

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02142112.9

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100425671C

[22] 申请日 2002.8.28 [21] 申请号 02142112.9

[30] 优先权

[32] 2001.8.28 [33] US [31] 09/941120

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 郑世莺 石建民 K·M·韦斯

[56] 参考文献

US5935721A 1999.8.10

EP1088875A2 2001.4.4

KR2000-032063A 2000.6.5

EP0681019A2 1995.11.8

EP0952200A2 1999.10.27

EP1094101A2 2001.4.25

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 郭广迅

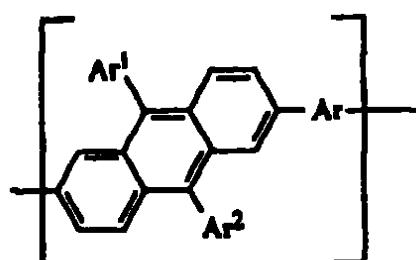
权利要求书 1 页 说明书 39 页 附图 3 页

[54] 发明名称

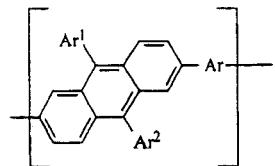
含有二芳基蒽聚合物的电致发光装置

[57] 摘要

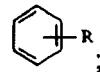
一种电致发光装置，包括一个阳极、一个阴极和一个置于阳极和阴极之间的聚合物发光材料的发射层，聚合物发光材料包括基于二芳基蒽的共轭聚合物，具有下式的重复单元：其中：Ar¹，Ar²和Ar各自分别是6到40个碳原子的芳基或取代芳基；或者Ar¹，Ar²和Ar各自分别是4到40个碳原子的取代杂芳基或非取代杂芳基。



1. 一种电致发光装置，包括一个阳极、一个阴极和一个含有置于阳极和阴极之间的聚合物发光材料的发射层，聚合物发光材料包括基于二芳基蒽的共轭聚合物，具有下式的重复单元：

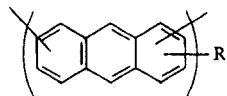


其中：Ar¹和Ar²代表：

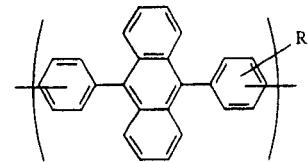


并且

Ar 代表联苯基、连接键、



或



，

其中：R是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基，或者4-40个碳原子的杂芳基，或氨基、硝基、氯、溴或氟原子。

2. 权利要求1的电致发光装置，其中Ar¹和Ar²代表4-(2-乙基己氧基)苯基。

3. 权利要求1的电致发光装置，其中Ar 代表二(2-乙基己氧基)蒽基。

含有二芳基蒽聚合物的电致发光装置

技术领域

本发明涉及含有二芳基蒽聚合物的电致发光(EL)装置。

发明背景

电致发光(EL)装置如发光二极管(LED)是在施加电场时能够辐射光线的光电装置。有机材料包括聚合物和小分子已被用来制造发光二极管。由这些材料制造的发光二极管提供了优于其它技术的几个优点，如更简单的制造、低工作电压和制造大面积、全彩色显示器的可能性。有机聚合物一般提供优于小分子的重要加工优点，尤其对于大面积电致发光显示器来说，这是因为聚合物膜可以很容易地通过溶液浇铸来生产。

共轭聚合物是一类沿着聚合物主链有伸直 π 键网络的聚合物。它们的电子状态可以由于电子-晶格和电子-电子相互作用的影响而发生离域。共轭聚合物如聚苯基亚乙烯(PPV)首先在1990年被Burroughes等人用于电致发光材料(Burroughes, J. H. Nature, 1990, 347, 539-41)。为了提高聚合物的溶解性，二烷氧基取代的PPV如聚(2,5-二烷氧基-对-亚苯基亚乙烯基)和MEH-PPV、聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-对亚苯基亚乙烯基]已经被开发出来。已通过平衡的电子-空穴注入和电荷载体的复合提高了电致发光效率。其它共轭聚合物如聚二烷基芴(PF)(Ohmori, Y. 等人, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 1991, 20, L1941-L1943)、聚(对亚苯基)(PPP)(Grem, G. 等人, Adv. Mater. 1992, 4, 36-7)和聚噻吩(Ohmori, Y. 等人, Solid State Commun. 1991, 80, 605)已被研究。

电致发光装置的发光层含有高发光材料，其中电致发光是由于在这个区域里电子-空穴对复合而引起的。为了获得高效的光输出，就需要有效和高荧光材料。9,10-二芳基取代的蒽因其高荧光效率为人们所熟知。通过使用取代蒽作为发光材料，电致发光装置的高效光输出和高操作稳定性已经公开在共同转让的美国专利US-A-5,935,721和US-A-5,972,247中。

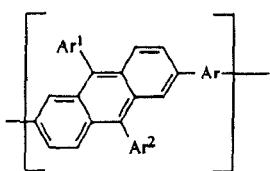
本发明的目标是提供用于聚合物电致发光装置的发光聚合物材

料。

本发明的进一步目标是提供不同能带隙的发光聚合物，它们能发射宽的颜色范围。

新一类的蒽基聚合物已被发现并用在电致发光装置中。

在一种电致发光装置中实现这些目标，此装置包含一个阳极、一个阴极和一个含有置于阳极和阴极之间的聚合物发光材料的发射层，聚合物发光材料包括基于二芳基蒽的共轭聚合物，有下式的重复单元：



其中： Ar^1 ， Ar^2 和 Ar 各自分别是6到40个碳原子的芳基或取代芳基；或者 Ar^1 ， Ar^2 和 Ar 各自分别是4到40个碳原子的取代杂芳基或非取代杂芳基。

本发明提供了有很多优点的发光材料，包括良好的溶解性、效率和稳定性。聚合物的发射颜色可以容易地通过引入所需的 Ar 基团来调色。而且，其它电光性能也可以用 Ar 基团进行调节。本发明的材料也可以用作其它发光材料的主体材料。

附图简述

图1表示双层电致发光装置的横截面，此装置可以使用本发明的聚合物；

图2表示改动后的双层电致发光装置的横截面，此装置可以使用本发明的聚合物；

图3表示单层电致发光装置的横截面，此装置可以使用本发明的聚合物；

图4表示聚合物17的吸收、发射、光致发光光谱；

图5表示聚合物20的吸收、发射、光致发光光谱；

图6表示聚合物4的吸收、发射、光致发光光谱；和

图7表示由聚合物17和聚合物20制造的单层电致发光装置的电致发光光谱。

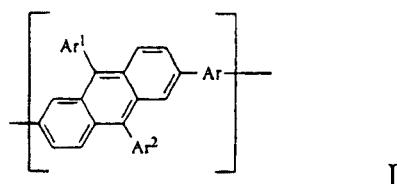
发明内容

本发明提供了含有二芳基蒽并且有良好溶解性和热稳定性的发光聚合物，如式 I 所示。聚合物主链中的刚性生色团增加了聚合物骨架的刚性，并且提高了热性能。含有这些生色团的聚合物是高荧光的和高效的发光材料。

Ar 基团的引入有如下特征：

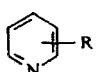
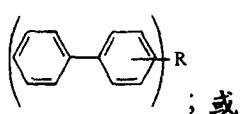
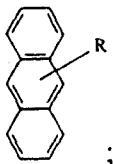
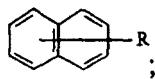
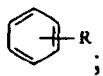
- 1) 进一步提高聚合物的溶解性；
- 2) 获得平衡的电子-空穴注入和电荷载体的复合；
- 3) 改进电子或空穴的传输能力； 和
- 4) 改进聚合物的发射色彩。

式 I 所示的聚合物是均聚物或含有二芳基蒽重复单元的共聚物。



其中：Ar¹，Ar²和Ar各自分别是6到40个碳原子的芳基或取代芳基；或者Ar¹，Ar²和Ar各自分别是4到40个碳原子的取代杂芳基或非取代杂芳基；

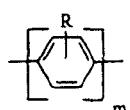
例如，Ar¹和Ar²分别代表：



其中：R是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基、或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氨基、硝基、氯、溴或氟原子；

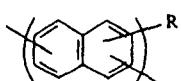
Ar代表下列基团：

基团1：

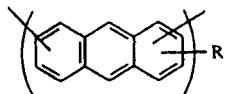


其中：R是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氨基、硝基、氯、溴或氟原子；m是1-3的整数；

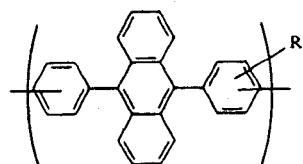
基团2：



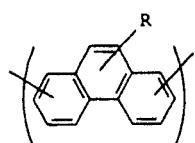
基团3：



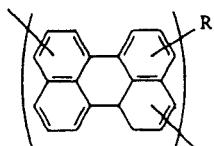
基团 4:



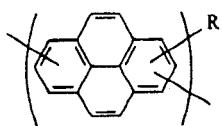
基团 5:



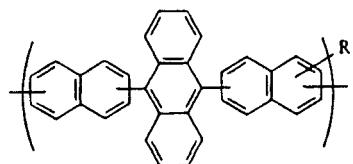
基团 6:



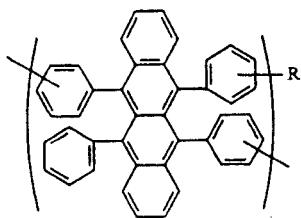
基团 7:



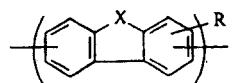
基团 8:



基团 9:

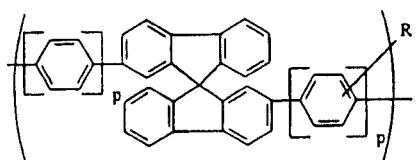


基团 10：



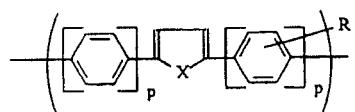
其中：X是O或S原子；

基团 11：



其中：p是0-2的整数；

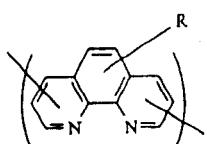
基团 12：



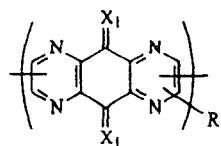
基团 13：



基团 14：

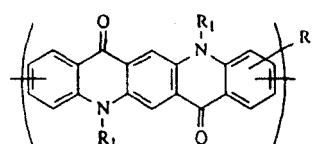


基团 15：



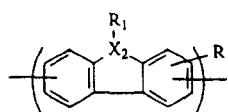
其中：X₁是一个O原子或两个氨基；

基团16：



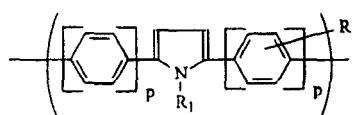
其中：R₁是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基；

