

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 30/04

H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03806211.9

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1643003A

[22] 申请日 2003.3.25 [21] 申请号 03806211.9

[30] 优先权

[32] 2002.3.26 [33] JP [31] 85662/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003616 2003.3.25

[87] 国际公布 WO2003/080687 日 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.16

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 镰谷淳 冈田伸二郎 坪山明

泷口隆雄 井川悟史

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

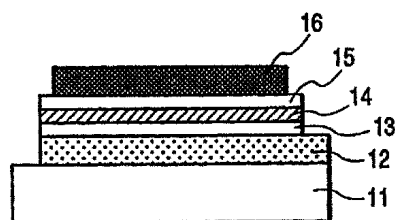
代理人 陈 昕

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称 高分子化合物和电致发光元件

[57] 摘要

本发明提供一种在聚合物主链上通过取代基结合金属络合物而成的高分子化合物，该取代基用于在这两者之间隔开预定的间隔。具体地提供具有以下通式(1)如右式所示部分结构的高分子化合物。由此可提高高分子化合物的合成收率，或者在聚合物中以预定量导入所希望的金属络合物。由此可实现白色发光材料或以预定色彩发光。



ISSN 1000-8427 4

1. 一种高分子化合物, 其由主链和侧链形成, 其特征为所述侧链具有由以下通式(1)所示的部分结构:

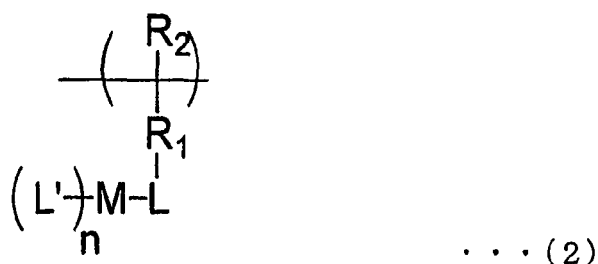


[式中, R_1 是碳原子数为 2-15 的直链或支链的亚烷基(该亚烷基中的 1 个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 置换、或者该亚烷基中的氢原子可被氟原子取代)、或者为可具有取代基的芳香环基(该取代基为卤原子、氰基、硝基或碳原子数为 1-20 的直链或支链的烷基或亚烷基(该烷基或亚烷基中的 1 个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 置换、或者该烷基中的氢原子可被氟原子取代))];

M 是 Ir、Pt、Rh 或 Pd 的金属原子;

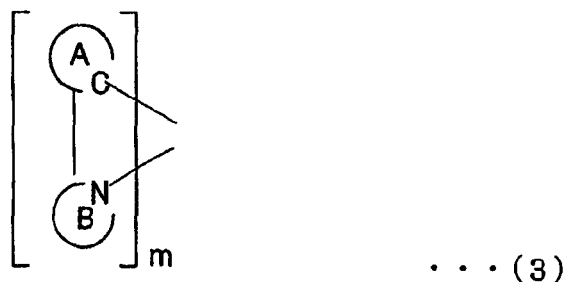
L 、 L' ($L \neq L'$) 为可与金属配位的配位体; 并且 n 为 1 或 2]。

2. 如权利要求 1 所述的高分子化合物, 其特征为具有以下通式(2)所示部分结构的高分子化合物:



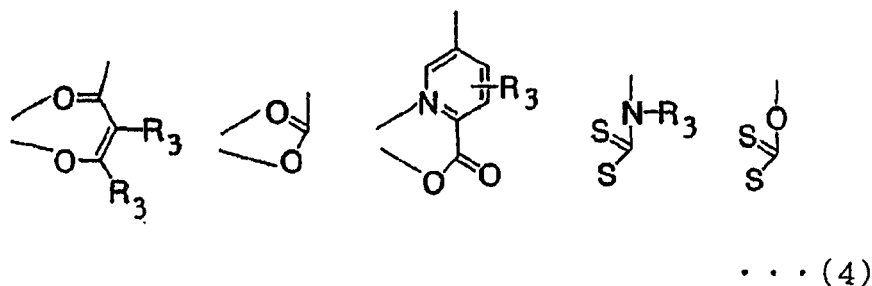
[式中, R_2 为氢或可取代的直链或支链的烷基、环烷基、芳基、芳烷基或芳香族基]。

