

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C08F 212/32 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480024975.2

[45] 授权公告日 2009年7月8日

[11] 授权公告号 CN 100509996C

[22] 申请日 2004.8.27

[21] 申请号 200480024975.2

[30] 优先权

[32] 2003.8.29 [33] JP [31] 306711/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/012771 2004.8.27

[87] 国际公布 WO2005/021678 英 2005.3.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.28

[73] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小山珠美 五十岚威史 近藤邦夫

田口勇 门田隆二

[56] 参考文献

WO03018653A 2003.3.6

CN1409581A 2003.4.9

审查员 狄延鑫

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

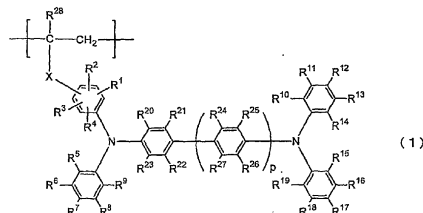
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 1 页

[54] 发明名称

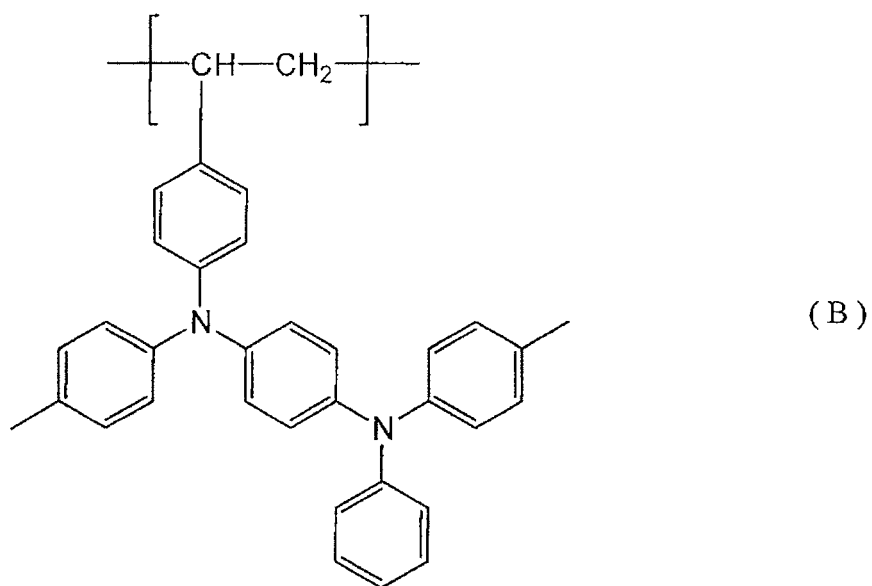
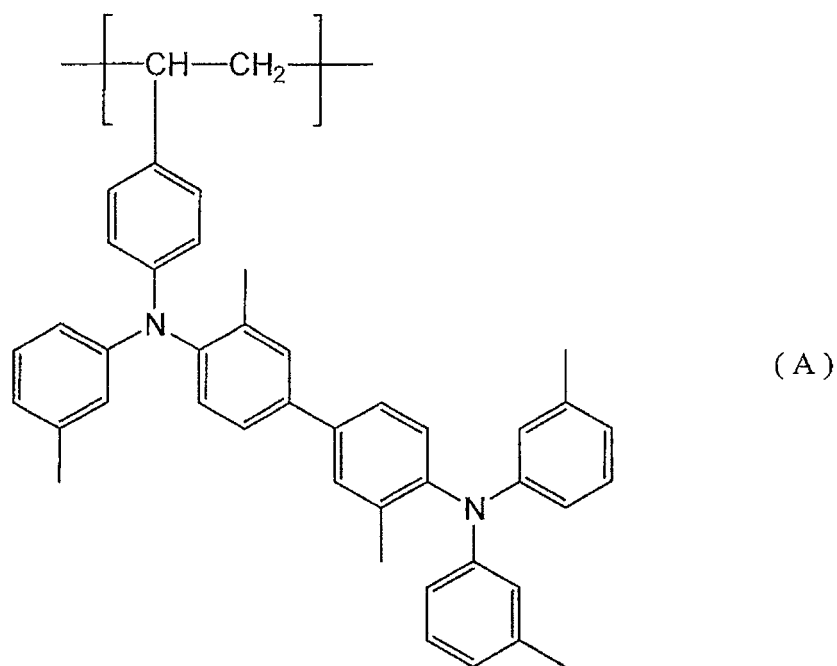
磷光聚合物和使用它的有机发光器件

[57] 摘要

本发明涉及一种磷光聚合物，其含有磷光单体单元和具有由(1)式所表示的三苯基胺结构的空穴输送单体单元：(其中符号具有与说明书中相应符号相同的意义)，以及使用该化合物的发光设备。本发明的磷光聚合物聚合物的使用使得生产适于增大发射面积和大量生产的在低电压下具有高发光效率有机发光器件成为可能。



1. 一种磷光聚合物，其含有磷光单体单元和由 (A) 或 (B) 式所表示的单体单元：



2. 权利要求 1 的磷光聚合物，其还含有电子输送单体单元。
3. 权利要求 2 的磷光聚合物，其中电子输送单体单元中的电子输送部分选自：噁二唑衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、苯并噁唑衍生物、

咪唑衍生物和喹啉醇衍生物金属络合物。

4. 权利要求 1 的磷光聚合物,其中磷光单体单元含有可聚合的基团和发磷光的部分,且发磷光的部分包含在磷光聚合物的侧链中。
5. 权利要求 1 的磷光聚合物,其中磷光单体单元含有过渡金属络合物。
6. 有机发光器件,其包含插入阳极和阴极之间的一个或多个聚合物层,其中至少一个聚合物层含有权利要求 1-5 中任一项的磷光聚合物。
7. 权利要求 6 的有机发光器件,其含有经过 UV 臭氧辐射处理或高频等离子体处理的阳极。
8. 权利要求 7 的有机发光器件,其中高频等离子体处理使用含有有机物质的气体来实施。
9. 权利要求 8 的有机发光器件,其中含有有机物质的气体至少含有碳氟化合物和甲烷之一。
10. 权利要求 7 的有机发光器件,其中高频等离子体处理使用至少含有氧气和氩气之一的气体来实施。

磷光聚合物和使用它的有机发光器件

相关申请

本文是依据 35U.S.C.§111(a)提出的申请, 根据 35U.S.C.§119(e)(1)要求根据 35U.S.C.§119(b)的 2003 年 9 月 4 日提交的临时申请 60/499706 的权利。

技术领域

本发明涉及磷光聚合物以及用于平面显示板或其中所用背光的有机发光器件 (OLED)。

技术背景

自从 Eastman Kodak Company 的 C.W. Tang 等人在 1987 年 (*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, Page 913, 1987) 公开了一种高亮度器件后, 有机发光器件的材料和结构已经得到了很大的改善, 最近这些器件已经被实际应用到汽车音响系统和移动电话等上。为了进一步扩大这些有机 EL (电致发光) 器件的应用, 现在正积极开发可以增大发光效率或耐久性的材料, 全色显示系统等。特别是从将器件应用到中型或大型面板和照明装置的角度来考虑, 需要提高发光效率以获得更高的亮度。然而, 常规有机 EL 器件是利用激发单重态来发光的, 也就是, 荧光, 而由于在电子激发中单重激子 (singlet exciton) 对三重激子 (triplet exciton) 的形成比例为 1/3, 在有机发光器件中内量子效率 (internal quantum efficiency) 的上限是 25% (相当于当光输出耦合效率 (light out-coupling efficiency) 为 20% 时 5% 的外量子效率 (external quantum efficiency))。

在这种情况下, M. A. Baldo 等人公开在室温的三重激发态下能够发出磷光的铱配位体等可以获得 7.5% 的外量子效率 (相当于当光输出耦合效率

为 20% 时 37.5% 的内量子效率), 它超过 5% 的常规外量子效率上限。此外, 通过调整器件的主材料 (host material) 材料或结构可以获得几乎为 20% 的更高效率 (*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, Page 5048, 2001), 而作为获得超高效率的方法, 这已经引起人们的关注。特别是使用 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 等作为基质材料的方法 (WO 01/41512)。

然而, 这种发磷光的铀配位体是低分子量化合物, 通过真空沉积法形成一层膜。尽管真空沉积法已经被广泛用于低分子量发光材料的成膜, 该方法的缺点是要求要有真空装置, 而且要形成的有机膜的面积越大, 就越难形成厚度均匀的膜或高致密的图案。这样, 该方法未必适合于大面积面板的大量生产。

在这样的情况下, 对于涉及适合用于生产具有更大发光面积的有机发光器件的方法及其大量生产的方法, 通过旋涂法、喷墨法、印刷法等将发光聚合物材料制成膜的方法已经被开发出来。这些技术已经被广泛用于荧光聚合物材料并且正在开发磷光聚合物材料的方法。据报道通过使用带着含有发磷光的部分和载体输送部分的侧链的磷光聚合物材料可获得超过 5% 的外量子效率 (*Proceedings of The 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL2002)*, p.283-286, 2002)。在这篇文献中, 空穴运输部分为乙烯基咔唑结构。

虽然, 上面的磷光聚合物展示出约 6% 的外量子效率, 它仅稍微超过荧光器件的外量子效率极限 5%。因此, 这种材料不能获得预期的高的发磷光器件的外量子效率。

发明内容

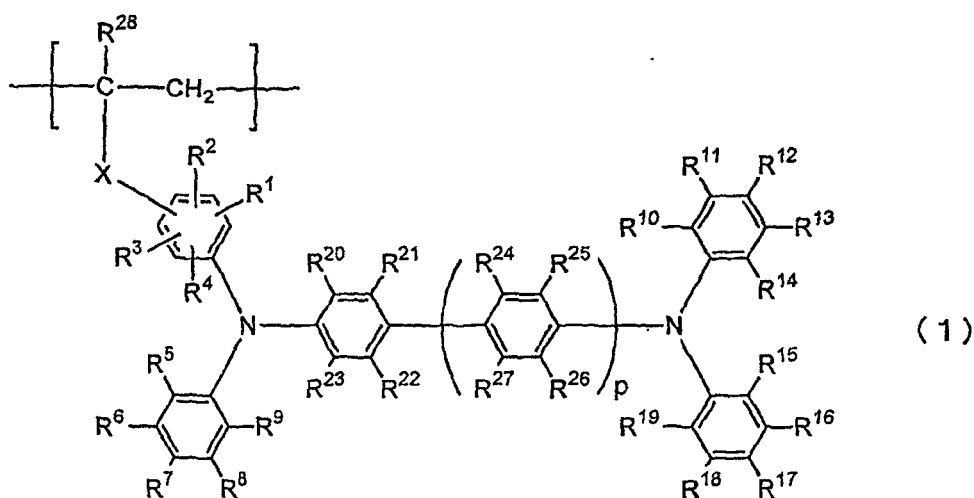
尽管已经开发出了适于增加发射面积和大量生产的高效磷光聚合物材料, 依然还没有获得在低电压下能够展现出足够高效的发磷光的材料以及使用它的有机发光器件。因此, 本发明的一个目的是要提供一种磷光聚合物材料以及使用它的有机发光器件, 它在低电压下展现出高发光效率并

适合用来生产大屏幕 OLED 显示器和大量生产。

作为对常规磷光聚合物材料要求高驱动电压和由于空穴运输部分的乙烯基吡唑结构而展现出低的功率效率这个观点进行许多研究的结果，本发明人已经发现空穴运输部分为三苯胺结构时可以降低驱动电压和提高外量子效率。通过这个发现本发明得以实现。

