

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310124912.1

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100539234C

[22] 申请日 2003.12.24

[21] 申请号 200310124912.1

[30] 优先权

[32] 2002.12.24 [33] KR [31] 83186/02

[73] 专利权人 三星移动显示器株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 孙炳熙 朴商勋 李垂炯 宋寅成

孙准模 白云仲

[56] 参考文献

US6451459B1 2002.9.17

EP1078970A1 2001.2.28

JP2000212466A 2000.8.2

US5942340A 1999.8.24

审查员 黄 翀

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

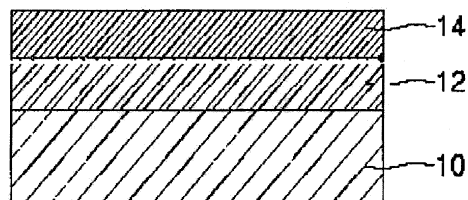
权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图 7 页

[54] 发明名称

蓝色电致发光聚合物和使用它的有机电致发光器件

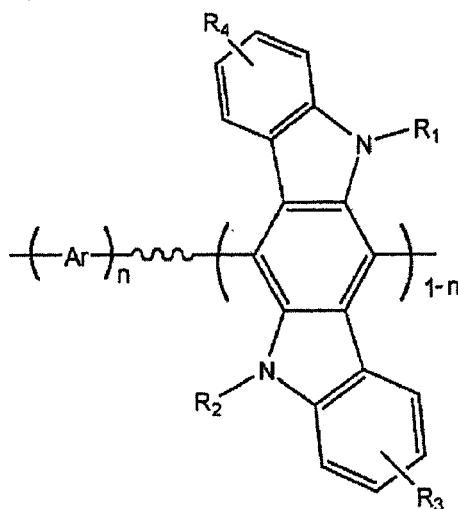
[57] 摘要

本发明提供了一种在聚芳撑聚合物主链上含有一个吡啶并咪唑单元的蓝色电致发光聚合物，以及使用它的有机电致发光器件。



## 1. 一种式1所示的聚合物:

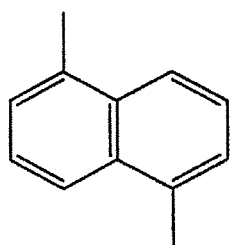
&lt;式 1&gt;



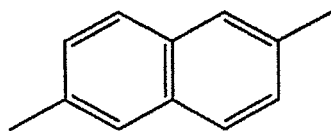
其中 Ar 选自取代或未取代的  $C_{6-30}$  的芳基和取代或未取代的  $C_{2-30}$  的杂芳基;  
 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  和  $R_4$  独立地选自氢原子、取代或未取代的  $C_{1-30}$  的烷基、取代或未取代的  $C_{1-30}$  的烷氧基、取代或未取代的  $C_{6-30}$  的芳基、取代或未取代的  $C_{6-30}$  的芳烷基、取代或未取代的  $C_{6-30}$  的芳氧基、取代或未取代的  $C_{2-30}$  的杂芳基、取代或未取代的  $C_{2-30}$  的杂芳烷基、取代或未取代的  $C_{2-30}$  的杂芳氧基、取代或未取代的  $C_{5-20}$  的环烷基、以及取代或未取代的  $C_{5-30}$  的杂环烷基;  $n$  是 0.01-0.99 之间的实数,

其中聚合物的重均分子量在 10,000-200,000 之间, 分子量分布在 1.5-5 之间。

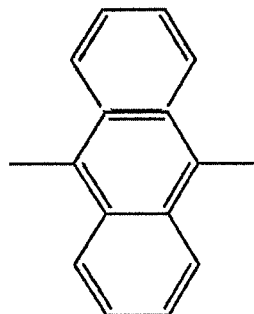
2. 如权利要求 1 所述的聚合物, 其中在式 1 中, 聚合物主链上的亚芳基(Ar)单元是如下式所示的基团



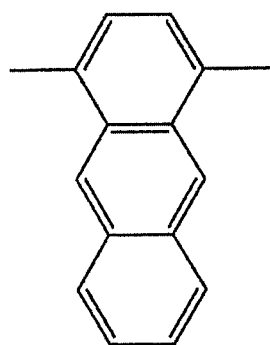
(1a)



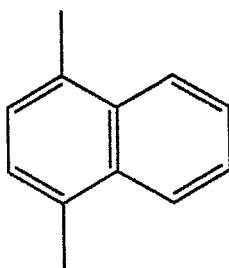
(1b)



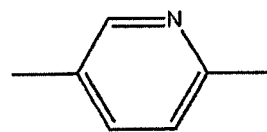
(1c)



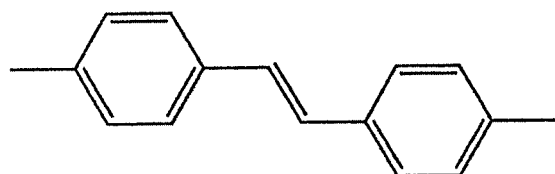
(1d)



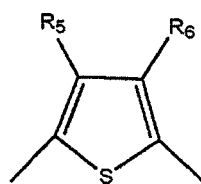
(1e)



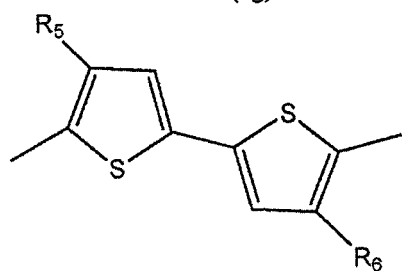
(1f)



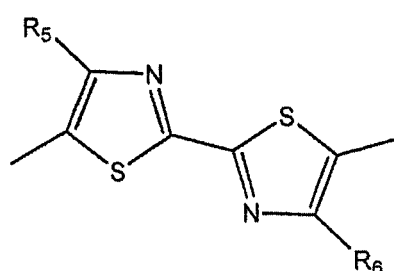
(1g)



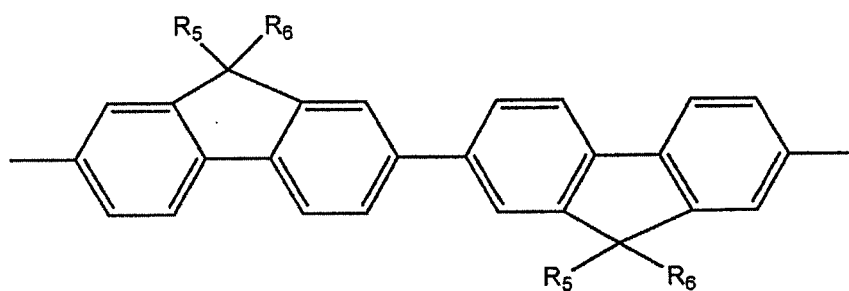
(1h)



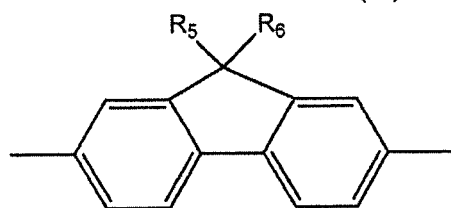
(1i)



(1j)

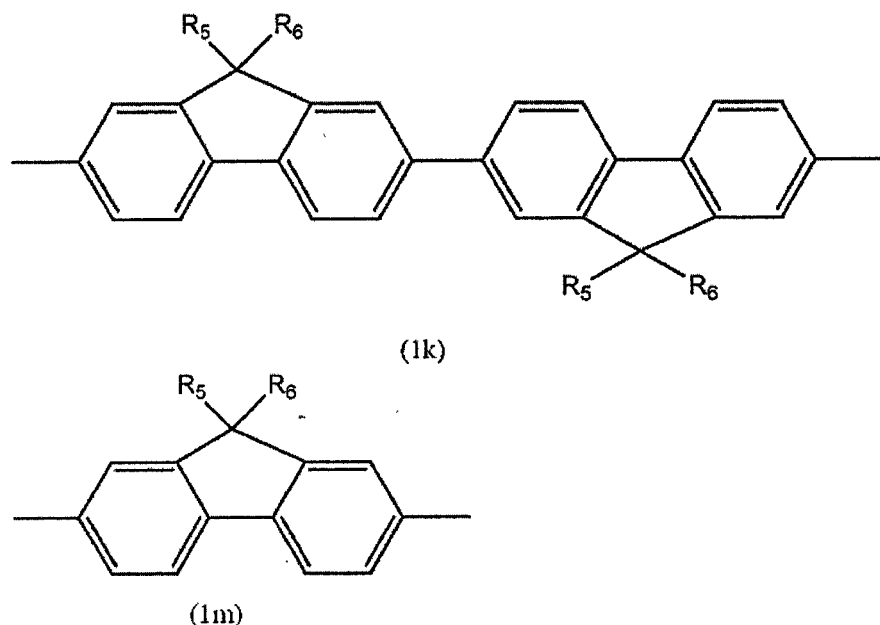


(1k)

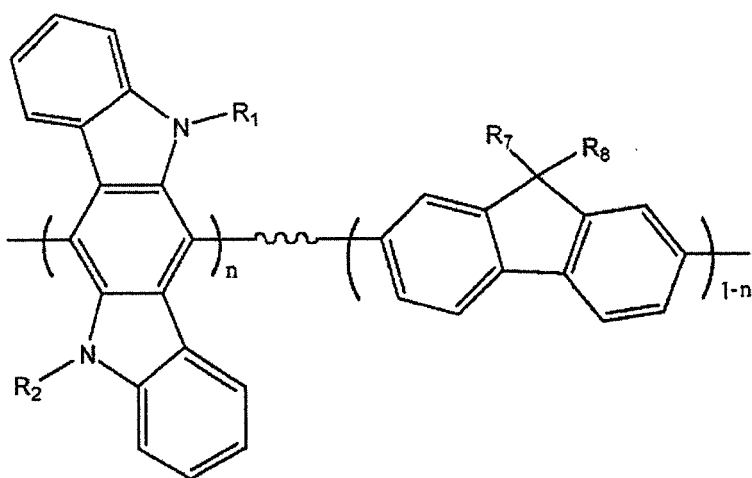


其中  $R_5$  和  $R_6$  独立地选自氢原子、取代或未取代的  $C_{1-12}$  的烷基、取代或未取代的  $C_{1-12}$  的烷氧基、以及取代或未取代的氨基。