3. 如权利要求 1 所述的高分子化合物, 其特征为所述通式(1)的部分结构中的 L' 为以下通式(3)所示的部分结构:



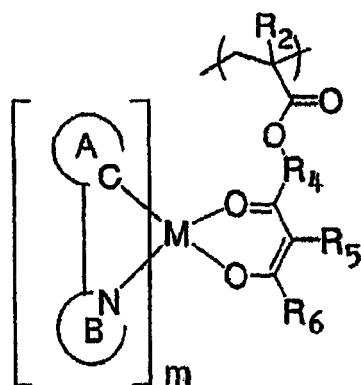
[式中, N 为氮原子; C 为碳原子; A 表示分别通过所述碳原子与金属原子 M 键合的、可具有取代基的环状基团; B 表示分别通过所述氮原子与金属原子 M 键合的、可具有取代基的环状基团 {该取代基为卤原子、氰基、硝基、三烷基甲硅烷基 (该烷基分别独立地为碳原子数为 1-10 的直链或支链的烷基)、碳原子数为 1-20 的直链或支链烷基 (该烷基中的一个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH- 或 -C≡C- 置换, 或者该烷基中的氢原子被氟原子取代)、或者为可具有取代基的芳香环基 (该取代基为卤原子、氰基、硝基或碳原子数为 1-20 的直链或支链的烷基 (该烷基中的一个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH- 或 -C≡C- 置换, 或者该烷基中的氢原子被氟原子取代))}; A 和 B 为共价键结合或者在其间通过 1 个碳原子相互结合; 此外 m 表示 1 或 2]。

4. 如权利要求 1 所述的高分子化合物, 其特征为所述通式 (1) 的部分结构中的 L' 为以下通式 (4) 所示的各种结构中的任何 1 个:



[式中, R₃ 表示氢、包括直链或支链的烷基或亚烷基的取代基、或芳香族取代基]。

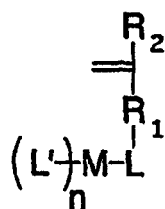
5. 如权利要求 1 所述的高分子化合物, 其特征为具有以下通式 (5) 所示部分结构的化合物:



... (5)

[式中, M 为 Ir、Pt、Rh 或 Pd 的金属原子; m 表示 1 或 2; R_2 为氢原子或甲基; R_4 为碳原子数为 1-10 的直链或支链的烷基 (该烷基中的一个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH- 或 -C≡C- 置换, 或者该烷基中的氢原子可被氟原子取代); R_5 为氢、包括碳原子数为 1-15 的直链或支链的烷基或亚烷基, 或芳香族取代基; R_6 表示氢、包括碳原子数为 1-6 的直链或支链的烷基或亚烷基的取代基, 或芳香族取代基]。

6. 如权利要求 2 所述的高分子化合物, 其特征为所述高分子化合物的至少一种单体的结构为以下通式 (6)



... (6)

所示的结构。

7. 如权利要求 1 所述的高分子化合物, 其特征为所述高分子化合物是由多种单体结构构成的单一的高分子化合物。

8. 如权利要求 5 所述的高分子化合物, 其特征为所述 R_1 为碳原子数为 2-11 的直链或支链的亚烷基或芳香环基。

9. 如权利要求 5 所述的高分子化合物, 其特征为所述 R_5 为氢原子或甲基。

10. 如权利要求 5 所述的高分子化合物, 其特征为所述 R_6 为甲基、

11. 如权利要求 5 所述的高分子化合物,其特征为所述 R_3 为包括至少 1 个碳原子数为 2-10 的直链或支链的烷基或亚烷基的取代基或芳香取代基。

12. 如权利要求 1 所述的高分子化合物,其特征为数均分子量为 2000-100 万。

13. 如权利要求 1 所述的高分子化合物,其特征为包含具有离子性基的单体单元。

14. 一种电致发光元件,其包含设置在基板上的一对电极和设置在该电极间包含至少 1 种有机化合物的发光层,其特征为所述有机化合物包含至少 1 种权利要求 1 所述的高分子化合物。

