

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580022649.2

[51] Int. Cl.

*C09K 11/06 (2006.01)*

*H01L 51/30 (2006.01)*

*H05B 33/14 (2006.01)*

*C07F 15/00 (2006.01)*

*C08G 61/02 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年7月11日

[11] 公开号 CN 1997722A

[22] 申请日 2005.7.6

[21] 申请号 200580022649.2

[30] 优先权

[32] 2004.7.6 [33] DE [31] 102004032527.8

[86] 国际申请 PCT/EP2005/007290 2005.7.6

[87] 国际公布 WO2006/003000 德 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.4

[71] 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 尼尔斯·舒尔特 苏珊·霍伊恩  
因格里德·巴赫 菲利普·施托塞尔  
凯文·特雷彻

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任  
公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书5页 说明书17页

[54] 发明名称

电致发光聚合物

[57] 摘要

本发明涉及包括三官能的三线态发光体的磷光共聚物。本发明所述的聚合物比现有技术中的对比材料高度可溶，易合成得到，更适合用于有机发光二极管中。

1. 一种磷光共聚物，包括至少 0.01mol%的至少一种三线态发光体，其特征在于所述三线态发光体具有至少三种与所述聚合物的连接，条件是如果所述三线态发光体是未取代的三(苯基吡啶)铱(III)，则所述聚合物不包括 9,9-二辛基芴。

2. 根据权利要求 1 的磷光共聚物，其特征在于它们是共轭或者部分共轭的。

3. 根据权利要求 1 和/或 2 的磷光共聚物，其特征在于它们包括其他的结构单元。

4. 根据权利要求 3 的磷光共聚物，其特征在于所述其他结构单元形成聚合物骨架，并选自芴衍生物，螺二芴衍生物，9,10-二氢菲衍生物，4,5-二氢芘衍生物，4,5,9,10-四氢芘衍生物，菲衍生物和顺式的和反式的茚并芴衍生物。

5. 根据权利要求 4 的磷光共聚物，其特征在于所述结构单元之一是螺二芴衍生物或者菲衍生物。

6. 根据权利要求 3-5 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述结构单元具有空穴传递特性，并选自三芳胺衍生物，联苯胺衍生物，四亚芳基对苯二胺衍生物，三芳基磷衍生物，吩噻嗪衍生物，吩噁嗪衍生物，二氢吩噻嗪衍生物，噻蒾衍生物，二苯并对二噁英衍生物，phenoxathiylene 衍生物，咔唑衍生物，甘菊环衍生物，噻吩衍生物，吡咯衍生物，咪唑衍生物和其他的含 O，S 或者 N 的具有高 HOMO 的杂环。

7. 权利要求 3-6 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述结构

单元具有电子传递特性，并选自吡啶的衍生物，嘧啶衍生物，哒嗪衍生物，吡嗪衍生物，噻吩衍生物，噁二嗪衍生物，嵌二萘衍生物，三芳基硼烷，噁二唑衍生物，喹啉衍生物，喹喔啉衍生物，二氮噻吩衍生物和其他的含 O, S 或者 N 具有低 LUMO 的杂环。

8. 根据权利要求 3-7 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述结构单元可改善从单线态到三重态的跃迁，并选自咔唑，酮，氧化膦，亚砷和芳基硅烷。

9. 根据权利要求 8 的磷光共聚物，其特征在于所述结构单元选自芳香酮和芳香氧化膦。

10. 一种发白色光磷光共聚物，其中白色发光是从发蓝色，发绿色和发红光的单元的发光组合，其特征在于至少一种所述发光单元是具有至少三种与所述聚合物连接的三线态发光体。

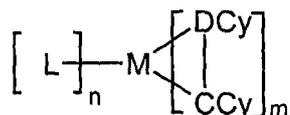
11. 权利要求 1-10 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于它们可以通过引入相应的三官能化的三线态发光体作为单体而得到。

12. 权利要求 1-11 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述三线态发光体的比例为 0.01-50mol%。

13. 权利要求 1-12 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于它们包括有机金属三线态发光体。

14. 根据权利要求 1-13 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述三线态发光体排他地包括螯合配位体。

15. 根据权利要求 1-14 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述三线态发光体具有通式(1)的结构：



Formel (1)

其中以下适用使用的符号标记：

M 在每一次出现中，相同或者不同的，是原子序数 >38 的主族金属，过渡金属或者镧系元素；

DCy 在每一次出现中，相同或者不同的，是包含至少一个供电子原子，优选氮或者磷原子的环状基团，通过供电子原子所述环状基团结合到金属上，而且其可以载带一个或多个取代基  $R^1$ ；所述基团 DCy 和 CCy 通过共价键彼此结合，也可以通过基团  $R^1$  和  $R^2$  彼此具有其他的连接；

CCy 在每一次出现中，相同或者不同的，是包含碳原子的环状基团，通过碳原子所述环状基团结合到金属上，而且其可以载带一个或多个取代基  $R^1$ ；

L 在每一次出现中，相同或者不同的是双齿螯合配位体，优选单阴离子，双齿的螯合配位体；

$R^1$  在每一次出现中，相同或者不同的是 H, F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , CN, 具有 1-40 个碳原子的直链、支链或者环烷基或者烷氧基，其中，一个或多个非相邻的  $\text{CH}_2$  基团可被  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^2$ ,  $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^2-$ ,  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$  或  $-\text{CONR}^2-$  代替，其中，一个或多个 H 原子可以被 F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$  代替，或者为具有 5-40 个芳香环原子的芳香或者杂芳族环系，它们可被一个或多个非芳基  $R^1$  取代；此处的在相同的环上以及在两个不同的环上的多个取代基  $R^1$ ，随后可以一起形成其他的单或者多环的脂族或者芳香环系；