基团17：

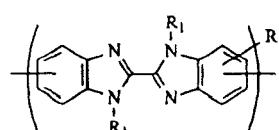


其中：X₂是一个N原子或C原子；

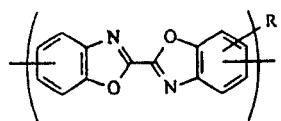
基团18



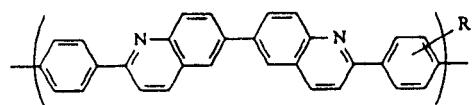
基团19



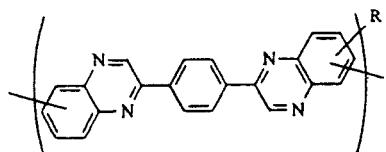
基团20



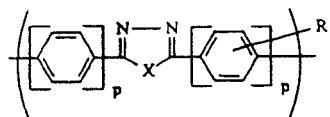
基团 21



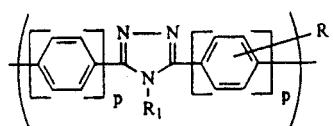
基团 22



基团 23

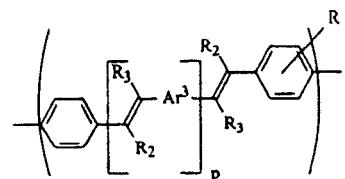


基团 24



其中：R₁ 定义如上，p 是 0-2 的整数。

基团 25

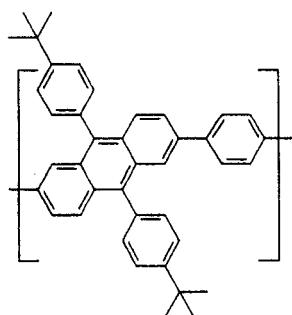


其中：Ar³ 定义如 Ar，R₂ 和 R₃ 彼此独立地是氢，1-24 个碳原子的

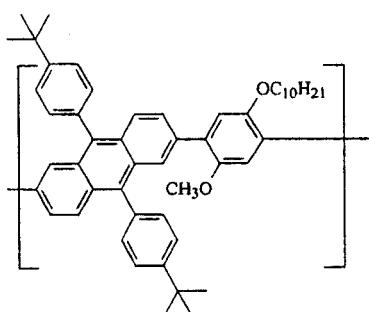
烷基，或 6-28 个碳原子的芳基或取代芳基，或者 4-40 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氨基基团。优选地，R₂ 和 R₃ 是氢或氨基；D 是 0-2 的整数。