15. 一种电致发光元件,其包含设置在基板上的一对电极和设置在该电极间包含至少 1 种有机化合物的发光层,其特征为所述有机化合物包含至少 1 种权利要求 5 所述的高分子化合物。

16. 一种电致发光元件,其包含设置在基板上的一对电极和设置在该电极间包含至少 1 种有机化合物的发光层,其特征为所述有机化合物包含至少 1 种权利要求 7 所述的高分子化合物。

17. 一种电致发光元件,其包含设置在基板上的一对电极和设置在该电极间包含至少 1 种有机化合物的发光层,其特征为所述发光层仅由权利要求 1 中记载的高分子化合物中的至少 1 种形成。

高分子化合物和电致发光元件

技术领域

本发明涉及在平面光源或平面状显示器等中使用的电致发光元件。本发明特别涉及在发光材料中使用高分子化合物的发光元件，更详细地涉及通过将含金属键的高分子化合物作为发光材料使用从而提高稳定性、发光效率的发光元件。

背景技术

在电致发光元件中采用有机物质作为发光材料的元件被称为有机电致发光元件或有机 EL 元件。该有机 EL 元件与无机 EL 元件相比具有如下优点：容易形成更大面积，由各种新材料的开发可获得所希望的发色，在低电压下可驱动等，并且有望成为高速响应性和发光效率高的发光元件，因此近年来对包含材料开发、其设备化的应用研究进行了专心研究。

在此，将以下说明中所采用的各种材料的简称的正式名称说明如下，其结构式如以下化学式 1 所示。

Alq3: 铝 - 羟基喹啉络合物

α - NPD: N4, N4' - 二 - 萘 - 1 - 基 - N4, N4' - 二苯基 - 联苯 - 4, 4' - 二胺

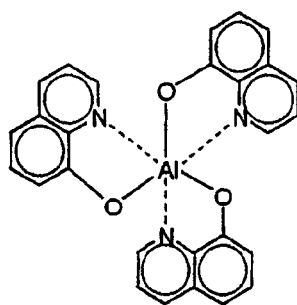
CBP: 4, 4' - N, N' - 二吡唑 - 联苯;

BCP: 2, 9 - 二甲基 - 4, 7 - 二苯基 - 1, 10 - 菲咯啉;

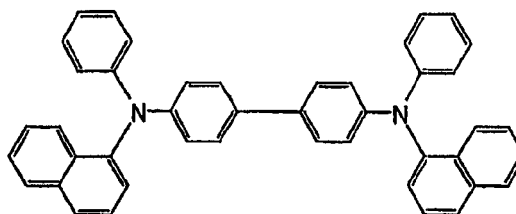
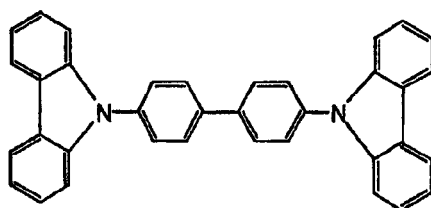
PtOEP: 铂 - 八乙基叶啉络合物