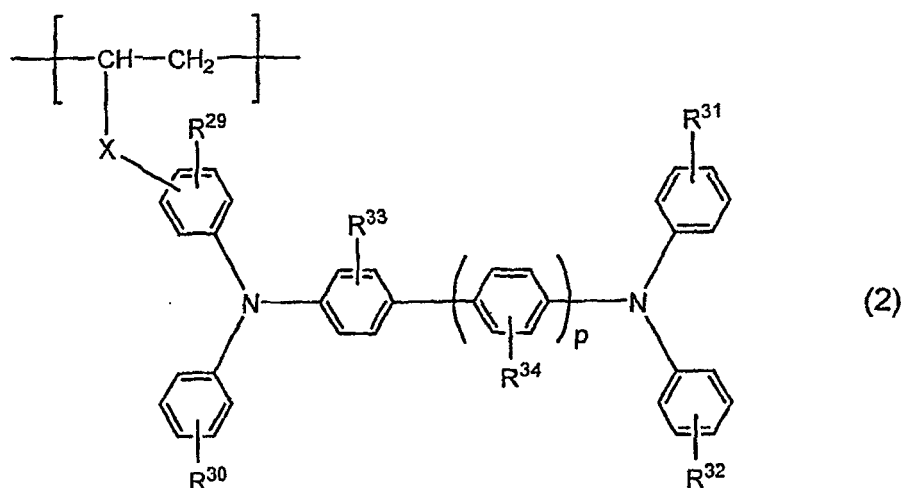
这样，本发明就涉及到下列的磷光聚合物和有机发光器件。

1. 一种磷光聚合物，其含有磷光单体单元和由 (1) 式所表示的单体单元：



其中， R^1 到 R^{27} 独立地代表氢原子、卤素原子、氰基、氨基、有 1 到 6 个碳原子的烷基或有 1 到 6 个碳原子的烷氧基，连接到同一苯基相邻碳原子上的 R^1 到 R^{19} 基团可连接在一起形成稠环； R^{28} 代表氢原子或有 1 到 6 个碳原子的烷基；X 代表单键、氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基，或苯基)、-CO- 或有 1 到 20 个碳原子的二价有机基团，有机基团可被选自下列的原子或基团所取代：氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基或苯基) 和 -CO-；p 是 0 或 1。

2. 项目 1 的磷光聚合物，其含有磷光单体单元和由 (2) 式所表示的单体单元：



其中， R^{29} 到 R^{34} 独立地代表氢原子、有 1 到 6 个碳原子的烷基、或有 1 到 6 个碳原子的烷氧基； X 代表单键、氧原子 ($-O-$)、硫原子 ($-S-$)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基，或苯基)、 $-CO-$ 或有 1 到 20 个碳原子的二价有机基团，有机基团可被选自下列的原子或基团所取代：氧原子 ($-O-$)、硫原子 ($-S-$)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基，或苯基) 和 $-CO-$ ； p 是 0 或 1。

3. 项目 1 或 2 的磷光聚合物，其还含有电子输送单体单元。

4. 项目 3 的磷光聚合物，其中电子输送单体单元中的电子输送部分选自：噁二唑衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、苯并噁唑衍生物、咪唑衍生物和喹啉醇衍生物金属络合物。

5. 项目 1 或 2 的磷光聚合物，其中磷光单体单元含有可聚合的基团和发磷光的部分，且发磷光的部分在磷光聚合物的侧链中。

6. 项目 1 或 2 的磷光聚合物，其中磷光单体单元含有过渡金属络合物。

7. 有机发光器件。其包含插入阳极和阴极之间的一层或多层聚合物，其中至少一个聚合物层含有项目 1 到 6 中任一项的磷光聚合物。

8. 项目 7 的有机发光器件，其含有经过 UV 臭氧辐射处理或高频等离子体处理的阳极。

9. 项目 8 的有机发光器件, 其中高频等离子体处理使用含有有机物质的气体来实施。

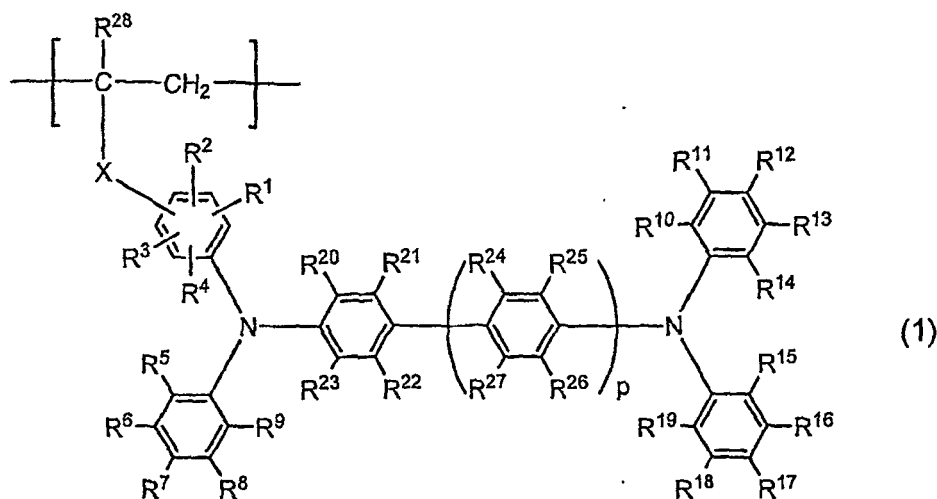
10. 项目 9 的有机发光器件, 其中含有有机物质的气体至少含有碳氟化合物和甲烷之一。

11. 项目 8 的有机发光器件, 其中高频等离子体处理优选使用至少含有氧气和氩气之一的气体来实施。

本发明的详细说明

下面根据图对本发明的实施方案进行具体说明。

根据本发明, 提供了一种含有由 (1) 式所代表的单体单元和磷光单体单元的磷光聚合物:



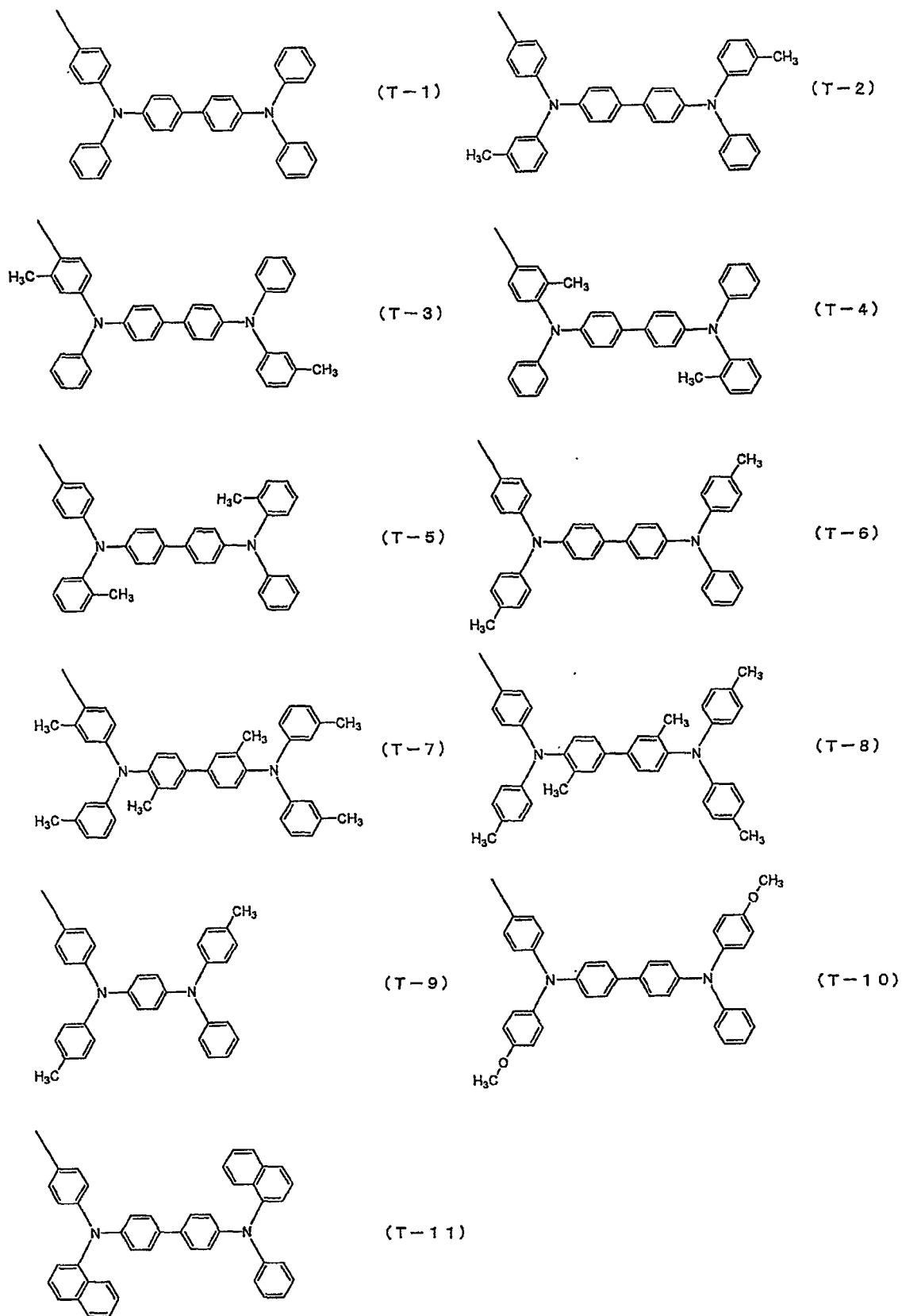
其中, R^1 到 R^{27} 独立地代表氢原子、卤素原子、氰基、氨基、有 1 到 6 个碳原子的烷基、或有 1 到 6 个碳原子的烷氧基, 连接到同一苯基相邻碳原子上的 R^1 到 R^{19} 基团可连接在一起形成稠环; R^{28} 代表氢原子或有 1 到 6 个碳原子的烷基; X 代表单键、氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基, 或苯基)、-CO- 或有 1 到 20 个碳原子的二价有机基团, 有机基团可被选自下列的原子或基团所取代: 氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基, 或苯基) 和 -CO-; p 是 0 或 1。

本发明的磷光聚合物是含有(1)式所代表的单体单元和磷光单体单元的共聚物。(1)式所代表的单体单元是由具有三苯胺结构的部分,衍生自碳-碳双键、形成聚合物链的部分所构成的,而两个部分之间是通过连接基团 X 来连接的。

(1)式中的 R^1 到 R^{27} 可以分别是氢原子、卤素原子、氰基、氨基、有 1 到 6 个碳原子的烷基、或有 1 到 6 个碳原子的烷氧基。对于 R^1 到 R^{27} , 卤素原子的例子包括氟原子、氯原子、溴原子,以及碘原子。对于 R^1 到 R^{27} , 有 1 到 6 个碳原子的烷基例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。对于 R^1 到 R^{27} , 有 1 到 6 个碳原子的烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、异丁氧基及叔丁氧基。在 R^1 到 R^{19} 当中,连接到同一苯基相邻碳原子上的基团可连接在一起形成稠环。

p 是 0 或 1。

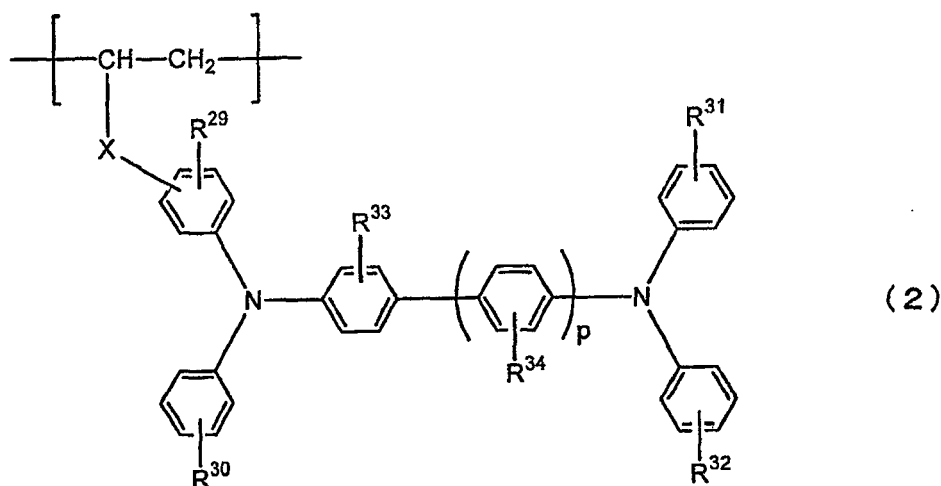
在(1)式中,优选的三苯胺结构例子包括(T-1)式到(T-11)式所表示的结构。



