

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127471.4

[43] 公开日 2004 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 1483783A

[22] 申请日 2003.6.21 [21] 申请号 03127471.4

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 21 [33] KR [31] 34925/2002

[32] 2003. 6. 10 [33] KR [31] 37135/2003

[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 朴商勋 李政烈 白云仲

佐藤寿弥

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

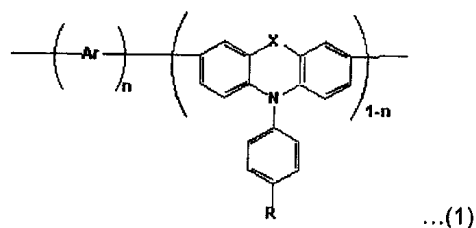
代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 5 页

[54] 发明名称 场致发蓝光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光器件

[57] 摘要

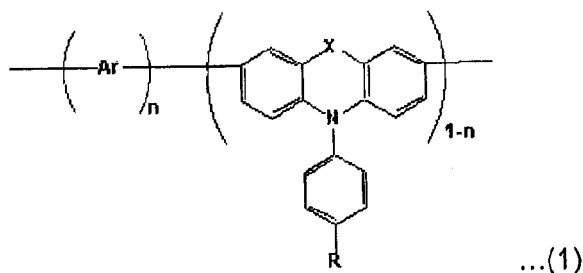
本发明提供一种下式(1)的在聚芳撑主链中含有吩恶嗪单元的场致发蓝光聚合物,并提供一种包含有机层的高发光度、高效率、性能稳定的有机场致发光器件,该有机层含有该场致发蓝光聚合物,式(1)中 Ar 是 C₆₋₂₆ 芳基或芳环上至少有一个杂原子的 C₄₋₂₀ 杂芳基,未被取代或被 C₁₋₁₂ 烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基和 -N(R')(R'')中的至少一种所取代,其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C₁₋₁₂ 烷基;X 是 O、CH₂ 或 S; R 是氢原子、C₁₋₁₂ 直链烷基、C₁₋₁₂ 支链烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基或 C₃₋₁₂ 环烷基或 C₆₋₁₄ 芳基,该芳基未被取代或被 C₁₋₁₂ 烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基和 -N(R')(R'')中的至少一种取代基所取代,其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C₁₋₁₂ 烷基;且 n 是 0.01-0.99 的实数。



...(1)

1. 一种下式(1)的发蓝光的场致发光聚合物：

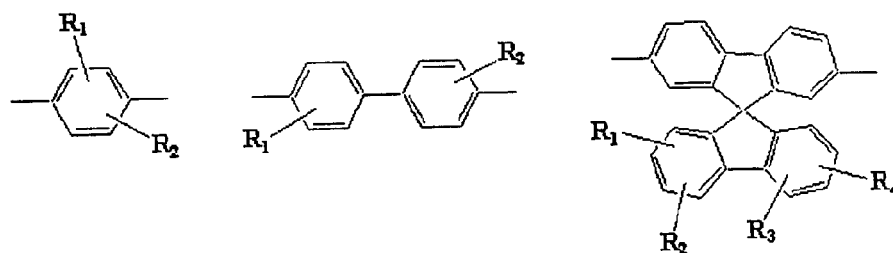
5



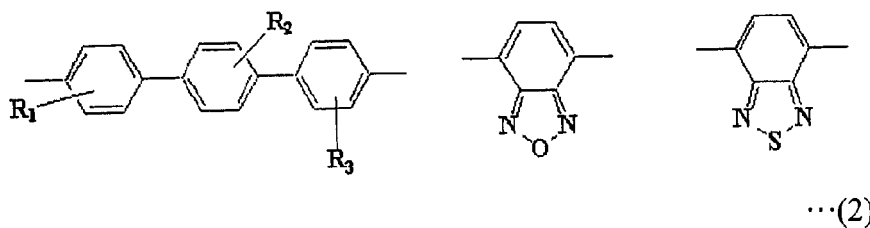
- 10 其中Ar是C₆₋₂₆芳基或芳环上至少有一个杂原子的C₄₋₂₀杂芳基，其中所述芳基或杂芳基未被取代，或被C₁₋₁₂烷基、C₁₋₁₂烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种所取代，其中R'和R''独立地为氢原子或C₁₋₁₂烷基；X是O、CH₂或S；R是氢原子、C₁₋₁₂直链烷基、C₁₋₁₂支链烷基、C₁₋₁₂烷氧基或C₃₋₁₂环烷基或C₆₋₁₄芳基，所述芳基未被取代或被C₁₋₁₂烷基、C₁₋₁₂烷氧基和-N(R')(R'')中的至少一种所取代，其
- 15 中R'和R''独立地为氢原子或C₁₋₁₂烷基；且n是0.01-0.99的实数。

2. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，其中所述作为重复单元的Ar具有选自下面式(2)和(3)的结构：