3. 如权利要求 1 所述的聚合物, 其中在聚合物主链上的亚芳基(Ar)单元具有如式 1k 或 1m 所示的烷基苄结构



4. 如权利要求 1 所述的聚合物, 其中聚合物是如式 2 所示的化合物:  
<式 2>

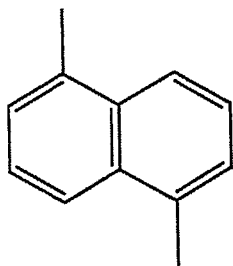


其中,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_7$  和  $R_8$  独立地是  $C_{1-12}$  的烷基,  $n$  是 0.01-0.99 之间的实数。

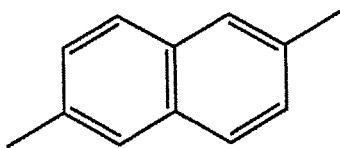
5. 一种有机 EL 器件, 包含在一对电极之间的一个有机层, 该有机层含有如权利要求 1 所述的任一种聚合物。

6. 如权利要求 5 所述的有机 EL 器件, 其中有机层是发光层或空穴迁移层。

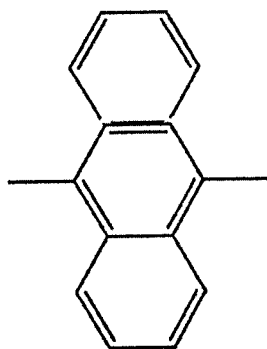
7. 如权利要求 5 所述的有机 EL 器件, 其中在式 1 中, 聚合物主链上的亚芳基(Ar)单元是如下式所示的基团:



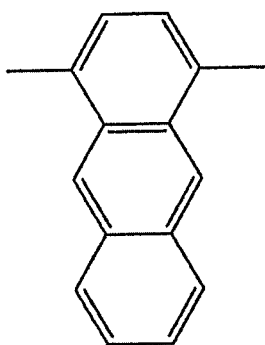
(1a)



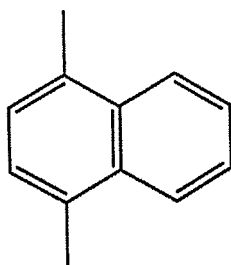
(1b)



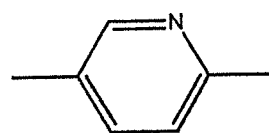
(1c)



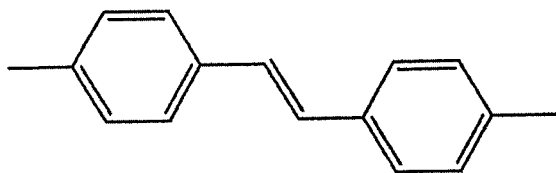
(1d)



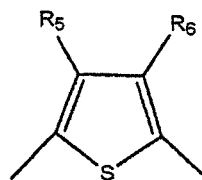
(1e)



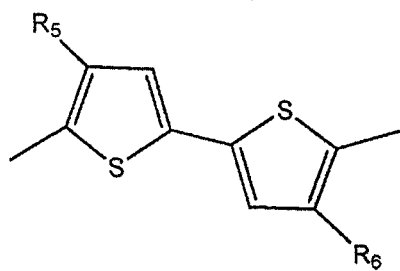
(1f)



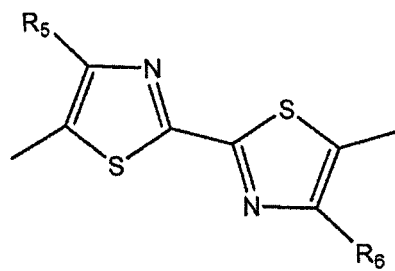
(1g)



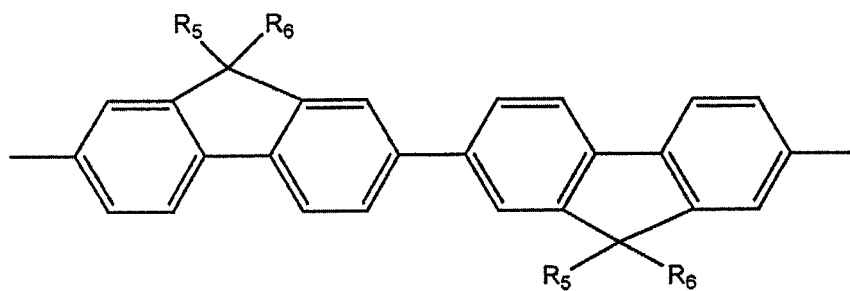
(1h)



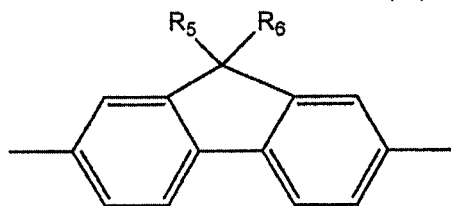
(1i)



(1j)



(1k)

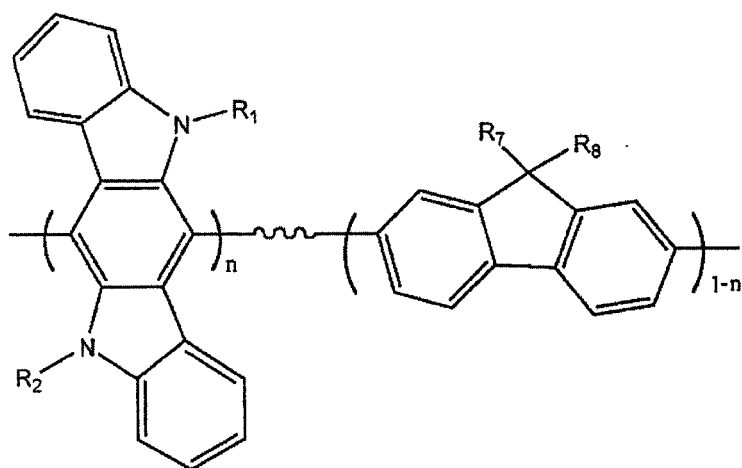


(1m)

其中  $R_5$  和  $R_6$  独立地选自氢原子、取代或未取代的  $C_{1-12}$  的烷基、取代或未取代的  $C_{1-12}$  的烷氧基、以及取代或未取代的氨基。

8. 如权利要求 5 所述的有机 EL 器件，其中聚合物是如式 2 所示的化合物：

<式 2>



其中， $R_1$ ， $R_2$ ， $R_7$  和  $R_8$  独立地是  $C_{1-12}$  的烷基， $n$  是 0.01-0.99 之间的实数。

## 蓝色电致发光聚合物和使用 它的有机电致发光器件

### 发明背景

#### 1. 发明领域

本发明涉及一种蓝色电致发光聚合物和使用它的有机电致发光器件，更尤其涉及一种在聚芳撑聚合物主链上有一个吡啶并呋喃单元的蓝色电致发光聚合物，以及使用该聚合物制成的具有高发光效率和色纯度的有机电致发光器件。

#### 2. 相关领域说明

有机电致发光(称为有机 EL)器件是一种利用下述现象的有源驱动型发射显示器，该现象是，当把电流施加到荧光或磷光有机化合物层(下文中称为有机层)上时，电子和空穴在有机层中结合，于是发光。有机 EL 器件有轻便、组件简单、制作方法简易、宽范围的高亮度色彩等的许多优点。有机 EL 器件还能高色纯度地实现移动图片的逼真显示，同时还具有适合于低功率消耗和低驱动电压的可移动电子器件的电性质。

这些有机 EL 器件依据其材料的不同可以分为低分子量有机 EL 器件和聚合物有机 EL 器件。

低分子量有机 EL 器件的优点是比较容易合成发光化合物，也较容易纯化到高纯度，并且能轻松获得色像素。然而低分子量有机 EL 器件在实际应用时，仍存在改进量子效率和色纯度的空间，并且需要防止薄层的结晶。

在聚合物有机 EL 器件中，可以通过旋涂或印刷比较方便地形成薄层，所以可以以简单的方式低成本地制造这类聚合物有机 EL 器件。并且，在制造聚合物有机 EL 器件中形成的有机层显现出良好的机械性质。

然而，这类聚合物有机 EL 器件存在一些问题，包括色纯度低，驱动电压高和发射效率低。为了克服这些问题，大量的研究工作正在进行。已经提出来了一些改善聚合物有机 EL 器件的电致发光特性的方法，包括如美国专利号 6169163 和 Synthetic Metal, Vol.106, pp. 115-119, 1999 中公开的含茈萸聚

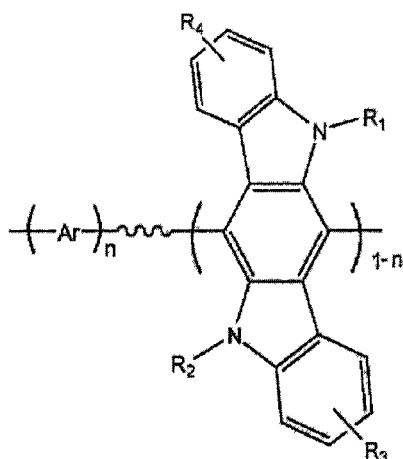
合物的共聚, 以及 Applied Physics Letter, Vol.76, No. 14, p. 1810, 2000 中公开的含芴聚合物的共混, 但是得到的改进并没有达到满意的程度。