$R^2$  在每一次出现中，相同或者不同的是，H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团；

m 在每一次出现中是 1,2 或者 3；

n 在每一次出现中是 0, 1 或者 2；

所述通式(1)的单元具有至少三种与所述聚合物的连接。

16. 权利要求 15 的磷光共聚物，其特征在于符号  $m=2$  或者 3，符号  $n=0$ 。

17. 根据权利要求 1-16 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述通式(1)的单元具有对称结构。

18. 根据权利要求 1-16 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述通式(1)的单元具有非对称的结构。

19. 根据权利要求 1-18 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述三线态发光体的金属 M 选自原子序数  $>38$  的过渡金属。

20. 根据权利要求 19 的磷光共聚物，其特征在于所述三线态发光体的金属 M 选自元素钨，铼，钌，铑，铈，铕，钆，铂和金。

21. 根据权利要求 1-20 一项或多项的磷光共聚物，其特征在于所述与聚合物的连接通过至少三个配位体实现。

22. 根据权利要求 1-21 一项或多项的一种或多种共聚物与一种或多种共轭，部分共轭或者非共轭聚合物，低聚物，树枝状聚合物或者低分子量化合物的共混物。

23. 权利要求 1-22 的一项或多项的一种或多种磷光共聚物或者共混物在一种或多种溶剂中的溶液和制剂。

24. 权利要求 1-23 一项或多项的共聚物或者共混物或者溶液在有机电子器件中的用途。

25. 一种具有一个或多个层的有机电子器件，其中这些层的至少一个包括至少一种权利要求 1-22 一项或多项的共聚物或者共混物。

26. 根据权利要求 25 的有机电子器件，其特征在于它是有机或者聚合物的发光二极管，有机太阳能电池，非线性光学器件，有机光检测器，有机场猝熄器件或者有机激光器二极管。

## 电致发光聚合物

对基于聚合物(有机)发光二极管(PLEDs)的显示器和照明元件的商业化研究已经广泛进行了约 13 年之久。所述的开发由公开在 EP423283 中的基础开发引起。以相对小形式的(在 Philips N.V.的移动电话和刮胡刀上的)显示器的最初产品最近也上市供应。

这几年,特别是在“小分子”显示器领域中出现的开发使用能够从三线态发光的材料,因此显示磷光而不是荧光(M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6),能够实现高达四倍的能量和功率效率。此处应特别提到的是该化合物对于实际应用的主要条件是高效发光,长寿命和良好合成可及性。

最近,也对于聚合物应用作出越来越多的努力以利用蒸气可沉积的三线态发光体的优点。因此,正在考虑所谓的混合器件结构,它们结合了“小分子”OLEDs 的优点和聚合物 OLEDs(=PLEDs)的优点,并且通过将三线态发光体混合到聚合物中得以形成。然而,更有利的是将三线态发光体结合到聚合物中,因为可以避免在器件制造和操作期间的相分离危险。两种方法都具有这样的优点:所述化合物可以从溶液加工,而且无需基于低分子量化合物的装置的昂贵的和复杂的蒸气淀积过程。从溶液中施加(例如借助于高分辨率印刷方法)从长远观点来看相对于现在通常的真空蒸发工艺具有显著的优点,尤其是在可量测性,可结构化性,涂覆效率和经济性方面。

虽然最近取得了进展,但在聚合物三线态发光体领域仍有相当大的改进可能性。进一步特别是在以下方面需要相当的改进:

(1) 必须进一步改进所述电致发光元件的效率。基于在减压下施加的小分子的电致发光元件的结果显示更高的效率原则上是可能的。

(2) 电致发光元件的工作电压对于高性能电子应用过高。

(3) 迄今为止电致发光元件的寿命对于高性能电子应用仍不够。

(4) 至今仅能通过很复杂的方法实现包括共价结合的三线态发光体的磷光聚合物的合成可能性。因此，至今只能通过多步合成工艺合成单或者双官能化的三线态发光体，且不一定总有令人满意的产率，例如在最普遍的基于三邻金属化铈络合物材料的情况下。因此，以简单和资源节约方式利用这些稀有金属至今是不可能的。

因此，显而易见，在聚合物结合的三线态发光体领域中，仍非常需要进行改进。

WO 02/068435 记载了单，二和三卤代的铈络合物，其也可以用作合成聚合物的单体。然而，没有指出这些络合物的哪些优选适于该目的，因此必须假定这里适于将单卤代络合物引入侧链，二卤代的络合物适于引入主链，而三卤代的络合物由于交联将产生不溶解的聚合物。

WO 02/077060 和 WO 03/020790 记载了一种包括螺二苄单元的共聚物，所述的共聚物另外还可包括能够从三线态发光的金属络合物，因此显示磷光而不是荧光。作为优选的实施方式，记载并说明了与所述聚合物具有两种连接并从而引入所述聚合物主链中的金属络合物。然而，这里给出的结构存在如下的缺点：这需要非对称的金属络合物，其合成不容易实现。然而，从所述说明书中不能得出其它不以直链方式引入所述聚合物主链的金属络合物可提供特殊的电致发光优点的结论。