Ir(ppy)3: 铱 - 苯基嘧啶络合物

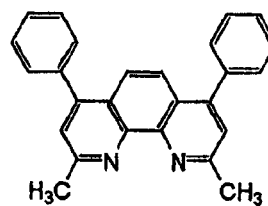
化学式 1



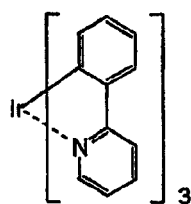
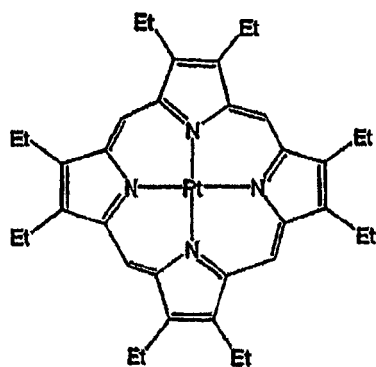
Alq3

 α -NPD

CBP



BCP

Ir(ppy)₃

PtOEP

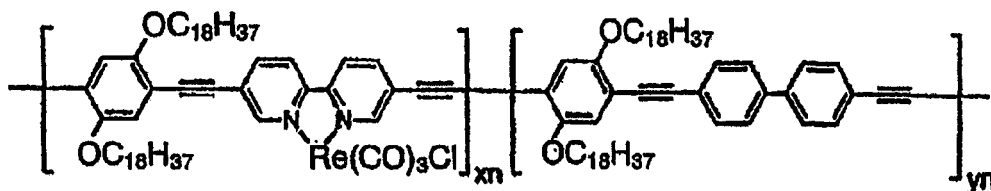
现在为提高有机 EL 元件的发光辉度,需要开发出有机 EL 元件用的新型发光材料。从该观点出发,除了现有的荧光发光材料以外,现在特别引人注目的是磷光发光材料,其在原理上可期待有高发光效率。

此外,还提出了通过在高分子材料中结合在施加电场时发光的金属络合物等而形成的发光物质。

本发明的特征为采用包含金属络合物的高分子化合物作为发光物质,但是作为高分子化合物,已知有以下文献1介绍的高分子发光材料。

文献1: Photophysics of metal-organic π -conjugated polymers, K. D. Ley et al., Coordination Chemistry Reviews 171(1998), 第287-307页

在文献1中,采用以下化合物对光致发光进行测定,并教导将其应用于有机EL元件中。



P0 : $x = 0, y = 1.0$ P25 : $x = 0.25, y = 0.75$

P10 : $x = 0.1, y = 0.9$ P50 : $x = 0.5, y = 0.5$

在现在主流的低分子型有机EL元件中,通过真空蒸镀在基板上形成发光材料。但是,假设可获得这种高分子化合物的话,可通过涂布来制造有机EL元件,可期待大幅度降低成本。

但是对于上述文献1中记载的化合物,本发明者从经验考虑,由于上述Re络合物中所含的C=O键不稳定,作为化合物缺乏稳定性。并且,由于在高分子化合物主链上含有三键,因此其光稳定性也欠缺。

另外,由C. L. Lee等在以下文献2中发表的0-17存在这样的合成实例,其中在侧链上合成出具有苯基吡啶基的高分子化合物后,附加金属络合物,合成出在侧链上具有金属络合物的高分子化合物。

文献2: C. L. Lee et al., "Polymer electrophotoluminescent devices using a copolymer of Ir(ppy)₂-bound-2-(4-vinylphenyl)pyridine with N-vinylcarbazole"; 3rd International Conference on Electro-luminescence of Molecular materials and Related Phenomena (2001年9月5-8号)

但是,由该方式难以控制附加的络合物比例(将其称为导入率),

并且难以同时向分子中导入数种类金属络合物，因此难以制造出根据目的所需要的高分子。

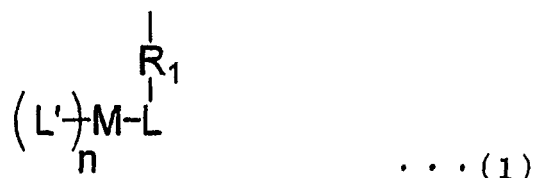
因此，本发明的目的是再现性良好且收率高地提供稳定性高、作为发光物质的包含金属络合物的高分子化合物。此外，本发明的其它目的是通过在分子化合物中附加任意结构的发光性金属络合物来获得预定结构，由此获得较高的发光效率以及预定的发光色。