(1) 式中的 R^{28} 可以是氢原子或有 1 到 6 个碳原子的烷基。对于 R^{28} , 有

1 到 6 个碳原子的烷基例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。

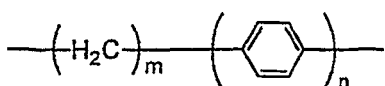
特别优选 (1) 式的单体单元具有 (2) 式所代表的结构:



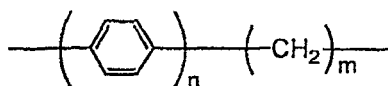
其中, R^{29} 到 R^{34} 独立地代表氢原子、有 1 到 6 个碳原子的烷基、或有 1 到 6 个碳原子的烷氧基。X 代表单键、氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基, 或苯基)、-CO-或有 1 到 20 个碳原子的二价有机基团, 有机基团可被选自下列的原子或基团所取代: 氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基, 或苯基) 和 -CO-; p 是 0 或 1。

(1) 式和 (2) 式中的连接基团 X 可以是单键、氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基, 或苯基)、-CO-或有 1 到 20 个碳原子的二价有机基团, 有机基团可被选自下列的原子或基团所取代: 氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基, 或苯基) 和 -CO-。单体单元可含有一个或多个单独的或与其他基团组合的氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基, 或苯基) 或 -CO- 的连接基团。连接基团 X 的例子包括具有 (S-1) 式到 (S-15) 式所代表的结构的基团。

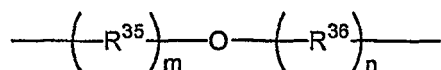
(S-1)



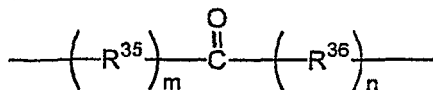
(S-2)



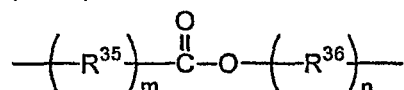
(S-3)



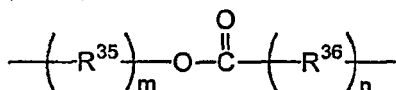
(S-4)



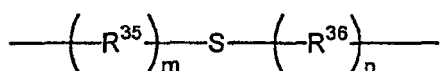
(S-5)



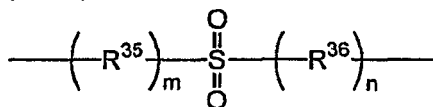
(S-6)



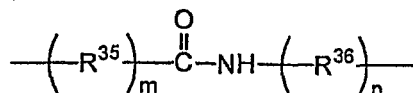
(S-7)



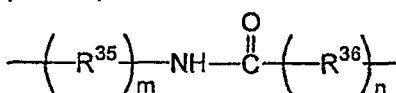
(S-8)



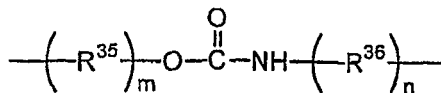
(S-9)



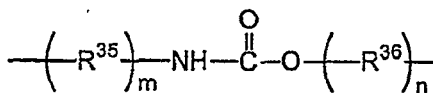
(S-10)



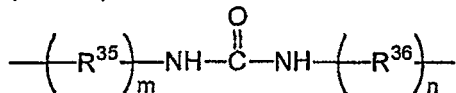
(S-11)



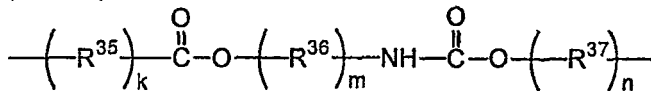
(S-12)



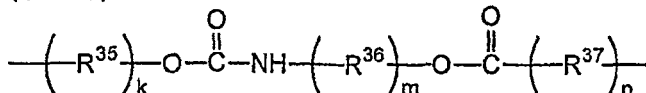
(S-13)



(S-14)



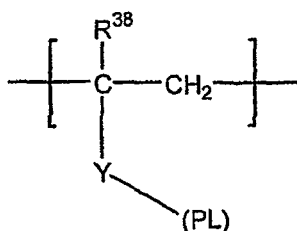
(S-15)



在这些式子中， R^{35} 、 R^{36} 和 R^{37} 独立地代表亚甲基、被取代或未被取代的亚苯基。 k 、 m 和 n 独立地代表 0, 1 或 2。

在本发明的磷光聚合物中，磷光单体单元是由发磷光的部分，衍生自

碳-碳双键的形成聚合物链的部分以及连接它们的连接基团所组成的，也就是，该结构由下列的式子来表示：



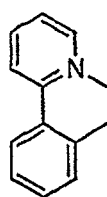
其中 (PL) 是发磷光的部分，Y 是连接基团，和在 (1) 式中所定义的 X 意思相同， R^{38} 和 R^{28} 意思相同。

在磷光单体单元中发磷光的部分 (PL) 可以是在室温下能够发磷光的化合物的一价基团，且优选为过渡金属络合物的一价基团。也就是说，发磷光的部分可以是这样的，即一个或多个配体与中心原子 M 配位而且任意一个配体都连接到连接基团 Y 上。在过渡金属络合物中所用的过渡金属 (M) 是元素周期表中原子序数为 21 的 Sc 到原子序数为 30 的 Zn 的第一过渡元素序列金属，原子序数为 39 的 Y 到原子序数为 48 的 Cd 的第二过渡元素序列金属，或原子序数为 72 的 Hf 到原子序数为 80 的 Hg 的第三过渡元素序列金属。在这些过渡金属中，优选 Pd、Os、Ir、Pt 和 Au，特别优选的是 Ir 和 Pt。

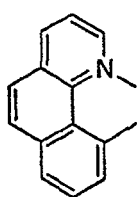
过渡金属络合物的配体可以选自在 G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Plenum Press, 1987, Akio Yamamoto, *Yuki Kinzoku Kiso to Oyo*, Shokabo Publishing Co., Ltd., 1982 等中所描述的配体。优选的配体是卤素配体，含氮的杂环配体如苯基吡啶配体、苯并噻吩基吡啶配体、苯并喹啉配体、喹啉醇配体、联吡啶基配体、三吡啶基配体和菲咯啉配体，二酮配体如乙酰丙酮配体和二新戊酰甲烷配体，羧酸配体如乙酸配体，磷配体如三苯基磷配体和亚磷酸根配体，一氧化碳配体，异腈配体和氰基配体。此外也可以使用吡唑硼酸盐配体 (例如氢三吡唑硼酸盐和四吡唑硼酸盐)。

配体的具体例子特别优选的是包括那些具有 (L-1) 式到 (L-10) 式结

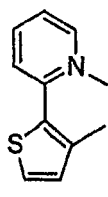
构的过渡金属络合物。



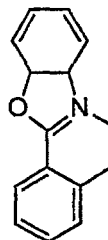
(L-1)



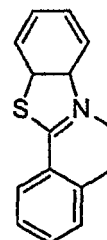
(L-2)



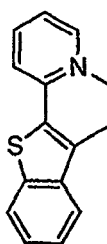
(L-3)



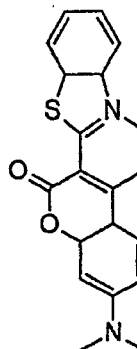
(L-4)



(L-5)



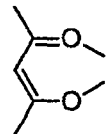
(L-6)



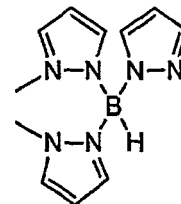
(L-7)



(L-8)



(L-9)



(L-10)

过渡金属络合物可含有几类配体。此外，过渡金属络合物可以是双核或多核络合物。

磷光单体单元中的连接基团 (Y) 将过渡金属络合物 (PL) 连接到衍生自碳-碳双键的聚合物链上。这个连接基团可以是单键、氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基，或苯基)、-CO- 或有 1 到 20 个碳原子的二价有机基团，有机基团可被选自下列的原子或基团所取代：氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中 R 代表氢原子、有 1 到 4 个碳原子的烷基，或苯基) 和 -CO-。用作连接基团、有 1 到 20 个碳原子的二价有机基团可具有如 (1) 式中的连接基团 X 的 (S-1) 式到 (S-15) 式的结构。

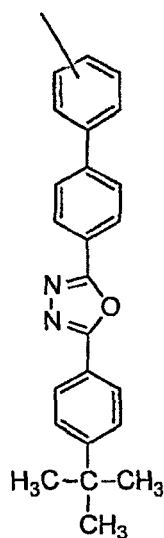
含有 (1) 式所表示的单体单元和磷光单体单元的共聚物的单体排列可以是无规共聚物的、嵌段共聚物的或交替共聚物的。

除了 (1) 式所表示的单体单元和磷光单体单元之外，本发明的磷光聚合物可含有另一个单体单元作为第三单元。第三单元可以是另一个磷光单体单元、空穴输送单体单元、电子输送单体单元或双极单体单元，且特别

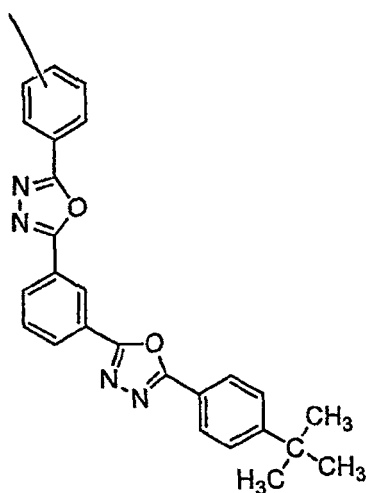
优选为电子输送单体单元。

可用作第三单体单元的电子输送单体单元是由电子输送部分，可形成衍生自碳-碳双键的聚合物链的部分和连接它们的连接基团所组成的。

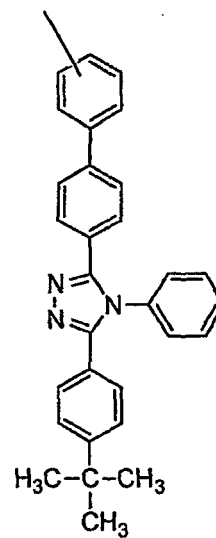
在电子输送单体单元中的电子输送部分可以是噁二唑衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、苯并噁唑衍生物、咪唑衍生物和喹啉醇衍生物金属络合物的一价基团等，其具体例子包括(E-1)式到(E-5)式所表示的结构。



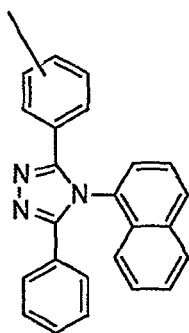
(E-1)



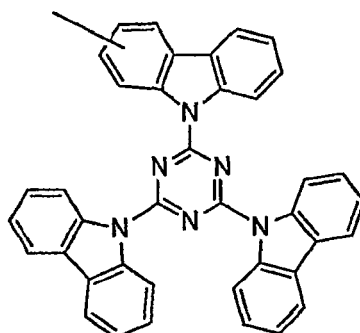
(E-2)



(E-3)



(E-4)



(E-5)

在电子输送单体单元中的连接基团将电子输送部分和衍生自碳-碳双键的聚合物链连接起来。这个连接基团可以是单键、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (其中R代表氢原子、有1到4个碳原子的烷基，或苯基)、-CO-或有1到20个碳原子的二价有机基团，且有机基

团可被选自下列的原子或基团所取代：氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR-（其中R代表氢原子、有1到4个碳原子的烷基，或苯基）和-CO-。用作连接基团、有1到20个碳原子的二价有机基团可具有如(1)式中的连接基团X的(S-1)式到(S-15)式的结构。

在本发明中所用的聚合物的聚合度优选为5到10000，更优选10到5000。

聚合物的分子量依赖于构成聚合物的单体的分子量和聚合度，因此很难绝对地确定本发明所用的聚合物的优选分子量范围。将本发明的聚合物的重量平均分子量表述为优选为1000到2000000，更优选为5000到1000000，与上面的聚合度无关已经足够。

用于测量分子量的方法的例子包括在 *Kobunshi Kagaku no Kiso*，聚合物科学协会编写，Japan, Tokyo Kagaku Dozin Co., Ltd., 1978 中所叙述的方法，例如 GPC 法（凝胶渗透色谱法），渗透压法，光散射法及超离心法。

