 2,7-二溴-2',3',6',7'-二辛氧基螺芴。然后，加入 10ml 甲苯，并洗涤沾在烧瓶壁上的原料，混合物在 80℃ 下搅拌 4 天。4 天后，加入 1ml 的溴代五氟苯，并在 80℃ 下搅拌约一天。

- 搅拌后，反应液体的温度降低到 60℃，并倾倒入 HCl、丙酮和甲醇的混合溶液中(体积比为 HCl:丙酮:甲醇 = 1:1:2)得到沉淀。将沉淀溶于氯仿中，在甲醇中再次形成沉淀，然后对沉淀物进行索氏抽提，得到白色粉末 600mg (产
- 30 率: 80%)。从用 GPC 对聚合物进行的分析中可知，重均分子量(Mw)为 19,000，及分子量分布(MWD)为 1.94。

在制备实施例 2 和对比制备实施例 1 中制备的聚合物(DSP 和 TS)的 UV 吸收光谱、PL 光谱和 EL 光谱分别示于附图 5A-5C 中。

参考附图 5A-5C, 可以看出使用了根据本发明的具有螺萘结构的茛并茛重复单元的化合物, 具有与茛或螺茛化合物相似的电子状态和光学特性。

5 实施例 1: 有机电致发光显示器的制备

首先, 清洗干净在玻璃基底上涂覆有 ITO(氧化铟锡) 的明亮电极基底, 并使用光致抗蚀剂树脂和光刻剂在 ITO 层上形成所要求的图案形状, 然后再次清洗干净。将 Barton P 4083 (Bayer 公司制备)(PEDOT)以约 500~1000nm 的厚度涂覆到 ITO 层上, 作为传导缓冲层, 然后涂层在 180℃下烘烤约一小时。

10 然后, 将 0.1 份重量的由制备实施例 2 制备的以式 IV 表示的聚合物溶于 99.9 份重量的甲苯中, 得到用于形成发光层的组合物, 将该组合物旋涂到缓冲层上, 然后在真空烘箱烘烤完全除去溶剂后便形成发光层。这里, 用于形成发光层的组合物用 0.2mm 的过滤器过滤, 而且通过控制组合物的浓度和旋涂速度, 可将发光层的厚度控制在 50~100nm 范围内。然后, 维持真空度
15 低于 4×10^{-6} 托, 使用真空沉积设备将 Ca 和 Al 相继沉积到发光层上形成阴极。沉积时的膜厚度和膜生长速度可使用结晶传感器来控制。按此方法制备的 EL 显示器为具有 ITO/PEDOT/发光层/BaF₂/Ca/Al 结构的单层显示器, 其结构图解示于附图 4 中, 且具有 4mm² 的发光面积。

实施例 2

20 按照实施例 1 中的相同方法制备了有机电致发光显示器, 只是在制备用于形成发光层的组合物时, 使用根据本发明的对比制备实施例 1 制备的式 V 聚合物, 即 DSP-9, 来代替根据本发明制备实施例 2 制备的式 IV 聚合物。

对比实施例 1

25 按照实施例 1 中的相同方法制备了有机电致发光显示器, 只是在制备用于形成发光层的组合物时, 使用根据本发明的对比制备实施例 1 制备的式 TS 来代替根据本发明制备实施例 2 制备的式 IV 聚合物。

对由实施例 1~2 和对比实施例 1 制备的各自显示器的 EL(有机电致发光)性能进行了评价, 评价结果示于表 1。在评价过程中, 使用正向偏压直流电压作为驱动电压。

30

表 1

性能 实施例	EL 性能				
	EL (λ_{max})	效率(cd/A) @100nit	CIE(x,y) @100nit	CIE(x,y) @1000nit	驱动电压 (V)
实施例 1	459, 495	1.78 (@5.9V)	0.16, 0.25	0.16, 0.24	4.5
实施例 2	465	4.8 (@4.5V)	0.17, 0.27	0.17, 0.26	2.4
对比实施例1	439, 457	0.53 (@6.6V)	0.18, 0.19	0.17, 0.17	5.5