同样熟知的是可从三重态发光的树枝状聚合物，如记载于 WO 02/066552，WO 03/079736 和 WO 04/020448 中，其可以像聚合物一样从溶液中加工。然而，这些树枝状聚合物存在严重的缺点：由于单个树枝状聚合物的生产必须在独立的反应步骤中进行，且在各自的情况下必须分离并纯化，因此它们的合成可能性是极其复杂的。因此产率

很低，使所用的稀有金属大量损失。因此，这些树枝状聚合物的使用未能提供真正的可以在单一合成步骤中合成的磷光聚合物替代物。

因此本发明目的在于，给出如何从易合成得到的化合物很容易地制备出显示良好电致发光特性的磷光聚合物，而且在所针对的单釜工艺意义上讲与常规的聚合技术相适应。

意想不到地发现-迄今是未知的-与现有技术的聚合物和混合物相比较，具有支链的磷光共聚物在三线态发光体上具有显著的改进，特别是具有高的发光效率，低的工作电压和长寿命，同时具有简单的合成可能性和良好的溶解度。这是特别令人惊讶的，因为人们预期的是由于存在支链(和由此的交联)，所以共聚物是不溶解的，而且不能从溶液中加工。更令人惊讶的是：这些聚合物全部显示磷光或者电致磷光，因为相关的聚合物显示荧光或者电致荧光。因此，本发明涉及这些磷光共聚物。

在聚合物链中具有支链的相关荧光共聚物已经在文献中(EP1138746)有记载。这些支链也可以特别是由金属络合物产生。然而，在该专利申请中仅仅简单说明了这些化合物，因此不能从说明书中显而易见地看出如何构造和使用它们。因为它们是荧光的而非磷光聚合物，似乎所述的金属络合物仅仅用作结构支化点，而不是实现聚合物的重要电子特性。从给出的实施例中同样不能看出为什么这些特别的聚合物被认为具有特定的良好特性。因此，尽管在这种情况下描述了荧光聚合物很复杂的合成，包括将三(苯基吡啶基)铱(III)络合物作为端基和支链引入主链中，但没有指出所述聚合物的物理性质，因此必须假定尽管这些聚合物可能显示改进的流变性质，但它们不能给出优异的荧光或者电致荧光结果。因此，作为主链的9,9-二辛基芴与未取代的三(苯基吡啶)铱(III)的组合似乎不适于合成磷光聚合物。

EP1245659 描述了在主链或者侧链中包括能够从三重态发光的金属络合物的聚合物，因此显示磷光而不是荧光。根据一般的理解，此处可以假定这些主要是线形聚合物。从所述说明书中不能看出对于所述金属络合物优选具有支链。相反地，实施例提及与在上述引用的专利 EP1138746 中相同的聚合物，在该文献中已经描述它们显示荧光而不是磷光。因此提供了误解的教导，可以得出结论使用金属络合物作为支化点对于构造磷光聚合物是不适合的。

本发明涉及一种磷光共聚物，其包括至少 0.01mol% 的至少一种三线态发光体，其特征在于所述三线态发光体具有至少三种与所述聚合物的连接，条件是如果所述三线态发光体是未取代的三(苯基吡啶)铱(III)，则所述聚合物不包括 9,9-二辛基芴。

对于本发明的目的，磷光认为是指由外部能量例如光或者电流激发的发光，其中所述发光是由从三重态或者从包括激发单重态和三重态的混合态跃迁为单重态基态产生的。相反，对于本发明目的的荧光认为是指由外部能量激发的发光，其中所述发光是由从激发单重态跃迁为单重态基态产生的。这两种过程可以通过受激态的寿命用实验方法区分，其中所述激发单重态的寿命为  $10^{-10}$ - $10^{-7}$ s 级别，所述三重态的寿命为  $>10^{-7}$ s 级别，所述的寿命可通过时间分辨发光光谱分析确定。对于本发明的目的，三线态发光体是指化合物，特别是金属络合物，它们在电致发光中在室温下从三重态发光，即显示电致磷光而不是电致荧光。适于该目的的特别是包括至少一种原子序数大于 38 的金属的金属络合物，其中不是所有的包括这样的金属络合物的聚合物因此必然能够显示磷光。

可通过使用至少三官能化的三线态发光体获得三线态发光体与所述聚合物的至少三种连接，所述的连接导致聚合物的支化。

本发明的磷光共聚物与以上提到的树枝状聚合物的不同在于，在

所述聚合物中所述支链随机排列，而在树枝状聚合物中它们规则排列。因此，与树枝状聚合物相比较大大简化了合成，因为单釜合成是可能的。而且，所述树枝状聚合物中的各重复单元均具有支链，而在本发明聚合物中仅仅一些重复单元，优选仅仅三线态发光体具有支链。通过它们发磷光而不是发荧光的事实使它们进一步与以上提到的支化聚合物(EP1138746)区别开来，所述支化聚合物的支化点通过金属络合物描述。因此，本发明的共聚物比相应的包括仅仅作为支化点而没有电子影响的金属络合物的荧光聚合物，显示出明显更高的电致发光效率。