在本发明的磷光聚合物中，当 r 代表磷光单体单元的重复数， s 代表载体输送单体单元的重复数（空穴输送单体单元和电子输送单体单元的总重复数）及每一个 r 和 s 为1或更大的整数时， $r/(r+s)$ 的值（它是磷光单体单元的重复数与所有单体单元的重复数的比值）希望为0.0001到0.2。进一步，更希望该值为0.001到0.1。应该注意的是(1)式的单体单元一般是空穴输送单体单元。

图1是本发明的有机发光器件结构的一个例子的横断面视图，且该结构是这样的：空穴输送层3，发光层4和电子输送层5在被布置在透明的基底1上的阳极2和阴极6之间按此顺序形成。本发明的有机发光器件的结构并不限于图1的例子，并且在阳极和阴极之间可带有1)空穴输送层和发光层或2)发光层和电子输送层，或仅一层3)含有空穴输送材料、发光材料和电子输送材料的层，4)含有空穴输送材料和发光材料的层，5)含有发光材料和电子输送材料的层，或6)仅含有发光材料的层。此外，有机发光器件可有两或多层发光层，尽管在图1中所展示的结构只有一层

发光层。

在本发明的有机发光器件中，发光层可以仅由上述的磷光聚合物所组成。此外，发光层可以由通过将磷光聚合物与另一种载体输送化合物混合所制得的组合物制备以覆盖磷光聚合物的载体输送特性。这样，可以添加空穴输送化合物来覆盖本发明磷光聚合物的空穴输送特性，并可添加电子输送化合物来覆盖电子输送特性。要与磷光聚合物相混合的载体输送化合物可以是低或高分子量化合物。

要与磷光聚合物相混合的低分子量空穴输送化合物的例子包括三苯胺衍生物如 TPD (N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯胺), α -NPD (4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯) 以及 m-MTDATA (4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺) 等。要与磷光聚合物相混合的高分子量空穴输送化合物的例子包括聚乙烯吡啶和通过引入可聚合官能团到基于三苯胺的低分子量化合物中而制得的聚合物 (如在 JP-A-8-157575 中所述的具有三苯胺结构的聚合物)。

要与磷光聚合物相混合的低分子量电子输送化合物的例子包括喹啉醇衍生物金属络合物如 $\text{Al}(\text{q})_3$ (三(喹啉醇)铝, q 代表喹啉醇或其衍生物), 噁二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物和三嗪衍生物。要与磷光聚合物相混合的高分子量电子输送化合物的例子包括通过引入可聚合官能团到上述的低分子量电子输送化合物中而制得的聚合物 (如在 JP-A-10-1665 中所述的聚(PBD))。

此外，为了改善所形成的磷光聚合物的膜的物理性质等，可以添加不对磷光聚合物的发光性产生直接影响的聚合物并且由此所获得的组合物可被用作发光材料。例如，可添加 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 以使得所获得的膜呈柔性。

在本发明的有机发光器件中，形成空穴输送层的空穴输送材料的例子包括三苯胺衍生物如 TPD (N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯胺), α -NPD (4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯) 以及 m-MTDATA (4,4',4''-

三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺)及聚乙烯吡啶。另外例子还包括通过引入可聚合官能团到基于三苯胺的低分子量化合物中而制得的聚合物如在 JP-A-8-157575 中所述的具有三苯胺结构的聚合物,以及聚合物材料如聚(对-亚苯亚乙烯)和聚二烷基苄。这些空穴输送材料可以单独使用,或与其他空穴输送材料混合或形成层。空穴输送材料的厚度优选为 1nm 到 5 μ m,更优选为 5nm 到 1 μ m,更进一步优选为 10nm 到 500nm,但不特别限定。

在本发明的有机发光器件中,形成电子输送层的电子输送材料的例子包括喹啉醇衍生物金属络合物如 Al(q)₃(三(喹啉醇)铝),噁二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物和三嗪衍生物。此外,电子输送材料可以通过引入可聚合官能团到上述的低分子量电子输送化合物中而制得的聚合物,如在 JP-A-10-1665 中所述的聚(PBD)(2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噁二唑)。这些电子输送材料可以单独使用,或与其他电子输送材料混合或形成层压。电子输送层的厚度优选为 1nm 到 5 μ m,更优选为 5nm 到 1 μ m,更进一步优选为 10nm 到 500nm,但不特别限定。

每一种用于发光层的磷光聚合物,用于空穴输送层的空穴输送材料和用于电子输送层的电子输送材料可形成层(单独或使用聚合物材料作为粘合剂)。用作粘合剂的聚合物材料例子包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酯、聚砷和聚苯氧。

通过电阻加热沉积法、电子束沉积法、溅射法、喷墨法、旋涂法、印刷法、喷雾法、分配器法等可以形成发光层,空穴输送层和电子输送层。在使用低分子量化合物来形成层的情形中,主要使用的是电阻加热沉积法和电子束沉积法,而在使用高分子量的情形中,主要使用的是喷墨法、印刷法和旋涂法。

为了使空穴与电子在发光层中有效地重新组合,空穴阻挡层可被置于发光层阴极侧,以便可以防止空穴通过发光层。用作空穴阻挡层的材料例子包括三唑衍生物、噁二唑衍生物和菲咯啉衍生物。

本发明的有机发光器件的阳极可包含已知的透明导电材料，该材料的例子包括 ITO（氧化铟锡），氧化锡，氧化锌以及可导电的聚合物如聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺。包含有透明导电材料的电极的表电阻优选为 1 到 50 Ω /平方。通过电子束沉积法、溅射法、化学反应法、涂层法等将这些材料制成膜状。阳极的厚度优选为 50 到 300nm。

阳极缓冲层可被置于阳极和空穴输送层或与阳极相邻的有机层之间来缓冲用于空穴的注入阻挡物。铜酞菁、聚乙烯二氧噻吩（PEDOT）和磺酸聚苯乙烯酯（PPS）混合物等可被用作缓冲层。阳极在使用前可经过各种表面处理。在这里所提及的“阳极表面处理”在透明基底上形成阳极之后实施。在这里所使用的表面处理的具体例子包括 UV 臭氧辐射处理和高频等离子体处理。此外，高频等离子体处理的例子包括（1）使用含有碳氟化合物或甲烷的气体的涂层处理或蚀刻处理，及（2）使用氧气或氩气的蚀刻处理。可对阳极进行一种或多种选自上述的处理方法处理，并且在实施两种或多种处理的情形中，处理的顺序没有限制。

在此所提到的使用高频离子体的涂层处理也被称作“等离子体聚合法”。在涂层处理或蚀刻处理中，可通过调节处理条件如温度、电压、真空度来控制处理程度。特别地，在涂层处理的情形中，可以控制所形成涂层的膜厚，膜的特性如水脱落（water-shedding）特性、剥离强度和硬度，在蚀刻处理的情形中，通过表面的洗涤、表面的光滑和腐蚀的程度来控制处理程度。

在本发明的有机发光器件中，优选使用高频等离子体处理来处理阳极表面，最优选使用碳氟化合物气体的等离子体聚合处理。

在本发明的有机发光器件中，从电子注入效率的角度，优选使用具有小功函数的材料例如碱金属如 Li 和 K 及碱土金属如 Mg、Ca 和 Ba 作为阳极材料。也可优选使用比上面的材料化学更稳定的材料 Al, Mg-Ag 合金, Al-碱金属合金如 Al-Li 合金和 Al-Ca 合金等作为阳极材料。为了同时获得高效的电子注入和化学稳定性，在 Al 层下面放置有一层厚度约为 0.01 到

10 μm 的碱金属或碱土金属如 Cs、Ca、Sr 和 Ba 的薄层（假设阴极处在上侧而阳极处于下侧），如在 JP-A-2-15595 和 JP-A-5-121172 中所述。可通过电阻加热沉积法、电子束沉积法、溅射法、离子电镀法等，从材料中形成阴极。阴极的厚度优选为 10nm 到 1 μm ，更优选从 50 到 500nm。

在本发明的有机发光器件中，基底可以是对发光材料的发射波长来说透明的绝缘基底。玻璃和透明塑料包括 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）和 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）可被用作基底。

附图简述

图 1 是一例有机发光器件的横截面视图。

实现本发明的最佳模式

下面参照典型的实施例将对本发明做更详细的解释。无论在哪方面来看，实施例是被看作用来说明的，而本发明并不受限于它们。

在实施例中用到的测量仪器如下。

1) $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$

JNM EX270, 由 JEOL Ltd. 制造

270Mz

溶剂: 氯仿-d

2) GPC 测量 (分子量测量)

色谱柱: Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801

洗脱液: 四氢呋喃 (THF)

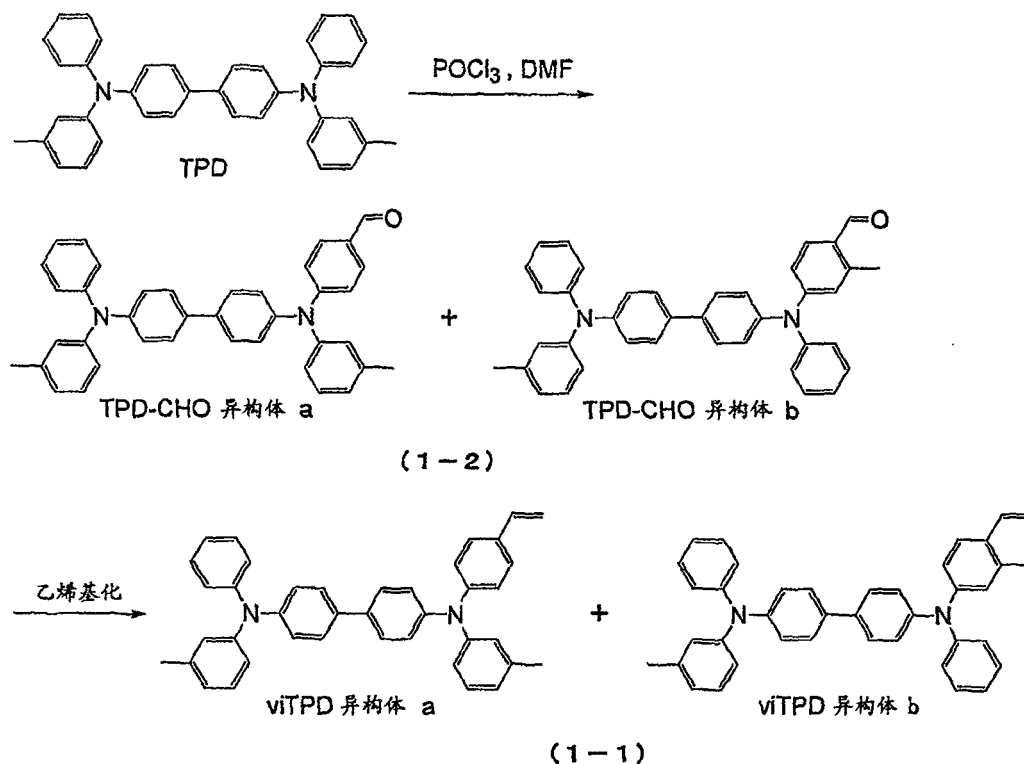
温度: 40 $^{\circ}\text{C}$

检测器: RI (Shodex RI-71)

3) 元素分析

ICPS 8000, 由 Shimadzu Corporation 制造

实施例 1: 可聚合化合物 viTPD (1-1) 的合成



通过下列步骤可聚合基团（乙烯基）被连接到 TPD (*N,N'*-双(3-甲基苯基)-*N,N'*-二苯基联苯胺) 上以合成化合物 (1-1), 以下称之为 viTPD。

(1) TPD 的甲酰化

在氩气氛围下, 将 11.2ml 的磷酰氯添加到 200ml 干燥的 *N,N'*-二甲基甲酰胺中并搅拌 30 分钟, 随后加入 51.7g *N,N'*-双(3-甲基苯基)-*N,N'*-二苯基联苯胺 (TPD) 并在 80℃ 下搅拌 2 小时。反应后, 将反应液逐滴加入到 2.5 升 1.0M 的碳酸钠水溶液中, 通过过滤分离所产生的沉淀。将沉淀溶解在 500ml 的二氯甲烷中, 并加入 500ml 的纯水到产物中。在硫酸镁上干燥有机层, 并在减压下浓缩, 利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出, 得到 21.6g 黄色固态的 TPD-CHO (1-2), 产率为 40%。经过 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定, 结果发现产物是两种不同的异构体 a 和 b 的混合物。从 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的积分值推断出异构体 a/异构体 b 的比例为 28/72。