### 发明概述

本发明提供了一种能够容易地移动电荷并具有高发光效率的化合物, 以及用此化合物得到的具有高的色纯度和发射效率的有机 EL 器件。

根据本发明的一个方面, 提供了一种如式 1 所示的聚合物:

<式 1>



其中 Ar 选自取代或未取代的 C<sub>6-30</sub> 的芳基和取代或未取代的 C<sub>2-30</sub> 的杂芳基; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 独立地是氢原子、取代或未取代的 C<sub>1-30</sub> 的烷基、取代或未取代的 C<sub>1-30</sub> 的烷氧基、取代或未取代的 C<sub>6-30</sub> 的芳基、取代或未取代的 C<sub>6-30</sub> 的芳烷基、取代或未取代的 C<sub>6-30</sub> 的芳氧基、取代或未取代的 C<sub>2-30</sub> 的杂芳基、取代或未取代的 C<sub>2-30</sub> 的杂芳烷基、取代或未取代的 C<sub>2-30</sub> 的杂芳氧基、取代或未取代的 C<sub>5-20</sub> 的环烷基、以及取代或未取代的 C<sub>5-30</sub> 的杂环烷基; n 是 0.01-0.99 之间的实数。

依照本发明的另外一个方面, 提供了一种在一对电极之间含有一个有机层的有机 EL 器件, 该有机层含有如上所述的聚合物。

### 附图的简要说明

参考附图, 通过详述所列举的实施方案, 本发明上述以及其它特征和优点会变得更加清楚, 其中:

图 1 是阐明本发明中制备例 1-3 的吲哚并咔唑单体和用它合成聚二辛



基芴-共-吲哚并咔唑的示意图；

图 2A-2F 是说明本发明实施例制造的有机电致发光(EL)器件的层状结构示意图；

图 3 是根据本发明制备例 1 中的化合物(E)的  $^1\text{H-NMR}$  谱图；

图 4 是根据本发明制备例 3 的聚二辛基芴-共-吲哚并咔唑的  $^1\text{H-NMR}$  谱图；

图 5A 是根据本发明实施例 1 制造的有机 EL 器件的电压对电流密度的曲线图；

图 5B 是根据本发明实施例 1 制造的有机 EL 器件的电流密度对亮度的曲线图；以及

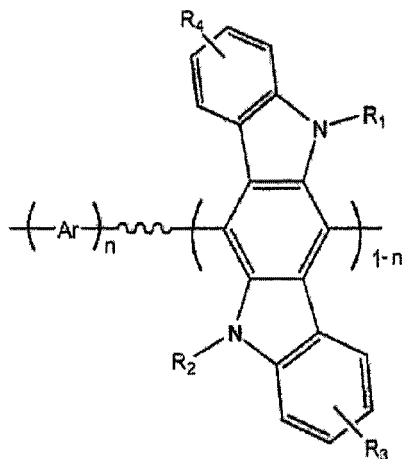
图 6 是根据本发明实施例 1 制造的有机 EL 器件的亮度对效率的曲线图。

### 发明详述

下面将对本发明作详细描述。

本发明式 1 所示的聚合物包括在它的聚芳撑主链上含有一个吲哚并咔唑单元，该聚合物可以显示良好的电荷迁移能力，尤其是空穴迁移能力和电致发蓝光性质：

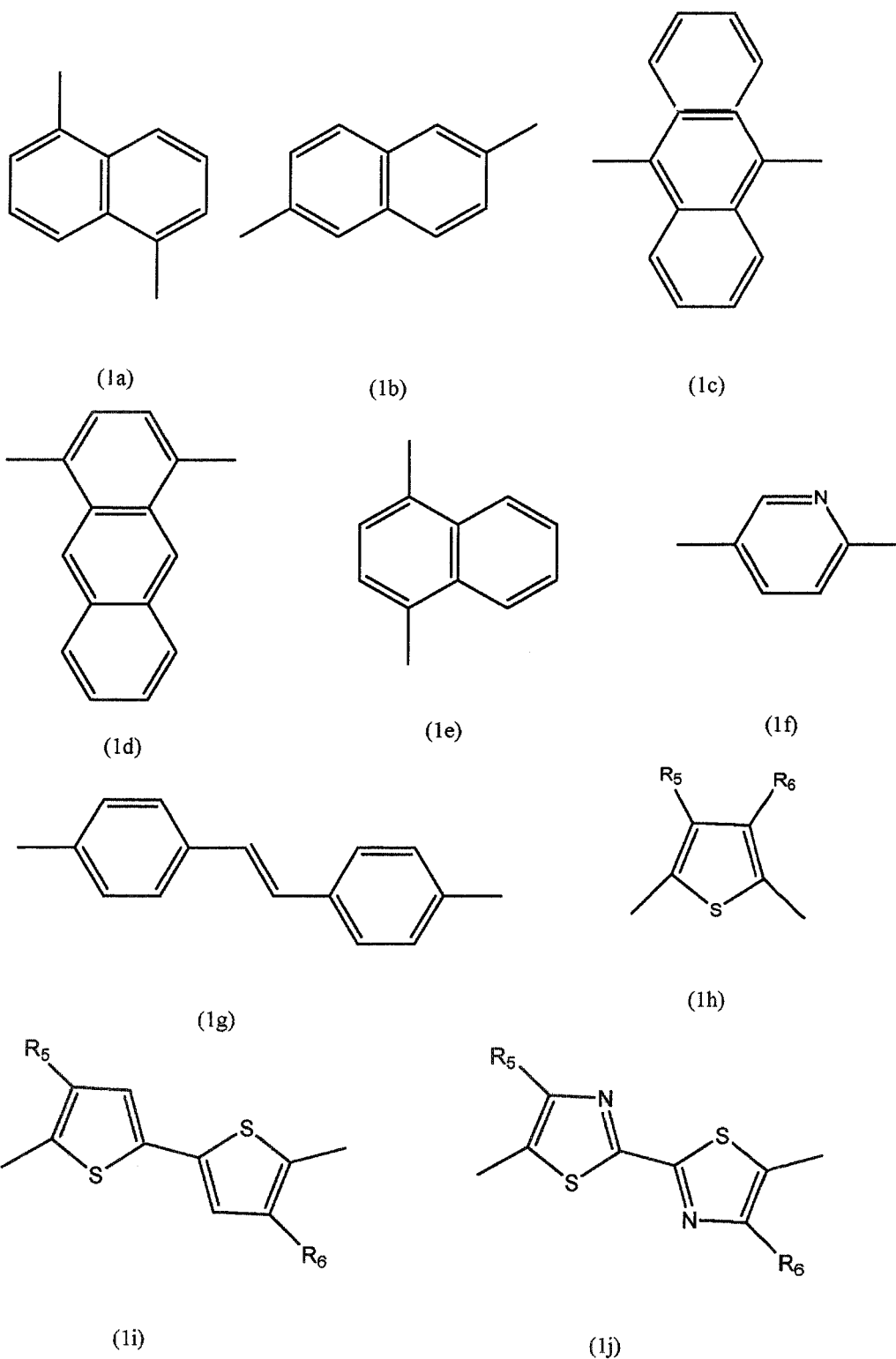
<式 1>

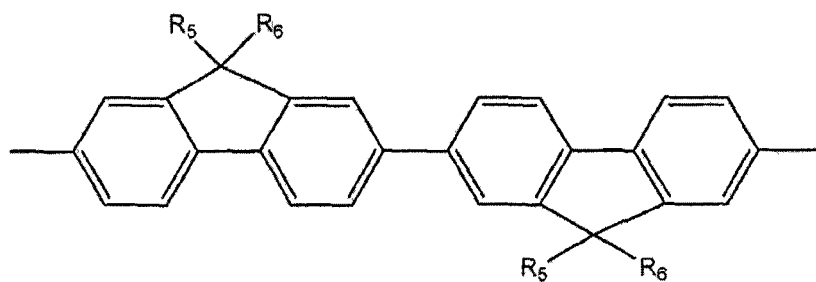


其中 Ar 选自取代或未取代的  $\text{C}_{6-30}$  的芳基和取代或未取代的  $\text{C}_{2-30}$  的杂芳基； $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  独立地是氢原子、取代或未取代的  $\text{C}_{1-30}$  的烷基、取代或未取代的  $\text{C}_{1-30}$  的烷氧基、取代或未取代的  $\text{C}_{6-30}$  的芳基、取代或未取代的  $\text{C}_{6-30}$

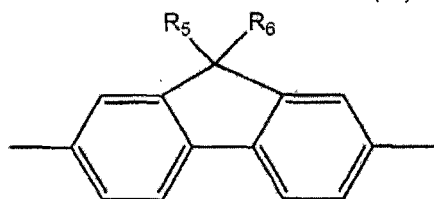
的芳烷基、取代或未取代的  $C_{6-30}$  的芳氧基、取代或未取代的  $C_{2-30}$  的杂芳基、取代或未取代的  $C_{2-30}$  的杂芳烷基、取代或未取代的  $C_{2-30}$  的杂芳氧基、取代或未取代的  $C_{5-20}$  的环烷基、以及取代或未取代的  $C_{5-30}$  的杂环烷基； $n$  是 0.01-0.99 之间的实数。

蓝色电致发光聚合物主链上的亚芳基(Ar)单元优选具有下式所示的基团：





(1k)