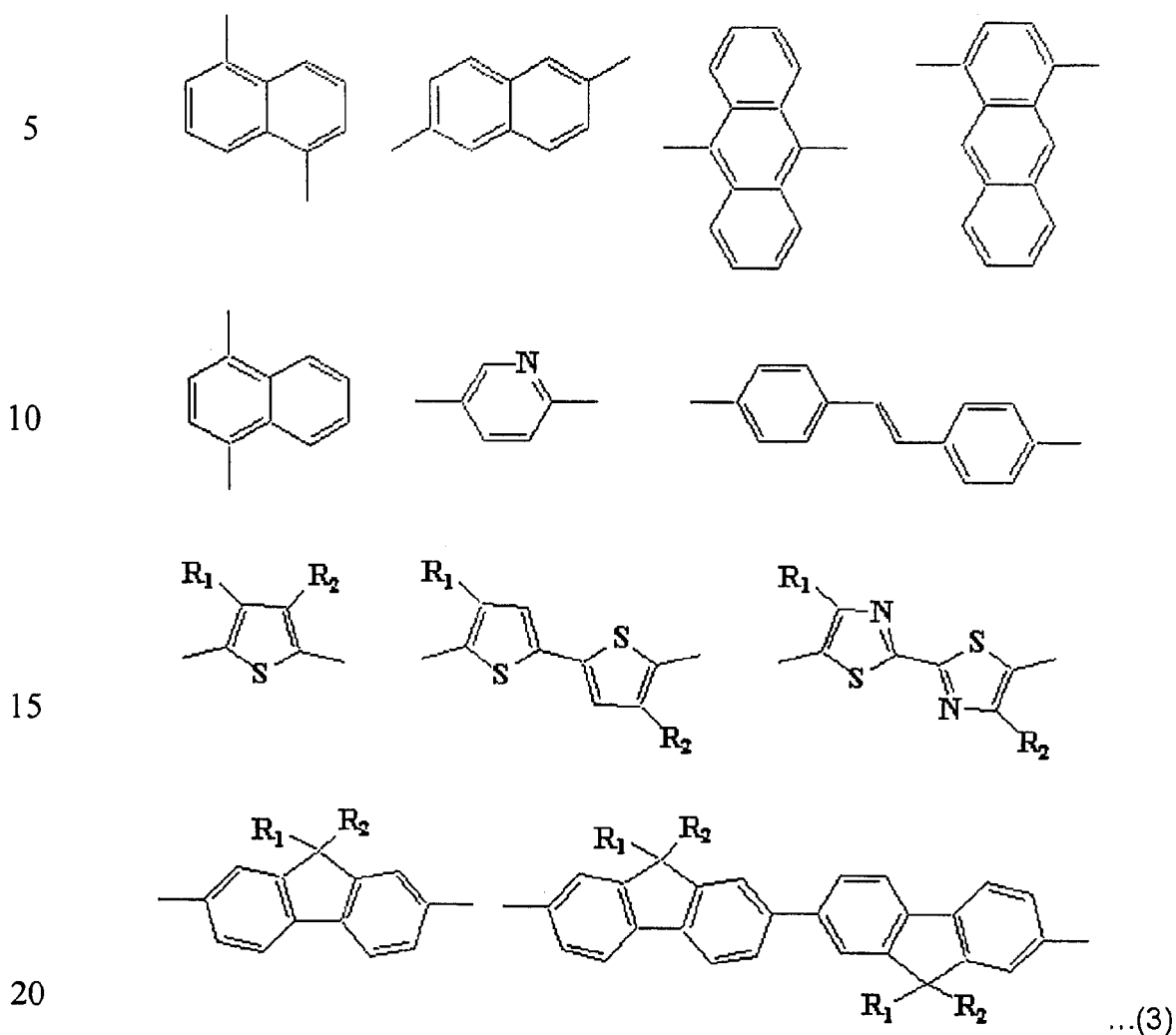
20



25



30



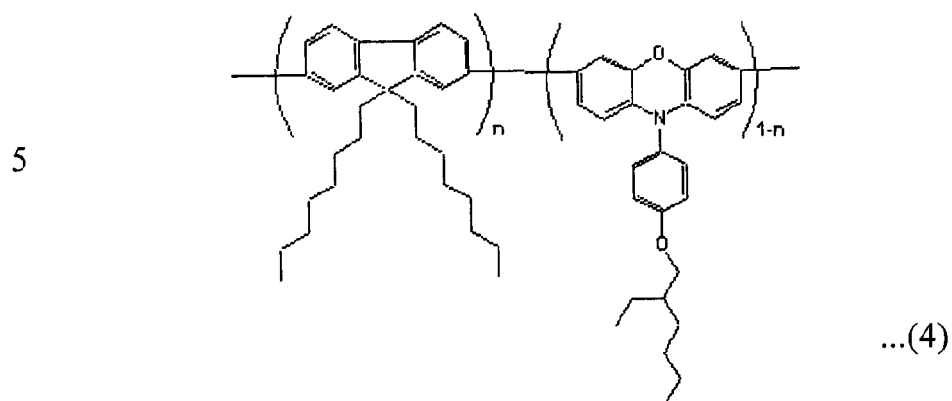
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地是 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基或 $-N(R')(R'')$ ，其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C_{1-12} 烷基。

3. 权利要求2的发蓝光的场致发光聚合物，其中所述式(1)中的所述Ar
25 单元是烷基芴。

4. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，其重均分子量为10,000-20,000且分子量分布为1.5-5。

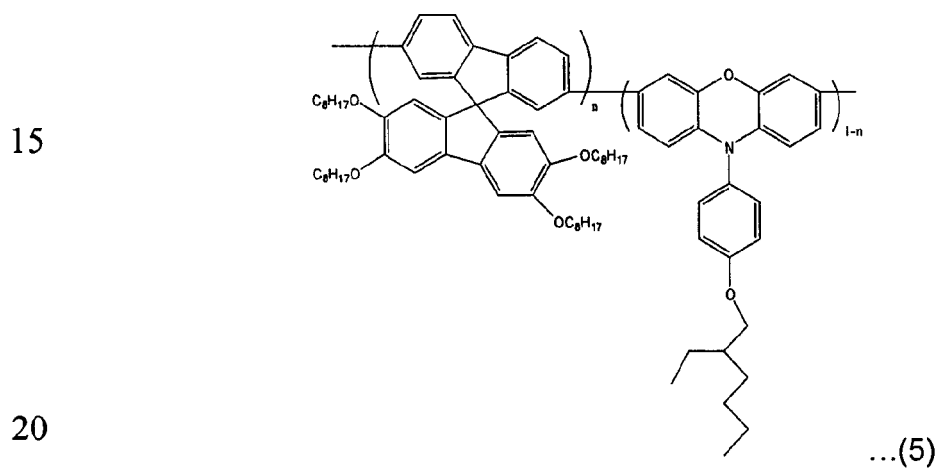
5. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，具有下面的式(4)：

30



10 其中n是0.01-0.99的实数。

6. 权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物，具有下面的式(5)：



其中n是0.01-0.99的实数。

7. 一种在一对电极之间含有有机层的有机场致发光器件，该有机层含有权利要求1的发蓝光的场致发光聚合物。

25 8. 权利要求7的有机场致发光器件，其中有机层是发射层。

场致发蓝光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光器件

5

发明背景

1、发明领域

本发明涉及一种发蓝光的场致发光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光器件，更具体地讲，涉及一种在其聚芳撑主链中包含吩噻嗪单元的发蓝光的场致发光聚合物及使用该聚合物提供高亮度和高效率的有机场致发光器件。

10

2、相关技术的描述

自从Eastman Kodak公司的C. W. Tang报道了各层具有指定功能的多层有机场致发光(EL)器件以来，由于该器件具有重量轻、薄、颜色多、转换速度快以及在低驱动电压下发光性能高的优点，最近十年已经进行了许多关于有机场致发光器件的研究。由于这些努力，其性能在短时期内得到了很大改进：通过多层结构平衡了电荷输入，通过加入添加剂调节颜色并提高量子效率，等等。另外还发现由合金制成的新型电极可用于有机场致发光器件。

15

这种有机场致发光器件可以根据器件材料的分子量及制造过程分类：用低分子量化合物制造的器件和用大分子量化合物制造的器件。低分子量化合物可以通过真空淀积分层并且容易纯化到高纯度。而且，低分子量器件中容易获得颜色像素。尽管低分子量有机场致发光器件具有这些优点，在实际应用中，在例如量子效率方面和色纯度方面仍然有待于进一步完善，并且还需要防止薄层结晶。有关这种使用低分子量化合物的场致发光显示器已经活跃地进行了各种研究，特别是在日本和美国，例如日本的Idemitsu-Kosan有限公司在1997年首先展出了一种使用变色介质的10英寸全色有机场致发光显示器。日本的Pioneer Corporation展示了一种5英寸无源基片(PM)全色有机场致发光显示器。最近，Pioneer Corporation和Motorola Inc.已经签订了关于批量生产带有有机场致发光显示器的移动电话的协定，这意味着低分子量场致发光显示器近期可面市。

20

25

30

自从1990年Cambridge Group报道了聚(1,4-苯撑亚乙烯基)(PPV)、 π -共轭聚合物能够在有电的条件下发光之后,使用聚合物制造场致发光器件的研究加快了。 π -共轭聚合物具有单键(σ -键)和双键(π -键)的交替结构,其中 π -电子均匀分布以致可以在聚合物链中自由移动。因此, π -共轭聚合物具有半导电的特性并且通过恰当的分子设计,当所述 π -共轭聚合物应用于场致发光器件的发射层时,该聚合物能够放射对应于HOMO-LUMO能带的可见光谱区的光。这种聚合物能够形成薄层存在于场致发光器件的产品中,容易进行旋涂或印刷,成本低并且具有高玻璃态转化温度,这为薄层提供了良好的机械性能。因此,可以预料在不久的将来这种聚合物基的场致发光器件比低分子量场致发光器件有更强的商业竞争力。

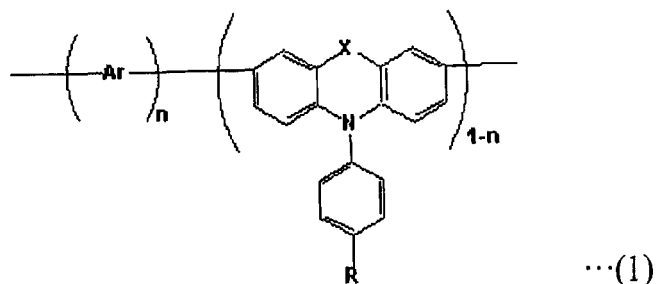
然而,使用聚合物的发蓝光的EL器件具有色纯度低、驱动电压高、效率低等问题。为了解决聚合物基的EL器件的这些问题,已有了活跃的研究。例如,提出了含茈聚合物的共聚(美国专利6,169,163)或共混(Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999)用于改进场致发光性质。然而,仍然存在可改进之处。

发明概述

本发明提供一种具有改进的发射性和稳定性的发蓝光的场致发光(EL)聚合物,该聚合物在其聚芳撑主链中含有提供高电荷流动性并能放射蓝光的吩噻嗪单元。

本发明提供一种具有有机层的有机场致发光器件,有机层由发蓝光的场致发光聚合物制成。

本发明的一方面提供了一种下式(1)的发蓝光的场致发光聚合物:



其中Ar是 C_{6-26} 芳基或芳环上至少有一个杂原子的 C_{4-20} 杂芳基,所述芳基或杂

- 芳基未被取代,或被 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基和 $-N(R')(R'')$ 中的至少一种所取代,其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C_{1-12} 烷基; X 是 O 、 CH_2 或 S ; R 是氢原子、 C_{1-12} 直链烷基、 C_{1-12} 支链烷基、 C_{1-12} 烷氧基或 C_{3-12} 环烷基或 C_{6-14} 芳基,所述芳基未被取代或被 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基和 $-N(R')(R'')$ 中的至少一种所取代,
- 5 其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C_{1-12} 烷基;且 n 是0.01-0.99的实数。

本发明的另一个方面是提供一种有机场致发光器件,该器件在一对电极之间含有有机层,该有机层含有上述的发蓝光的场致发光聚合物。

附图的简要说明

- 10 本发明的上述及其它特征和优点通过详细描述作为范例的本发明实施方案并参考附图变得更加明显,其中:

图1A是说明本发明式(4)的聚(9,9'-二辛基芴-共-吩噻嗪)合成的反应流程;

- 15 图1B是说明本发明式(5)的聚(2',2',6',7'-四辛基氧基螺芴-共-吩噻嗪)合成的反应流程;

图2是本发明对比例1中制备的PFP091的 1H -NMR谱;

图3是说明本发明实施例4中制造的场致发光(EL)器件结构的剖视图;

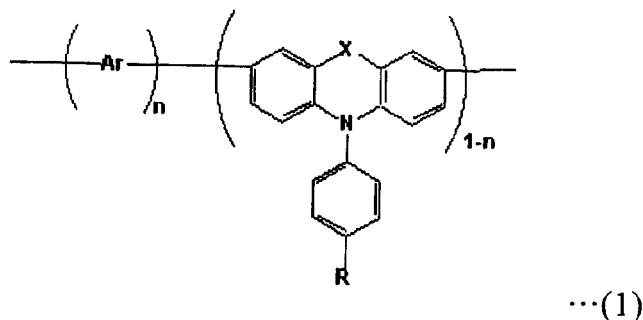
图4是本发明实施例4和对比实施例2中制造的场致发光器件的场致发光强度随时间变化的曲线图;和

- 20 图5是本发明实施例4制造的场致发光器件的电流密度和发光度对电压的曲线图。

发明详述

下面将详细描述本发明。

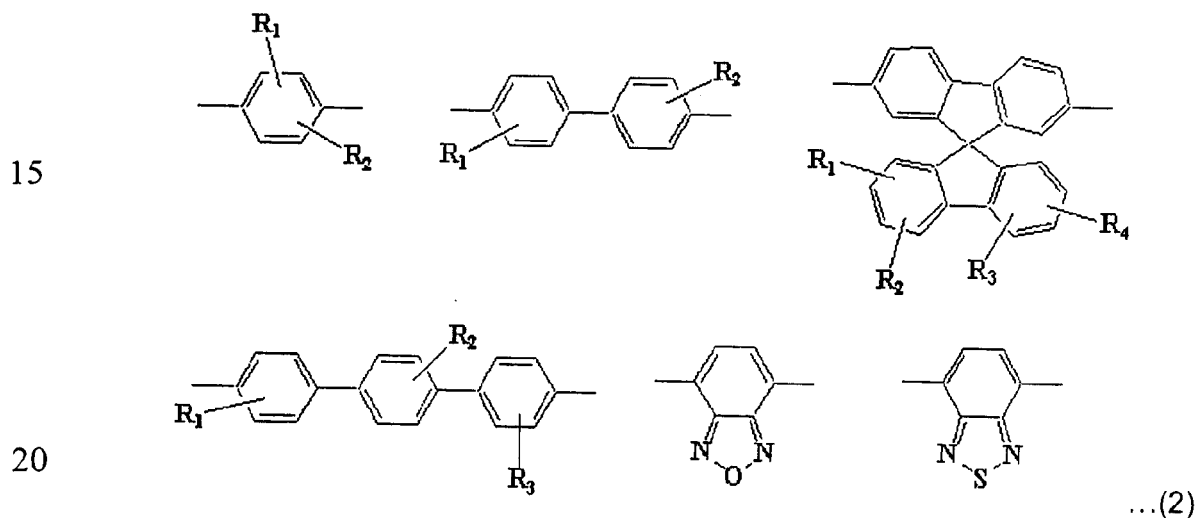
- 25 本发明下式(1)的发蓝光的场致发光(EL)聚合物在其聚芳撑主链中含有吩噻嗪单元:



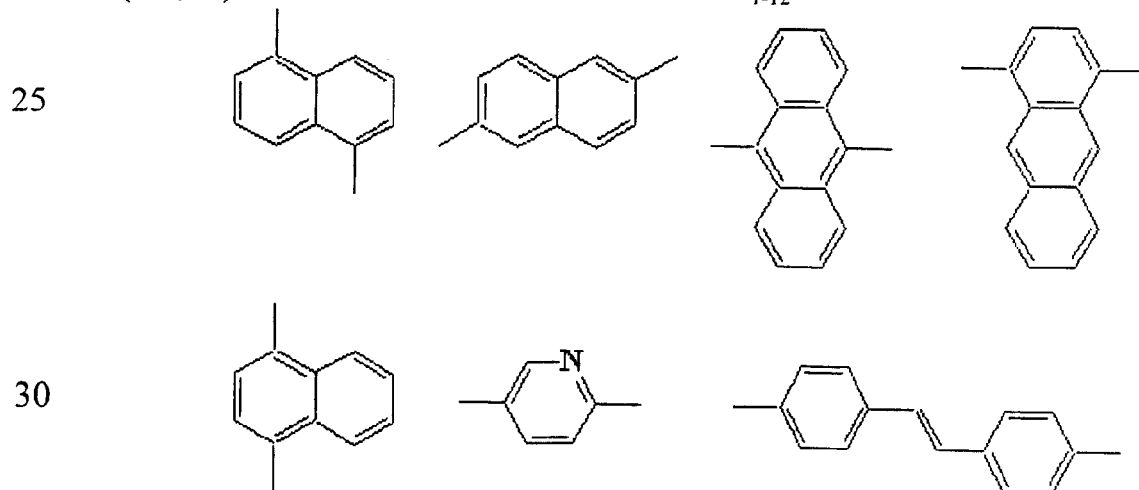
- 其中Ar是 C_{6-26} 芳基或芳环上至少有一个杂原子的 C_{4-20} 杂芳基, 所述芳基或杂芳基未被取代, 或被 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基和 $-N(R')(R'')$ 中的至少一种所取代, 其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C_{1-12} 烷基; X是O、 CH_2 或S; R是氢原子、 C_{1-12} 直链烷基、 C_{1-12} 支链烷基、 C_{1-12} 烷氧基或 C_{3-12} 环烷基或 C_{6-14} 芳基, 所述芳基未被取代或被 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基和 $-N(R')(R'')$ 中的至少一种所取代, 其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C_{1-12} 烷基; 且n是0.01-0.99的实数。