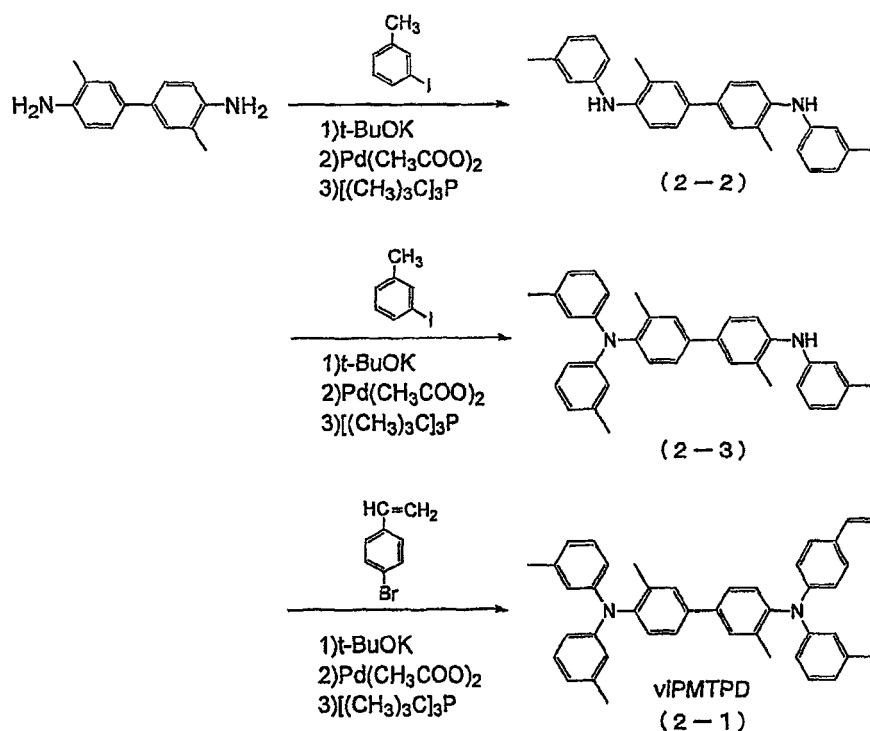
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 10.06 (s, 1H, -CHO (异构体 b)), 9.82 (s, 1H, -CHO (异构体 a)), 7.7-6.8 (m, 25H, ArH (异构体 a 和 b)), 2.54 (s, 3H, - CH_3 (异构体 b)), 2.32 (s, 3H, - CH_3 (异构体 a)), 2.28 (s, 3H, - CH_3 (异构体 a 和 b))。

(2) TPD 的乙烯基化

在氩气氛围下,将 100ml 的干燥的苯和 50ml 干燥的 THF 添加到 7.86g 甲基三苯基溴化磷并冷却到 0°C 。用注射器往其中逐滴加入到 13.8 毫升 1.6M 的丁基锂己烷溶液中,并搅拌 10 分钟,以获得正膦溶液。在氩气氛围下,向 10.89g 的 TPD-CHO (1-2) 中添加 100ml 的干燥苯,随后用注射器向其中加入上述的正膦溶液。在室温下搅拌反应液 2 小时以完成反应。通过 TLC 分析反应液,结果,TPD-CHO 的起始材料留在液体里。这样,等于上面正膦溶液的溶液以一半的量添加到液体中并在室温下搅拌 2 小时。向反应液中加入纯水和二氯甲烷,并用二氯甲烷萃取水层 2 次。在硫酸镁上干燥有机层,并在减压下浓缩,利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。从苯溶液中冷冻干燥出产物,得到 8.26g 所需要的产品,产率为 72%。经过 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定,结果发现产物是两种不同 viTPD 异构体 a 和 b 的混合物 (1-1)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.8 (m, 25H (异构体 a 和 b)+1H (异构体 b), ArH (异构体 a 和 b)+- $\text{CH}=\text{CH}_2$ (异构体 b)), 6.67 (dd, 1H, $J=17.4, 11.2\text{Hz}$, - $\text{CH}=\text{CH}_2$ (异构体 a)), 5.64 (d, 1H, $J=17.8\text{Hz}$, - $\text{CH}=\text{CH}_2$ (顺式) (异构体 a)), 5.58 (d, 1H, $J=17.6\text{Hz}$, - $\text{CH}=\text{CH}_2$ (顺式) (异构体 b)), 5.21 (d, 1H, $J=11.1\text{Hz}$, - $\text{CH}=\text{CH}_2$ (反式) (异构体 b)), 5.16 (d, 1H, $J=15.4\text{Hz}$, - $\text{CH}=\text{CH}_2$ (反式) (异构体 a)), 2.26 (s, 6H, - CH_3 (异构体 a 和 b))。

实施例 2: 可聚合化合物 viPMTDP (2-1) 的合成



(1) 3,3'-二甲基联苯胺的二甲苯基化

在氩气氛围下，将 80ml 的干燥二甲苯加入 5g 的 3,3'-二甲基联苯胺和 11.30g 的 3-碘甲苯中，并加热到约 50℃。向其中按照以下次序加入 6.82g 的叔丁醇钾 ($t\text{-BuOK}$)、230mg 的醋酸钯和 460mg 的三叔丁基膦，并将所得到的混合物在 120℃ 下搅拌 4 小时。将反应液冷却到室温，向其中加入 50ml 的纯水，然后用乙酸乙酯萃取液体两次。在硫酸镁上干燥有机层，并在减压下浓缩，利用展开溶剂为乙酸乙酯-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出后，残留物从甲醇中重结晶得到 4.0g 的 3,3'-二甲基- N,N' -二-间-甲苯基联苯胺 (2-2)，产率为 49%。用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定产物。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.42 (d, 2H, $J=1.6$ Hz, ArH), 7.36 (dd, 2H, $J=8.2, 2.0$ Hz, ArH), 7.28 (d, 2H, $J=8.1$ Hz, ArH), 7.16 (t, 2H, $J=8.0$ Hz, ArH), 6.81 (m, 4H, ArH), 6.73 (d, 2H, $J=7.6$ Hz, ArH), 5.37 (s, 2H, -NH), 2.31 (s, 12H, - CH_3).

(2) 3,3'-二甲基- N,N' -二-间-甲苯基联苯胺的甲苯基化

在氩气氛围下，将 50ml 干燥二甲苯加入 4.00g 的 3,3'-二甲基-N,N'-二-间-甲苯基联苯胺 (2-2) 和 2.64g 的 3-碘代苯中，并加热到约 50℃。向其中按照以下次序加入 1.27g 的叔丁醇钾、225mg 的醋酸钨和 200mg 的三叔丁基膦，并将所得到的液体在 120℃ 下搅拌 4 小时。将反应液冷却到室温，向其中加入 30ml 的纯水，然后用乙酸乙酯萃取液体两次。在硫酸镁上干燥有机层，并在减压下浓缩，利用展开溶剂为甲苯-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出后，残留物从己烷中重结晶得到 3.37g 的 3,3'-二甲基-N,N,N'-三-间-甲苯基联苯胺 (2-3)，产率为 70%。用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定产物。

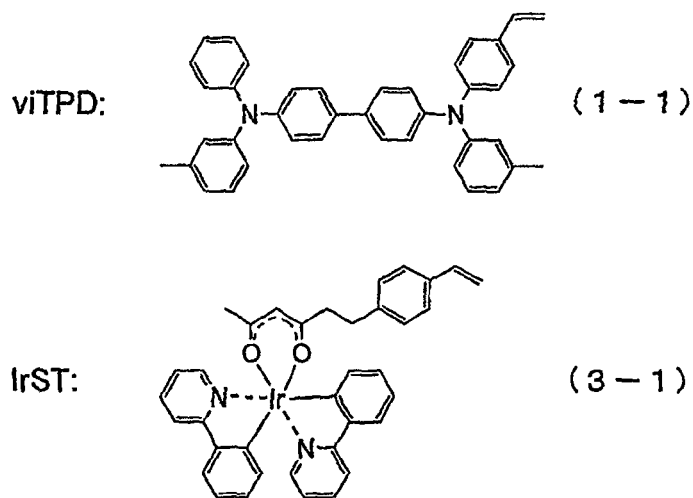
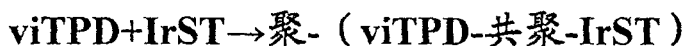
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.45 (d, 2H, $J=2.7$ Hz, ArH), 7.43 (d, 2H, $J=8.1$ Hz, ArH), 7.4-7.0 (m, 6H, ArH), 6.9-6.7 (m, 8H, ArH), 5.40 (s (br), 1H, -NH), 2.32 (s, 6H, - CH_3), 2.25 (s, 6H, - CH_3), 2.08 (s, 3H, - CH_3)。

(3) 苯乙烯基化

在氩气氛围下，将 20ml 干燥甲苯加入 1.93g 的 3,3'-二甲基-N,N,N'-三-间-甲苯基联苯胺 (2-3) 和 589mg 的叔丁醇钾中。向其中按照以下次序加入 0.58ml 的 4-溴代苯乙烯、9.0mg 的醋酸钨和 28.3mg 的三叔丁基膦，并将所得到的混合物回流 3.5 小时同时搅拌。将混合物冷却到室温，向其中加入 20ml 的纯水和 20ml 的乙酸乙酯，用二氯甲烷萃取水层两次。在硫酸镁上干燥有机层，并在减压下浓缩，利用展开溶剂为甲苯-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出后，将残留物从苯中冷冻干燥出来，得到 1.66g 白色固体 viPMTPD (2-1)，产率为 71%。用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定产物。

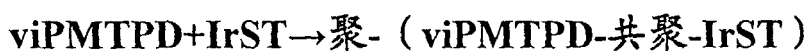
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.7 (m, 22H, ArH), 6.65 (dd, 1H, $J=17.4, 10.9$ Hz, - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.61 (d, 1H, $J=17.6$ Hz, - $\text{CH}=\text{CH}_2$ (顺式)), 5.12 (d, 1H, $J=11.1$ Hz, - $\text{CH}=\text{CH}_2$ (反式)), 2.25 (s, 9H, - CH_3), 2.08 (s, 6H, - CH_3)。

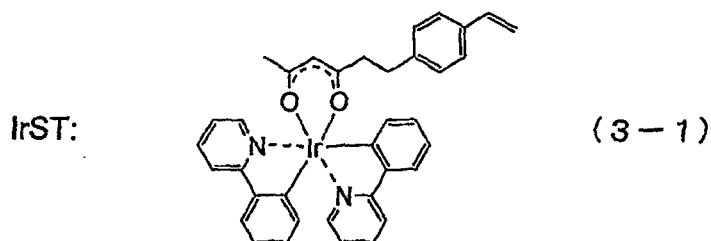
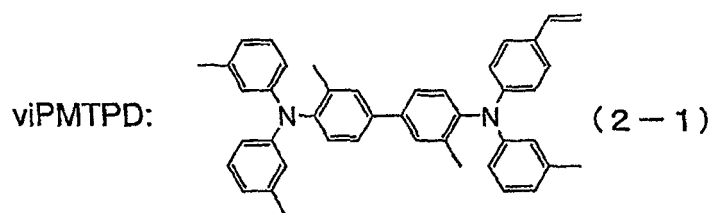
实施例 3: 共聚物聚-(viTPD-共聚-IrST) 的合成



将 920mg 在实施例 1 中被生产出来的 viTPD (1-1) 和 80mg 的 IrST ((3-1) 式, 按照 JP-A-2003-113246 中所述的方法合成出来的) 置于一个气密的容器中, 并向其中加入 9.0ml 的干燥甲苯。往这里面加入 181 μ l 的 0.1M 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造的 V-601 的甲苯溶液并将所得到的液体冷冻排气 5 次。容器在真空下关闭, 并在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌液体 72 小时。反应后, 将反应液逐滴加入到 300ml 的丙酮中以产生沉淀。将沉淀在甲苯-丙酮溶液中重复再沉淀 2 次加以提纯, 并在 50 $^{\circ}$ C 的温度下真空干燥一整夜, 获得 750mg 浅黄色固体的聚-(viTPD-共聚-IrST)。经过 GPC 测定, 推断出所得到的共聚物其数均分子量 (M_n) 为 19700, 重均分子量 (M_w) 为 50300, 分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.55 (就聚苯乙烯而言)。通过 ICP 元素分析测到的共聚物的铱含量为 1.5 质量%。由此估计共聚物的共聚质量比例为 viTPD/IrST 为 94.4/5.6。