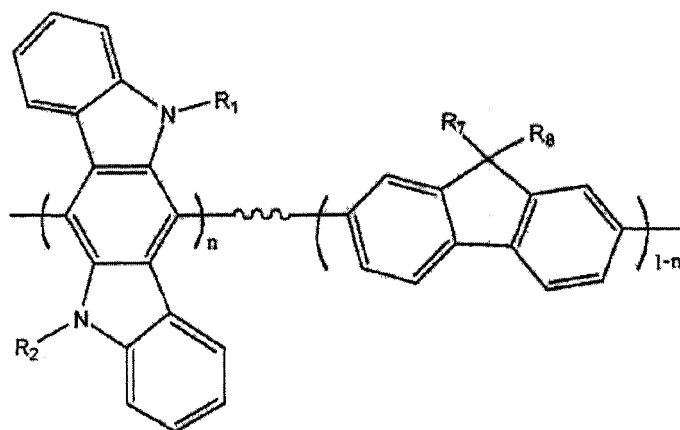
(1m)

其中  $R_5$  和  $R_6$  独立地选自氢原子、取代或未取代的  $C_{1-12}$  的烷基、取代或未取代的  $C_{1-12}$  的烷氧基、以及取代或未取代的氨基。

本发明的蓝色电致发光聚合物主链上的亚芳基(Ar)单元更优选具有如式 1k 或式 1m 所示的烷基茱结构。茱结构与其它芳香结构相比具有较好的荧光性质，并且可以容易地在其 9,9' 位置上引入各种取代基，包括烷基，作为增溶部分，因此有较好的化学适应性。

式 1 所示化合物的一个例子是式 2 所示的聚合物：

<式 2>



其中， $R_1$ ， $R_2$ ， $R_7$  和  $R_8$  独立地是  $C_{1-12}$  的烷基， $n$  是 0.01-0.99 之间的实数。

式 2 所示的聚合物有作为亚芳基单元而引入的 9,9'-二辛基茱，及其合成路线如图 1 所示。

发光聚合物的重均分子量是决定用此聚合物形成的薄膜的性质和器件

寿命的一个重要因素。在前面所述的内容中,本发明的蓝色电致发光聚合物优选的重均分子量大约在 10,000-200,000 之间。如果本发明的蓝色电致发光聚合物的重均分子量小于 10,000,在器件的制造和驱动过程中薄膜就可能会结晶。如果本发明的蓝色电致发光聚合物的重均分子量大于 200,000,则很难在通常的制备条件下使用 Pd(O)或 Ni(O)介导的芳基偶合反应制造聚合物,并且用该聚合物的有机 EL 器件就可能会显现不理想的电致发光特性。

大家知道,从电致发光特性(尤其是器件的寿命)考虑,发光聚合物分子量分布(MWD)较窄是有利的。根据本发明的蓝色电致发光聚合物的 MWD 优选在 1.5-5 之间。

本发明化合物中未取代的 C<sub>1-30</sub> 的烷基作为取代基的例子有甲基,乙基,丙基,异丁基,仲丁基,戊基,异戊基,己基等,其中烷基基团中的至少一个氢原子可以被如下基团取代:卤原子,羟基,硝基,氰基,取代或未取代的氨基(如-NH<sub>2</sub>, -NH(R)或-N(R')(R'')),其中 R'和 R''独立地是 C<sub>1-10</sub> 的烷基),脒基,胼,脞,羧基,磺酸基,磷酸基, C<sub>1-20</sub> 的烷基, C<sub>1-20</sub> 的卤代烷基, C<sub>1-20</sub> 的链烯基, C<sub>1-20</sub> 的炔基, C<sub>1-20</sub> 的杂烷基, C<sub>6-20</sub> 的芳基, C<sub>6-20</sub> 的芳烷基, C<sub>6-20</sub> 的杂芳基, C<sub>6-20</sub> 的杂芳烷基等。

本发明化合物中作为取代基的芳基是指含有至少一个环的 C<sub>6-30</sub> 碳环的芳香体系,其中这些环可以以侧基方式联接在一起,或可稠合。这些芳基的例子包括芳香体系,如苯基,萘基,四氢化萘基等。芳基的至少一个氢原子可以被如上文所述的适合于 C<sub>1-30</sub> 的烷基的任何取代基取代。

本发明化合物中作为取代基的杂芳基是指包含一个、两个或三个选自 N,O,P 及 S 杂原子的 5-30 个原子的芳香环的体系,并且该芳香环体系至少有一个环,其中这些环可以以侧基方式联接在一起,或可稠合。杂芳基的至少一个氢原子可以被如上文所述的适合于 C<sub>1-30</sub> 的烷基的任何取代基取代。

本发明化合物中作为取代基的未取代的 C<sub>1-30</sub> 的烷氧基的例子包括甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丁基,仲丁氧基,戊氧基,异戊氧基,己氧基等,其中烷氧基的至少一个氢原子可以被如上文所述的适合于 C<sub>1-30</sub> 的烷基的任何取代基取代。

本发明化合物中作为取代基的芳烷基是指上文所定义的一些氢原子被

低级烷基取代的芳基，该低级烷基如甲基、乙基、丙基等。芳烷基的例子包括苯甲基，苯乙基等。芳烷基的至少一个氢原子可以被如上文所述的适合于  $C_{1-30}$  的烷基的任何取代基取代。

本发明化合物中作为取代基的杂芳基烷基是指一些氢原子被低级烷基取代的上文所定义的杂芳基。杂芳基烷基的例子包括苄氧基、苯基乙氧基等。杂芳基烷基的至少一个氢原子可以被如上文所述的适合于  $C_{1-30}$  的烷基的任何取代基取代。

本发明化合物中作为取代基的环烷基是指  $C_{5-30}$  的单价单环体系，其中环烷基中的至少一个氢原子可以被如上文所述的适合于  $C_{1-30}$  的烷基的任何取代基取代。

本发明化合物中作为取代基的杂环烷基是指包含一个、两个或三个选自于 N, O, P 及 S 杂原子的 5-30 个原子的环状体系，并且该环状体系具有一些取代氢原子的低级烷基取代基。杂环烷基的至少一个氢原子可以被如上文所述的适合于  $C_{1-30}$  的烷基的任何取代基取代。

现在描述利用本发明式 1 所示蓝色电致发光聚合物的一种有机电致发光(EL)器件及其制造方法。

图 2A-2F 是描述本发明实施例中制造的有机电致发光(EL)器件的层状结构示意图。

参照图 2A，含有式 1 所示的蓝色电致发光聚合物的发光层 12 层压在第一电极 10 之上并在发光层 12 上面形成第二电极 14。

参照图 2B，在第一电极 10 之上层压的含有式 1 所示的蓝色电致发光聚合物的发光层 12 上面层压一个空穴阻滞层(hole blocking layer)(HBL)13，在 HBL13 上面形成第二电极 14。

参照图 2C，在第一电极 10 与发光层 12 之间形成一个空穴注入层(hole injection layer)(HIL)(也称缓冲层)11。

图 2D 所示的有机 EL 器件的层状结构与图 2C 中所示的相同，不同的是在发光层 12 上面形成的是电子迁移层(electron transport layer)(ETL)15，而不是 HBL13。

图 2E 所示的有机 EL 器件的层状结构与图 2C 相同，不同之处在于，在含有式 1 所示蓝色电致发光聚合物的发光层 12 上面形成的是依次层压 HBL13 和 ETL15 的双层，而不是 HBL13。

图 2F 所示的有机 EL 器件的层状结构与图 2E 所示的相同, 不同之处是在 HIL11 与发光层 12 之间还形成了一个空穴迁移层(HTL)16。这里 HTL16 的作用是阻止杂质从 HIL11 向发光层 12 渗透。

本发明的有机 EL 器件可以用常规方法来制造但不局限于常规方法。

现在就来描述根据本发明的优选实施方案制造有机 EL 器件的方法。

首先, 使第一电极 10 在基质(未示出)上定型。基质是在常规的有机 EL 器件中使用的基质, 优选玻璃基质或透明的塑料基质, 该基质透明而且表面光滑, 易于处理且防水。基质的例子包括玻璃基质, 聚对苯二甲酸乙二酯基质, 聚碳酸酯基质和聚酰亚胺基质。基质的厚度优选 0.3-1.1mm。

此领域中常用的任何材料都可用于第一电极 10。在第一电极 10 是阴极的情况下, 它由很容易注空穴的导电金属或其氧化物组成。第一电极 10 的优选材料包括但不限于 ITO(铟锡氧化物), IZO(铟锌氧化物), 镍(Ni), 铂(Pt), 金(Au)和铱(Ir)。

对含有第一电极 10 的基质进行清洗, 然后进行 UV/O<sub>3</sub> 处理。在清洗基质时使用有机溶剂如异丙醇(IPA)或丙酮。

在清洗过的基质的第一电极 10 上选择性的形成空穴注入层 11。以这种方式形成空穴注入层 11 增加了第一电极 10 和发光层 12 之间的接触电阻, 同时提高了第一电极 10 对于发光层 12 的空穴迁移能力, 因此改善了器件的驱动电压和使用寿命特性。此领域中常用的任何材料都适合空穴注入层 11。空穴注入层 11 的优选材料包括但不限于 PEDOT{聚(3, 4-亚乙二氧基噻吩)}/PSS(聚苯乙烯磺酸盐), 星芒材料, 酞菁铜, 聚噻吩, 聚苯胺, 聚乙炔, 聚吡咯, 聚亚乙烯基苯, 或者这些化合物的衍生物。将用于空穴注入层的材料旋涂在第一电极 10 上, 然后干燥, 由此形成空穴注入层 11。空穴注入层 11 的厚度优选 300-2000Å, 更优选 500-1100Å。如果空穴注入层 11 的厚度不在上述特定的范围内, 空穴注入能力差, 这是不合乎要求的。干燥的温度范围优选在 100-250°C 之间。

通过在空穴注入层 11 上旋涂, 形成发光层的组合物, 并干燥形成发光层 12。形成发光层的组合物包括 0.5-2.0 重量份的作为发射材料的式 1 所示的聚合物和 98.0-99.5 重量份的溶剂。可以溶解发射材料的任何物质都可以用作溶剂, 其例子包括甲苯和氯苯。