本发明的磷光共聚物可以是共轭的，部分共轭的或者非共轭的。本发明的共聚物优选是共轭或者部分共轭的。

对于本发明目的，共轭聚合物是在主链上包含主要为  $sp^2$ -杂化(或者还为  $sp$ -杂化的)碳原子的聚合物，所述的碳原子也可以被相应的杂原子取代。在最简单的情况下，这是指在主链上存在交替的双键和单键。主要是指导致共轭中断的天然缺陷(没有其他的辅助)不影响术语“共轭聚合物”。此外，如果芳基胺单元，芳基磷单元和/或特定的杂环(即通过 N, O, S 或者 P 原子共轭)和/或有机金属络合物，比如铈络合物(即通过金属原子共轭)存在于所述主链中的情况下，在本申请文本中同样使用共轭一词。对于本发明的目的，部分共轭聚合物是或者在主链上包括相对长的由非共轭段间断的共轭段的聚合物，或者在主链上为非共轭的聚合物侧链上包括相对地长的共轭段的聚合物。相反，单元，例如简单的亚烷基链，(硫代)醚桥接，酮基团，酯，酰胺或者酰亚胺连接明确定义为非共轭链段。

本发明的磷光共聚物可以包括除三线态发光体之外的许多的其他结构单元。这些可以特别是形成聚合物骨架的结构单元，或者影响电荷注入或者电荷传递特性的那些结构单元。这样的单元详细描述于例如 WO 03/020790 和 WO 05/014689 中。能保证高效激发越迁的结构单

元，比如其他的共聚染料同样是可能的。

优选的可以用作聚合物骨架的结构单元例如是芴衍生物，螺二芴衍生物，9,10-二氢菲衍生物，4,5-二氢茈衍生物，4,5,9,10-四氢茈衍生物，菲衍生物和顺式的和反式的茛并芴衍生物，各自可是取代的或者未取代的。可以用作聚合物骨架的特别优选的结构单元是螺二芴衍生物，菲衍生物和顺式的和反式的茛并芴衍生物，非常特别优选螺二芴衍生物和菲衍生物，而且，其中如果这些单元与其它的骨架单元组合使用，能得到非常好的结果并实现非常高效的磷光。如果螺二芴衍生物用作骨架，则这些优选被烷基链取代。

具有空穴传递特性的优选的结构单元例如是三芳胺衍生物，联苯胺衍生物，四亚芳基-对苯二胺衍生物，三芳基磷衍生物，吩噻嗪衍生物，吩噻嗪衍生物，二氢吩噻嗪衍生物，噻蒎衍生物，二苯并对二噻英衍生物，phenoxathiylene 衍生物，咔唑衍生物，甘菊环衍生物，噻吩衍生物，吡咯衍生物，咪喃衍生物和其他含 O, S 或者 N 的具有高 HOMO(HOMO=最高占有分子轨道)的杂环；这些芳基胺和杂环优选导致聚合物中的 HOMO 小于 5.8eV(相对真空能级)，特别优选小于 5.5eV。

优选的具有电子传递特性的结构单元例如是吡啶的衍生物，嘧啶衍生物，哒嗪衍生物，吡嗪衍生物，噻吩衍生物，嵌二萘衍生物，三芳基硼烷，噻二唑衍生物，喹啉衍生物，喹喔啉衍生物，二氮噻吩衍生物，和其他的含 O, S 或者 N 的具有低 LUMO(LUMO=最低空分子轨道)的杂环；这些单元优选导致聚合物中的 LUMO 大于 2.7eV(相对真空能级)，特别优选大于 3.0eV。

而且，所述共聚物同样优选包括能保证高效激发越迁并改善从单线态到三重态跃迁的结构单元。适于该目的的例如是咔唑单元(如描述于 WO 04/070772 和 WO 04/113468 中)，含酮，含氧化磷或者含亚砷结构单元(如描述于未公开的申请 DE 10349033.7 和 DE 102004003008.1

中), 或者芳基硅烷单元(如描述于未公开的申请 DE 102004023278.4 中)。能改善从单线态到三重态跃迁的单元也可以是那些本身同样能从单线态或者从三重态发光的单元; 这些可以是直链的或者同样可以是支链的。优选使用酮或者氧化磷单元, 特别是由芳基取代的那些。特别优选使用芳香酮单元, 例如二苯甲酮。

而且, 本发明涉及发白色光共聚物, 其中白色发光是从发蓝色, 发绿色和发红光的单元的发光组合, 特征在于至少一种所述发光单元是具有至少三种与所述聚合物连接的三线态发光体。

本发明共聚物可以具有无规的, 交替的或者嵌段状结构, 或者同样可以具有以交替排列的多个这些结构。因此可以调节电子特性, 比如电荷迁移, 但是所述聚合物的形态也受所述支化点不同的空间排列的影响。具有嵌段状结构的共聚物的合成例如描述在 WO 05/014688 中。

所述聚合物的分子量  $M_w$  在  $10^3$  和  $10^7$ g/mol 之间, 优选为  $10^4$ - $10^6$ g/mol, 特别优选  $5 \times 10^4$ - $8 \times 10^5$ g/mol。

本发明的共聚物通过相应单体的聚合制备, 其中至少一种单体包括三官能化的或者多官能化的三线态发光体或者相应的金属配位的配位体。特别对于共轭和部分共轭聚合物的合成, 在本发明中一些(合成)类型证明是成功的, 所有的都导致 C-C 连接(SUZUKI 偶合, YAMAMOTO 偶合, STILLE 偶合)。通过这些方法进行聚合的方法和从反应介质分离所述聚合物并提纯的方法详细描述于例如 WO 03/048225 或者 WO 04/022626 中。非共轭聚合物的合成也可以通过这些方法通过使用相应的非连续共轭的单体进行制备。对于部分共轭或者非共轭聚合物, 其它的合成方法同样是适合的, 如高分子化学中熟悉的一般的合成方法, 比如通常的缩聚, 或者阳离子的, 阴离子的或者自由基聚合。在聚合反应中使用单官能化合物也是适当的。一方