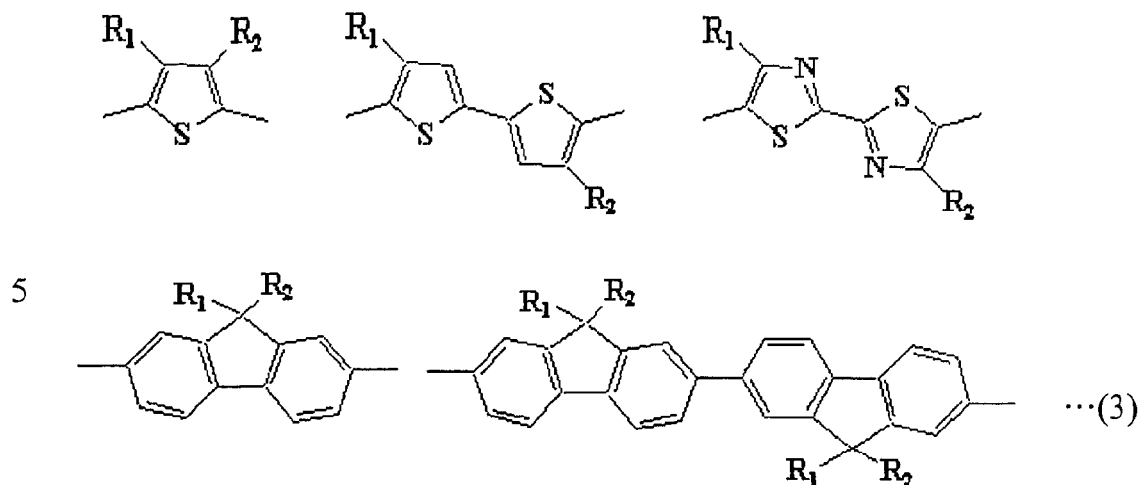
根据本发明, 提供高电荷流动性并且能放射蓝光的吩噁嗪单体经过与芳撑单体的共聚作用引入聚芳撑主链中以改善最终聚合产物发蓝光的场致发光性质。

- 10 构成本发明发蓝光的场致发光聚合物主链的芳撑(Ar)单元具有选自下面式(2)和(3)的结构, 而优选茱结构。



在上面的式(2)中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地是 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基或 $-N(R')(R'')$, 其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C_{1-12} 烷基。





10 在上面的式(3)中, R_1 和 R_2 独立地是 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基或 $-N(R')(R'')$, 其中 R' 和 R'' 独立地为氢原子或 C_{1-12} 烷基。

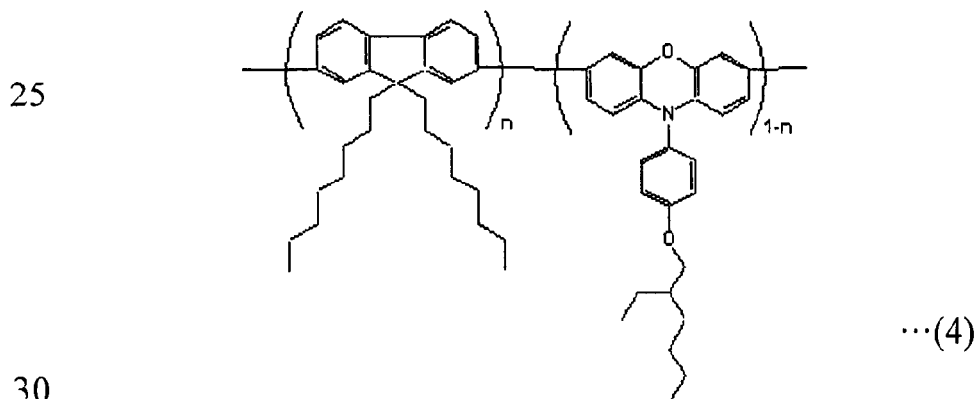
芴结构比其它的芳族结构显现出更多的荧光由于在9-9'位置上的可溶部分而具有更强的化学适应性, 此位置非常可能接受各种取代基, 包括烷基。这是芴结构优选用于芳撑单元的原因。

15 图1A和1B说明分别由不同的芳撑(Ar)单元, 即9,9'-二辛基芴和2',3',6',7'-四辛基氧基螺芴, 合成发蓝光的EL聚合物的反应流程。

20 本发明的发蓝光的EL聚合物优选的重均分子量为10,000-20,000。发蓝光的EL聚合物的重均分子量影响薄膜的形成和由该聚合物制造的EL器件的寿命。如果发蓝光的EL聚合物的重均分子量小于10,000, 那么在器件的制造和驱动中可能发生结晶。另一方面, 借助于Pd(0)或Ni(0)调节的芳基偶联反应获得重均分子量大于200,000的发蓝光的EL聚合物是不切实际的。

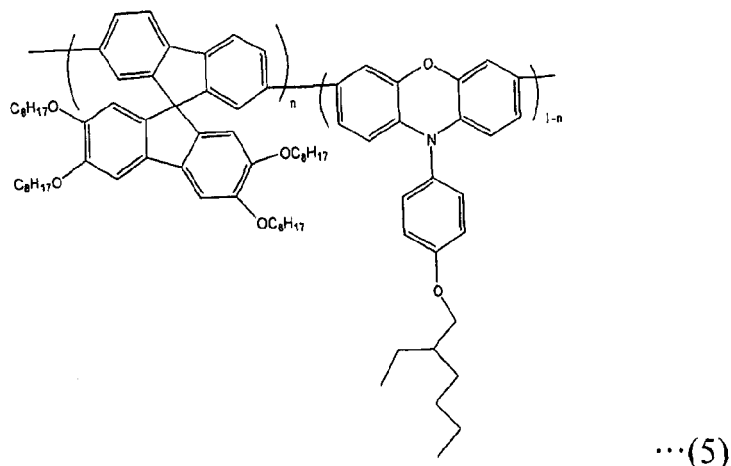
已知具有更窄分子量分布(MWD)的EL聚合物在许多方面是有利的, 特别是对于延长器件的寿命。本发明的发蓝光的EL聚合物的MWD为1.5-5。

本发明优选的发蓝光的EL聚合物具有下面的式(4)或(5):



在式(4)中, n 是0.01-0.99的实数, 优选0.6-0.9。

5



在上面的式(5)中, n 是从0.01-0.99的实数, 优选0.6-0.9。

- 10 根据本发明的有机场致发光器件含有有机层, 并且特别是含有由上述发蓝光的EL聚合物制成的发射层。优选的是有机层厚度为50-100nm。整个说明书中, 术语“有机层”包括有机EL器件的一对电极之间全部的有机化合物层, 包括电子传递层、空穴传输层等等。

本发明的有机场致发光器件结构的范例包括但不限于: 阳极/放射层/阴极层叠、阳极/缓冲层/放射层/阴极层叠、阳极/孔穴传输层/放射层/阴极层叠、阳极/缓冲层/孔穴传输层/放射层/阴极层叠、阳极/缓冲层/孔穴传输层/放射层/电子传递层/阴极层叠和阳极/缓冲层/孔穴传输层/放射层/空穴阻挡层/阴极层叠。

本领域通常使用的任何材料都可用于缓冲层。优选的用于缓冲层的材料包括但不限于: 铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯基以及前述这些物质的衍生物。

本领域通常使用的任何材料都可用于空穴传输层。非限制的, 优选的用于空穴传输层的材料是聚三苯基胺。

本领域通常使用的任何材料都可用于电子传递层。非限制的, 优选的用于电子传递层的材料是聚噻二唑。

本领域通常使用的任何材料都可用于空穴阻挡层。优选的用于空穴阻挡层的材料包括但不限于: LiF、BaF₂和MgF₂。

本发明的有机场致发光器件可以用常规的仪器和方法制造。

参考下列实施例对本发明进行更详细的描述。下列实施例仅仅用于说明的目的, 并不是用于限制本发明的范围。

制备例1:

吩噻嗪单体(图1A的化合物(C))的制备

1)化合物(A)的制备

48.4g (0.35mmol) K_2CO_3 加入到500mL含50g(0.29mmol)4-溴苯酚的丙酮
5 溶液中, 然后将73.3g(0.38mmol)1-溴辛烷加入到该混合物中并回流24小时。

反应结束后, 反应混合物用水与 $CHCl_3$ 体积比2:1的混合液进行萃取以
除去 K_2CO_3 。用 $MgSO_4$ 干燥有机层, 将有机层浓缩, 然后用己烷作洗脱液进
行硅胶柱色谱分离。得到的洗脱液减压蒸馏以除去未反应的1-溴辛烷, 然
后得到80g图1A的化合物(A), 收率96%。通过 1H -NMR 鉴定化合物(A)的结
10 构。