从表 1 中可以看出, 实施例 1 中的有机电致发光显示器显示出了比对比实施例 1 中的有机电致发光显示器高 3 倍的效率。此外, 实施例 1 中的有机电致发光显示器的驱动电压对比实施例 1 中的有机电致发光显示器的驱动电压要低 1V。并且, 实施例 2 中混合到空穴传输材料中的共聚物显示出了改善的电荷注入特性。

实施例 1 和对比实施例 1 中的有机电致发光显示器的电压-亮度关系和电流密度-效率关系示于附图 6 和 7 中。参照附图 6 和 7, 实施例 1 中的有机电致发光显示器显示出了优异稳定性: 即使在经过几次反复驱动后, 显示器仍保持了未减少的初始电压和电流密度特性。

到此为止的详细描述表明, 根据本发明的蓝色发光聚合物具有优异的电荷流动性和发光特性, 因此可以提供具有提高了效率和亮度的有机电致发光显示器。

尽管已参考示例性的实施方案对本发明进行了特别说明和描述, 但本领域普通技术人员应当理解, 可以在形式和细节上作出各种变化, 而该变化并不偏离如权利要求所定义的本发明的精神和范围。

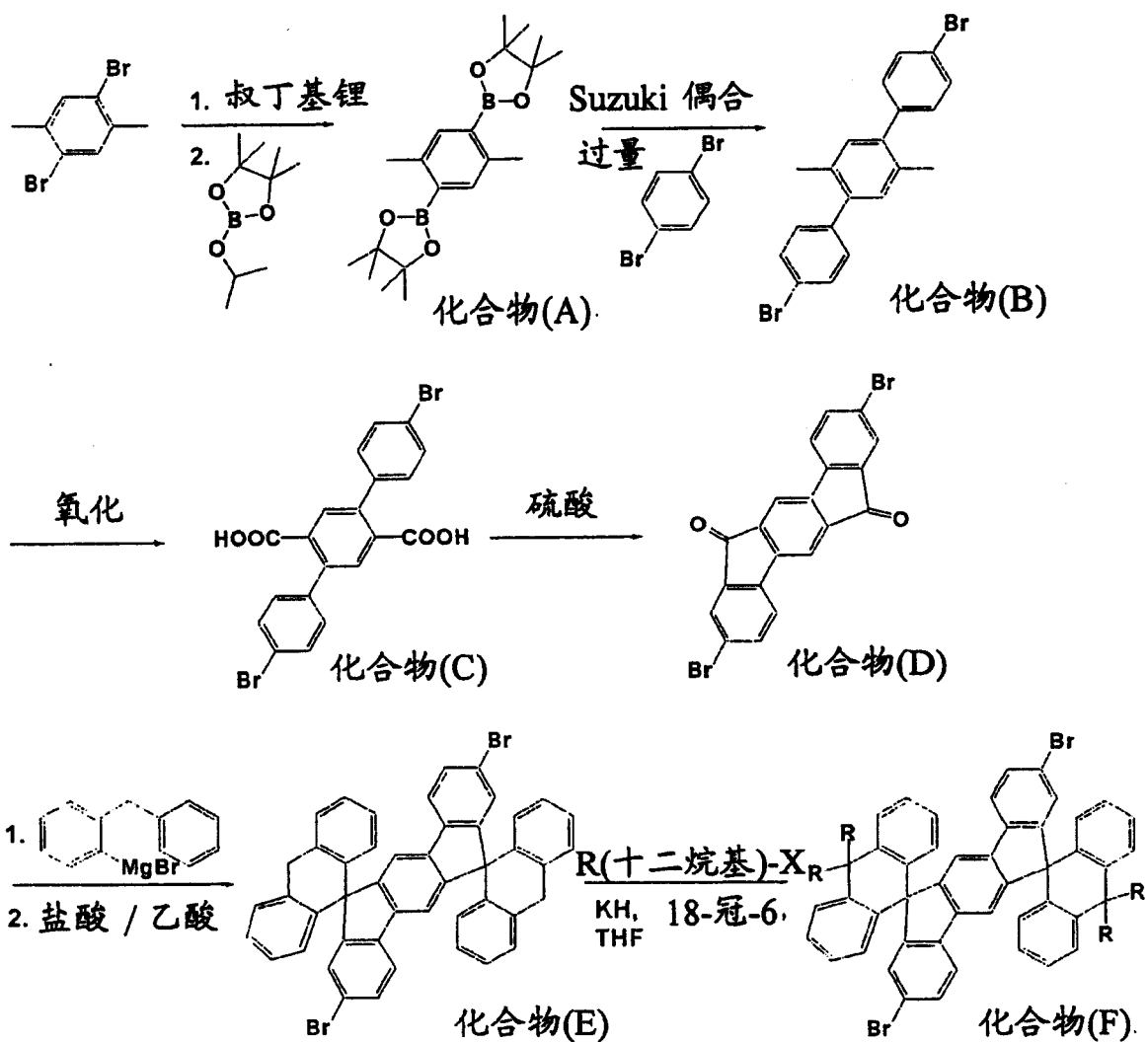


图 1

图 2

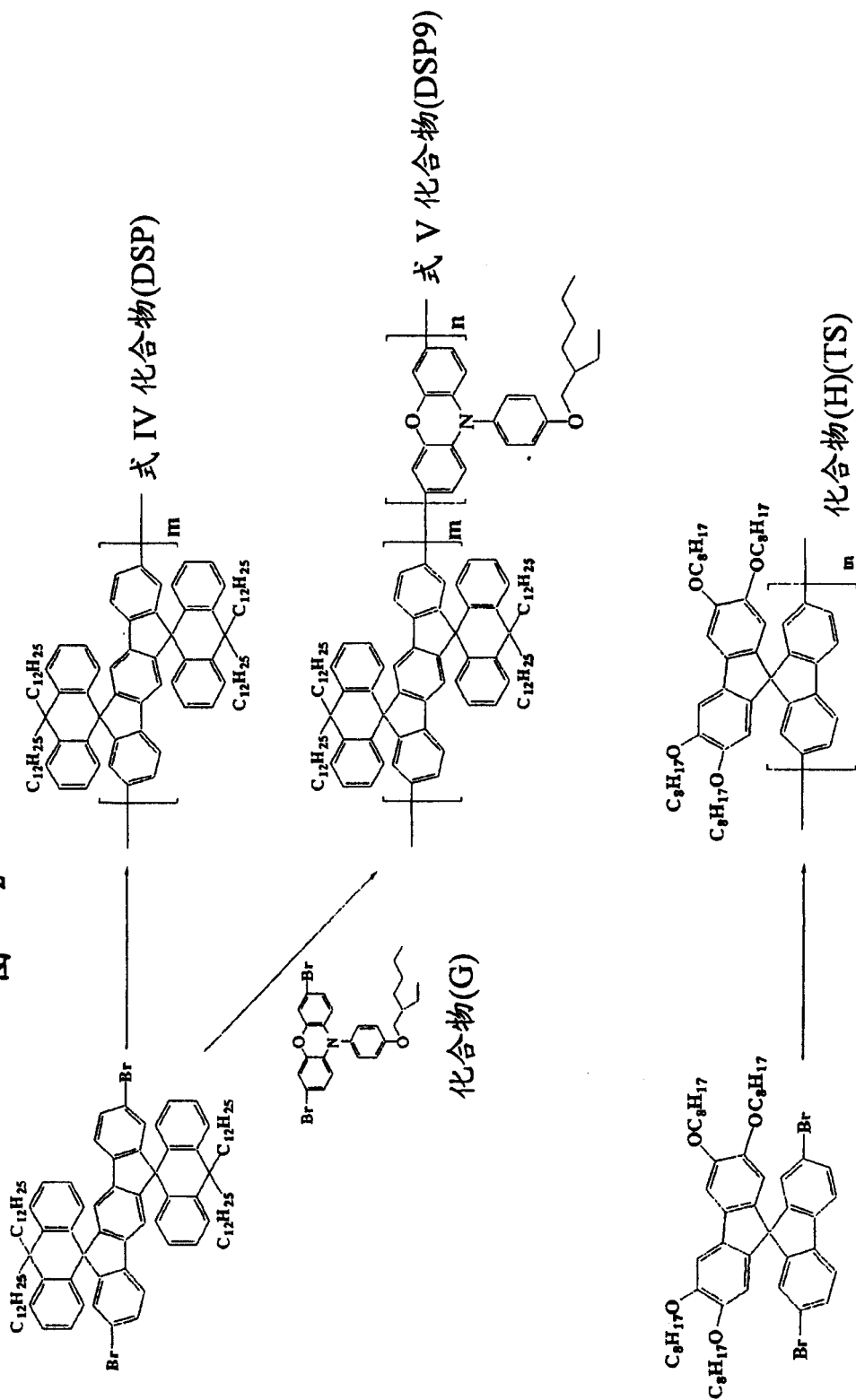


图 3

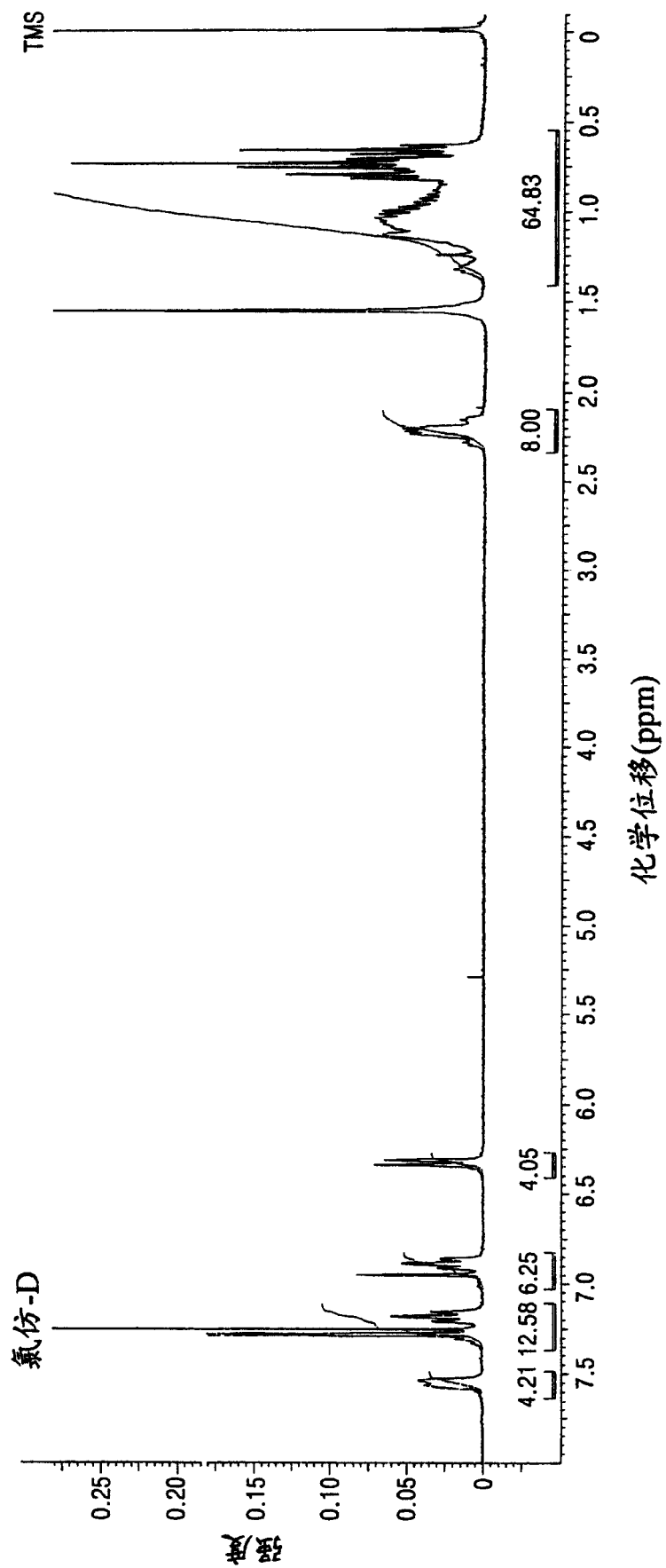