在一些情况下, 形成发光层的组合物可以与掺杂剂(dopant)混合。掺杂

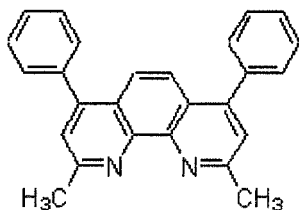
剂的用量根据形成发光层的材料而变化, 基于 100 重量份的发光层材料如式 1 所示聚合物的优选的量是 30-80 重量份。如果掺杂剂的用量不在上述范围内, EL 器件的电致发光特性就会变劣, 这是不合乎要求的。掺杂剂的例子包括聚苯乙烯, 聚苯乙烯丁二烯共聚物, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯, 苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物, 聚丁二烯, 聚碳酸酯, 聚对苯二甲酸乙二酯, 聚酯磺酸盐, 聚磺酸酯, 多芳基化合物, 氟化聚酰亚胺, 透明的氟基树脂, 透明的丙烯酸基树脂, 芳胺, peryls, 吡咯, hydrozones, 卞唑, 二苯二烯, 星芒, 噁二唑等等。

发射层 12 的厚度在旋涂过程中通过调节形成发射层组合物的浓度和旋转速度来调节, 优选调节到 100-1000Å 范围, 更优选 500-1000Å。如果发光层 12 的厚度小于 100Å, 其发射效率就会降低。如果发光层 12 的厚度大于 1000Å, 驱动电压就会增加, 这是不合乎要求的。

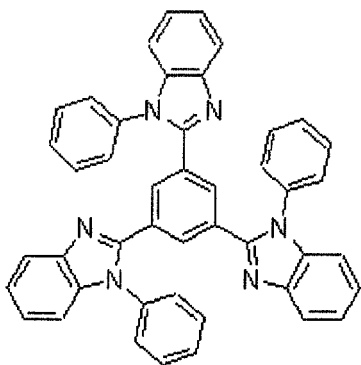
可以在空穴注入层 11 和发光层 12 之间选择性地形成空穴迁移层 16。可以使用任何有空穴迁移能力的材料, 其例子包括聚三苯基胺以及类似物。空穴迁移层 16 的厚度优选在 100-1000Å 之间。

空穴阻滞层 13 和/或电子迁移层 15 是可以通过蒸发或旋涂在发光层 12 上形成。空穴阻滞层 13 阻止所形成的激发子从发射材料迁入到电子迁移层 15 或者阻止空穴迁入到电子迁移层 15。

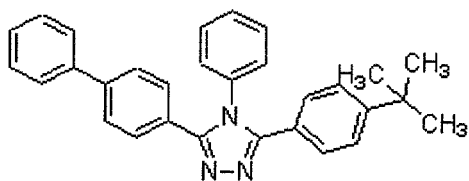
形成空穴阻滞层 13 的材料的例子包括 LiF,  $MgF_2$ , 菲咯啉基化合物, 如 UDC 有限公司制造的 BCP, 咪唑, 三唑, 噁二唑, 如 PBD, 和 UDC 有限公司制造的铝络合物, 如下式所示的 BAIq:



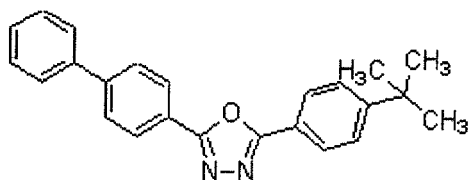
含菲咯啉的有机化合物



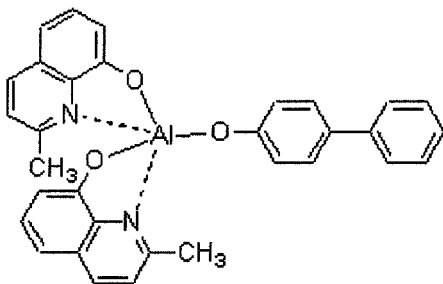
含咪唑的有机化合物



含三唑的有机化合物

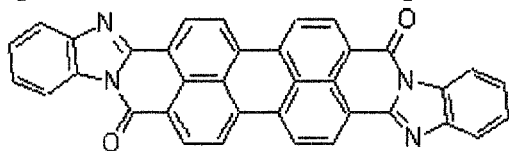


含噁二唑的有机化合物



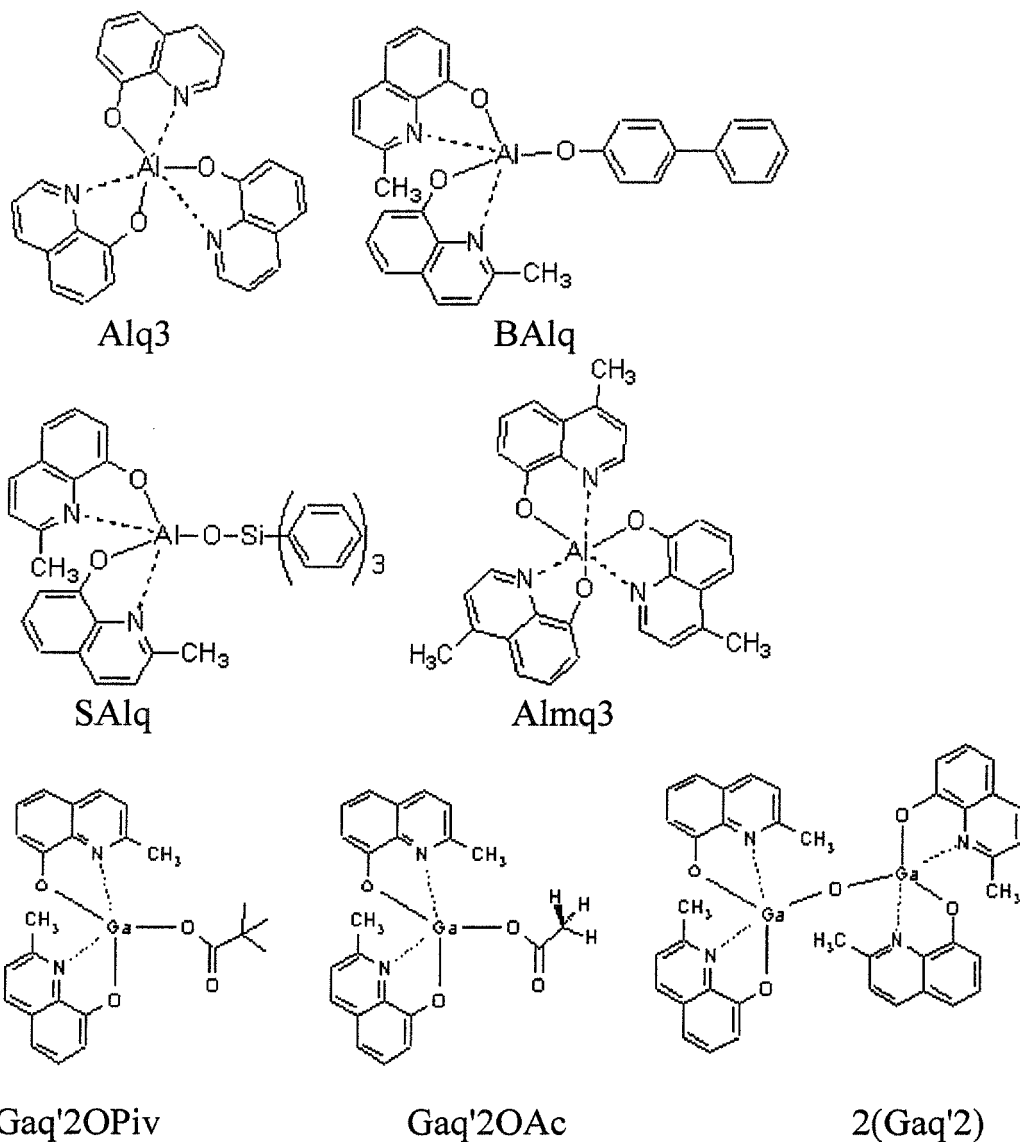
BAIq

形成电子迁移层 15 的材料例子包括噁唑，异噁唑，三唑，异噻唑，噁二唑，噻二唑，花，铝络合物如 Alq<sub>3</sub> (三(8-喹啉醇化)铝)、BAIq、SAIq、或 Alm<sub>q3</sub>，以及镓络合物如 Gaq'2OPiv、Gaq'2OAc 或 2(Gaq'2)。



花化合物





空穴阻滞层 13 厚度范围优选为 100-1000Å, 和电子迁移层 15 的厚度范围优选为 100-1000Å。如果空穴阻滞层 13 和电子迁移层 15 的厚度不在上述范围内, 空穴阻滞能力和电子迁移能力就会变差, 这是不合乎要求的。

接下来在所得的产物上形成第二电极 14, 然后封装, 这样就得到了有机 EL 器件。

形成第二电极 14 的材料没有特别限制, 使用具有低功函的金属如 Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 合金沉积。第二电极 14 的厚度范围优选为 50-3000 Å。

根据本发明式 1 所示的聚合物在制造有机 EL 器件时不仅可以用作形成发光层的材料, 而且可以作为空穴迁移层的材料。同时该聚合物还可以用作制备生物材料的中间体。

下面将参照如下实施例对本发明作更详细的描述。下面的实施例是为

了说明而不是限定本发明的范围。

### 制备例 1: 吡啶并咪唑单体的合成

#### 1) 化合物(C)的制备

在装有 900ml 醋酸的 2L 烧瓶中溶解 30g (267.5mmol) 环-1,4-二酮。往所得的溶液中缓慢地逐滴滴加 57.9ml (2.2 eq., 588.6mmol) 苯基肼(B)。通过 TLC 来监测反应。当 TLC 确认环-1,4-二酮都被除去以后, 将反应混合物冷却到约 5℃。然后将 142ml (10 eq., 2.675mol) 浓硫酸缓慢的逐滴加入到反应混合物中。滴加完后将反应混合物温热到约 80℃, 并反应一小时。