所述基团 2-25 中 R 的定义如同基团 1 中 R 的定义。

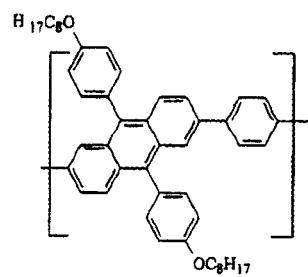
如下分子结构构成了满足本发明要求的优选聚合物的具体例子。



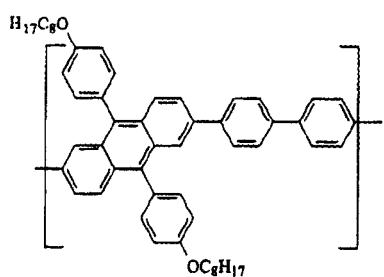
聚合物 1



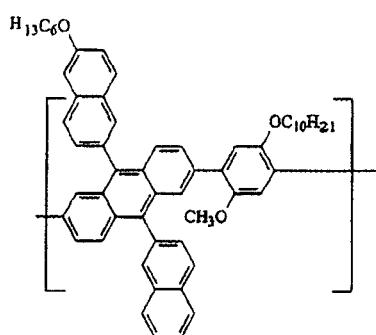
聚合物 2



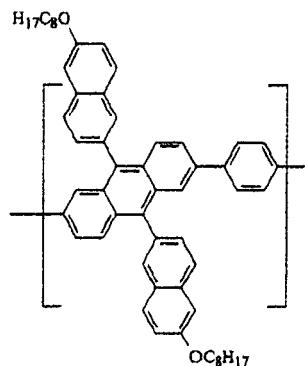
聚合物 3



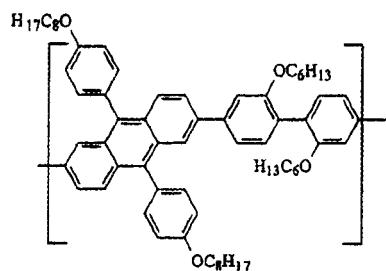
聚合物 4



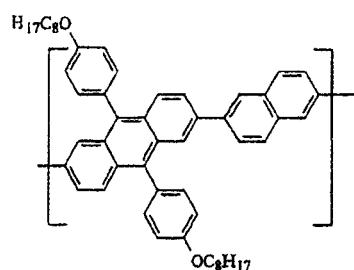
聚合物 5



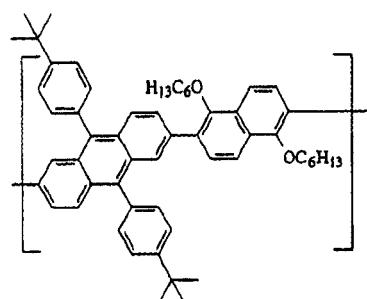
聚合物 6



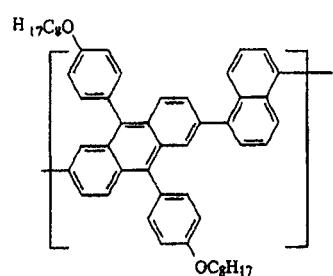
聚合物 7



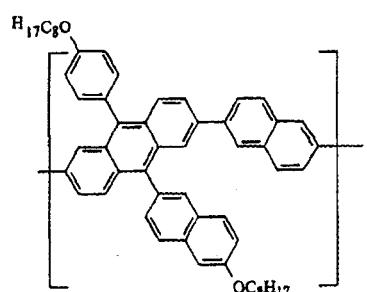
聚合物 8



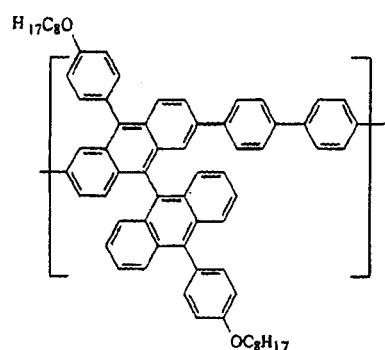
聚合物 9



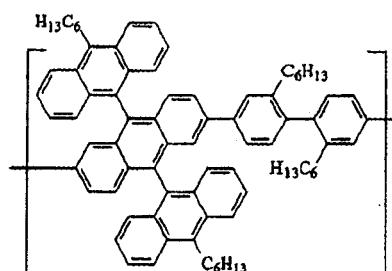
聚合物 10



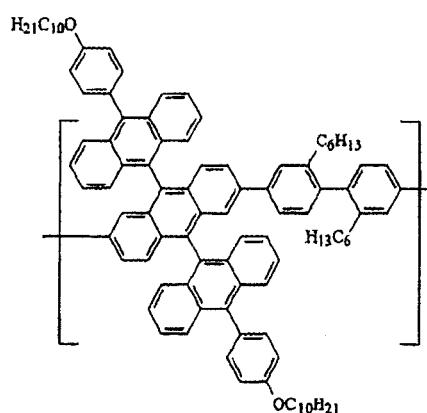
聚合物 11



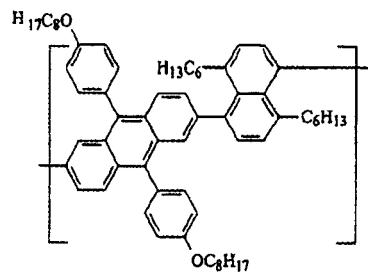
聚合物 12



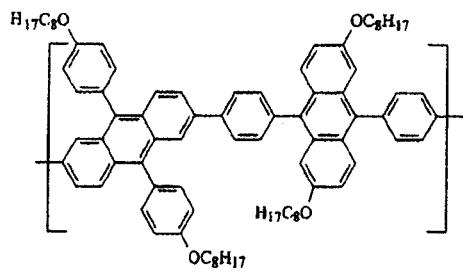
聚合物 13



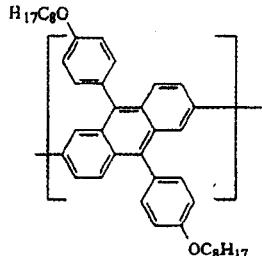
聚合物 14



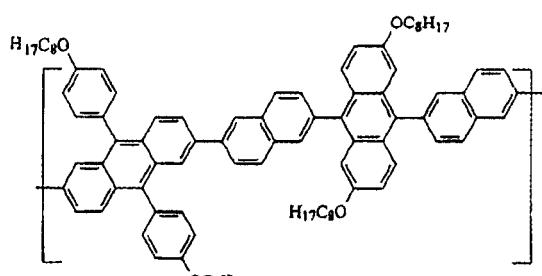
聚合物15



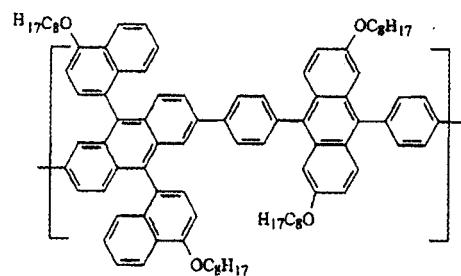
聚合物16



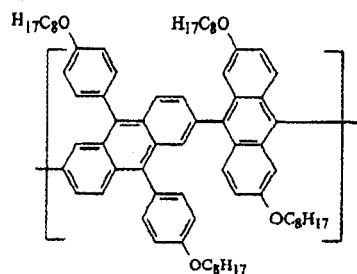
聚合物17



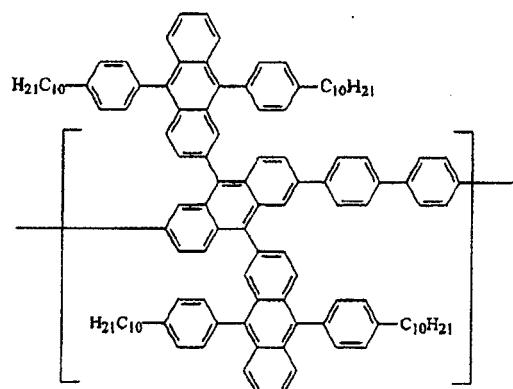
聚合物18



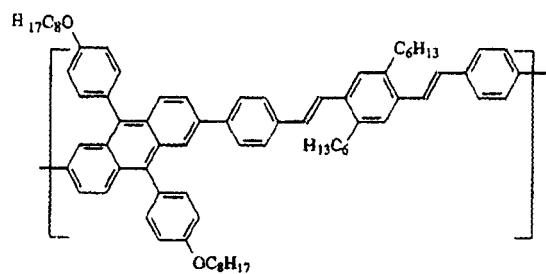
聚合物 19



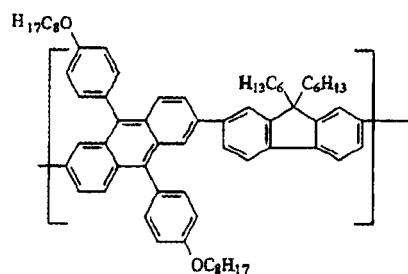
聚合物 20



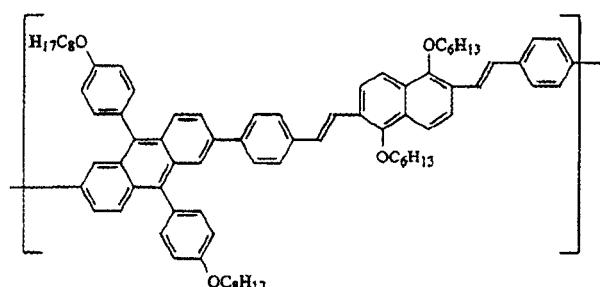
聚合物 21



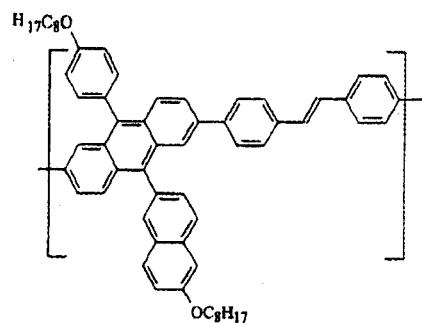
聚合物 22



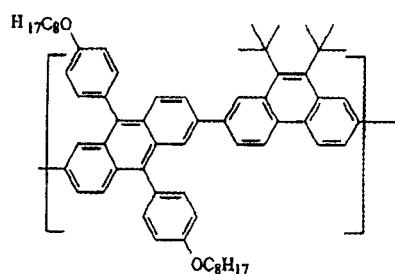
聚合物 23



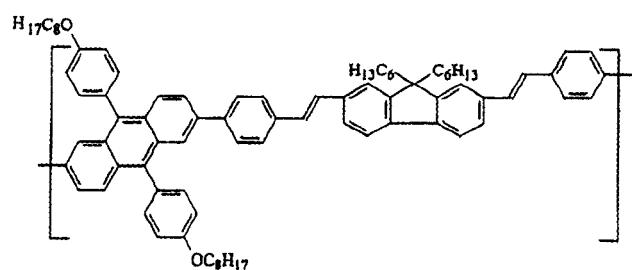
聚合物 24



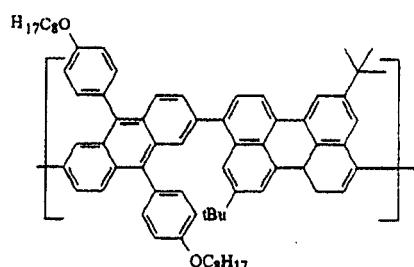
聚合物 25



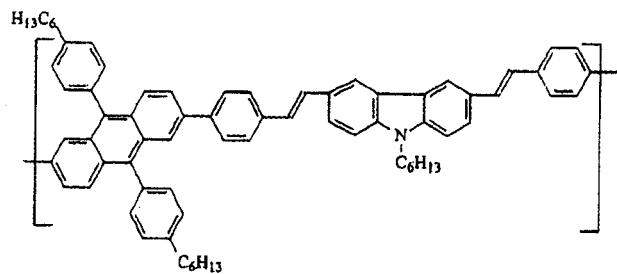
聚合物 26



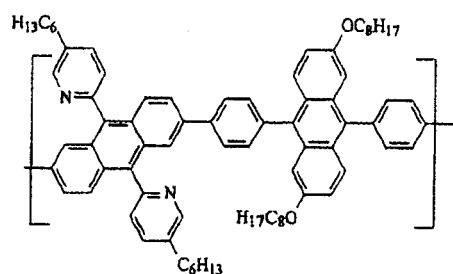
聚合物 27



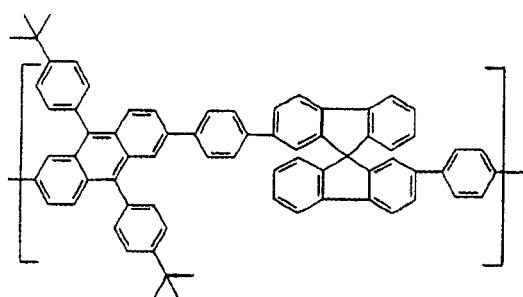
聚合物 28



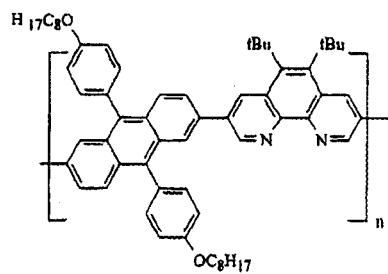
聚合物 29



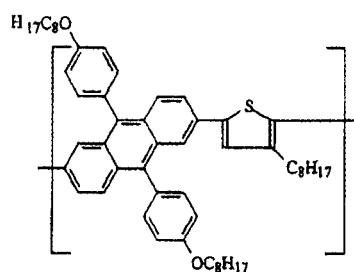
聚合物 30



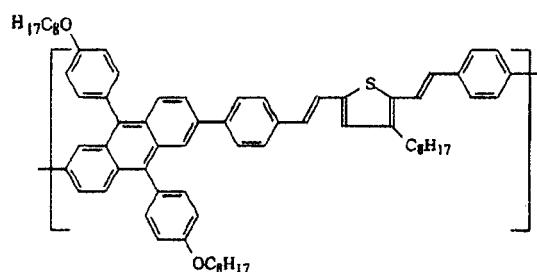
聚合物 31



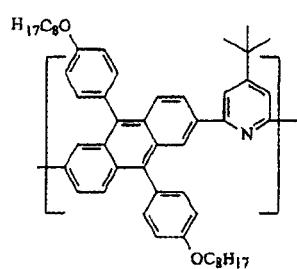
聚合物 32



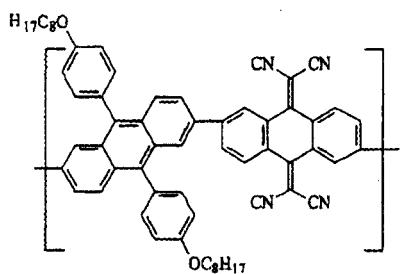
聚合物 33



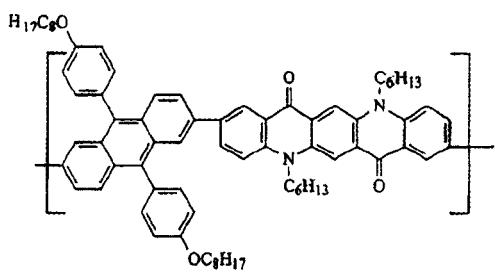
聚合物 34



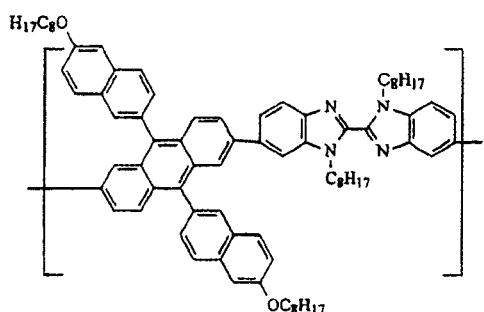
聚合物 35



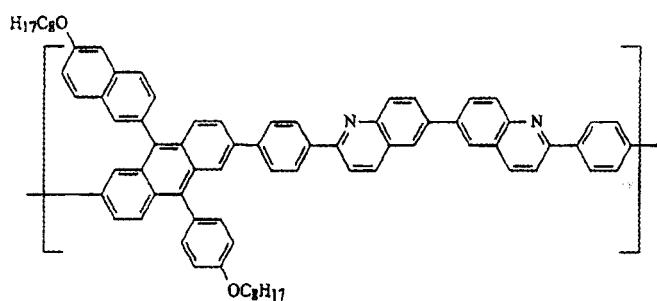
聚合物 36



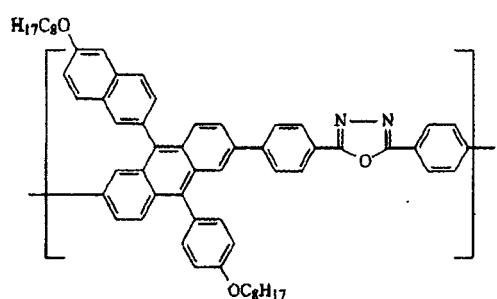
聚合物 37



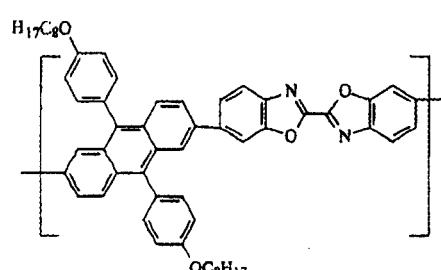
聚合物 38



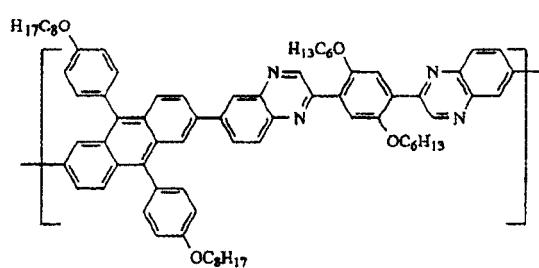
聚合物 39



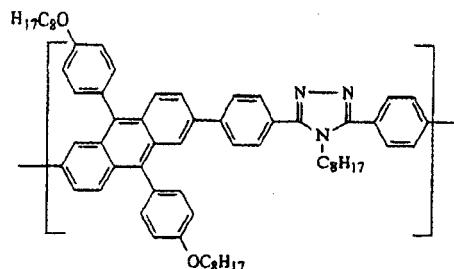
聚合物 40



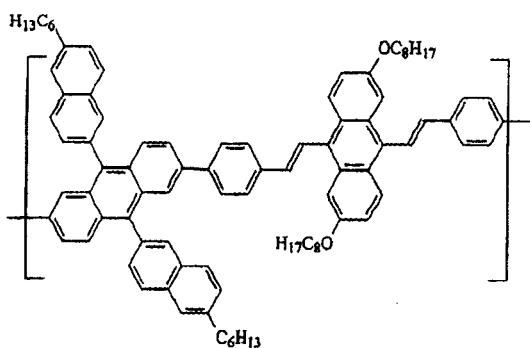
聚合物 41



聚合物 42

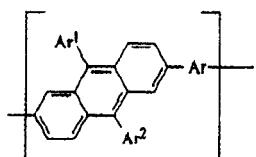


聚合物 43



聚合物 44

在式 I 中：



Ar¹ 可以是一个或多个以上各基团的组合。具体的分子结构可以是以上画出的任何结构的组合。

聚合方法和用于本发明的所得聚合物的分子量仅仅是说明性的。聚合物可以用缩聚法制备，优选通过如钯催化的 Suzuki 偶联反应那样的交叉-偶联反应。这样的反应最先是由 Suzuki 等人在偶联芳香族硼酸衍生物和芳香族卤化物时报道的 (Suzuki, A 等人, Synthetic Comm. 1981, 11(7), 513)。一个改良的方法由 Inbasekaran 等人报道来制备用于电致发光装置的共轭聚合物 (Inbasekaran, M. 等人, US-A-5,777,070)。对于本发明而言，上面提到的聚合物是用芳香族二硼酸