图 4

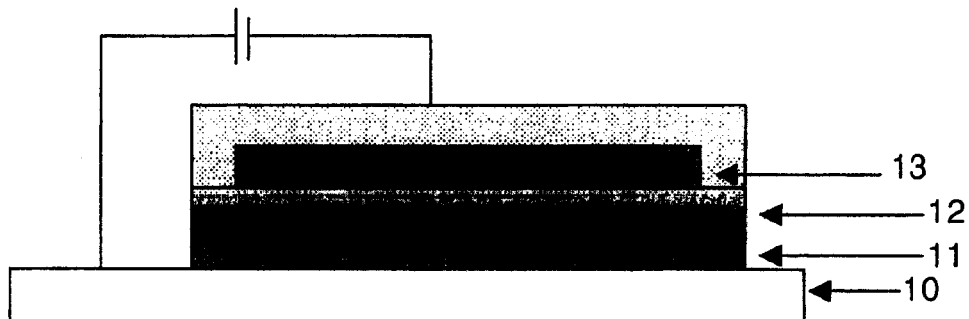


图 5A

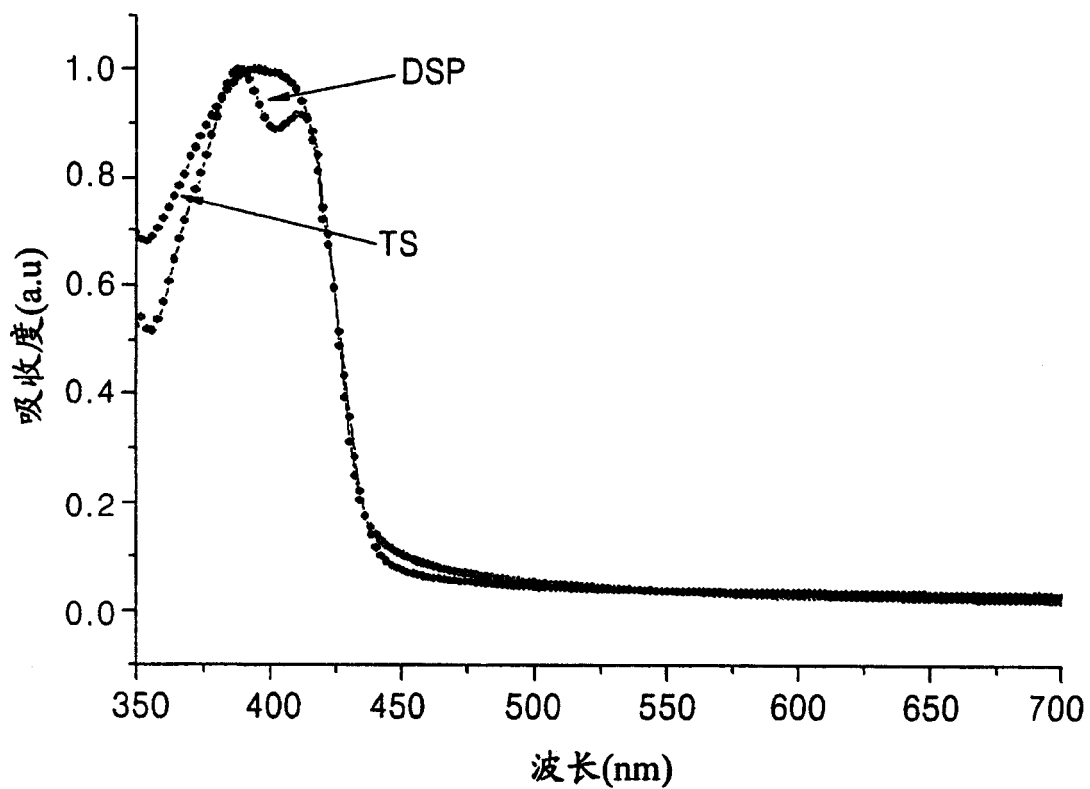


图 5B

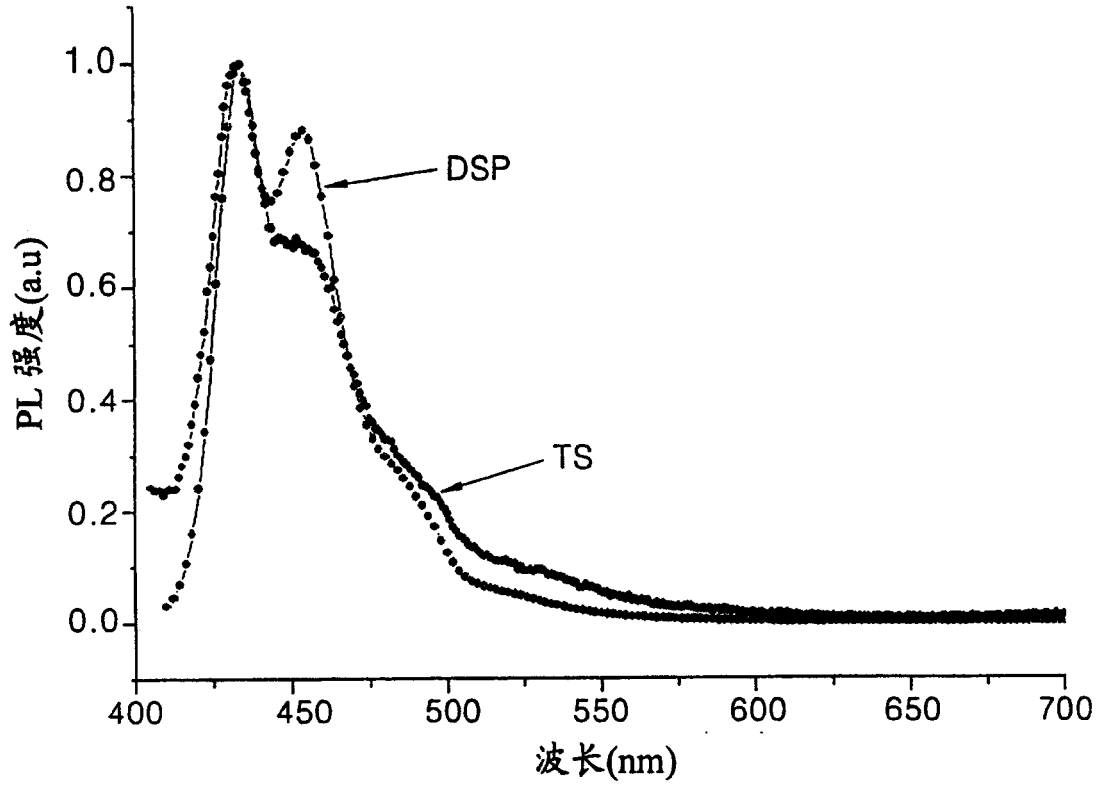