反应完毕后, 将反应混合物冷却到室温, 接着加入 300ml 乙醇和 150ml 蒸馏水, 并搅拌一小时。上述过程获得的固体产物经乙醇重结晶后得到 25.96g 黄色的晶状化合物(C), 产率 38%。通过  $^1\text{H-NMR}$  确定化合物(C)的结构。

#### 2) 化合物(D)的制备

在 2L 的烧瓶中将 22.8g (89mmol) 化合物(C)溶解在 1.2L N-甲基吡咯烷酮(pyrrolidinone)中。将混合物温热到约 30℃, 缓慢地逐滴滴加 33.3 g (186.8mmol) N-溴琥珀酰亚胺(NBS), 并搅拌约 2 小时。

反应结束后, 向反应混合物中加入 4L 蒸馏水, 并提取出沉淀物得到黄色固体。将黄色固体溶解到 1.5L 乙酸乙酯中, 用  $\text{MgSO}_4$  和活性炭处理, 并用硅藻土填料过滤。减压蒸馏滤液, 除去不反应的溶剂, 用 200ml 二氯甲烷过滤得到 15.5g 黄色固体化合物(D), 产率 42%。

#### 3) 化合物(E)的制备

将 10g(24.1mmol) 化合物(D), 3.25g (57.84mmol) 碳酸钾, 11.17g (1.2 eq. 57.84mmol) 溴代辛烷溶解到 150ml 二甲基甲酰胺中, 将反应混合物温热到 150℃, 并回流约 16 小时。

反应结束后, 将反应混合物冷却至室温。将冷却的含水反应混合物逐滴滴加到 300ml 蒸馏水中, 用氯仿萃取并用 300ml 蒸馏水洗涤。用  $\text{MgSO}_4$  干燥萃取的氯仿层。将得到的产物过滤浓缩, 并通过使用己烷作为洗脱剂的硅胶柱色谱法纯化后得到 12.77g (20mmol) 黄色固体化合物(E), 产率 82.9%。通过  $^1\text{H-NMR}$  确定化合物(E)的结构。图 3 显示的是化合物(E)的  $^1\text{H-NMR}$  谱图。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 0.98(s, 6H), 1.36(m, 20H), 1.91(s, 4H),

4.80(s, 4H), 6.92 - 9.15(m, 8H)

#### 制备例 2: 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(化合物 F)的合成

将 25g (77mmol) 2,7-二溴代芴和辛基溴溶解到 100ml 甲苯中, 并往其中加入 1.25g (3.85ml) 四丁基溴化铵(TBAB)。将 31g (770mmol) NaOH 溶解到 50ml 水中得到的 NaOH 水溶液加入到所得混合物中, 并回流 2 天。

反应结束后, 反应混合物用体积比为 2: 1 的水和三氯甲烷混合溶剂萃取, 得到有机层。将得到的有机层用  $\text{MgSO}_4$  干燥, 并浓缩。通过使用正己烷作为洗脱剂的硅胶柱色谱法纯化产物。减压蒸馏洗脱剂, 除去未反应的辛基溴, 得到 40g 化合物(F), 产率 95%。通过  $^1\text{H-NMR}$  确定化合物(E)的结构。

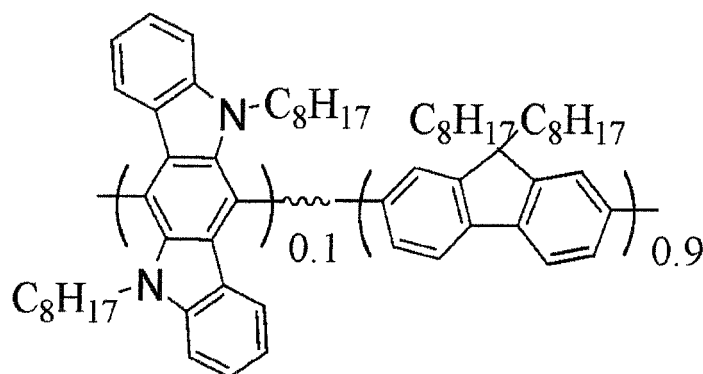
$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.65(broad s, 4H), 0.87(m, 6H), 1.21(m, 20H), 1.93(m, 4H), 7.48(m, 4H), 7.54(m, 2H)

#### 制备例 3: 聚(二辛基芴-共-吡啶并咔唑)(摩尔比 90: 10)(PFIC 9)的合成

在将烧瓶抽真空并用氮气回流数次, 完全除去其中的水分后, 在手套箱内向烧瓶中转移 880mg (3.2mmol) 二(1,5-环辛二烯)镍(0)(用  $\text{Ni}(\text{COD})$  表示)和 500mg (3.2mmol) 联吡啶(bipyridal), 将烧瓶抽真空并用氮气回流数次。往烧瓶中加入 10ml 无水二甲基甲酰胺(DMF), 346mg(3.2mmol)1,5-环辛二烯(COD)和 10ml 无水甲苯。在 80℃ 下搅拌反应混合物 30min, 并向其中加入将 102mg (0.16mmol) 制备例 1 得到的化合物(E)与 790mg(1.44mmol)制备例 2 中得到的化合物(F)在 10ml 甲苯中稀释后获得的溶液。然后向反应混合物中加入 10ml 甲苯将残留在烧瓶壁上的物质冲洗掉, 并在 80℃ 下搅拌 4 天, 随后加入 1ml 一溴五氟代苯, 再在 80℃ 下搅拌 1 天。

搅拌结束后将反应液冷却到约 60℃, 然后倒入体积比为 1: 1: 2 的 HCl: 丙酮: 甲醇混合溶剂中形成沉淀。将沉淀物溶于氯仿, 然后向其中加入甲醇再沉淀, 得到 490mg 如式 3 所示的聚(二辛基芴-共-吡啶并咔唑), 产率 75% (见图 1)。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析得到的产物, 即聚(二辛基芴-共-吡啶并咔唑)。分析结果显示, 该化合物的重均分子量为 140,000, 多分散系数 2.71。图 4 显示的是聚(二辛基芴-共-吡啶并咔唑)的  $^1\text{H-NMR}$  谱图。

&lt;式 3&gt;



### 比较制备例 1: 聚(9,9'-二辛基-2,7-芴)的合成

将烧瓶抽真空并用氮气回流数次, 完全除去其中的水分后, 在手套箱中向烧瓶中转移 880mg (3.2mmol) Ni(COD)和 500mg (3.2mmol) 联吡啶, 烧瓶进一步抽真空并用氮气回流数次, 然后在氮气流下加入 10ml 无水 DMF, 346mg(3.2mmol)COD 和 10ml 无水甲苯。在 80℃下搅拌反应混合物 30min, 并向其中加入将 1.03g (1.28mmol)制备例 2 中得到的化合物(F), 即 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴, 在 10ml 甲苯中稀释后得到的溶液。然后向反应混合物中加入 10ml 甲苯, 将残留在烧瓶壁上的物质冲洗掉, 并在 80℃下搅拌 4 天, 随后加入 1ml 一溴五氟代苯, 再在 80℃下搅拌 1 天。

搅拌结束后, 将反应液冷却到约 60℃, 然后倒入体积比为 1: 1: 2 的 HCl:丙酮: 甲醇混合溶剂中形成沉淀。将沉淀物用重力过滤器收集, 然后溶于少量的氯仿中, 然后加入甲醇再沉淀, 得到 450mg 9,9'-二辛基-2,7-芴, 产率 60%。

用 GPC 分析得到的产物。分析结果显示, 该化合物的重均分子量为 100,000, 多分散系数 2.64。

### 实施例 1: 有机 EL 器件的制造

将涂覆有铟-锡氧化物(ITO)的透明电极层洗净。ITO 层用光刻胶树脂和刻蚀剂装饰成想要形状的图案, 形成 ITO 电极图案, 并清洗干净。将 PEDOT(可以从 Bayer 公司购得, 商品名为 Batron P 4083)以 500 Å 的厚度涂覆到形成图案的 ITO 层上, 并在 180℃下烘烤约 1 小时就形成了空穴注入层。

取制备例 3 中制备的化合物 0.015 g, 即聚(二辛基芴-共-吡啶并吡啶), 将它溶解在 1g 甲苯中得到 EL 层组合物。将 EL 层组合物旋涂在空穴注入层

上, 90℃下烘烤约 2 小时, 并放置在真空烘箱中完全除去溶剂, 从而形成了聚合的发光层, 厚度大约为 800Å。这里, 在旋涂之前, 先用 0.2mm 的过滤器过滤 EL 层组合物。接下来在真空沉积室中在  $4 \times 10^{-6}$  torr 或更低的真空度下将钙和铝依次沉淀在发光层上, 这样就制造出了如图 2A 所示的有机 EL 器件。使用晶体传感器来控制沉积过程中层的厚度和生长速度。得到的 EL 器件的发射面积为  $4\text{mm}^2$ 。

#### 比较例: 一种有机 EL 器件的制造

以与实施例 1 相同的方式制造有机 EL 器件, 不同的是在形成发光层组合物时用的是比较例 1 中制备的聚(9,9'-二辛基-2,7-芴), 而不是制备例 3 中制备的聚(二辛基芴-共-吡啶并咔唑)。