酯和芳香族二溴化物的 Suzuki 偶联反应制备的。聚合物的合成方案和单体显示在方案 1-3 中。

图 1. 显示了用来构建有机电致发光装置的基本结构。这是一个双层结构，包括一个空穴传输层 30 和一个电子传输层 40。电子传输层 40 也是产生电致发光的发射层，它们一起组成了电致发光介质 50。阳极层 20 靠近空穴传输层 30，阴极 60 靠近电子传输层 40。基材是层 10。此图仅仅用于说明，每层的厚度并不与实际厚度一致。

图 2. 显示了电致发光装置的一个替代结构。它是一个修饰的双层结构。电致发光介质含有处于空穴传输层和电子传输层之间的发射层。此发射层产生电致发光。因此，层 300 是空穴传输层，层 400 是发射层，层 500 是电子传输层，它们一起形成了电致发光介质 600。层 200 是阳极，层 700 是阴极。基材是层 100。此图仅仅用于说明，每层的厚度并不与实际厚度一致。

双层电致发光装置是提供高发光效率和低工作电压的基本结构。替代的电致发光装置结构已被展示以提供改进的装置性能。除了基本的双层结构之外，这些替代结构包括一些特征，如下面的结构 a) 空穴注入层，在共同转让的 US-A-4, 356, 429 中公开；b) 用碱或碱性卤化物改性的阴极，在共同转让的 US-A-5, 776, 622 中公开；c) 用等离子体沉积碳氟化合物改性的阳极；和 d) 嵌于空穴传输层和电子传输层之间的掺杂发射层，在共同转让的 US-A-4, 769, 292 中公开。

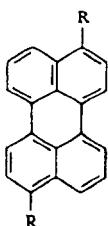
图 3. 显示了电致发光装置的又一个替代结构。它是单层结构，包括一个发射层 3000，夹在阳极 2000 和阴极 4000 之间。发射层 3000 也作为电荷载体层。因此，单层 3000 是电致发光介质。基材是层 1000。此图仅仅用于说明，每层的厚度并不与实际厚度一致。

本发明中一个优选的电致发光装置结构是单层结构，它包括一个阳极、一个阴极和单层电致发光介质。这个电致发光层是发射层，也能够传输电子和空穴。此层的主要功能是为电致发光提供有效的发射中心。此层可以包括以上提及聚合物中的一种或者两种或多种聚合物的混合物；或用一种或多种荧光染料 (FD)，磷光材料或其它发光材料掺杂的聚合物；或上面提及的用作其它电致发光材料掺杂剂的聚合物；或上面提及的细微分布在非电致发光聚合物中的聚合物，例如在热塑性聚合物的支架中。这种分布能够提高聚合物的加工和物理性

能。

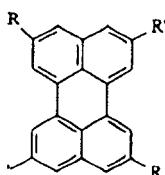
荧光染料通常以主体聚合物的若干摩尔百分数或更低的量级存在，这足以使得电致发光发射主要是荧光染料的电致发光发射。采用本方法，可以构建高效率的电致发光装置。同时，电致发光装置的色彩可以使用不同发射波长的荧光染料来调节。通过使用荧光染料的混合物，产生了各个荧光染料的组合光谱的电致发光色彩特征。此掺杂剂方案在共同转让的 US-A-4,769,292 中作为电致发光装置已有很详细的描述。当存在于主体材料中时，选择荧光染料作为能够修饰光发射色彩的掺杂剂的重要标准是比较它们的能带隙。对于从主体到掺杂剂分子的有效能量转移，一个必要条件是掺杂剂的能带隙要小于主体聚合物的能带隙。对于从主体到磷光掺杂剂的有效能量转移，标准是主体的三线态能量大于掺杂剂的三线态能量。在发射层中用作掺杂剂的优选荧光染料包括但并不限于香豆素，芪，联苯乙烯芪，蒽衍生物，并四苯，perlenes，若丹明和芳基胺。优选的磷光掺杂剂包括但不限于有机金属铱，铂，钯，或锇化合物。

用于电致发光装置中发射层的优选荧光染料的分子结构如下：



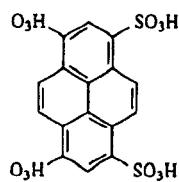
FD 1 R=H

FD 2 R=CO₂Pr-i

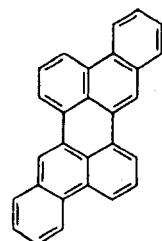


FD 3 R=H, R'=叔丁基

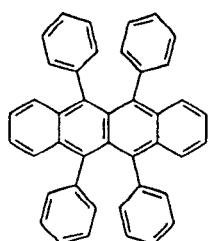
FD 4 R=R'=叔丁基



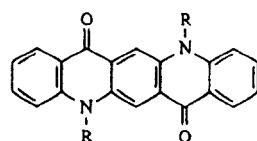
FD 5



FD 6



FD 7

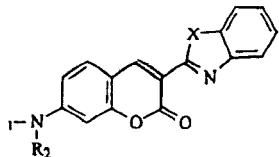
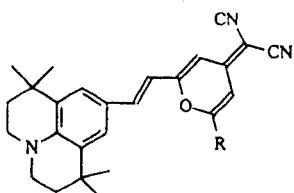


FD 8 R=H

FD 9 R= 甲基

FD 10 R=Pr-i

FD 11 R=2-乙基己基

FD 12 $R_1=R_2=\text{甲基}$, $X=O$ FD 13 $R_1=R_2=\text{己基}$, $X=O$ FD 14 $R_1=R_2=\text{苯基}$, $X=O$ FD 15 $R_1=R_2=\text{甲基}$, $X=S$ FD 16 $R_1=R_2=\text{己基}$, $X=S$ FD 17 $R_1=R_2=\text{苯基}$, $X=S$ FD 18 $R=\text{正己基}$ FD 19 $R=\text{苯基}$

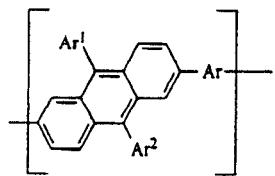
上面提及的聚合物可以通过旋转涂覆或喷墨打印聚合物溶液的方法沉积成高质量的透明薄膜。优选地，旋转涂覆技术用于形成层 3000，优选地，仅一种聚合物沉积成电致发光介质单层。

优选的材料用于形成用氟碳化合物改性的阳极。也可以采用导电聚合物如聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩) (PEDOT) (Groenendaal, L. 等人 Adv. Mater. 2000, 12, 481) 来改性阳极。用于形成本发明电致发光装置阴极的优选材料是 Mg, Li 或这些材料的合金，如公开于 US-A-5, 429, 884 (Namiki 等人) 和共同转让的 US-A-5, 776, 622。