图 5C

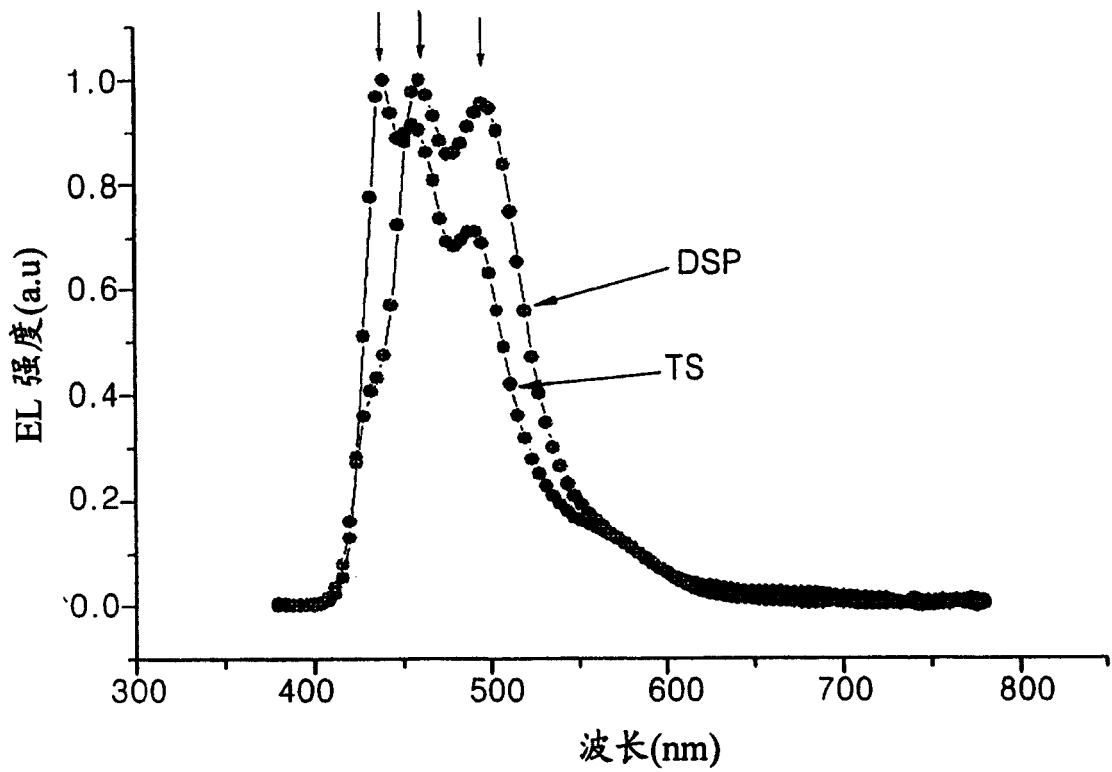


图 6

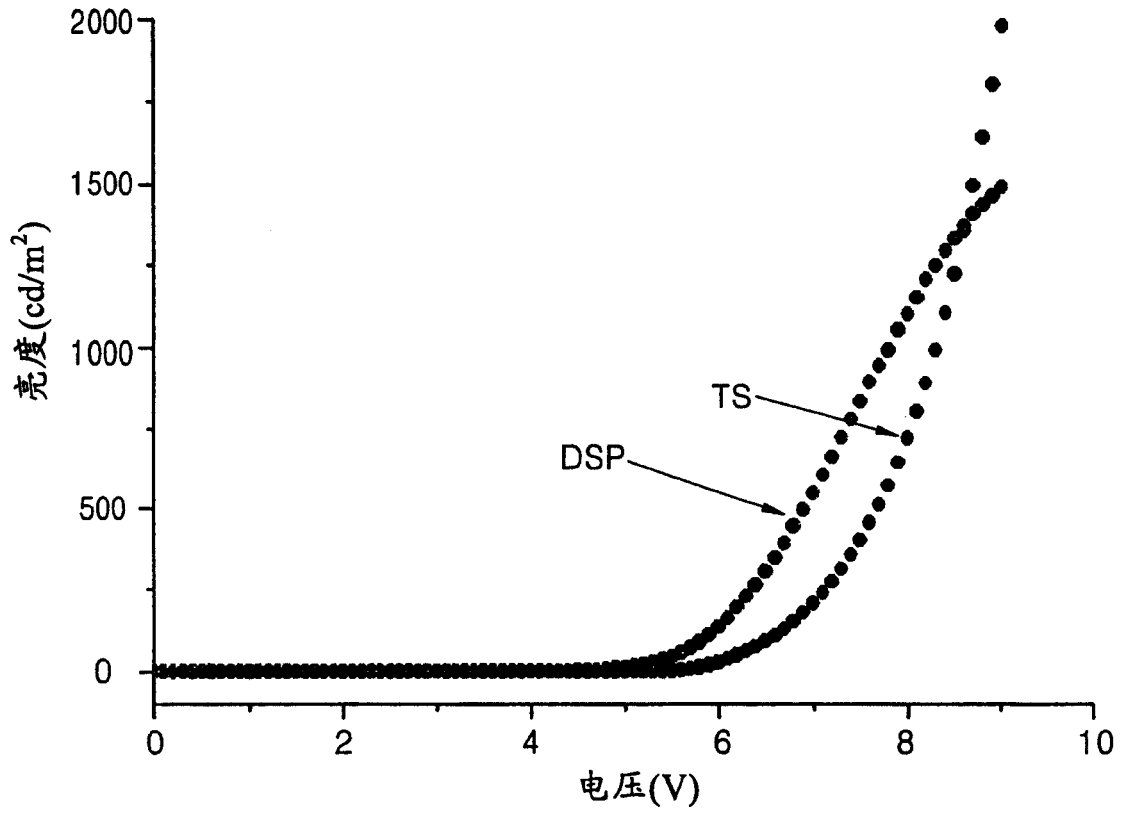
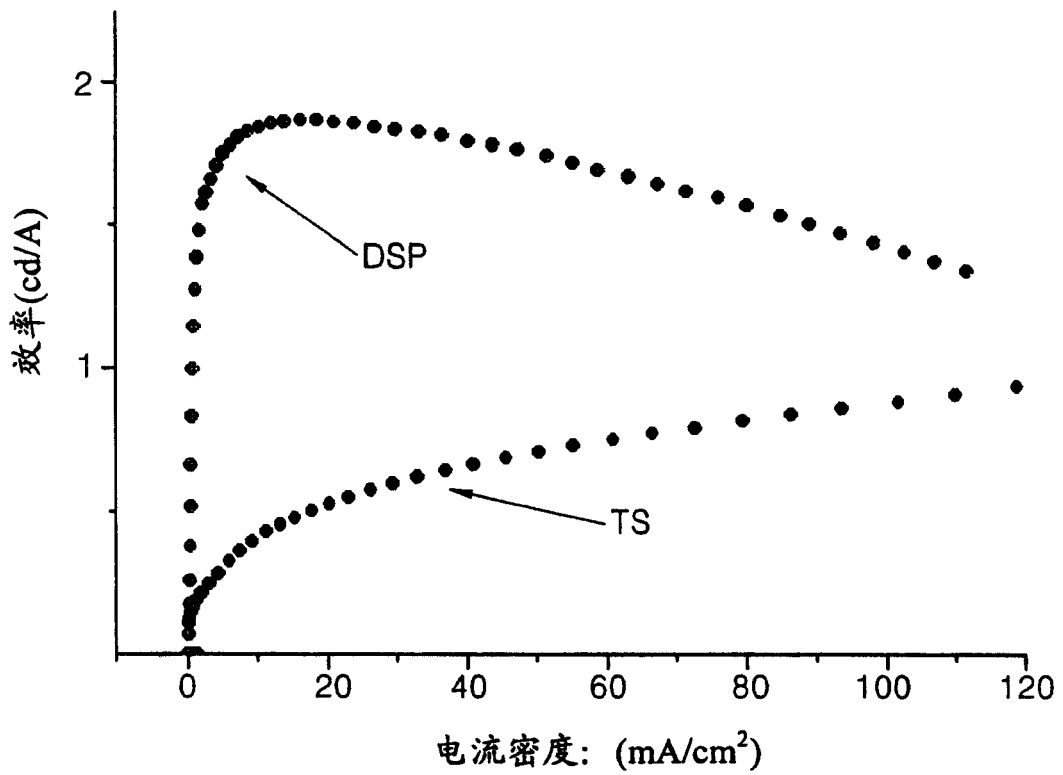