2)化合物(B)的制备

18g (64mmol)化合物(A), 10g (54mmol)吩噻嗪, 7.4g (77mmol)叔丁醇
钠, 0.61g (1.1mmol) $Pd_2(dba)_3$ [三(二亚苄基酮)二钯(0)]和0.22g (1.1mmol)三
15 (叔丁基)膦溶于250mL二甲苯中, 然后在80℃反应12小时。

反应结束之后将反应混合物冷却至室温, 然后将200mL蒸馏水加入到
冷却的反应混合物中。反应混合物用二甲苯与水体积比1:1的混合物进行萃
取。用 $MgSO_4$ 干燥有机层, 浓缩, 然后用甲苯与己烷体积比1:2的混合液作
洗脱液进行硅胶柱色谱分离。浓缩并干燥得到的洗脱液, 得到18.5g图1A的
20 化合物(B), 收率88%。通过 1H -NMR 鉴定化合物(B)的结构。

3)化合物(C)的制备

将2.1当量的溴缓慢地加入到150毫升含5g (13mmol)化合物(B)的 $CHCl_3$
溶液中, 控制温度在0℃。通过薄层色谱法(TLC)确定原料消耗完时, 停止
25 溴的加入, 然后搅拌反应混合物10分钟。

接下来, 将少量丙酮加入到反应混合物中以冷却溴, 然后用水与 $CHCl_3$
体积比2:1的混合物进行萃取。有机层用 $MgSO_4$ 干燥, 浓缩, 然后在甲醇中
再沉淀, 得到6g化合物(C), 收率85%。通过 1H -NMR 鉴定化合物(C)的结构。

30 1H -NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 0.91 (m, 6H), δ 1.45(m, 8H), δ 1.82(m, 1
H), δ 3.89(d, 2H), δ 5.82(d, 2H), δ 6.5~7.5(m, 8H)

制备例2:

9,9-二辛基-2,7-二溴茚单体(图1A的化合物(D))的制备

将1.25g (3.85mmol)溴化四丁基铵(TBAB)加入到含25g (77mmol)2,7-二
5 溴茚和36g (185mmol)正辛基溴的100mL甲苯溶液中,然后添加含NaOH 31g
(770mmol)的50mL水溶液并回流2天。

反应结束后,反应混合物用水与CHCl₃体积比2:1的混合物进行萃取。
用MgSO₄干燥有机层,浓缩,用正己烷作洗脱液进行硅胶柱色谱分离。得
到的洗脱液减压蒸馏以除去未反应的正辛基溴,得到了40g化合物(D),收
10 率95%。通过¹H-NMR鉴定化合物(D)的结构。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 0.65(宽峰s, 4H), δ 0.87(m, 6H), δ 1.21(m,
20H), δ 1.93(m, 4H), δ 7.48(m, 4H), δ 7.54(m, 2H)

15 制备例3: 2,7-二溴-2',3',6',7'-二辛基氧基螺茚(图1B的化合物(G))的制备
1)化合物(F)的制备

在50mL醚中的8.45g (11mmol)化合物(E)加入到50mL的3.36g (10mmol)
2,7-二溴-9-茚酮溶液,然后搅拌回流隔夜。

反应结束后,冷却反应产物,得到黄色粉末,然后洗涤三次。氯化铵
20 加入到产物中,搅拌10小时,然后过滤。用水洗涤滤饼三次,随后在乙醇
中重结晶,得到黄色固体化合物(F),收率83%。

2)化合物(G)的制备

5.0g (5mmol)化合物(F)加入到15mL CH₃COOH中并平缓地搅拌回流,
然后0.5mL盐酸加入到该反应混合物中并回流1小时。

25 反应结束之后,将反应产物冷却至室温,然后过滤。用水洗涤滤饼三
次,随后在乙醇中重结晶,得到1.42g(1.44mmol)白色粉状的化合物(G),收
率29%。通过¹H-NMR鉴定化合物(G)的结构。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 7.60(d, 2H), δ 7.43(dd, 2H), δ 7.16(d, 2H),
30 δ 6.79(s, 2H), δ 6.20(s, 2H), δ 4.18(m, 4H), δ 3.75(m, 4H), δ 1.94(m, 8H),
δ 1.72(m, 8H), δ 1.30(m, 32H), δ 0.96(m, 12H)

实施例1：

摩尔比90:10的式4表示的聚(二辛基茱-共-吩噻嗪)即图1A的式(4)[PFPO91]的制备

5 将Schlenk烧瓶完全抽成真空，然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg (3.2mmol)二(1,5-环辛二烯)镍(0) $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$ 和500mg (3.2mmol)联吡啶加入到Schlenk烧瓶中。接下来，烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水二甲基甲酰胺(DMF)，346mg (3.2mmol) 1,5-环辛二烯(COD)和10mL无水甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟，加入用10mL甲苯稀释的含87mg (0.16mmol)制备例1
10 中制备的化合物(C)和790mg (1.44mmol)制备例2中制备的化合物(D)，即9,9-二辛基-2,7-二溴茱的溶液。接下来，10mL甲苯加入到烧瓶中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中，然后在80℃搅拌4天。接下来，1mL溴五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

15 反应结束后，反应混合物温度降至60℃，然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl，丙酮和甲醇混合液中沉淀。将沉淀溶于氯仿，在甲醇中再沉淀，然后用索氏抽提法进行提取，得到490mg摩尔比90:10的聚(二辛基茱-共-吩噻嗪)，收率75%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是：重均分子量(Mw)为96,000，且分子量分布(MWD)为2.63。

20

实施例2：

摩尔比80:20的式4表示的聚(二辛基茱-共-吩噻嗪)，即图1A的[PFPO82]的制备

将Schlenk烧瓶完全抽成真空，然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg(3.2mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和500mg (3.2mmol)联吡啶加入到
25 Schlenk烧瓶中。烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水DMF，346mg (3.2mmol)COD和10mL无水甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟，加入用10mL甲苯稀释的含174mg (0.32mmol)制备例1中制备的化合物(C)和700mg (1.28mmol)制备例2中制备的化合物
30 (D)，即9,9-二辛基-2,7-二溴茱的溶液。接下来，10mL甲苯加入到烧瓶中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中。混合物在80℃搅拌4天，然后将1mL

溴五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

反应结束后，反应混合物温度降至60℃，然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl，丙酮和甲醇混合液中沉淀。将沉淀溶于氯仿，在甲醇中再沉淀，然后用索氏抽提法进行提取，得到420mg摩尔比80:20的聚(二辛基芴-共-吩噻嗪)，收率70%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是：重均分子量(Mw)为40,000，且分子量分布(MWD)为2.23。

实施例3：

摩尔比90:10的式5表示的聚(2',3',6',7'-四辛基氧基螺芴-共-吩噻嗪)，即图1B的[TS9]的制备

将Schlenk烧瓶完全抽成真空，然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg (3.2mmol) Ni(COD)₂和500mg (3.2mmol)联吡啶加入到Schlenk烧瓶中。烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水DMF，346mg (3.2mmol)COD和10mL无水甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟，加入用10mL甲苯稀释的含87mg (0.16mmol)制备例1中制备的化合物(C)和1.42g(1.44mmol)制备例3中制备的化合物(G)，即2,7-二溴-2',3',6',7'-二辛基氧基螺芴的溶液。接下来，10mL甲苯加入到烧瓶中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中。混合物在80℃搅拌4天，然后将1mL溴五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

反应结束后，反应混合物温度降至60℃，然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl，丙酮和甲醇混合液中沉淀。将沉淀溶于氯仿，在甲醇中再沉淀，然后用索氏抽提法进行提取，得到620mg摩尔比90:10的聚(2',3',6',7'-四辛基氧基螺芴-共-吩噻嗪)，收率80%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是：重均分子量(Mw)为198,000，且分子量分布(MWD)为2.07。

对比例1：

聚(9,9-二辛基-2,7-芴)的制备

将Schlenk烧瓶完全抽成真空，然后用氮气回流以完全除去水汽。在手套式操作箱中将880mg (3.2mmol) Ni(COD)₂和500mg(3.2mmol)联吡啶加入到Schlenk烧瓶中。接下来，烧瓶再次完全抽成真空并用氮气回流。在氮保护气氛下将10mL无水二甲基甲酰胺(DMF)，346mg(3.2mmol)COD和10mL无水