面，这能够调节所述聚合物的分子量范围。另一方面，使用的三官能的或者多官能化合物(三官能的或者多官能的三线态发光体)同样可以通过单官能化合物来补偿。

可以例如通过分子量分布(通过 GPC 确定)表明本发明磷光共聚物中支链的存在。尽管此处选择的反应条件下通过 SUZUKI 方法缩聚的线形聚合物中通常发现多分散性为 2.5-4，但本发明的磷光共聚物的多分散性为 5-6，因此显著高于线形聚合物，对于支化聚合物的预期是同样的。

在所述磷光聚合物的合成中，相应的三官能化或者多官能化的三线态发光体可以直接用作单体。然而，在聚合反应中也可以使用对应取代的配位体，在现成合成的聚合物或者低聚物上实现金属的络合。因为聚合物类似的反应通常难以进行，特别是反应之后所述聚合物的纯化很困难或者不可能进行，优选使用三官能化或者多官能化的三线态发光体作为单体。

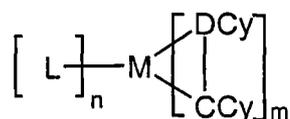
已经发现比例为 0.01-50mol%，优选 0.05-10mol%，特别优选 0.1-5mol%，特别为 0.5-3mol%的三线态发光体显示出良好的结果，其中数据基于聚合物中含有的所有的重复单元。这是意想不到的结果，因为根据现有技术，为实现高效的磷光，共聚物和共混物中所述三线态发光体的比例显著更高。对于本发明的聚合物，在该低比例的三线态发光体情况下可实现非常好的结果，所述聚合物的加工性良好，而在更高比例的三线态发光体情况下并不总是这样的情况。

而且发现优选至少 20%的三线态发光体，优选至少 30%的三线态发光体，特别优选至少 50%的三线态发光体，特别占优势的是所有使用的三线态发光体，具有至少三种与聚合物链的连接，特别优选确切地与所述聚合物链有三种连接，因此代表支化点。另外，优选所述聚合物中仅仅是三线态发光体而没有其他的单元具有支链。

结合在磷光共聚物中的三线态发光体优选是有机金属络合物。有机金属化合物是指具有至少一个直接的金属-碳键的化合物。而且优选电中性的三线态发光体和电中性的共聚物。

所述三线态发光体优选仅包括螯合配位体，即与所述金属通过至少两个结合中心配位的配位体；特别优选使用两个或三个相同的或者不同的双齿配位体。由于具有更高的螯合物稳定性因此优选螯合配位体。

在所述聚合物中的三线态发光体优选具有通式(1)的结构：



Formula (1)

其中以下适用使用的符号标记：

M 在每一次出现中，相同或者不同的，是原子序数 > 38 的主族金属，过渡金属或者镧系元素；

DCy 在每一次出现中，相同或者不同的，是包含至少一个供电子原子的环状基团，所述的供电子原子即具有自由电子对的原子，优选氮或者磷，所述环状基团通过它们结合到金属上，而且它们可以载带一个或多个取代基 R<sup>1</sup>；所述基团 DCy 和 CCy 通过共价键彼此结合，也可以通过基团 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 彼此具有其他的连接；

CCy 在每一次出现中，相同或者不同的，是包含碳原子的环状基团，通过碳原子将所述环状基团结合到金属上，而且其可以载带一个或多个取代基 R<sup>1</sup>；

L 在每一次出现中，相同或者不同的是双齿螯合配位体，优选单阴离子，双齿的螯合配位体；

R<sup>1</sup> 在每一次出现中，相同或者不同的是 H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN, 具有 1-40 个碳原子的直链、支链或者环烷基，或者烷氧基，其中，一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可被 C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>,

$-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^2-$ ,  $Si(R^2)_2$  或  $-CONR^2-$  代替, 其中一个或多个 H 原子可以被 F, Cl, Br, I, CN,  $NO_2$  代替, 或者为具有 5-40 个芳香环原子的芳香或者杂芳族环系, 它们可被一个或多个非芳基  $R^1$  取代; 此处的在相同的环上以及在两个不同的环上的多个取代基  $R^1$ , 随后可一起以形成另外的单或者多环的脂族或者芳香环系;

$R^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是, H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团;

m 在每一次出现中, 是 1,2 或者 3, 优选 2 或者 3, 特别优选 3;

n 在每一次出现中, 是 0, 1 或者 2, 优选 0 或者 1, 特别优选 0;

所述通式(1)的单元具有至少三种与所述聚合物的连接。

所述与聚合物的连接可以通过一个或多个配位体, 优选通过至少两个配位体, 特别优选通过三个配位体或者通过四个配位体实现。

同样优选多环的三线态发光体和金属簇, 它们通常的特征为具有多于一个的金属中心。

通式(1)的单元可以具有对称的或者非对称的结构。在本发明的优选实施方式中, 通式(1)的单元具有对称结构。这种优选起因于所述化合物更容易的合成可能性。因此, 通式(1)的单元优选是均配 (homoleptic) 的金属络合物, 即仅具有一种类型配位体的金属络合物。

在本发明另外的优选实施方式中, 通式(1)的单元具有非对称的结构。如果所述发光仅来自所述配位体之一, 这可以提供发光特性的优点。因此, 通式(1)的单元可以优选是混配 (heteroleptic) 络合物, 即具有多于一种的不同配位体的金属络合物。