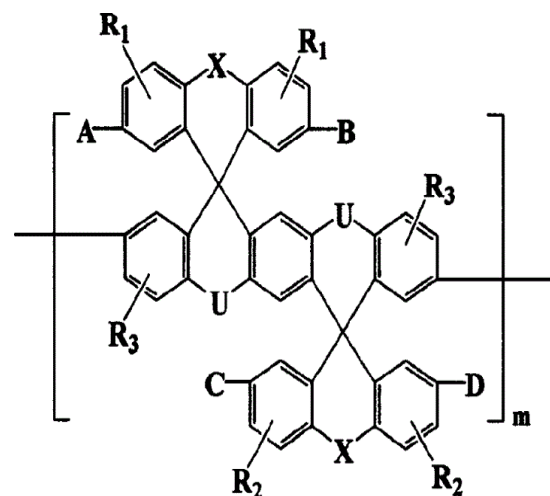
图 7



专利名称(译)	发光聚合物及使用该聚合物的有机电致发光显示器		
公开(公告)号	CN1637114A	公开(公告)日	2005-07-13
申请号	CN200410100055.6	申请日	2004-12-07
[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)	三星显示有限公司		
[标]发明人	朴商勋 李垂炯 金相烈 孙准模 金东裕		
发明人	朴商勋 李垂炯 金相烈 孙准模 金东裕		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/10 C08G61/02 C08G61/122 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1475 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	宋莉		
优先权	1020030089077 2003-12-09 KR		
其他公开文献	CN1322019C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种螺茛型的包含茛并茛重复单元的蓝色发光聚合物，该茛并茛重复单元具有螺葱结构，还提供了使用该聚合物的一种有机电致发光显示器。该有机电致发光显示器的亮度和效率性能均得到了提高。



(I)