评价实施例 1 和比较例 1 中有有机 EL 器件的电致发光性质, 结果见表 1。为了评价电致发光性质, 施加正向偏压作为直流(DC)驱动电压。

表 1

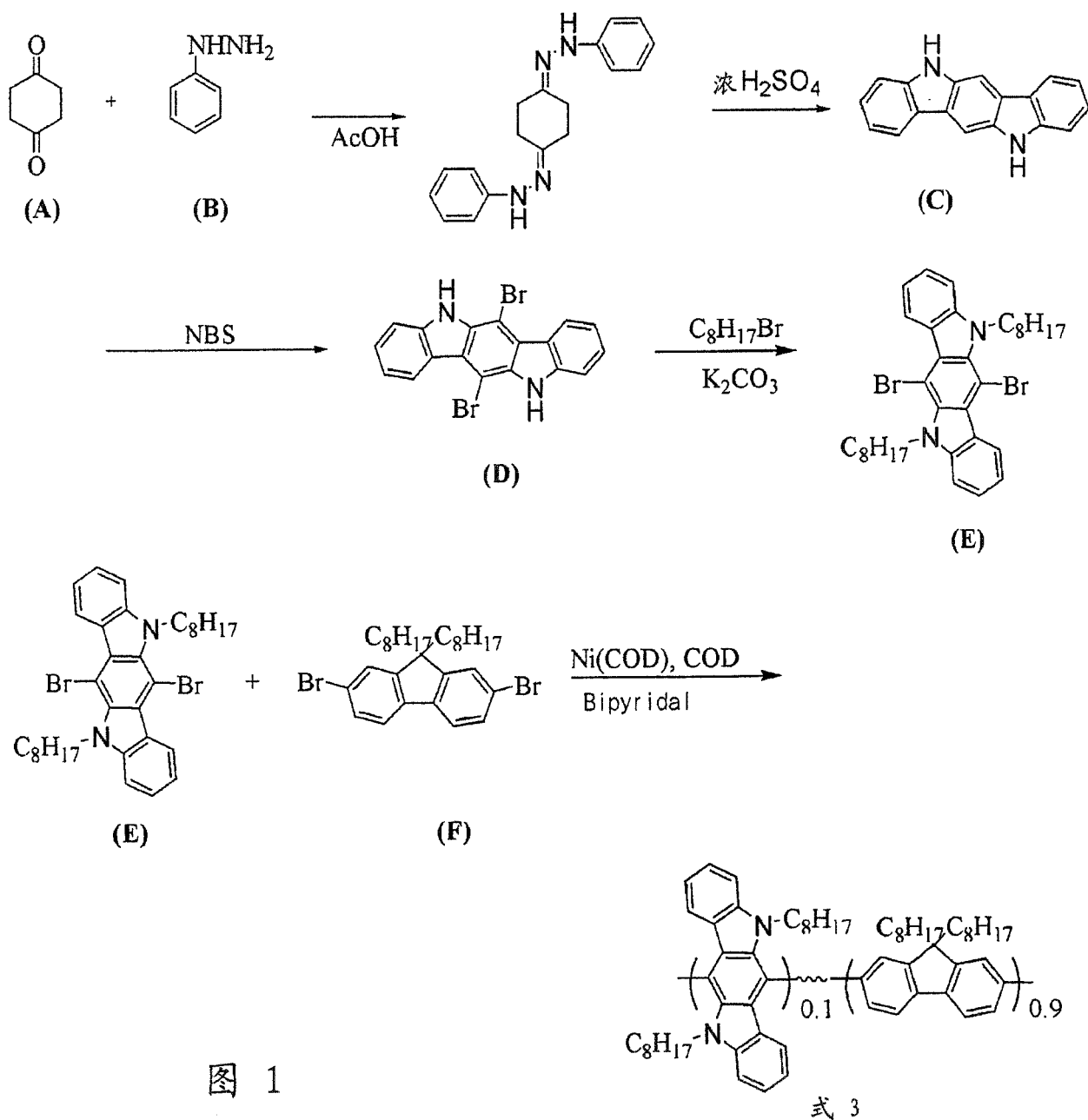
	实施例(PFIC 9)	比较例 1
CIE (x,y)@ 100cd/ m <sup>2</sup>	(0.156, 0.159)	(0.17, 0.23)
最大亮度	2300cd/ m <sup>2</sup>	2300cd/ m <sup>2</sup>
最大效率	0.37 cd/A	0.25 cd/A
驱动电压	3.4V	3.4V

如表 1 中所示, 与比较例 1 中的有机 EL 器件相比, 当维持相同水平的最大亮度和驱动电压时, 实施例 1 中的有机 EL 器件在最大效率和色纯度上有所改善。

研究了实施例 1 和比较例 1 中的有机 EL 器件的电压-电流密度关系以及电流密度-亮度关系, 结果见图 5A, 5B 以及图 6。

参照图 5A, 5B 以及图 6, 实施例 1 和比较例 1 中的有机 EL 器件表现出了典型的整流二极管的特性。尤其是应用了实施例 1 中制备的聚合物的有机 EL 器件, 甚至是在重复驱动循环后仍表现出良好的稳定性, 也就是说, 电压-电流密度特性维持在起初的水平。

如上文所述, 根据本发明式 1 所示的聚合物可以在生物材料制备中用作中间体。同时, 根据本发明式 1 所示的聚合物有良好的电荷迁移能力和蓝色电致发光性质。当根据本发明的蓝色电致发光聚合物用于有机层时, 就可以制造出有改善的电致发光效率和色纯度的有机 EL 器件。