5 甲苯加入到该烧瓶中。反应混合物在80℃搅拌30分钟，加入用10mL甲苯稀释的1.03g(1.28mmol)制备例2中制备的化合物9,9-二辛基-2,7-二溴芴的溶液。接下来，10mL甲苯加入到混合物中使粘在烧瓶壁上的原料全部加入到溶液中，然后在80℃搅拌混合物4天。接下来，1mL溴代五氟代苯加入到混合物中并在80℃下搅拌1天。

反应结束后，反应混合物温度降至60℃，然后将反应混合物倒入体积比为1:1:2的HCl，丙酮和甲醇混合液中并搅拌12小时沉淀。用重力式过滤器回收沉淀，再用少量氯仿溶解，然后在甲醇中再沉淀。再次用重力式过滤器回收沉淀，然后用甲醇和氯仿进行索氏抽提，得到450mg聚(9,9-二辛基-2,7-芴)，
10 收率60%。凝胶渗透色谱法(GPC)的结果是：重均分子量(Mw)为100,000，且分子量分布(MWD)为2.64。

实施例4：EL器件的制造

15 玻璃基板的上表面镀上铟-锡氧化物(ITO)，形成一可透明的电极(ITO)层，然后清洗干净。用光致抗蚀剂光致抗蚀剂手柄(rein)和蚀刻剂使ITO层成为要求的形状，然后清洗。Batron P 4083 (可以从Bayer公司获得)涂在形成图案的ITO层上，厚度为800Å以形成导电的缓冲层，然后在180℃下烘焙约1小时。将0.05g制备例1中制备的PFPO91溶于5g甲苯以获得场致发光(EL)聚合物溶液。EL聚合物溶液旋转涂敷在缓冲层上，放在支架上，然后放入真空烘箱
20 中完全除去溶剂并形成发射层。在旋涂之前，EL聚合物溶液通过0.2-mm过滤器过滤。控制EL聚合物溶液的浓度和喷涂速度以形成厚度约80nm的发射层。

接下来，在真空淀积室中 4×10^{-6} 托的真空度下钙和铝依次在发射层上沉积，以制造场致发光(EL)器件。用石英检测器控制沉积过程中的层厚度和层
25 增长速率。

得到的EL器件具有单一堆砌(stack)结构，其中ITO、PEDOT{聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩)}/PSS(聚苯乙烯对磺酸酯)、发蓝光的EL聚合物、Ca和Al顺序地在彼此上层叠，如图3所示。放射区域为 2mm^2 。

30 实施例5和6：EL器件的制造

按照实施例4同样的方法制造EL器件，只是分别使用0.05g实施例2制备

的PFPO82和0.05g实施例3制备的TS9代替0.05g制备例1的PFPO91，用于制备EL聚合物溶液。

对比例2：EL器件的制造

- 5 按照实施例4同样的方法制造EL器件，只是使用0.05g对比例1的聚(9,9'-二辛基-2,7-芴)(DF)代替0.05g制备例1的PFPO91，用于制备EL聚合物溶液。

用实施例4-6和对比例2的EL器件测量场致发光(EL)性质。对于这种测量，应用正向偏压作为直流(DC)驱动电压。得到的结果列在下面的表1中。

10

表1

实施例	实施例4	实施例5	实施例6	对比例2
发射聚合物	PFPO91	PFPO82	TS9	DF
最大发射波长 (颜色)	460nm (蓝色)	467nm (蓝色)	480nm (蓝色)	470nm (蓝色)
最大发光度 (cd/m ²)	11,000	6,700	12,000	1,200
最大效率(cd/A)	1.5	1.0	3.6	0.25
驱动电压(V)	4.0	4.0	4.8	5.5
半衰期(hr) (在100cd/m ² 下)	142	36	2000	0.5

- EL性质的测量结果是：实施例4到6和对比例2中制造的全部EL器件都显示出典型的整流二极管的特性。特别是含有本发明聚合物的实施例4到6的EL器件显示出稳定的电压-电流密度性质，即使重复操作若干次之后，这种性质仍保持在初始水平。用实施例4的EL器件测量了EL强度随时间的变化和电流密度与发光度随时间的变化。结果分别列于图4和5。

- 15 如上所述，根据本发明的发蓝光的EL聚合物显示出强的并且稳定的发射性质。另外，当本发明的发蓝光的EL聚合物用于EL器件的有机层，特别是发射层时，该有机EL器件的发光度和效率得到了改善。

- 20 虽然已经参考本发明的作为范例的实施方案详细地介绍和描述本发明，但本领域普通技术人员可以理解在不脱离本申请权利要求所定义的本发明的构思和范围的情况下，可以在形式和细节方面进行各种改变。