优选的金属 M 选自原子序数  $>38$  的过渡金属; 特别优选的金属 M 选自原子序数  $>50$  的过渡金属; 非常特别优选的金属选自元素钨, 铼, 钌, 铑, 钐, 铷, 铯, 钡, 铂和金, 特别铱和钨。

所述三线态发光体以共价方式引入聚合物链中。为促进络合物结合进入聚合物中，在络合物中必须存在可聚合的官能团。此处可以优选首先例如通过卤化构造完整的络合物并在其上进行官能化。同样可以优选在配位体上进行官能化并用官能化的配位体进行配位。可用作缩聚反应中单体的相应的溴化络合物的例子(例如通过 SUZUKI 或者 YAMAMOTO 方法)和其合成描述于 WO 02/068435 中。

也可以优选使其他的共轭，部分共轭或者非共轭聚合物，低聚物，树枝状聚合物或者低分子量化合物，与磷光聚合物混合。可以证明加入其它组份对于一些应用场合是适合的；因此，例如加入电子活性物质能够使相应共混物的空穴或者电子注入或者空穴或者电子传递性能得以改进。另外的组份也可以改善单线态-三重态的越迁或者本身发光。然而，加入电子惰性化合物也可以有助于例如以控制溶液粘度或者形成薄膜的形态。本发明同样涉及得到的共混物。

而且，本发明涉及本发明的一种或多种磷光共聚物或者共混物在一种或多种溶剂中的溶液和制剂。制备聚合物溶液的方法描述在例如 WO 02/072714, WO 03/019694 中，及在该专利引用的参考文献中。这些溶液可用于生产聚合物薄层，例如通过表面涂覆方法(例如旋涂)或者印刷方法(例如喷墨印刷)。

本发明的磷光共聚物可用于 PLEDs，特别是作为电致发光材料(=发光材料)。对于 PLEDs 的构造，通常利用一般的工艺，所述工艺对于各别的情况应该进行相应的调整。这类型的方法已经详细描述于例如 WO 04/037887 中。这些 PLEDs 通常也包括至少一种空穴注入层，例如包括 PEDOT(掺杂的聚亚乙基二氧噻吩)；例如为增加寿命，可以在发光层和空穴注入层之间使用中间层也证明是适当的。

因此，本发明也涉及本发明的磷光共聚物在 PLED 中的用途。

本发明同样涉及具有一个或多个层的 PLED, 其中这些层的至少一个包括至少一种本发明的磷光共聚物。

本发明的磷光共聚物相对于现有技术具有以下意想不到的优点:

- 与现有技术的共聚物相比较, 本发明共聚物中三线态发光体的发光效率具备可比性或者更好。特别是在以下情况, 与显示荧光的 EP1138746 中提到的支化共聚物相比较, 其中荧光(后者)不是来源于金属络合物, 但相反来源于聚合物骨架, 因此其效率比本发明共聚物的效率明显更低。所述效率也比不包括金属络合物的可比聚合物的共混物和低分子量金属络合物的效率更高。

- 所述寿命与现有技术共聚物相比较更长。

- 与现有技术的磷光混合物相比较, 在本发明磷光共聚物情况下不存在组分分离的问题, 导致从相应的像素中更多均一的发光。

- 本发明的磷光聚合物具有令人惊讶的高溶解度, 因此也可以从溶液中很好地加工。

- 本发明的磷光聚合物可以简单的方式和高产率合成得到, 现有技术的聚合物却并非如此。因此, 三线态发光体中以资源节约方式利用稀有金属是可能的。

- 与现有技术聚合物相比, 所述聚合物包括更少的三线态发光体。这进一步有助于以资源节约方式利用稀有金属。

本发明申请本文以及以下的实施例涉及本发明磷光共聚物在 PLEDs 和相应的显示器中的用途。虽然描述是有限的, 但本领域普通技术人员在不需要其他创造性劳动的情况下同样可以使用本发明聚合物另外用于其它的电子器件, 例如有机太阳能电池(O-SCs), 非线性光学器件, 有机光检测器, 有机场猝熄器件(O-FQDs)或者同样为有机激光器二极管(O-lasers), 仅仅提及几个应用。本发明同样涉及这些应用。

通过以下实施例更详细地阐明本发明, 但不希望因此受到限制。

## 实施例

### 实施例 1: 铱化合物的合成

#### A) 三(3-溴苯基异喹啉)铱(Ir1)的合成

所述单体 Ir1 的合成, 如 WO 02/068435 描述, 通过溴化三(苯基异喹啉)铱(III)进行。

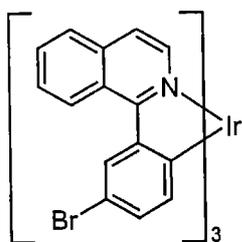
#### B) 双(3-溴苯基异喹啉)(苯基异喹啉)铱(Ir2)和双(3-溴苯基异喹啉)(苯并噻吩基吡啶基)铱(Ir3)的合成