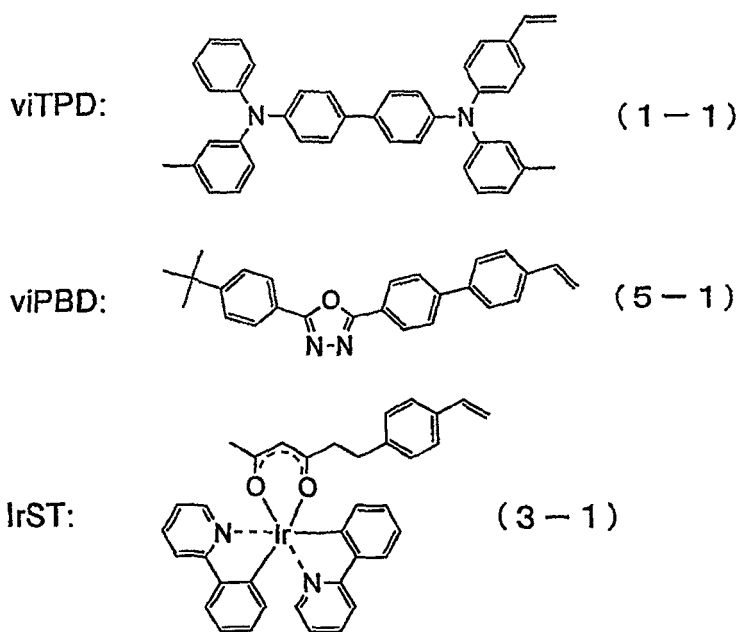
实施例 4: 共聚物聚-(viPMTPD-共聚-IrST) 的合成





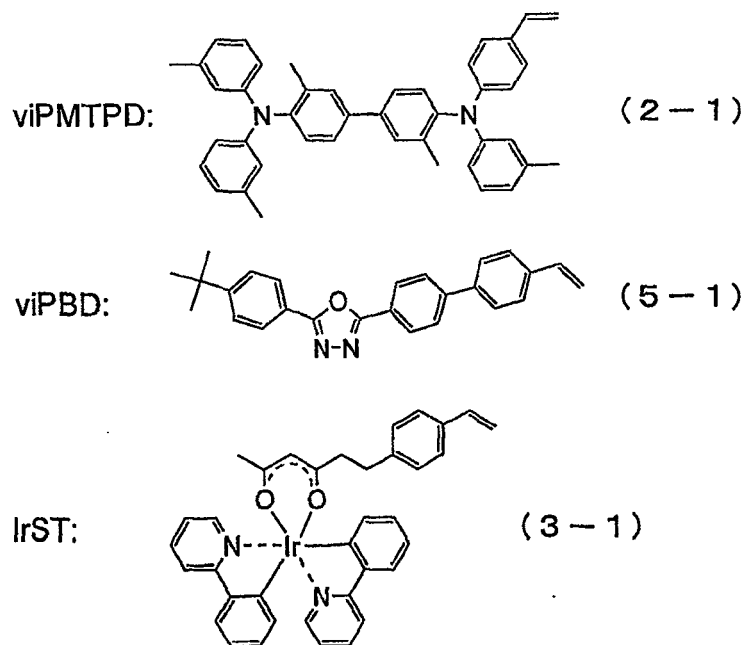
将 920mg 在实施例 2 中被生产出来的 viPMTPD(2-1)和 80mg 的 IrST (3-1) 置于一个气密的容器中, 并向其中加入 8.4ml 的干燥甲苯。往这里面加入 169 μ l 的 0.1M、由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造的 V-601 的甲苯溶液并将所得到的液体冷冻排气 5 次。容器在真空下关闭, 并在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌液体 72 小时。反应后, 将反应液逐滴加入到 300ml 的丙酮中以产生沉淀。将沉淀在甲苯-丙酮溶液中重复再沉淀 2 次加以提纯, 并在 50 $^{\circ}$ C 的温度下真空干燥一整夜, 获得 812mg 浅黄色固体聚-(viPMTPD-共聚-IrST)。经过 GPC 测定, 推断出所得到的共聚物其数均分子量 (M_n) 为 24300, 重均分子量 (M_w) 为 59400, 分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.44 (就聚苯乙烯而言)。通过 ICP 元素分析测到的共聚物的铱含量为 1.6 质量%。由此估计共聚物的共聚质量比例为 viPMTPD/IrST 为 94.0/6.0。

实施例 5: 共聚物聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST) 的合成
 $\text{viTPD} + \text{viPBD} + \text{IrST} \rightarrow \text{聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST)}$



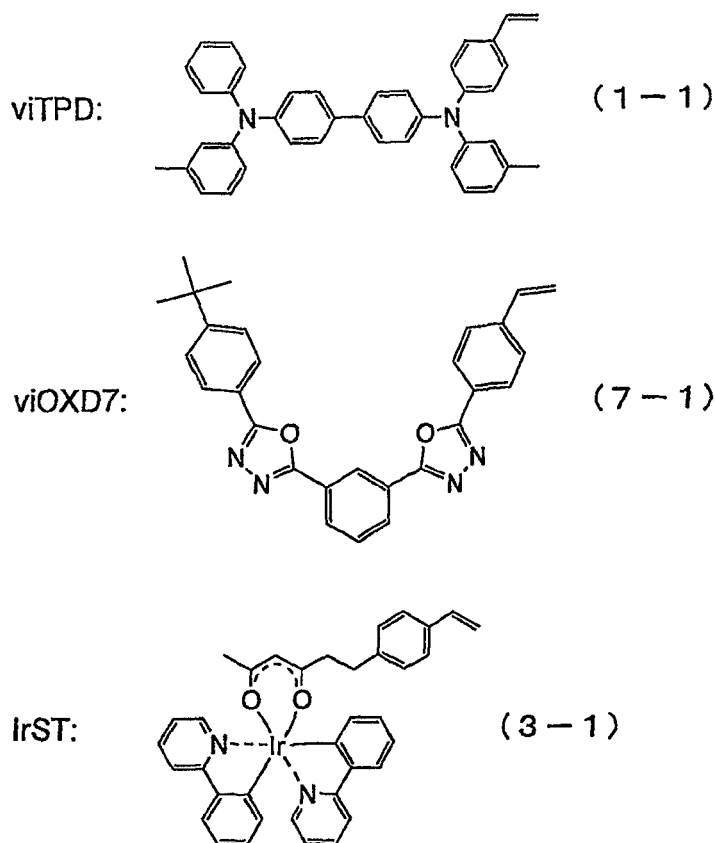
将 460mg 的 viTPD (1-1), 460mg 的 viPBD ((5-1), 按照 JP-A-10-1665 所述的方法合成) 和 80mg 的 IrST (3-1) 置于一个气密的容器中, 并向其中加入 10.8ml 的干燥甲苯。往这里面加入 217 μ l 的 0.1M、由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造的 V-601 的甲苯溶液并将所得到的液体冷冻排气 5 次。在真空下关闭容器, 并在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌液体 96 小时。反应后, 将反应液逐滴加入到 300ml 的丙酮中以产生沉淀。将沉淀在甲苯-丙酮溶液中重复再沉淀 2 次加以提纯, 并在 50 $^{\circ}$ C 的温度下真空干燥一整夜, 获得 789mg 浅黄色固体聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST)。经过 GPC 测定, 推断出所得到的共聚物其数均分子量 (M_n) 为 21400, 重均分子量 (M_w) 为 46600, 分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.17 (就而言聚苯乙烯)。通过 ICP 元素分析测到的共聚物的铱含量为 1.5 质量%。从铱含量和 ^{13}C -NMR 测量结果, 由此估计共聚物的共聚质量比例 viTPD/viPBD/IrST 为 43.1/51.3/5.6。

实施例 6: 共聚物聚-(viPMTDP-共聚-viPBD-共聚-IrST) 的合成
 viPMTDP+viPBD+IrST \rightarrow 聚-(viPMTDP-共聚-viPBD-共聚-IrST)



将 460mg 的 viPMTPD (2-1), 460mg 的 viPBD (5-1) 和 80mg 的 IrST (3-1) 置于一个气密的容器中, 并向其中加入 10.5ml 的干燥甲苯。往这里面加入 211 μ l 的 0.1M、由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造的 V-601 的甲苯溶液并将所得到的液体冷冻排气 5 次。在真空下关闭容器, 并在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌液体 96 小时。反应后, 将反应液逐滴加入到 300ml 的丙酮中以产生沉淀。将沉淀在甲苯-丙酮溶剂中重复再沉淀 2 次加以提纯, 并在 50 $^{\circ}$ C 的温度下真空干燥一整夜, 获得 810mg 浅黄色固体聚-(viPMTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST)。经过 GPC 测定, 推断出所得到的共聚物其数均分子量 (Mn) 为 26600, 重均分子量 (Mw) 为 62200, 分子量分布指数 (Mw/Mn) 为 2.34 (就而言聚苯乙烯)。通过 ICP 元素分析测到的共聚物的铱含量为 1.5 质量%。从铱含量和 13 C-NMR 测量结果, 由此估计共聚物的共聚质量比例为 viPMTPD/viPBD/IrST 为 44.2/50.2/5.6。

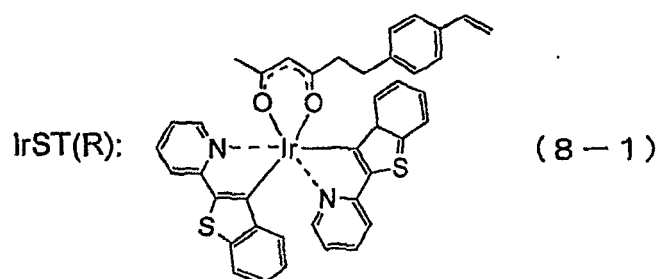
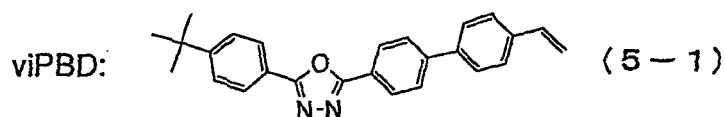
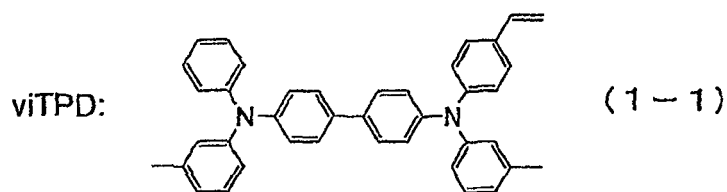
实施例 7: 共聚物聚-(viTPD-共聚-viOXD7-共聚-IrST) 的合成
 viTPD+viOXD7+IrST \rightarrow 聚-(viTPD-共聚-viOXD7-共聚-IrST)



将 460mg 的 viTPD (1-1), 460mg 的 viOXD7 (7-1) 和 80mg 的 IrST (3-1) 置于一个气密的容器中, 并向其中加入 11.7ml 的干燥甲苯。往这里面加入 235 μ l 的 0.1M、由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造的 V-601 的甲苯溶液并将所得到的液体冷冻排气 5 次。在真空下关闭容器, 并在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌液体 96 小时。反应后, 将反应液逐滴加入到 300ml 的丙酮中以产生沉淀。将沉淀在甲苯-丙酮溶液中重复再沉淀 2 次加以提纯, 并在 50 $^{\circ}$ C 的温度下真空干燥一整夜, 获得 750mg 浅黄色固体聚-(viTPD-共聚-viOXD7-共聚-IrST)。经过 GPC 测定, 推断出所得到的共聚物其数均分子量 (Mn) 为 19700, 重均分子量 (Mw) 为 67300, 分子量分布指数 (Mw/Mn) 为 3.42 (就而言聚苯乙烯)。通过 ICP 元素分析测到的共聚物的铱含量为 1.5 质量%。从铱含量和 13 C-NMR 测量结果, 由此估计共聚物的共聚质量比例为 viTPD/viOXD7/IrST 为 46.4/48.0/5.6。