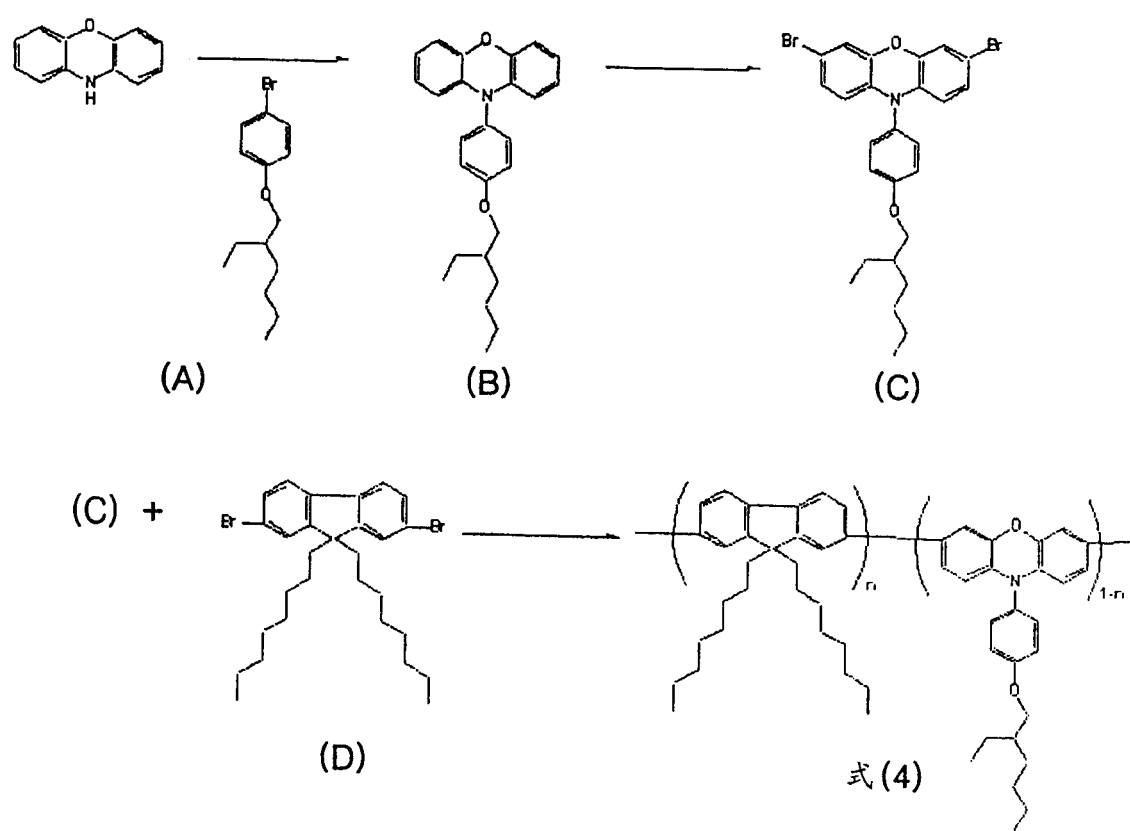


图 1A

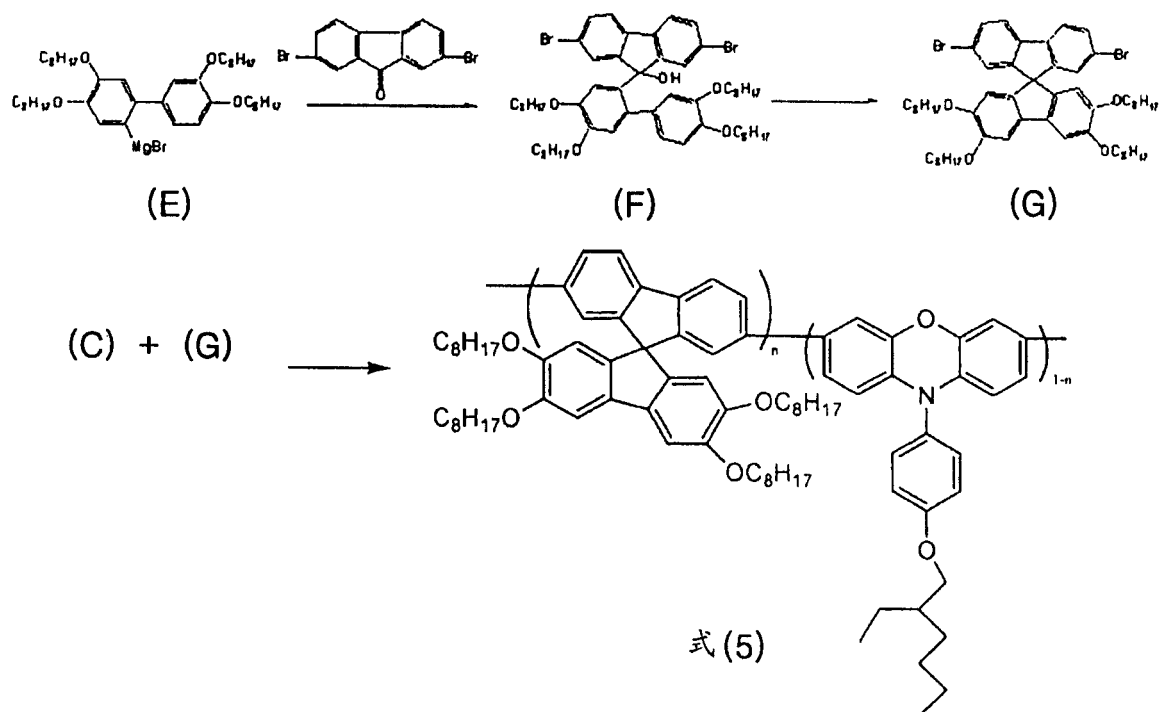


图 1B

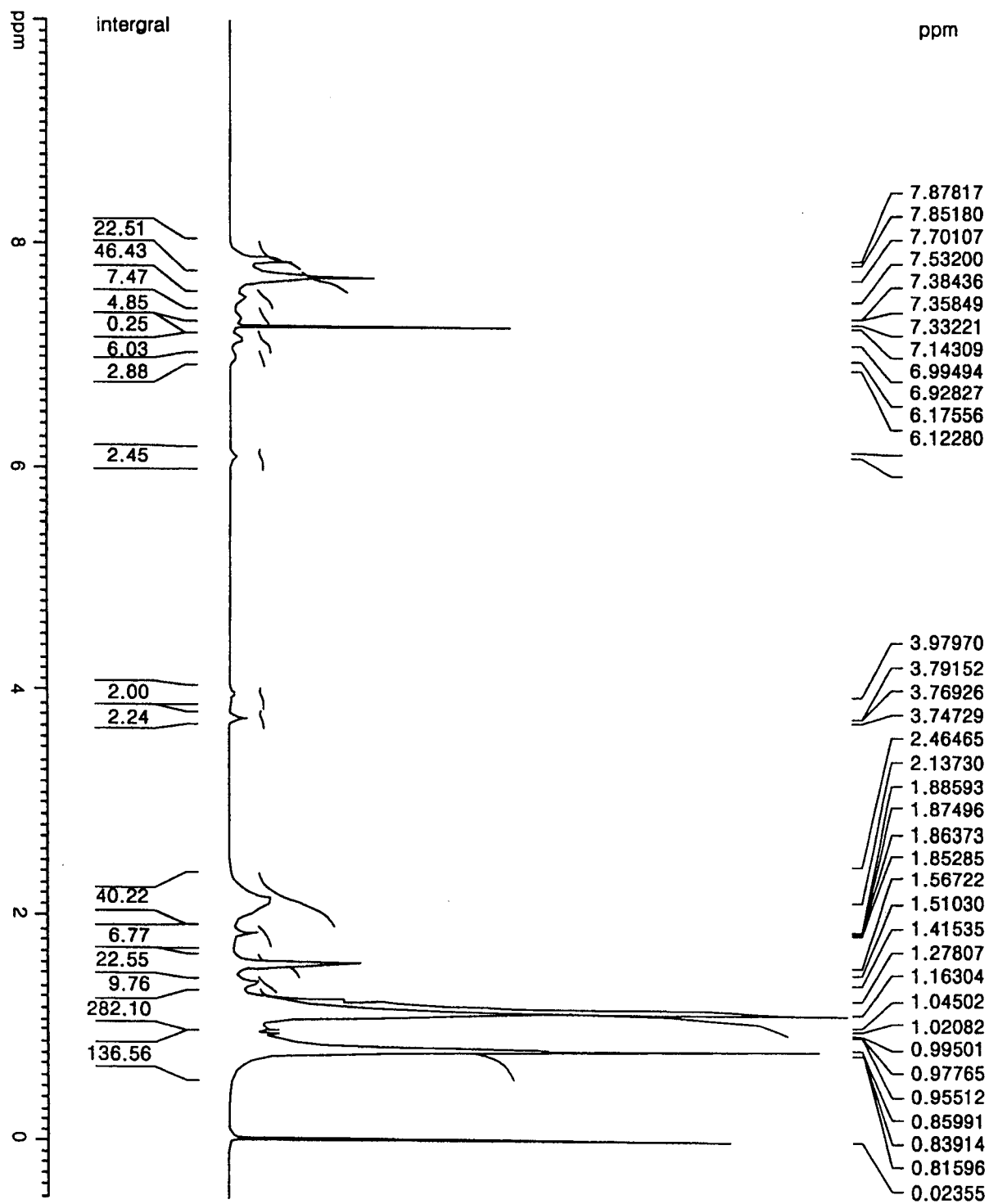


图 2

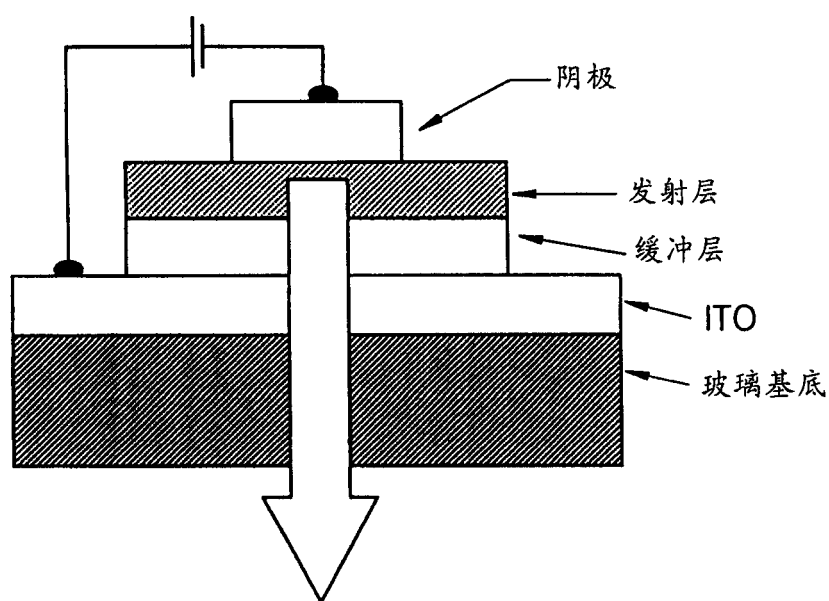


图 3

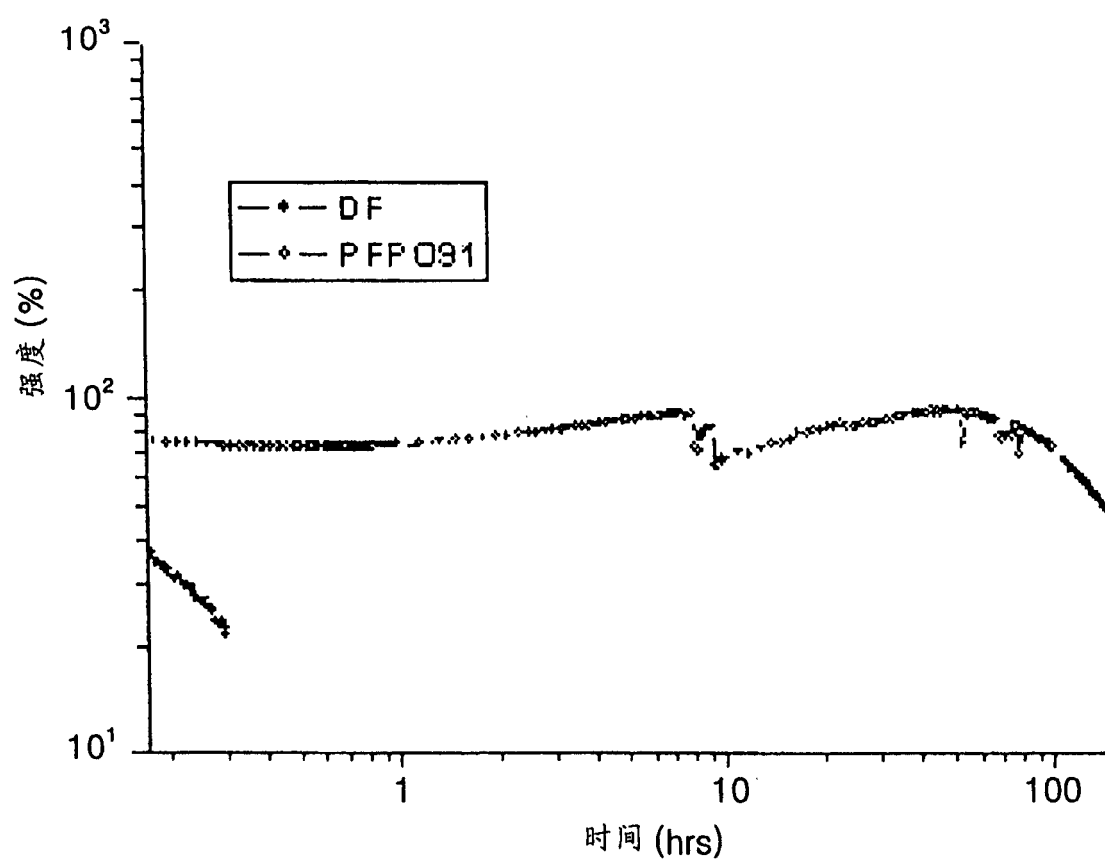


图 4

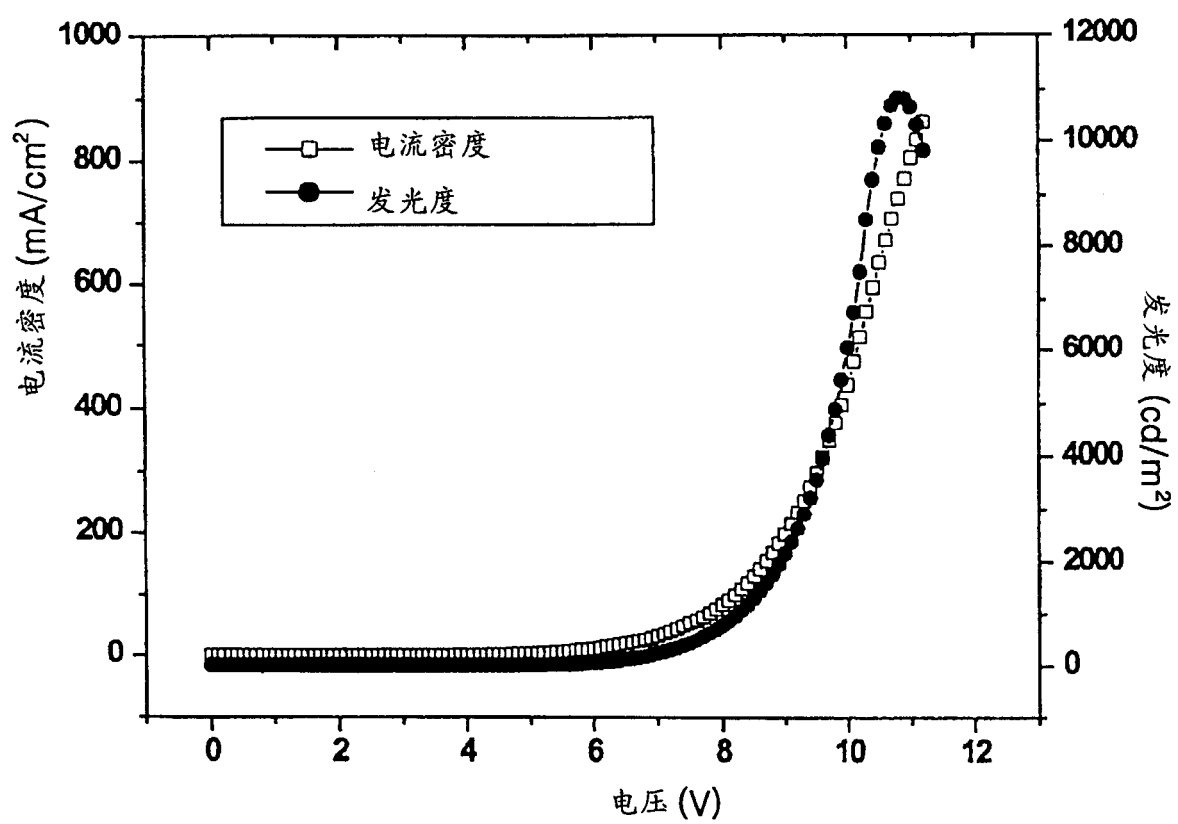


图 5

专利名称(译)	场致发蓝光聚合物及使用该聚合物的有机场致发光器件		
公开(公告)号	CN1483783A	公开(公告)日	2004-03-24
申请号	CN03127471.4	申请日	2003-06-21
[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 朴商勋 李政烈 白云仲 佐藤寿弥		
发明人	孙准模 朴商勋 李政烈 白云仲 佐藤寿弥		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C09B69/10 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/00		