单体 Ir2 和 Ir3 的合成如未公开的申请 DE 10350606.3 中的描述进行。

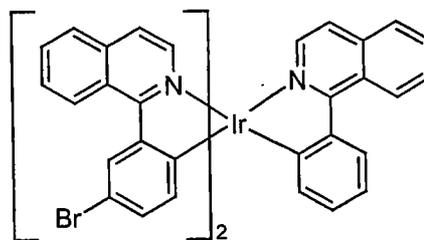
#### C) 可溶的铱化合物(Ir4)的合成

铱络合物(Ir4)的可溶变体如 WO 04/026886 的描述通过 Suzuki 偶合从单体 Ir1 获得。

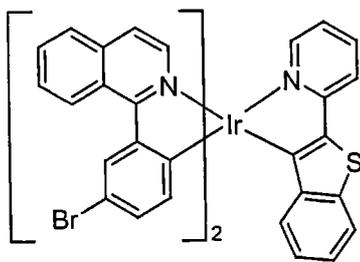
此处为清楚起见, 再次表明铱化合物的结构:



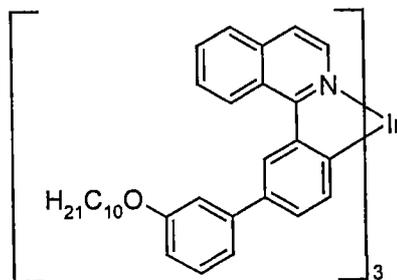
Ir1



Ir2



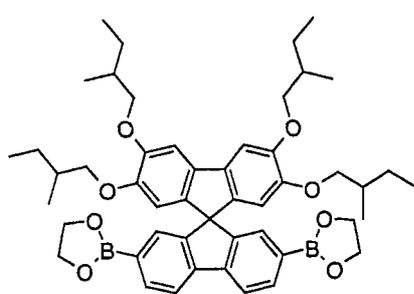
Ir3



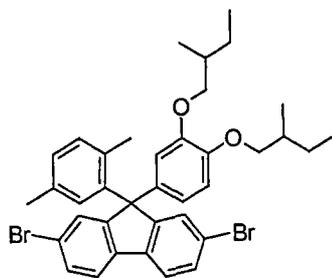
Ir4

## 实施例 2：其他共聚单体的合成

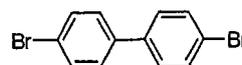
其他使用的共聚单体和单官能化化合物的合成详细描述于 WO 02/077060 中和在其中引用的参考文献中。此处为清楚起见，再次表明使用的共聚单体 M1-M7：



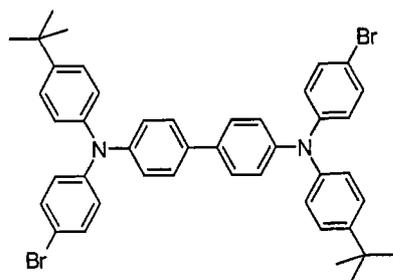
M1



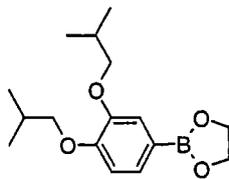
M2



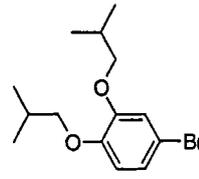
M3



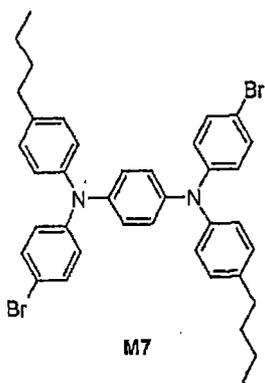
M4



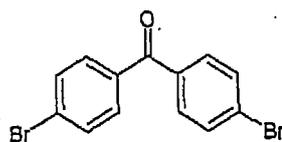
M5



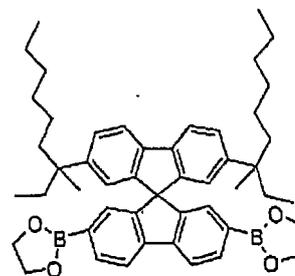
M6



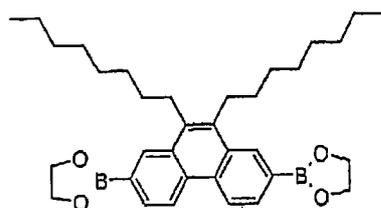
M7



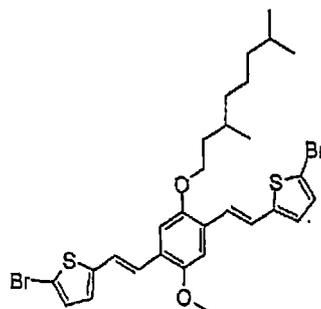
M8



M9



M10



M11

### 实施例 3：本发明磷光共聚物的合成

所述聚合物通过 SUZUKI 偶合，如通常描述在 WO 03/048225 中的方法合成。合成的聚合物 P1-P5(实施例 5-9)和对比的聚合物或者对比的共混物 C1-C3(实施例 10-13)的组成和它们的物理性质在表 1 中给出。

### 实施例 4：聚合物发光二极管(PLEDs)的制造

制造 PLEDs 的方法详细描述于 WO 04/037887 和在其中引用的参考文献中。

### 实施例 5-17：器件实施例

同样在 PLEDs 中研究所有制备的聚合物。所述聚合物组成和电致发光的结果显示于表 1 中。

使用的对比例是使用铱络合物(Ir2 和 Ir3)的二溴衍生物获得的线形(非支化)的聚合物。同样用作对比例的是不包括金属络合物的聚合物与铱络合物(Ir4)的可溶变体，及与三溴化的铱单体(Ir1)的共混物。