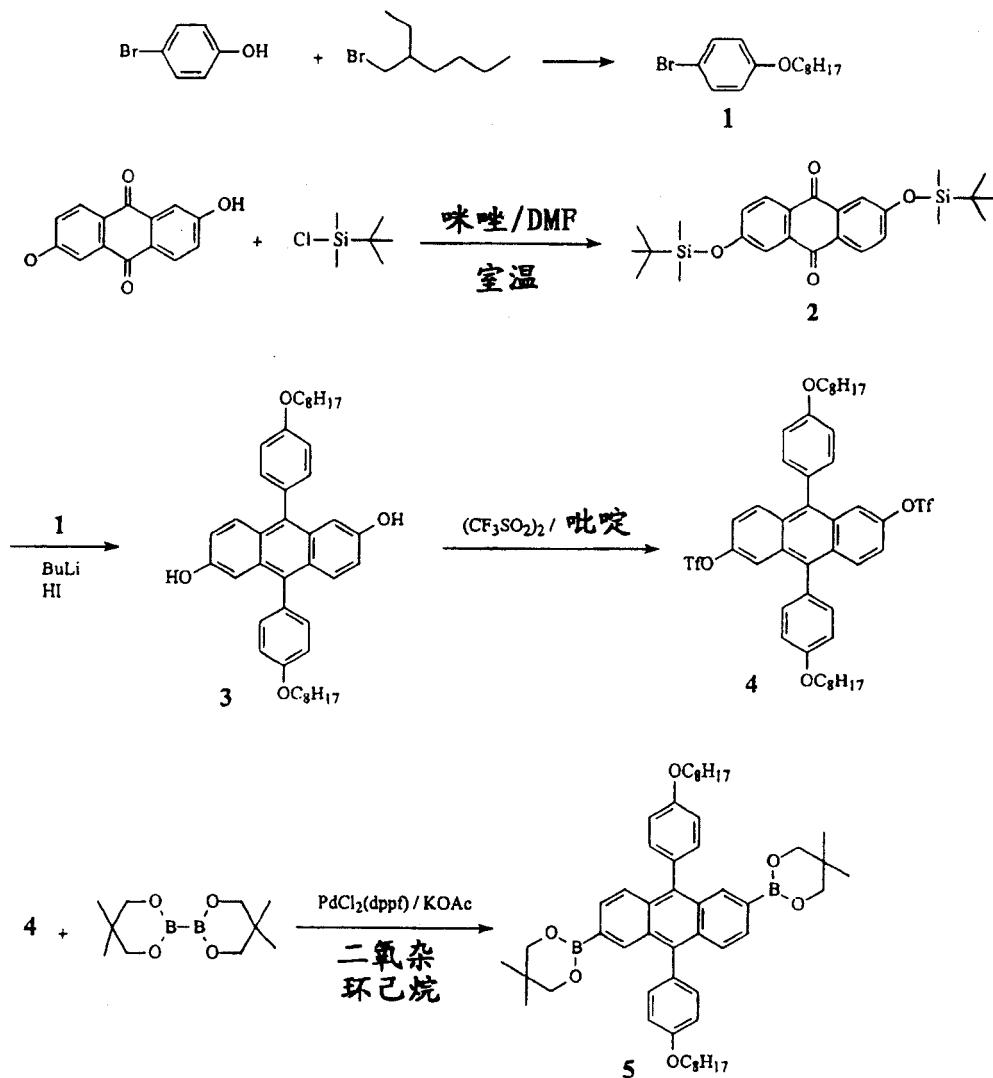
实施例

本发明及其优点进一步通过下面的具体实施例加以说明：

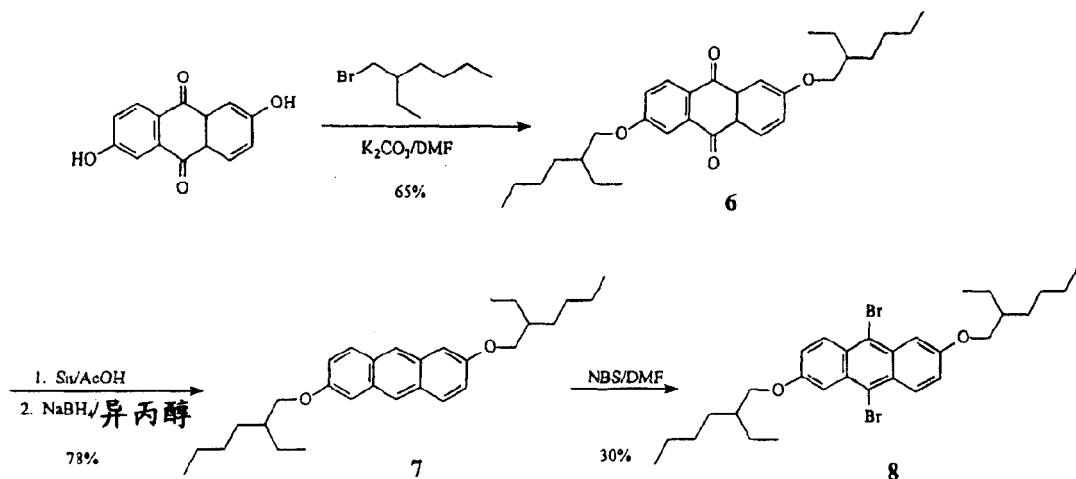
本发明中所使用的单体仅仅是说明性的。只要制备的聚合物满足以下通式的任何单体都可以使用：



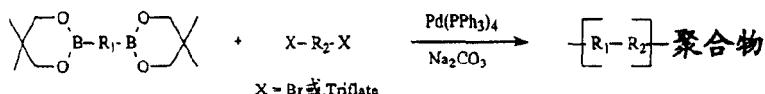
典型的单体以及聚合物合成见于方案 1 - 3 的说明。
单体的合成



方案1



方案2



方案3

实施例 1：4-(2-乙基己氧基)-溴苯(化合物 1)的合成

在一个 1 升的圆底烧瓶中加入 4-溴苯酚 (60.0 克, 0.35 摩尔), 碳酸钾 (52.7 克, 0.38 摩尔), 2-乙基己基溴 (73.7 克, 0.38 摩尔) 和 200 毫升 DMF。反应混合物在 90℃ 氮气氛围下搅拌过夜。反应物倒入水中并用醚抽提三次, 混合有机相用水洗三次并用硫酸镁干燥。除掉溶剂后, 获得浅棕色的液体粗产物。通过硅胶柱色谱并用醚/己烷 (10/90) 作为洗脱剂获得 71.2 克浅黄色液体纯产物, 产率为 72%。¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.88–0.93 (m, 6H, CH₃), 1.27–1.46 (m, 8H), 1.65–1.74 (m, 1H), 3.78 (d, J=5.7 Hz, 2H, OCH₂), 6.76 (d, J=8.9 Hz, 2H), 7.33 (d, J=8.9 Hz, 2H)。¹³C NMR (CDCl₃): 11.08, 14.08, 23.03, 23.80, 29.05, 30.46, 39.29, 70.72, 112.42, 116.29, 132.11, 158.47. FD-MS: m/z 285 (M⁺)。

实施例 2：2,6-二(叔丁基二甲基甲硅氧基)蒽醌(化合物 2)的合成

在一个 2 升的圆底烧瓶中加入 2, 6-二羟基蒽醌(80.0 克, 0.33 摩尔), 咪唑(108.8 克, 1.6 摩尔), 叔丁基二甲基甲硅烷氯(115.5 克, 0.77 摩尔) 和 600 毫升 DMF. 深红色混合物在 90℃ 加热 3 小时. 薄层色谱表明反应完全. 冷却反应物并倒入 2 升冷水中. 过滤出墨绿色的针状沉淀物并用水和甲醇洗涤. 墨绿色晶体溶于醚中并过滤掉黑色不溶物. 浓缩浅黄色滤液, 粗产物悬浮在沸腾的甲醇中. 过滤黄色沉淀物得到纯的 85.1 克产物, 呈黄色丝状晶体, 产率为 54%. ^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.28 (s, 12H), 1.00 (s, 18H), 7.14 (dd, J₁=8.5Hz, J₂=2.5Hz, 2H), 7.64 (d, J=2.5Hz, 2H), 8.17 (d, J=8.5Hz, 2H). ^{13}C NMR (CDCl₃): 4.36, 25.53, 117.35, 125.34, 127.57, 129.73, 135.73, 161.26, 182.17. Mp 131–133℃, FD-MS: m/z 468 (M⁺).

实施例 3: 2, 6-二羟基-9, 10-二(4-(2-乙基己氧基)苯基)蒽(化合物 3)的合成

化合物 1(18.3 克, 0.064 摩尔)溶解在 60 毫升无水 THF 中并冷却到 -78℃. 在此溶液中缓慢加入正丁基锂(2.5M, 溶于己烷中, 25.6 毫升, 0.064 摩尔), 维持温度 -60℃ 以下. 加完以后, 橙黄色溶液在 -78℃ 搅拌 1 小时. 化合物 2(10.0 克, 0.021 摩尔)溶解在 30 毫升无水 THF 中并滴加上述冷却的溶液. 薄层色谱分析表明 3 小时后反应完成. 反应物轻微加热, 缓慢加入 HI 溶液(47% 水溶液, 39 毫升, 0.21 摩尔)以淬灭反应并去掉 TBDMS 基团保护. 深棕色反应物加热到回流 10 分钟. 减压除去大部分溶剂. 反应混合物随后用二氯甲烷抽提 3 次. 混合有机相用饱和硫酸氢钠溶液、水和盐水洗涤并用硫酸镁干燥. 得到棕色粘性油状的粗产物并通过硅胶柱色谱并用 15/85 的醚/己烷作为洗脱剂纯化得到 5.5 克浅绿黄色固体纯产物, 产率为 42%. ^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.92–1.01 (m, 12H, CH₃), 1.26–1.46 (m, 16H), 1.77–1.86 (m, 2H), 3.96 (d, J=5.7Hz, 4H, OCH₂), 4.93 (s, br, 2H, OH), 6.91 (d, J=2.3Hz, 2H), 6.95 (dd, J₁=9.5Hz, J₂=2.4Hz, 2H), 7.09 (d, J=8.6Hz, 4H, 苯基), 7.31 (d, J=8.6Hz, 4H, 苯基), 7.60 (d, J=9.4Hz, 2H), ^{13}C NMR (CDCl₃): 11.17, 14.13, 23.09, 23.91, 29.13, 30.58, 39.46, 70.62, 106.88, 114.49, 118.59, 127.33, 129.00, 129.93, 131.02, 132.21, 151.75, 158.72, M. p. 195–197℃. FD-MS: m/z 618 (M⁺).

实施例 4: 2, 6-二(triflate)-9, 10-二(4-(2-乙基己氧基)苯基)蒽(化合物 4)的合成

化合物 3(4.5 克, 0.007 摩尔)溶解在 50mL 无水吡啶中, 并冷却到 0℃。Triflate 酰(6.2 克, 0.022 摩尔)慢慢加入到此红褐色的溶液中。此深绿色的反应物在室温下搅拌 20 分钟。薄层色谱指示反应完成。反应物倒入水中, 并用醚(3×200 毫升)抽提。混合有机相用 2N 盐酸(2×200 毫升)洗涤, 并用 MgSO_4 干燥。粗产物通过硅胶柱色谱用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{己烷}$ (10/90)纯化, 得到 5.9 克蓝荧光黄色晶体产物, 产率是 92%。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.94–1.04 (m, 12H, CH_3), 1.38–1.60 (m, 16H), 1.81–1.88 (m, 2H), 4.01 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 4H, OCH_2), 7.16 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H, 苯基), 7.25 (dd, $J_1=9.5\text{Hz}$, $J_2=2.4\text{Hz}$, 2H), 7.35 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H, 苯基), 7.66 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 2H,), 7.88 (d, $J=9.5\text{Hz}$, 2H)。M.p. 103–104℃。FD-MS: m/z 882 (M^+)。

实施例 5: 2, 6-二(2, 2-二甲基三亚甲基二硼酸酯)-9, 10-二(4-(2-乙基己氧基)苯基)蒽(化合物 5)的合成

化合物 4(4.1 克, 0.005 摩尔), 二硼酸双(新戊二醇酯)(2.3 克, 0.01 摩尔), 1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钯(II)/二氯甲烷络合物(0.23 克, 占化合物 4 的 6 摩尔%), 1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(0.15 克, 占化合物 4 的 6 摩尔%)和乙酸钾(2.7 克, 0.028 摩尔)与 50 毫升二氧杂环己烷混合。混合物用氮气脱气 10 分钟。接着加热到 80 ℃过夜。反应物冷却并加入 50 毫升冰水。形成褐色沉淀物并过滤, 用水和己烷洗涤。黄褐色固体溶解在醚中, 用水洗涤(5×100 毫升), 除去副产物新戊二醇得到 3.3 克浅黄褐色固体产物, 产率是 88%。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.94–1.04 (m, 24H, CH_3), 1.21–1.43 (m, 16H), 1.80–1.88 (m, 2H), 3.72 (s, 8H), 4.02 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 4H, OCH_2), 7.14 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H, 苯基), 7.38 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H, 苯基), 7.62–7.70 (m, 4H), 8.28 (s, 2H)。 $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: 11.24, 14.16, 21.95, 23.12, 23.95, 29.20, 30.64, 31.83, 39.57, 70.71, 72.24, 114.38, 126.02, 128.25, 130.20, 130.98, 131.26, 132.38, 132.49, 134.41, 134.52, 137.47, 158.59。M.p. 191–193℃。FD-MS: m/z 810 (M^+)。