CPC分类号	C09K2211/1475 C09K11/06 Y10S428/917 H01L51/0034 H01L51/0043 C09K2211/1014 H01L51/0039 H01L51/0035 C09K2211/1416 H01L51/0036 C08G61/122 C09B69/109		
优先权	1020020034925 2002-06-21 KR 1020030037135 2003-06-10 KR		
其他公开文献	CN100532497C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种下式(1)的在聚芳撑主链中含有吩恶嗪单元的场致发蓝光聚合物，并提供一种包含有机层的高发光度、高效率、性能稳定的有机场致发光器件，该有机层含有该场致发蓝光聚合物，式(1)中Ar是C6 - 26芳基或芳环上至少有一个杂原子的C4 - 20杂芳基，未被取代或被C1 - 12烷基、C1 - 12烷氧基和 - N(R')(R'')中的至少一种所取代，其中R'和R''独立地为氢原子或C1 - 12烷基；X是O、CH₂或S；R是氢原子、C1 - 12直链烷基、C1 - 12支链烷基、C1 - 12烷氧基或C3 - 12环烷基或C6 - 14芳基，该芳基未被取代或被C1 - 12烷基、C1 - 12烷氧基和 - N(R')(R'')中的至少一种取代基所取代，其中R'和R''独立地为氢原子或C1 - 12烷基；且n是0.01 - 0.99的实数。