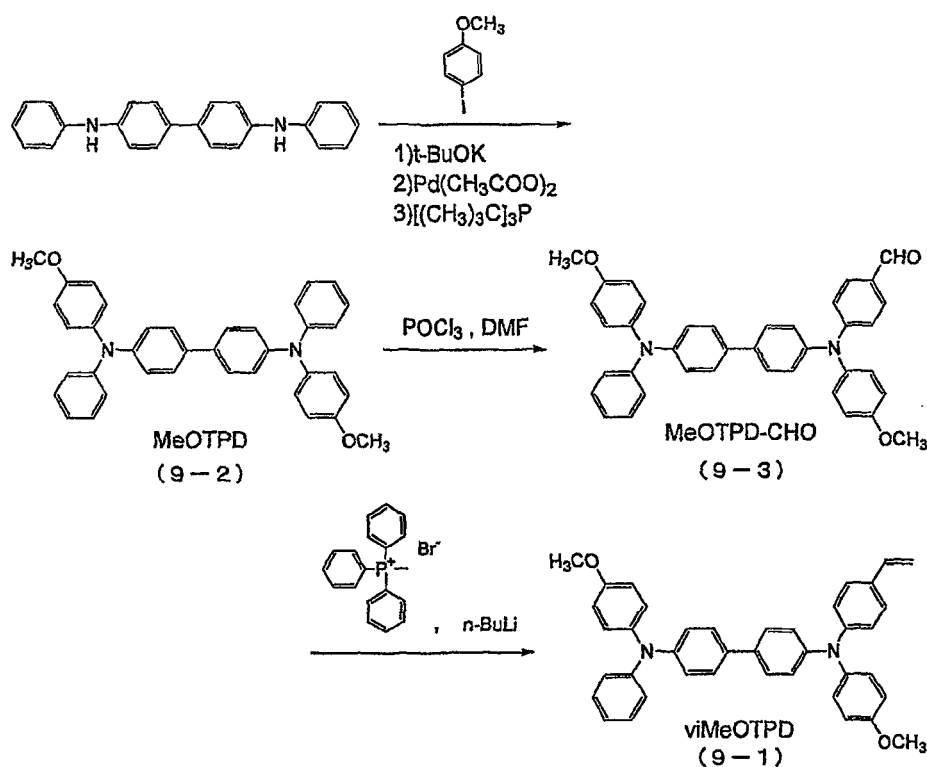
实施例 8: 共聚物聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST(R)) 的合成

viTPD+viPBD+IrST(R)→聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST(R))



将 460mg 的 viTPD (1-1), 460mg 的 viPBD (5-1) 和 80mg 的 IrST(R) (8-1) (按照 JP-A-2003-147021 所述的方法合成) 置于一个气密的容器中, 并向其中加入 10.8ml 的干燥甲苯。往这里面加入 215 μ l 的 0.1M、由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造的 V-601 的甲苯溶液并将所得到的液体冷冻排气 5 次。在真空下关闭容器, 并在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌液体 96 小时。反应后, 将反应液逐滴加入到 300ml 的丙酮中以产生沉淀。将沉淀在甲苯-丙酮溶剂中重复再沉淀 2 次加以提纯, 并在 50 $^{\circ}$ C 的温度下真空干燥一整夜, 获得 773mg 浅红色固体聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST(R))。经过 GPC 测定, 推断出所得到的共聚物其数均分子量 (Mn) 为 22100, 重均分子量 (Mw) 为 50100, 分子量分布指数 (Mw/Mn) 为 2.27 (就而言聚苯乙烯)。通过 ICP 元素分析测到的共聚物的铱含量为 1.6 质量%。从铱含量和 13 C-NMR 测量结果, 由此估计共聚物的共聚质量比例为 viTPD/viPBD/IrST(R) 为 42.9/50.2/6.9。

实施例 9: 可聚合化合物 viMeOTPD (9-1) 的合成



(1) N,N'-二苯基联苯胺的双甲氧苯基化

在氩气氛围下，将 160ml 干燥的甲苯加入 11.30g 的 N,N'-二苯基联苯胺和 17.30g 的 4-碘苯甲醚中并加热到约 50℃。向其中按照以下次序加入 9.05g 的叔丁醇钾、302mg 的醋酸钯和 816mg 的三叔丁基膦，并将所得到的混合物回流 4 小时同时搅拌。将混合物冷却到室温，向其中加入 100ml 的纯水，然后用乙酸乙酯萃取液体 2 次。在硫酸镁上干燥有机层，并在减压下浓缩，利用展开溶剂为乙酸乙酯-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出后，从己烷中重结晶残留物，得到 11.98g 的 MeOTPD(9-2)，产率为 65%。用 ¹H-NMR 鉴定产物。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): 7.40 (d, 4H, J=8.6 Hz, ArH), 7.21 (d, 4H, J=7.3 Hz, ArH), 7.2-7.0 (m, 12H, ArH), 6.95 (t, 2H, J=7.4, ArH), 6.85 (d, 4H, J=8.9 Hz, ArH), 3.81 (s, 6H, -OCH₃)。

(2) MeOTPD 的甲酰化

在氩气氛围下，将 1.12ml 的磷酰氯添加到 20ml 干燥的 N,N'-二甲基甲酰胺中并搅拌 30 分钟，随后添加 5.49g MeOTPD(9-2)到其中并在 80℃ 下搅拌 2 小时。反应后，将反应液逐滴加入到 250 毫升 1.0M 的碳酸钠水溶液中，通过过滤分离所产生的沉淀。将沉淀溶解在 50ml 的二氯甲烷中，并加入 50ml 的纯水。在硫酸镁上干燥有机层，并在减压下浓缩，利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出，得到 2.65g 黄色固态的 MeOTPD-CHO(9-3)，产率为 46%。产物用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定。

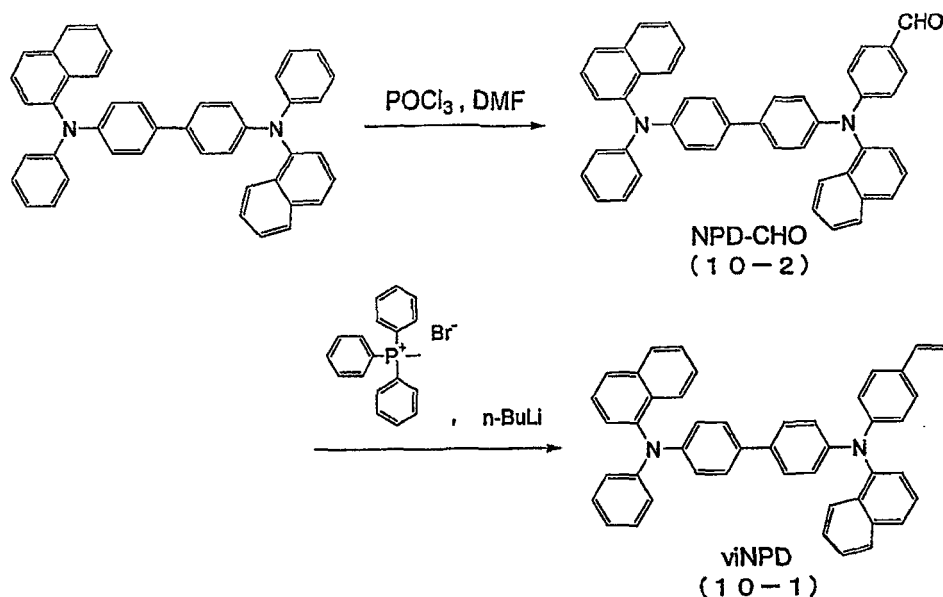
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 10.08 (s, 1H, -CHO), 7.7-6.8 (m, 25H, ArH), 3.85 (s, 6H, -OCH₃)。

(3) MeOTPD-CHO 的乙烯基化

在氩气氛围下，将 20ml 干燥的苯和 10ml 干燥的 THF 添加到 2.14g 甲基三苯基溴化磷并冷却到 0℃。用注射器往其中逐滴加入到 3.75 毫升 1.6M 的丁基锂己烷溶液，并搅拌 10 分钟，以获得正膦溶液。在氩气氛围下，向 2.31g 的 MeOTPD-CHO(9-3) 中添加 20ml 的干燥苯，随后用注射器向其中加入上述的正膦溶液。在室温下搅拌反应液 2 小时，向其中加入 20ml 的纯水和二氯甲烷，并用二氯甲烷萃取水层 2 次。在硫酸镁上干燥有机层，在减压下浓缩，利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。从苯溶液中冷冻干燥出产物，得到 1.72g 的 viMeOTPD，产率为 75%。产物经过 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.8 (m, 25H, ArH), 6.65 (dd, 1H, $J=17.6, 10.9$ Hz, -CH=CH₂), 5.62 (d, 1H, $J=17.3$ Hz, -CH=CH₂ (顺式)), 5.12 (d, 1H, $J=11.1$ Hz, -CH=CH₂ (反式)), 3.80 (s, 6H, -OCH₃)。

实施例 10: 可聚合化合物 viNPD (10-1) 的合成



(1) 4,4'-二(N-萘基-N-苯基-氨基)联苯的甲酰化

在氩气氛围下，将 2.24ml 的磷酰氯添加到 40ml 干燥的 N,N'-二甲基甲酰胺中并搅拌 30 分钟，然后添加 11.77g 的 4,4'-二(N-萘基-N-苯基-氨基)联苯到其中并在 80℃ 下搅拌 2 小时。反应后，将反应液逐滴加入到 500 毫升 1.0M 的碳酸钠水溶液中，并通过过滤分离所产生的沉淀。将沉淀溶解在 100ml 的二氯甲烷中，并加入 100ml 的纯水。在硫酸镁上干燥有机层，在减压下浓缩，利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出，得到 3.21g 黄色固态的 NPD-CHO (10-2)，产率为 26%。产物用 ¹H-NMR 鉴定。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): 9.90 (s, 1H, -CHO), 7.8-6.8 (m, 31H, ArH).

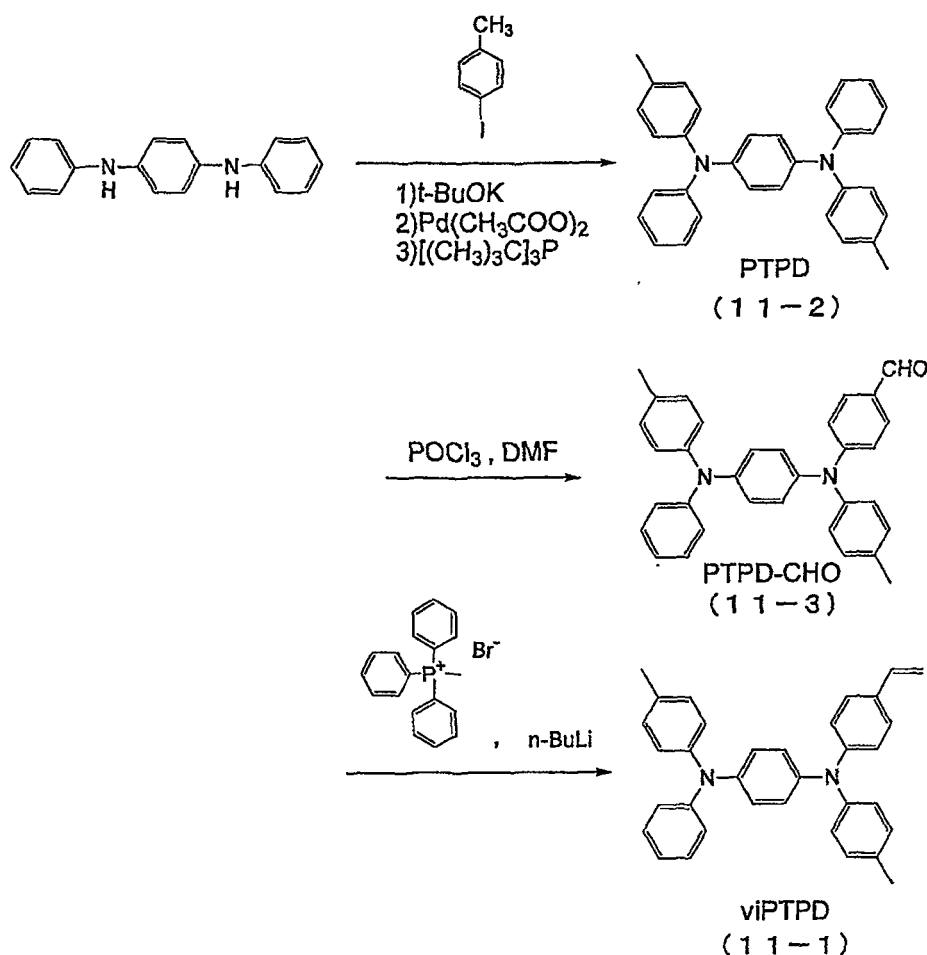
(2) NPD-CHO 的乙烯基化

在氩气氛围下，将 20ml 干燥的苯和 10ml 干燥的 THF 添加到 2.68g 甲基三苯基溴化磷并冷却到 0℃。用注射器往其中逐滴加入到 4.69 毫升 1.6M 的丁基锂己烷溶液，并搅拌 10 分钟，以获得正磷溶液。在氩气氛围下，向 3.08g 的 NPD-CHO (10-2) 中添加 20ml 的干燥苯，然后用注射器