实施例 6: 2, 6-二(2-乙基己氧基)蒽醌(化合物 6)的合成

2, 6-二羟基蒽醌(100.0 克, 0.42 摩尔)和 2-乙基己基溴(165.0

克, 0.86 摩尔)溶于 1 升 DMF 中。在此溶液中加入无水碳酸钾(120.0 克, 0.87 摩尔)。反应物加热到 90℃ 过夜。大部分 DMF 被除去并加入 500 毫升水。反应物用醚抽提(3×400 毫升), 用盐水洗涤(1×200 毫升), 并用硫酸镁干燥。除去溶剂并将反应粗产物在甲醇中重结晶, 得到 125.2 克黄色粉状产物, 产率为 65%。 ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92–0.98 (m, 12H, CH_3), 1.34–1.54 (m, 16H), 1.75–1.81 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 4.02 (d, $J=5.5\text{Hz}$, 4H, OCH_2), 7.19 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.70 (s, 2H), 8.19 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3): 11.12, 14.06, 23.04, 23.88, 29.08, 30.51, 39.34, 71.34, 110.64, 120.84, 127.00, 129.62, 135.88, 164.29, 182.27, M.p. 49–51℃. FD-MS: m/z 464 (M^+)。

实施例 7: 2,6-二(2-乙基己氧基)蒽(化合物 7)的合成

在一个 1 升的圆底烧瓶中加入化合物 6(75.0 克, 0.16 摩尔), 锡(80.0 克, 0.67 摩尔)和 375 毫升乙酸。反应回流 2 小时, 在此过程中反应物成为浆状。反应物冷却至室温倾析去顶层物质。固体物质用二氯甲烷洗涤。混合有机相用水, 饱和碳酸氢钠溶液和盐水洗涤, 并用硫酸镁干燥。除去溶剂得到 72.1 克黄色固体。黄色固体溶解在 200 毫升异丙醇中并逐滴加入到溶于 300 毫升异丙醇的 NaBH_4 (6.50 克, 0.17 摩尔)溶液中。反应物加热到回流过夜。冷却到室温后, 反应物用稀释的盐酸溶液淬火并倒入水中。过滤收集黄色沉淀物, 用水和乙醇洗涤并干燥, 得到 55.2 克黄色粉状纯产物, 两步的产率为 78%。 ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92–1.62 (m, 14H, 烷基), 1.79–1.87 (m, 1H, 烷基), 3.99 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H, OCH_2), 7.14 (d, $J=9.4\text{Hz}$, 2H), 7.17 (s, 2H, 蒽 1 和 5), 8.17 (s, 2H, 蒽 9 和 10), ^{13}C NMR (CDCl_3): 11.19, 14.10, 23.10, 24.07, 29.18, 30.72, 39.44, 70.48, 104.58, 120.85, 124.09, 128.71, 129.06, 131.30, 156.22. M.p. 60–62℃. FD-MS: m/z 436 (M^+)。

实施例 8: 9,10-二溴-2,6-二(2-乙基己氧基)蒽(化合物 8)的合成

在 150 毫升 DMF 中加入化合物 7(13.5 克, 0.031 摩尔)并冷却到 0℃。在此悬浮液中加入溶于 60 毫升 DMF 的 NBS(11.60 克, 0.065 摩尔)。加入 NBS 后, 反应物变得澄清并转为深绿色。反应物在氮气氛围下于室温时搅拌过夜。反应物倒入 200 毫升水中, 并用二氯甲烷(3×300

毫升)抽提。混合有机相用水(3×100 毫升)和盐水(1×100 毫升)彻底洗涤，并用硫酸镁干燥。除去溶剂后，深棕色残余物用己烷洗涤，收集黄绿色晶体。粗晶体用丙酮重结晶得到片状黄绿色荧光产物。合并滤液并通过硅胶柱色谱用己烷作为洗脱剂纯化。反应总产物为 5.5 克，产率 30%。 ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.93–1.70 (m, 14H, 烷基), 1.81–1.89 (m, 1H, 烷基), 3.12 (d, $J=5.4\text{Hz}$, 2H, OCH_2), 7.34 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H), 8.00 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H), 8.71 (s, 2H, 葡 1 和 5)。 ^{13}C NMR (CDCl_3): 11.12, 14.10, 23.08, 23.93, 29.15, 30.52, 39.88, 72.76, 107.74, 117.02, 125.27, 129.51, 129.75, 130.12, 152.87. M. p. 103–105°C。FD-MS: m/z 590 (M^+)。

聚合物的合成

实施例 9: 聚合物 17 的合成

化合物 5 (0.73 克, 0.9 毫摩尔), 化合物 4 (0.80 克, 0.9 毫摩尔) 和 Aliquat®336 (0.050 克, 占化合物 5 的 13 摩尔%) 溶解在 4.5 毫升的甲苯中。2M Na_2CO_3 水溶液 (1.5 毫升, 3.0 毫摩尔) 加入到此溶液中。反应混合物用干燥的氮气鼓泡 15 分钟, 接着加入催化剂四(三苯基膦)钯 (40 毫克, 占化合物 5 的 3 摩尔%)。反应加热剧烈回流 24 小时, 加入少量的苯基亚硼酸用于溴基封端。反应加热 13 个小时, 加入溴苯以封端亚硼酸酯基。反应物再加热 6 个小时, 接着倒入 60mL 甲醇中。沉淀的聚合物用甲醇, 稀释的盐酸溶液洗涤, 干燥得到浅黄色聚合物 0.82 克, 产率 7%。接着聚合物在索格利特抽提器里用丙酮抽提过夜除掉寡聚物和残留的催化剂。聚合物从氯仿到甲醇再沉淀三次得到最终聚合物 0.80 克。体积排阻色谱 (SEC) (在 THF 中使用聚苯乙烯作为标准物) 分析表明聚合物有 9390 的重均分子量和 1.78 的多分散度。热分析表明聚合物有 435°C 的起始热分解温度, 在 435°C 之前没有观察到玻璃化转变温度。

实施例 10: 聚合物 20 的合成

按照制备聚合物 17 的步骤。化合物 5 (1.50 克, 1.85 毫摩尔), 化合物 2 (1.10 克, 1.85 毫摩尔) 和 Aliquat®336 (0.10 克) 溶解在 9.5 毫升的甲苯中。2M Na_2CO_3 水溶液 (3.1 毫升, 6.2 毫摩尔) 和催化剂四(三苯基膦)钯 (80 毫克) 加入到此溶液中。在聚合和纯化后得到 1.18 克浅黄色聚合物。聚合物的重均分子量为 8420, 多分散度为 1.59。热分析

表明聚合物有 395°C 的起始热分解温度，在 395°C 之前没有观察到玻璃化转变温度。

实施例 11：聚合物 4 的合成

按照制备聚合物 17 的步骤。化合物 4(0.85 克，1.05 毫摩尔)，4,4'-二苯基二硼酸酯(0.36 克，1.05 毫摩尔)和 Aliquat®336(0.05 克)溶解在 5 毫升甲苯中。2M Na₂CO₃水溶液(1.6 毫升，3.2 毫摩尔)和催化剂四(三苯基膦)钯(36 毫克)加入到此溶液中。在聚合和纯化后得到 0.30 克浅黄色聚合物。

电致发光装置的制造和性能

实施例 12

符合本发明要求的电致发光装置按照下面的方法构建。有机电致发光介质有单层的聚合物薄膜。

a) 涂有铟-锡氧化物(ITO)的玻璃基材依次在商业洗涤剂中进行超声波清洗，用去离子水冲洗，在甲苯蒸气中脱脂，暴露于紫外光和臭氧几分钟。

b) PEDOT 水溶液(水中，1.3%，购自 Bayer 公司的 Baytron P)在可控的旋转速度下旋转涂敷到 ITO 上，得到 500 埃的厚度。涂层在 120 °C 的烘箱中烘烤 20 分钟。

c) 聚合物的甲苯溶液(30 毫克，溶于 30 毫升溶剂中)用 0.2 μm 的聚四氟乙烯滤器过滤。聚合物溶液接着在可控的旋转速度下旋转涂敷到 PEDOT 上。聚合物薄膜的厚度在 500-700 埃之间。

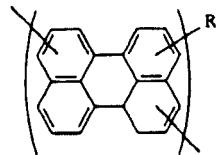
d) 在聚合物薄膜的顶部沉积着厚 2000 埃的阴极层，由原子比为 10:1 的 Mg 和 Ag 组成。

上面的顺序完成了电致发光装置的沉积。该装置接着密封保存在干燥的手套式操作箱中，以隔绝周围环境的影响。

图 4, 5 和 6 分别表明了聚合物 17, 20 和 4 的吸收、发射、和 PL 谱。由聚合物 17 和 20 制造的装置的 EL 谱如图 7 所示。吸收和发射谱由稀释的甲苯溶液获得，光致发光谱(PL)由聚合物的固体薄膜获得，电致发光谱(EL)由 ITO(PEDOT)/聚合物/Mg:Ag 电致发光装置获得。

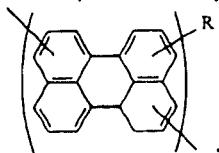
本发明的其它特征包括在下面。

电致发光装置中 Ar 代表：

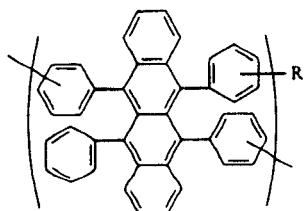


其中：R是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氨基、硝基、氯、溴或氟原子。

电致发光装置中 Ar 代表：

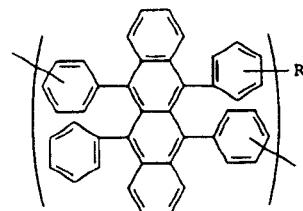


电致发光装置中 Ar 代表：

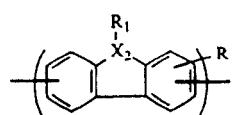


其中：R是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氨基、硝基、氯、溴或氟原子。

电致发光装置中 Ar 代表：



电致发光装置中 Ar 代表：

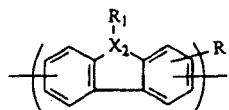


其中：R是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氨基、硝基、氯、溴或氟原子。

或氯基、硝基、氟、溴或氯原子。

R_1 是取代基，可以是氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基；和
 X_2 是一个氮或碳原子。