实施例	聚合物	Ir 络合物 <sup>a</sup>	其他单体 <sup>a</sup>	多分散性	最大效率 / cd/A	U @ 100 cd/m <sup>2</sup> / V	CIE x / y <sup>b</sup>	寿命 <sup>c</sup> /h
实施例 5	P1	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M4, 1.4% M5, 0.4% M6	4.1	6.1	4.14	0.68 / 0.32	108
实施例 6	P2	1.5% Ir1	50% M1, 38.5% M2, 10% M4, 1.9% M5, 0.4% M6	5.3	4.9	4.70	0.68 / 0.32	169
实施例 7	P3	1% Ir1	50% M1, 39% M3, 10% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	5.0	4.65	0.68 / 0.32	214
实施例 8	P4	1% Ir1	50% M1, 41% M2, 8% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	7.5	6.7	4.65	0.67 / 0.32	n. s.
实施例 9	P5	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M7, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	7.4	5.41	0.68 / 0.32	66 <sup>d</sup>
实施例 10	P6	1% Ir1	50% M1, 29% M2, 10% M4, 10% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	8.5	3.85	0.67 / 0.32	250 <sup>d</sup>
实施例 11	P7	1% Ir1	50% M9, 26% M2, 8% M4, 15% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.6	7.1	3.68	0.67 / 0.32	530 <sup>d</sup>
实施例 12	P8	1% Ir1	50% M10, 35% M2, 6% M4, 8% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	6.3	5.3	0.67 / 0.32	1300 <sup>d</sup>
实施例 13	P9	0.02% Ir1	50% M1, 40% M2, 10% M4, 0.1% M11, 0.5% M5, 0.5% M6	2.9	7.4	3.9	0.35 / 0.39	130 <sup>d</sup>
实施例 14 (对比)	C1	1% Ir2	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.3	1.9	6.9	0.66 / 0.31	119 <sup>c</sup>
Example 15 (对比)	C2	1% Ir3	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.2	4.3	5.2	0.68 / 0.32	50
实施例 16 (对比)	C3	8wt% Ir4 (混合入)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	4.5	4.8	0.68 / 0.32	n. s.
实施例 17 (对比)	C3	1 mol% Ir1 (混合入)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	3.0	6.5	0.67 / 0.33	1

表 1: 利用本发明共聚物和对比的聚合物和共混物的器件结果

<sup>a</sup> 所述单体的比例以 mol%计, 基于所述聚合物中含有的所有的重复单元。

<sup>b</sup> CIE 坐标: 1931 起 Commission Internationale de l'Éclairage 的色度坐标

<sup>c</sup> 此处所述寿命定义为在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下发光二极管的发光密度下降到初始发光密度一半的时间

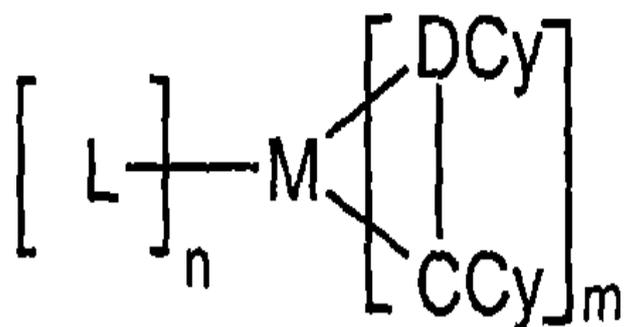
<sup>d</sup> 此处所述寿命不是在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下测量, 而是在 800cd/m<sup>2</sup> 的初始明亮度下测量。

如从表 1 容易地看出, 本发明的聚合物具有显著更高的效率和更低的电压, 同时比对比的聚合物和对比的共混物具有更长的寿命。因此, 显而易见, 例如特别是, 实施例 10 的对比的聚合物 C1, 与本发明除了所述支链外具有可比结构的聚合物 P1 相比较, 具有显著更低的效率, 同时具有显著更高的工作电压。在对比的聚合物 C2 情况下具有同样的效果; 此处, 所述寿命同样短一半多。在可比的共混物中(实施例 12, 聚合物 C3 中的铱络合物 Ir4), 显而易见对于可接受的效率需要显著更高比例的铱化合物, 同时效率仍比本发明聚合物的效率低。比较例 13(Ir1 混合进入对比的聚合物 C3 中)表明单体 Ir1 事实上共价结合到本发明聚合物的聚合物中, 因为对比共混物的效率显著更低, 电压显著更高, 和所述寿命短到原来的一百多分之一。

专利名称(译)	电致发光聚合物		
公开(公告)号	<a href="#">CN1997722A</a>	公开(公告)日	2007-07-11
申请号	CN200580022649.2	申请日	2005-07-06
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	尼尔斯舒尔特 苏珊霍伊恩 因格里德巴赫 菲利普施托塞尔 凯文特雷彻		
发明人	尼尔斯·舒尔特 苏珊·霍伊恩 因格里德·巴赫 菲利普·施托塞尔 凯文·特雷彻		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07F15/00 C08G61/02		
CPC分类号	C09K2211/1425 C09K2211/1092 H01L51/0059 C09K2211/1029 Y10S428/917 C08G2261/3142 C08G61/12 H01L51/0039 C08G2261/312 C09K2211/1416 C09K11/06 C08G61/02 C09K2211/185 H01L51/0085 C08G2261/374 C09K2211/1007 H05B33/14 H01L51/0043 C09K2211/1433 Y02E10/549 H01L51/5016 C09K2211/1491		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102004032527 2004-07-06 DE		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及包括三官能的三线态发光体的磷光共聚物。本发明所述的聚合物比现有技术中的对比材料高度可溶，易合成得到，更适合用于有机发光二极管中。



Formel (1)