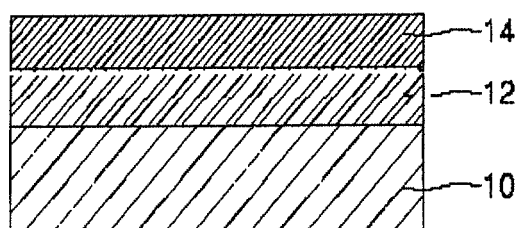


图 2A

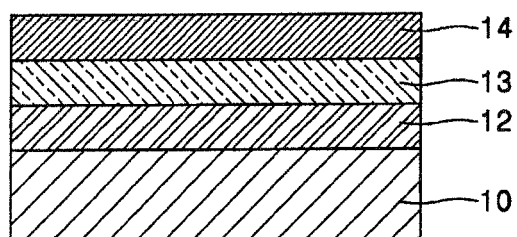


图 2B

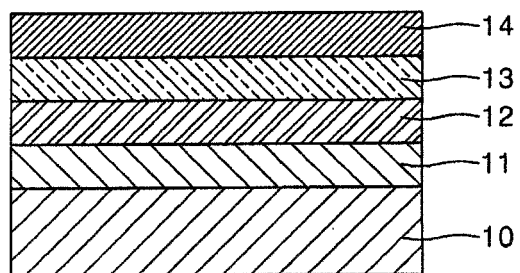


图 2C

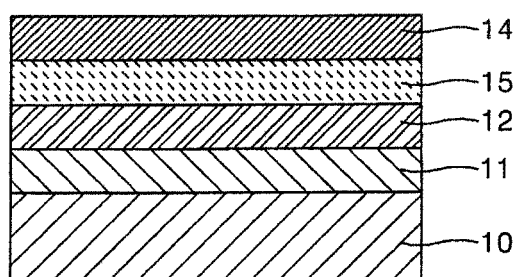


图 2D

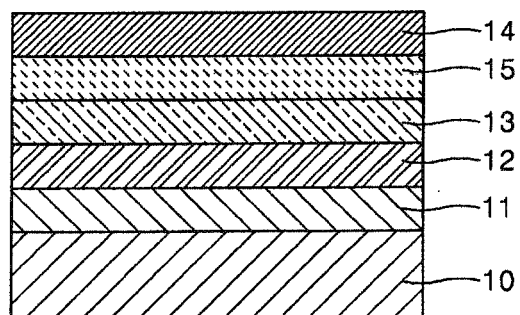


图 2E

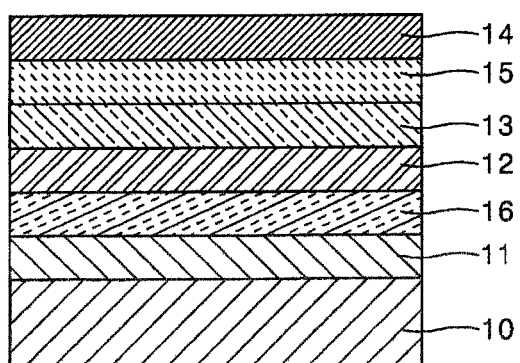


图 2F



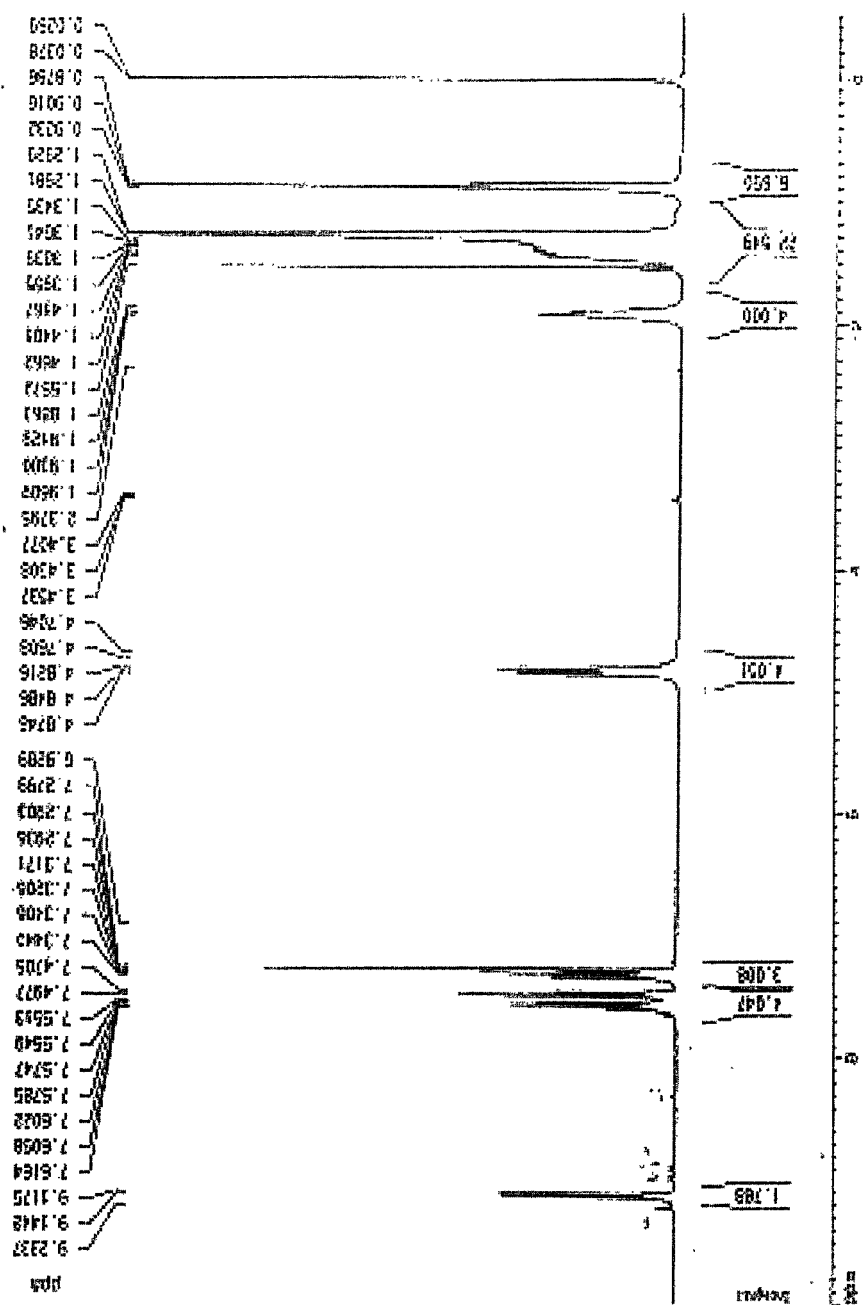


图 3



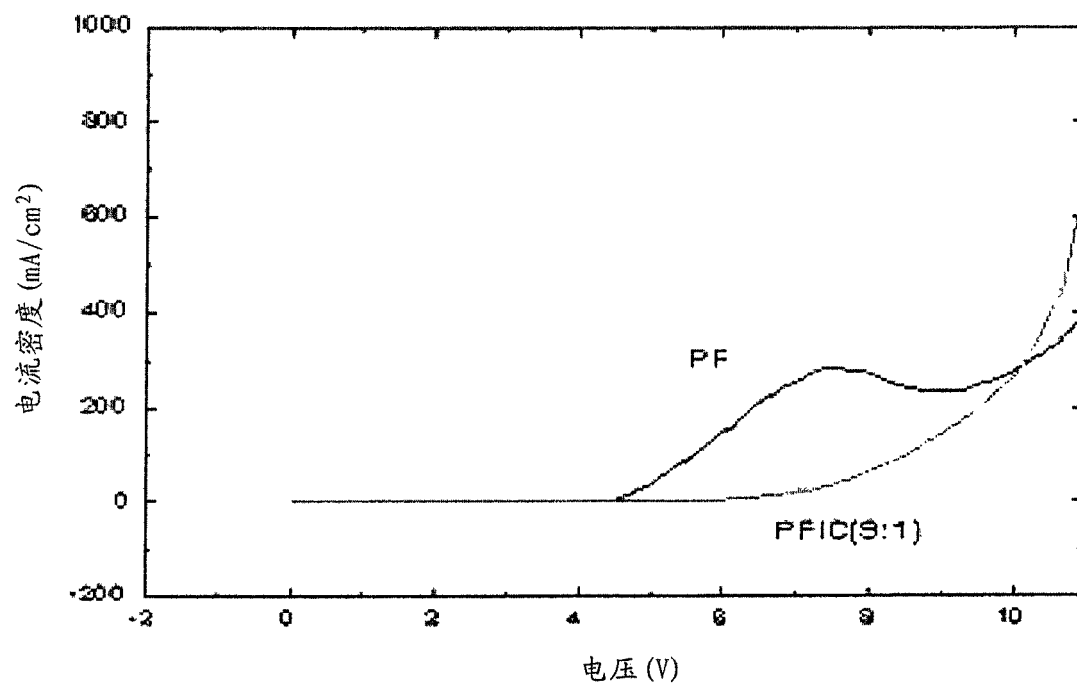


图 5A

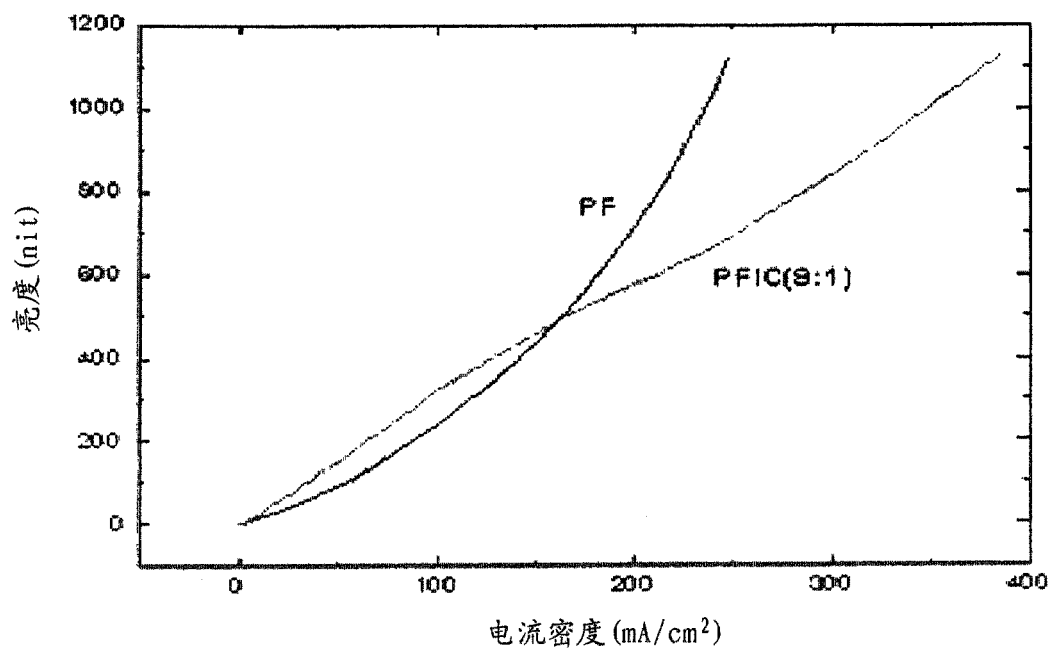


图 5B

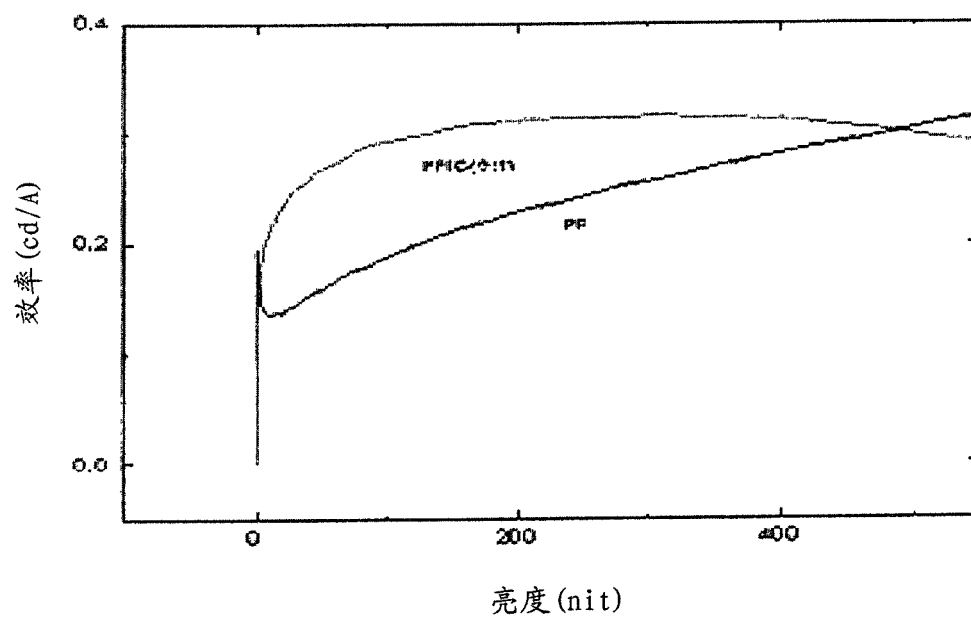


图 6

专利名称(译)	蓝色电致发光聚合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN100539234C</a>	公开(公告)日	2009-09-09
申请号	CN200310124912.1	申请日	2003-12-24
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星移动显示器株式会社		
[标]发明人	孙炳熙 朴商勋 李垂炯 宋寅成 孙准模 白云仲		
发明人	孙炳熙 朴商勋 李垂炯 宋寅成 孙准模 白云仲		
IPC分类号	H01L51/00 C09K11/06 H01L51/50 C08G61/12 C08G73/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1466 C09K11/06 Y10S428/917 H01L51/5048 H01L51/5012 C08G61/124 C08G73/0672 H01L51/0039 C09K2211/1483 H05B33/14 H01L51/0043		
审查员(译)	黄翀		
优先权	1020020083186 2002-12-24 KR		
其他公开文献	CN1551694A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供了一种在聚芳撑聚合物主链上含有一个吡啶并呋喃单元的蓝色电致发光聚合物，以及使用它的有机电致发光器件。