发明内容

为达到上述目的，本发明采用的方法是在高分子化合物上附加发光性金属络合物时，通过具有某一定长度的取代基（为了方便，将其称为间隔基），将其键合在分子化合物主链上的方法。

首先合成出具有间隔基的单体，由缩合反应可容易地进行分子化，由此提高合成收率。

本发明是一种新型的高分子化合物，其由主链和侧链形成，其特征为所述侧链具有由以下通式（1）所示的部分结构：



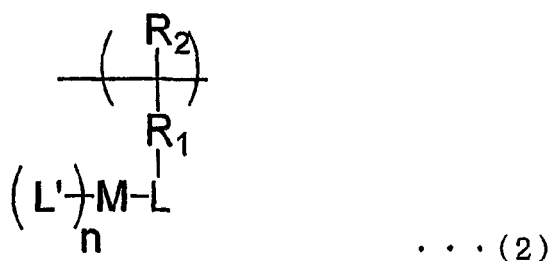
〔式中， R_1 是碳原子数为2-15、优选为2-11的直链或支链的亚烷基（该亚烷基中的1个或不相邻的2个以上的亚甲基可被-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-或-C≡C-置换，或者该亚烷基中的氢原子可被氟原子取代）、或者为可具有取代基的芳香环基（该取代基为卤原子、氰基、硝基或碳原子数为1-20的直链或支链的烷基或亚烷基（该烷基或亚烷基中的1个或不相邻的2个以上的亚甲基可被-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-或-C≡C-置换，或者该烷基中的氢原子可被氟原子取代））；

M是Ir、Pt、Rh或Pd的金属原子；

L、L'（ $L \neq L'$ ）为可与金属配位的配位体；并且n为1或2〕。

更具体地，本发明提供一种具有以下通式（2）所示部分结构为特

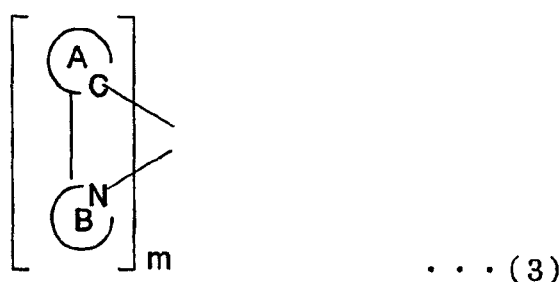
征的上述高分子化合物:



[式中, R_2 为氢或可取代的直链或支链的烷基、环烷基、芳基、芳烷基或芳香族基]。

本发明还提供一种电致发光元件, 其包含设置在基板上的一对电极和设置在该电极间包含至少 1 种有机化合物的发光层, 其特征为所述有机化合物包含至少 1 种本发明的高分子化合物。

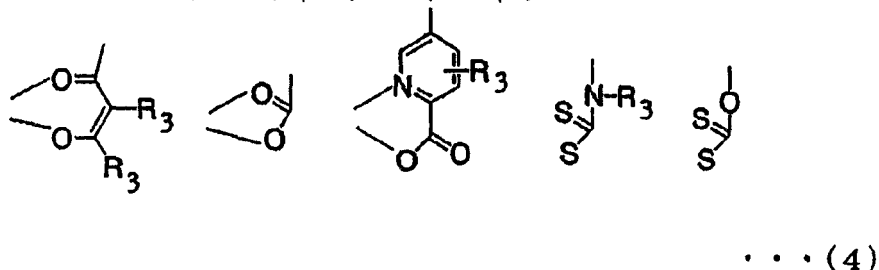
在本发明中, 上述通式(1)的部分结构中的 L' 优选为以下通式(3)所示的部分结构:



[式中, N 为氮原子; C 为碳原子; A 表示分别通过所述碳原子与金属原子 M 键合的、可具有取代基的环状基团; B 表示分别通过所述氮原子与金属原子 M 键合的、可具有取代基的环状基团 {该取代基为卤原子、氰基、硝基、三烷基甲硅烷基 (该烷基分别独立地为碳原子数为 1-10 的直链或支链的烷基)、碳原子数为 1-20 的直链或支链的烷基 (该烷基中的一个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 置换, 或者该烷基中的氢原子可被氟原子取代)、或者为可具有取代基的芳香环基 (该取代基为卤原子、氰基、硝基或碳原子数为 1-20 的直链或支链的烷基 (该烷基中的一个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 置换, 或者该烷基中的氢原子被氟原子取代)))}; A 和 B 为共价键结合或者在其间通过 1 个碳

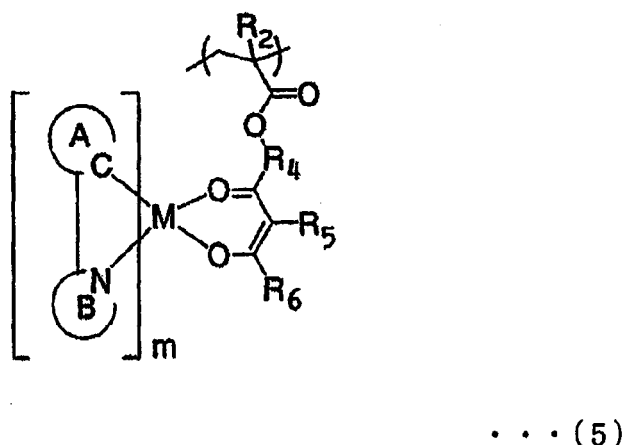
原子相互结合；此外 m 表示 1 或 2]。

另外，在本发明中，所述通式 (1) 的部分结构中的 L' 优选为以下通式 (4) 所示的各种结构中的任何 1 个：



[式中， R_3 表示氢、包括直链或支链烷基或亚烷基的取代基、或芳香族取代基]。

另外，本发明的高分子化合物优选为具有以下通式 (5) 所示部分结构的化合物：



[式中， M 为 Ir、Pt、Rh 或 Pd 的金属原子； m 表示 1 或 2； R_2 为氢原子或甲基； R_4 为碳原子数为 1-10 的直链或支链的烷基（该烷基中的一个或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 置换，或者该烷基中的氢原子被氟原子取代）； R_5 为氢、包括碳原子数为 1-15、优选为 2-10 的直链或支链的烷基或亚烷基，或芳香族取代基，优选为氢或甲基； R_6 表示氢、包括碳原子数为 1-6 的直链或支链的烷基或亚烷基的取代基，或芳香族取代基，优选为甲基、乙基或叔丁基]。

此外，本发明的高分子化合物的至少一种单体的结构优选为以下通式 (6) 所示的结构。



附图的简单说明

图 1 显示了评价本发明材料用的发光元件的简要截面图。

具体实施方式

本发明的发明者们发现,通过采用间隔基在分子化合物中以合适的浓度固定磷光发光性金属络合物,可抑制激发多量体的形成,实现高效率的发光。

本发明的高分子化合物在其分子内具有构成高分子主链的原子和通过上述间隔基直接键合的金属络合物,并且可发出磷光。作为其最低激发状态,考虑存在 3 线态的 MLCT* (Metal-to-Ligand Charge Transfer 金属向配位体的电荷转移) 激发状态和 $\pi-\pi^*$ 激发状态。