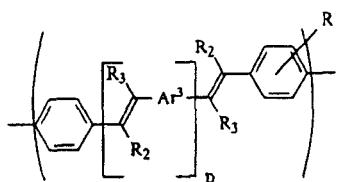
电致发光装置中 A_1 代表：



其中： R_1 是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基；和

X_2 是一个氮或碳原子。

电致发光装置中 A_1 代表：

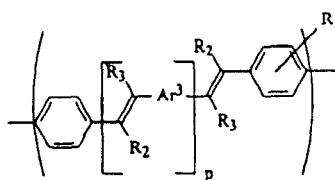


其中： Ar^3 和 A_1 相同；

R_2 和 R_3 独立地为氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氯基；和

R 是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氯基、硝基、氟、溴或氯原子。

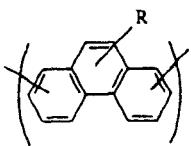
电致发光装置中 A_1 代表：



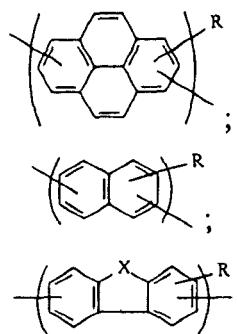
其中： Ar^3 和 A_1 相同；且

R_2 和 R_3 独立地为氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氯基。

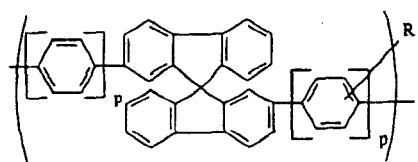
电致发光装置中 A_T 代表：



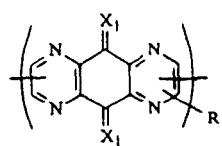
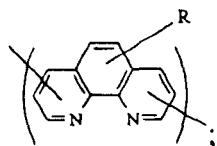
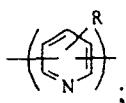
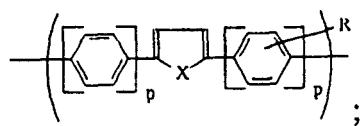
其中：R 是取代基，包括氢、1-24 个碳原子的烷基，或者 6-28 个碳原子的芳基或取代芳基，或 4-40 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或氨基、硝基、氯、溴或氟原子；



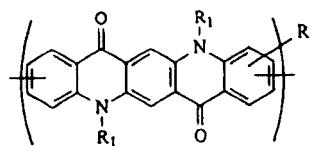
其中：X 是一个 O 或 S 原子；



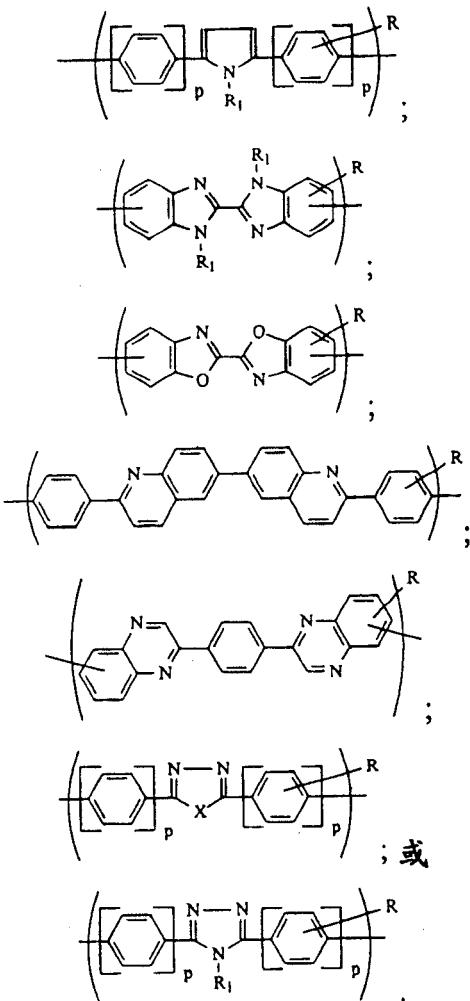
其中：p 是 0-2 的整数；



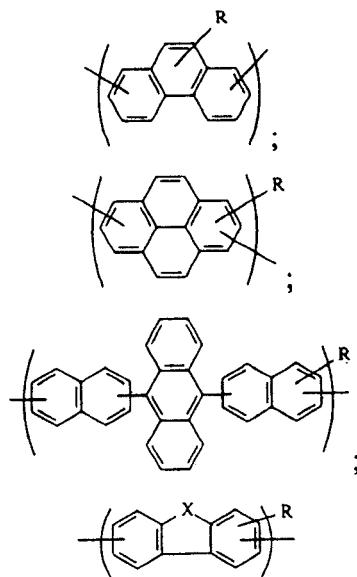
其中：X₁是O原子或两个氨基；



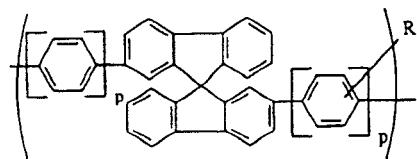
其中：R₁是取代基，包括氢、1-24个碳原子的烷基，或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基，或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基；



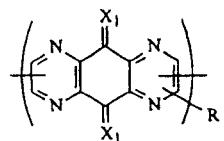
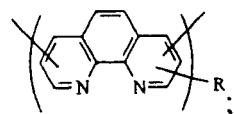
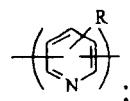
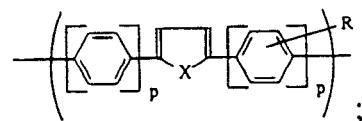
电致发光装置中 A_T 代表：



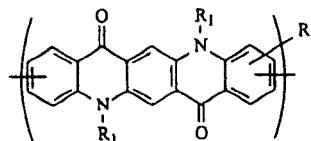
其中：X是一个O或S原子；



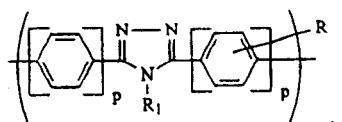
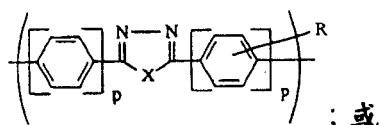
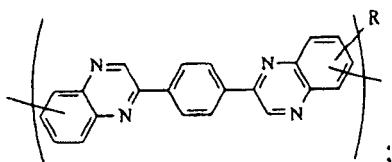
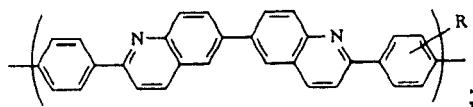
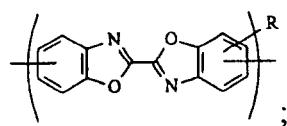
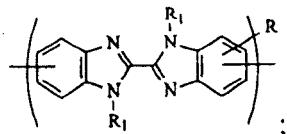
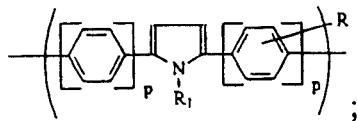
其中：p是0-2的整数；



其中：X₁是O原子或两个氨基；



其中: R₁是取代基, 包括氢、1-24个碳原子的烷基, 或者6-28个碳原子的芳基或取代芳基, 或4-40个碳原子的杂芳基或取代杂芳基;