向其中加入上述的正磷溶液。在室温下搅拌反应液2小时,向其中加入20ml的纯水和二氯甲烷,并用二氯甲烷萃取水层2次。在硫酸镁上干燥有机层,在减压下浓缩,利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。从苯溶液中冷冻干燥出产物,得到2.43g的viNPD(10-1),产率为79%。产物用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.8-6.8 (m, 31H, ArH), 6.68 (dd, 1H, $J=17.4, 10.9$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.63 (d, 1H, $J=17.6$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (顺式)), 5.15 (d, 1H, $J=11.1$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (反式))。

实施例 11: 可聚合化合物 viPTPD (11-1) 的合成



(1) $\text{N,N}'\text{-diphenyl-1,4-phenylenediamine}$ 的二甲苯基化

在氩气氛围下，将 100ml 的干燥甲苯加入 5.21g 的 N,N'-二苯基-1,4-苯二胺和 9.59g 的 4-碘甲苯中，并加热到约 50℃。向其中按照以下次序加入 5.39g 的叔丁醇钾、90mg 的醋酸钨和 243mg 的三叔丁基磷，并将所得到的混合物回流 4 小时同时搅拌。将反应液冷却到室温，向其中加入 50ml 的纯水，然后用乙酸乙酯萃取液体两次。在硫酸镁上干燥有机层，在减压下浓缩，利用展开溶剂为甲苯-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出后，残留物从己烷中重结晶得到 6.43g 的 PTPD (11-2)，产率为 73%。用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定产物。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.8 (m, 22H, ArH), 2.25 (s, 6H, - CH_3)。

(2) PTPD 的甲酰化

在氩气氛围下，将 1.12ml 的磷酰氯添加到 20ml 干燥的 N,N'-二甲基甲酰胺中并搅拌 30 分钟，随后加入 4.41g 的 PTPD 并在 80℃ 下搅拌 2 小时。反应后，将反应液逐滴加入到 250 毫升的 1.0M 碳酸钠水溶液中，并通过过滤分离所产生的沉淀。将沉淀溶解在 50ml 的二氯甲烷中，并加入 50ml 的纯水。在硫酸镁上干燥有机层，在减压下浓缩，利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。将溶剂蒸出，得到 2.06g 黄色固态的 PTPD-CHO (11-3)，产率为 44%。经过 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定产物。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 9.99 (s, 1H, -CHO), 7.7-6.8 (m, 21H, ArH), 2.28 (s, 6H, - CH_3)。

(3) PTPD-CHO 的乙烯基化

在氩气氛围下，将 20ml 干燥的苯和 10ml 干燥的 THF 添加到 2.14g 的甲基三苯基溴化磷中并冷却到 0℃。用注射器往其中逐滴加入到 3.75 毫升的 1.6M 丁基锂己烷溶液，并搅拌 10 分钟，以获得正磷溶液。在氩气氛围下，向 1.87g 的 PTPD-CHO (11-3) 中添加 20ml 干燥的苯，随后用注

射器向其中加入上述的正膦溶液。在室温下搅拌反应液 2 小时，向其中加入 20ml 的纯水和二氯甲烷，并用二氯甲烷萃取水层 2 次。在硫酸镁上干燥有机层，在减压下浓缩，并利用展开溶剂为二氯甲烷-己烷混合溶剂的硅胶柱色谱法进行提纯。从苯溶液中冷冻干燥出产物，得到 1.46g 的 viPTPD (11-1)，产率为 78%。经过 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定产物。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.9 (m, 21H, ArH), 6.66 (dd, 1H, $J=17.6, 11.1$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.62 (d, 1H, $J=17.3$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (顺式)), 5.14 (d, 1H, $J=10.8$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (反式))。

对比实施例 1: 共聚物聚-(VCz-共聚-viPBD-共聚-IrST)

将 460mg 的 N-乙烯基吡啶 (VCz), 460mg 的 viPBD (5-1) 和 80mg 的 IrST (3-1) 置于一个气密的容器中，并向其中加入 5.60ml 干燥的甲苯。往这里面加入 3.7 毫升 0.1M 的 V-601 (低 VOC 型自由基引发剂，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造的) 甲苯溶液并将所得到的液体冷冻排气 5 次。在真空下关闭容器，并在 60°C 下搅拌液体 72 小时。反应后，将反应液逐滴加入到 500ml 的甲醇中以产生沉淀。将沉淀在甲苯-丙酮溶剂中重复再沉淀 2 次加以提纯，并在 50°C 的温度下真空干燥一整夜，获得 953mg 聚-(VCz-共聚-viPBD-co-IrST) 浅黄色固体。经过 GPC 测定，推断出所得到的共聚物其数均分子量 (M_n) 为 4700，重均分子量 (M_w) 为 12500，分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.64 (就聚苯乙烯而言)。通过 ICP 元素分析测到的共聚物的铱含量为 1.9 质量%。估计共聚物的共聚质量比例 VCz/viPBD/IrST 为 45.7/47.2/7.1。

实施例 12: 有机发光器件的生产和 EL 特性的评估

使用涂层有 ITO (氧化铟锌) 的基底 (Nippo Electric Co., Ltd.) 生产出有机发光器件，其基底是带有在基底的表面上形成条状的两个 4mm 宽 ITO 电极作为阳极的 25 平方毫米玻璃基底。首先，在转速 3500rpm，涂

层时间 40 秒的条件下，在真空干燥设备中在减压及 60℃ 下干燥 2 小时，通过旋涂法，将聚(3,4-二氧噻吩乙烯)-聚苯乙烯磺酸盐 (BAYTRON P (商品名)，由 BAYER Co. 生产) 施用到带有 ITO 的基底的 ITO 阳极上，以形成阳极缓冲层。所获得的阳极厚度约为 50nm。

然后，制备用于形成含有发光材料和电子输送材料的层的涂层溶液。这样，将 45mg 在实施例 3 中合成的聚-(viTPD-共聚-IrST) 和 45mg 按照 JP-A-10-1665 所述的方法合成的聚-乙烯基 PBD 溶解在 2910mg 的甲苯(特级，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产) 中，将所得到的溶液通过孔径为 0.2 μ m 的过滤器，就得到了涂层溶液。然后，在转速 3000rpm，涂层时间 30 秒，在室温下 (25℃) 的条件下干燥 30 分钟下，通过旋涂法将备好的涂层溶液施于阳极缓冲层以形成一层发光层。所得到的发光层其厚度约为 100nm。随后将带有发光层的基底置于沉淀器中，铯以 0.01nm/s 的沉淀速度在其上沉淀 2nm 厚(使用由 Saes Getters SpA 所生产的碱金属分配器作为铯源)，且铝以 1nm/s 的沉淀速度沉淀 250nm 厚作为阴极，生产出器件 1。这里铯层和铝层各自形成 2 条 3mm 宽垂直于阳极的纵向，每一个玻璃基底生产出 4 个 4mm 长、3mm 宽的有机发光器件。

用 Advantest Corporation 制造的可编程直流电压/电流电源 TR6143 施加电压来驱动以上的有机 EL 器件，并通过由 Topcon Corporation 制造的亮度测量仪 BM-8 来测量器件的亮度。这样所获得的发光起始电压、最大亮度和对应于 100cd/m² 亮度的外量子效率分别列于表 2 中。(每一个值都是在一个基底上所形成的四个器件的平均值。)

按与器件 1 一样的方式生产出器件 2 到 7，除了使用实施例 4 到 8 和对比实施例 1 合成的发光材料以及如表 1 所列的其他材料。对于 EL 特性时用器件 1 相同的方式来评估这些器件。结果如表 2 所示。

表 1

器件序号	发光材料	其他材料
1 (实施例 3)	聚-(viTPD-共聚-IrST) 45mg	聚-viPBD 45mg
2 (实施例 4)	聚-(viPMTPD-共聚-IrST) 45mg	聚-viPBD 45mg
3 (实施例 5)	聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST) 90mg	没有
4 (实施例 6)	聚-(viPMTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST) 90mg	没有
5 (实施例 7)	聚-(viTPD-共聚-viOXD7-共聚-IrST) 90mg	没有
6 (实施例 8)	聚-(viTPD-共聚-viPBD-共聚-IrST (R)) 90mg	没有
7 (对比实施例 1)	聚-(VCz-共聚-viPBD-共聚-IrST) 90mg	没有

表 2

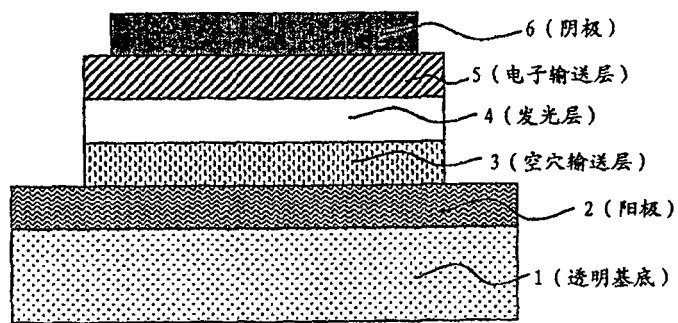
器件序号	发射起始电压 [V]	最大亮度 [cd/m ²]	外量子效率 [%]
1 (实施例 3)	2.5	32500	8.7
2 (实施例 4)	2.5	36800	9.8
3 (实施例 5)	2.6	29100	7.6
4 (实施例 6)	2.6	33400	8.3
5 (实施例 7)	3.3	8900	3.2
6 (实施例 8)	3.5	13100	3.0
7 (对比实施例 1)	3.6	7800	2.7

从表 1 和 2 可以清楚看出, 使用有三苯胺结构的空穴输送部分的磷光聚合物的本发明发光器件与使用有乙烯基吡唑空穴输送部分的磷光聚合物的发光器件相比, 表现出低的发射起始电压、高的最大亮度和高的外量子效率。

工业应用

通过使用本发明可磷光聚合物, 得到了磷光聚合物材料和使用它的有机发光器件, 它们在低电压下表现出高发光效率并适于增大发射面积和大量生产。

图 1



专利名称(译)	磷光聚合物和使用它的有机发光器件		
公开(公告)号	CN100509996C	公开(公告)日	2009-07-08
申请号	CN200480024975.2	申请日	2004-08-27
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	小山珠美 五十岚威史 近藤邦夫 田口勇 门田隆二		
发明人	小山珠美 五十岚威史 近藤邦夫 田口勇 门田隆二		
IPC分类号	C09K11/06 C08F212/32 C08F246/00 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/14		
CPC分类号	C08F212/32 C07B2200/11 C07F15/0033 C08F226/00 C08F246/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1048 C09K2211/1425 C09K2211/1466 C09K2211/1475 C09K2211/185 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/007 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5206 H05B33/14		
代理人(译)	刘金辉		
优先权	2003306711 2003-08-29 JP		
其他公开文献	CN1845979A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种磷光聚合物，其含有磷光单体单元和具有由(1)式所表示的三苯基胺结构的空穴输送单体单元：(其中符号具有与说明书中相应符号相同的意义)，以及使用该化合物的发光设备。本发明的磷光聚合物聚合物的使用使得生产适于增大发射面积和大量生产的在低电压下具有高发光效率有机发光器件成为可能。