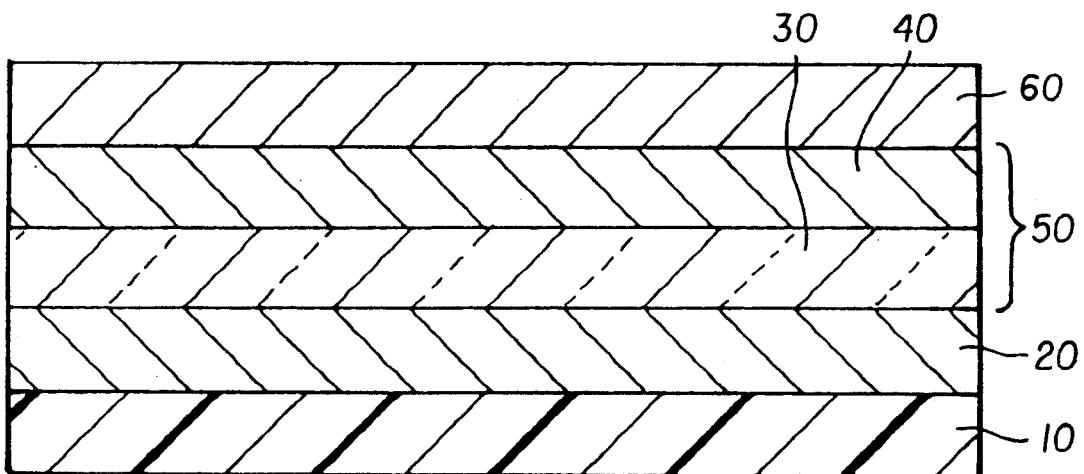


图 1

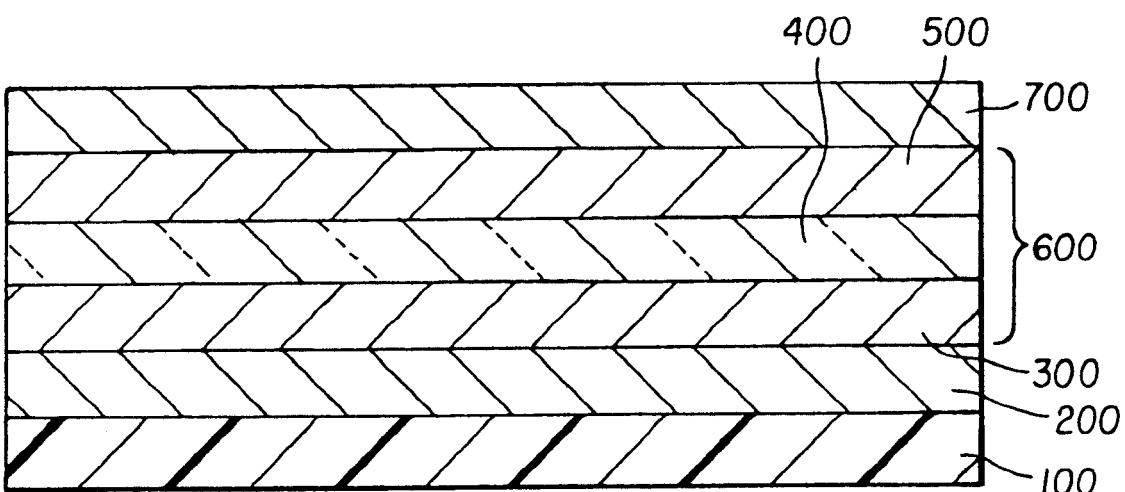


图 2

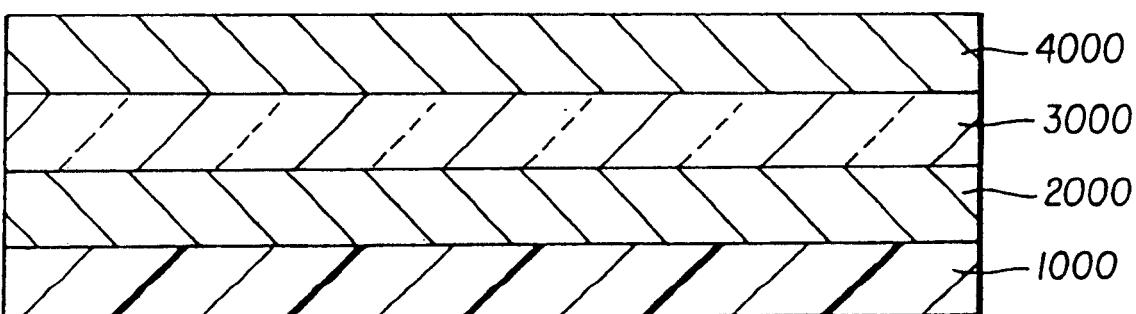


图 3

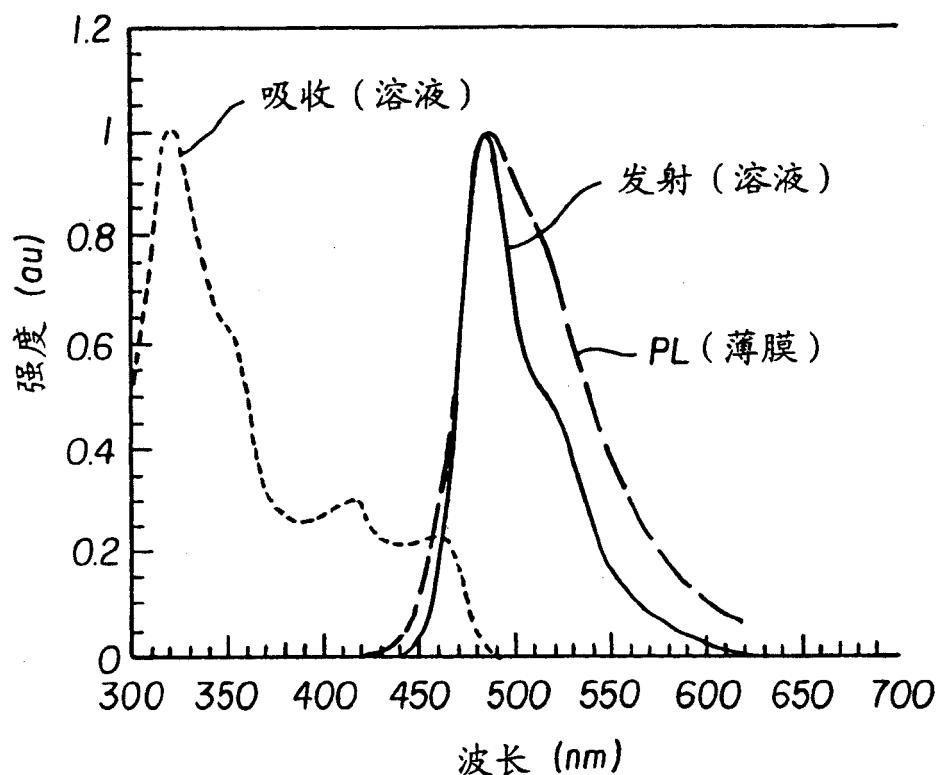


图 4

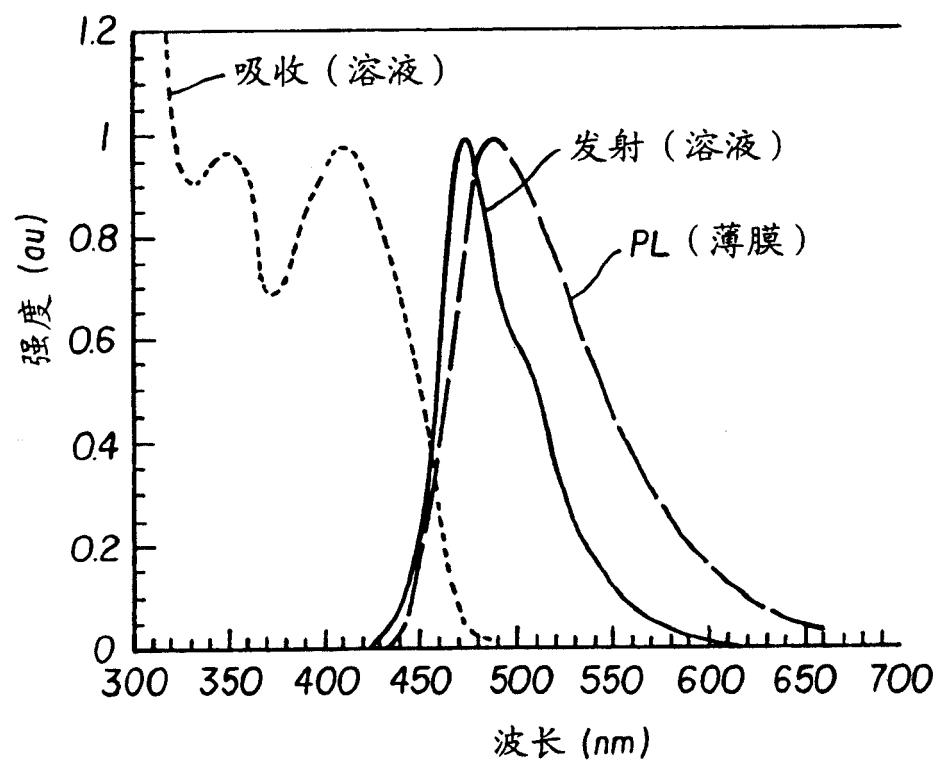


图 5

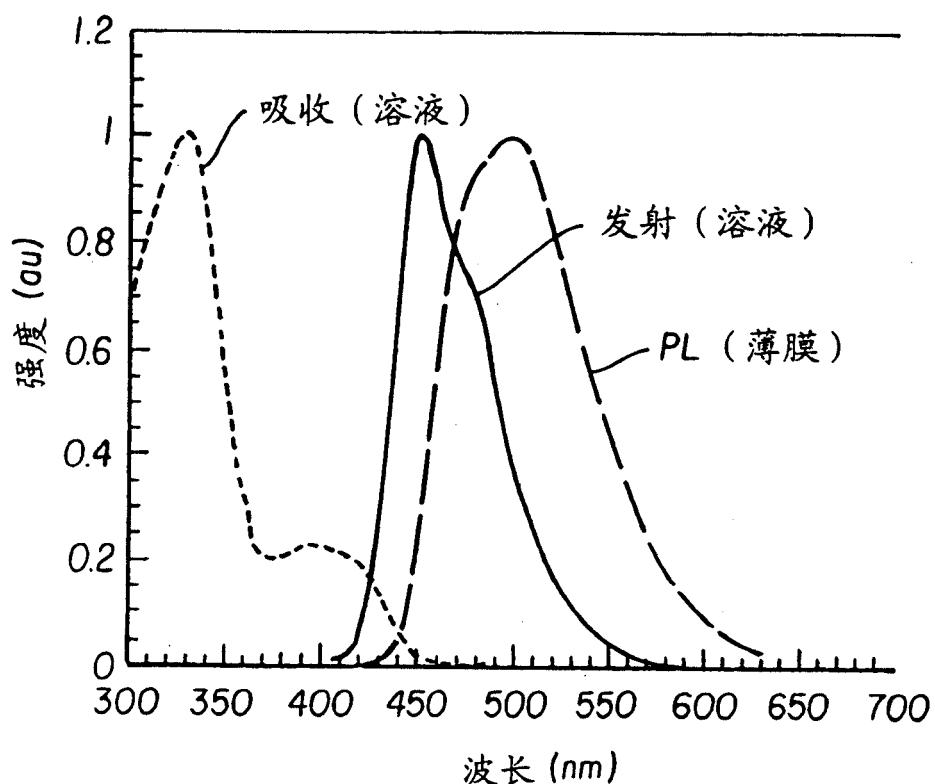


图 6

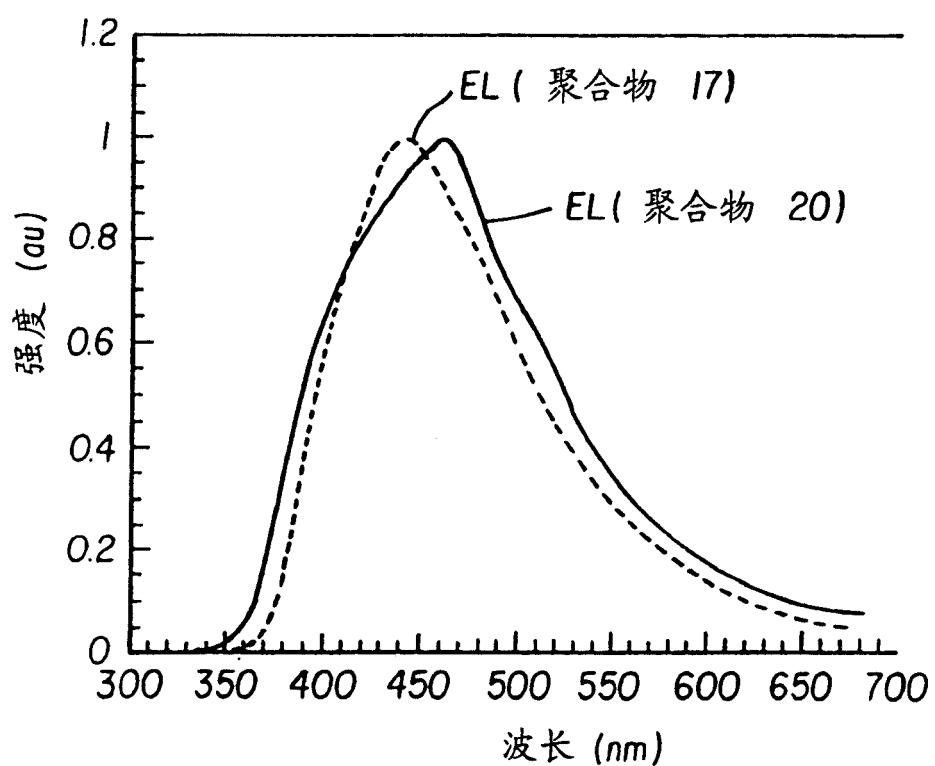


图 7

专利名称(译)	含有二芳基蒽聚合物的电致发光装置		
公开(公告)号	CN100425671C	公开(公告)日	2008-10-15
申请号	CN02142112.9	申请日	2002-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
[标]发明人	郑世莺 石建民 KM·韦斯		
发明人	郑世莺 石建民 K·M·韦斯		
IPC分类号	C09K11/06 H01L33/00 H01L51/50 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0035 C08G61/123 H01L51/5012 C08G61/10 C09K2211/1475 H01L51/0036 Y10S428/917 C09K2211/1458 H01L51/0039 H01L51/0052 C09K2211/1416 H01L51/0043 C09K11/06 H01L51/0038 C09K2211/1466		
代理人(译)	张元忠		
优先权	09/941120 2001-08-28 US		
其他公开文献	CN1407054A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

一种电致发光装置，包括一个阳极、一个阴极和一个含有置于阳极和阴极之间的聚合物发光材料的发射层，聚合物发光材料包括基于二芳基蒽的共轭聚合物，具有下式的重复单元：其中：Ar¹，Ar²和Ar各自分别是6到40个碳原子的芳基或取代芳基；或者Ar¹，Ar²和Ar各自分别是4到40个碳原子的取代杂芳基或非取代杂芳基。