由以下方法对有关在此所用的磷光发光的物性进行测定。

(1) 磷光和荧光的判定方法

磷光的判定方法通过是否发生氧失活进行判定。将化合物溶解在氯仿中,对氧置换了的溶液和氮置换了的溶液进行光照射,比较其光致发光,在为磷光发光性物质的情况下,在氧置换了的溶液中几乎不能发现由化合物产生的发光,而在氮置换了的溶液中可确定光致发光,由此可进行区别。对于以下所示本发明的各种化合物,没有特别限定的话,全部由该方法确定为磷光。

(2) 此外,在此所用的磷光发光收率由以下公式求出。

$$\Phi(\text{sample}) / \Phi(\text{st}) = [\text{Sem}(\text{sample}) / \text{Iab}(\text{sample})] / \text{Sem}(\text{st}) / \text{Iab}(\text{st})$$

其中

$\Phi(\text{sample})$: 试样的发光收率

$\Phi(\text{st})$: 标准试样的发光收率

$I_{\text{abs}}(\text{st})$: 标准试样在激发波长下的吸收系数

$S_{\text{em}}(\text{st})$: 在相同波长下激发时标准试样发光光谱面积的强度

$I_{\text{abs}}(\text{sample})$: 目标化合物在激发波长下的吸收系数

$S_{\text{em}}(\text{sample})$: 在相同波长下激发时目标化合物发光光谱面积的强度

在此所述的磷光发光收率指定是将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 Φ 作为标准的 1 时的相对评价。

(3) 在此所用的磷光寿命的测定方法如下所示。

首先将化合物溶解在氯仿中, 在石英基板上涂布约 0.1 微米的厚度。此时采用浜松ホトニクス公司制造的发光寿命测定装置, 在室温下脉冲式地照射激发波长为 337nm 处的氮激光。测定激发脉冲完成后发光强度的衰减时间。

将初期的发光强度作为 I_0 时, t 秒后的发光强度 I 用发光寿命 τ 按照以下公式进行定义。

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

本发明高分子化合物的磷光发光收率显示出从 0.15 到 0.9 的较高的值, 此外, 磷光寿命为 0.1-100 μs (微秒), 作为磷光物质寿命较短。

当该磷光寿命太长时, 由于引起能量饱和状态, 因此发光效率显著降低, 不适于作为发光元件使用。此外, 等待发光状态的 3 线态激发状态的分子较多时, 由于伴随能量失活, 引起各种竞争反应, 是造成发光效率降低的主要原因。特别是当发光物质的存在量为高浓度时, 存在发光辉度降低的问题。该情况被称为浓度消光现象, 考虑其模式可能是处于激发状态下的发光材料分子向相邻的其它分子传递激发能量, 由此造成失活。由此该相邻分子数越多, 越容易造成失活, 因此尽管发光物质的存在量多, 也存在不能提高元件的发光辉度的现象。

本发明为一种有机 EL 元件用的新型发光材料, 其特征为通过采用间隔基将磷光发光物质以络合物的形式和以一定比例固定在高分子化合物上, 可减少所述浓度消光现象, 稳定地发光, 提高磷光发光收率, 并且具有磷光寿命较短的特性。

此外，本发明的材料由金属络合物部位的结构而具有各种发光波长，因此通过向高分子化合物中组合结构不同的多种金属络合物部位，可组合从这些各种金属络合物部位获得的多种发光光谱，可获得具有较宽发光波长的材料。

以下对本发明高分子化合物的特征按顺序进行说明。

在本发明的高分子化合物中，上述通式(2)中 R_2 具有如上所述的定义，作为其优选实例，从易于发生聚合反应出发可举出氢、甲基、氟基、甲基酯基等，但不限于这些基团。

此外，作为上述金属络合物部分的配位体 L' 的实例，可举出以下化学式2所示的苯基吡啶、噻吩基吡啶、苯基异喹啉、乙酰丙酮、皮考啉酸、具有这些骨架的衍生物、具有苯基骨架的衍生物和具有吡啶骨架的衍生物等。

作为与间隔基 R_1 相结合的配位体 L ，可举出以下化学式3所示的化合物和其衍生物等。

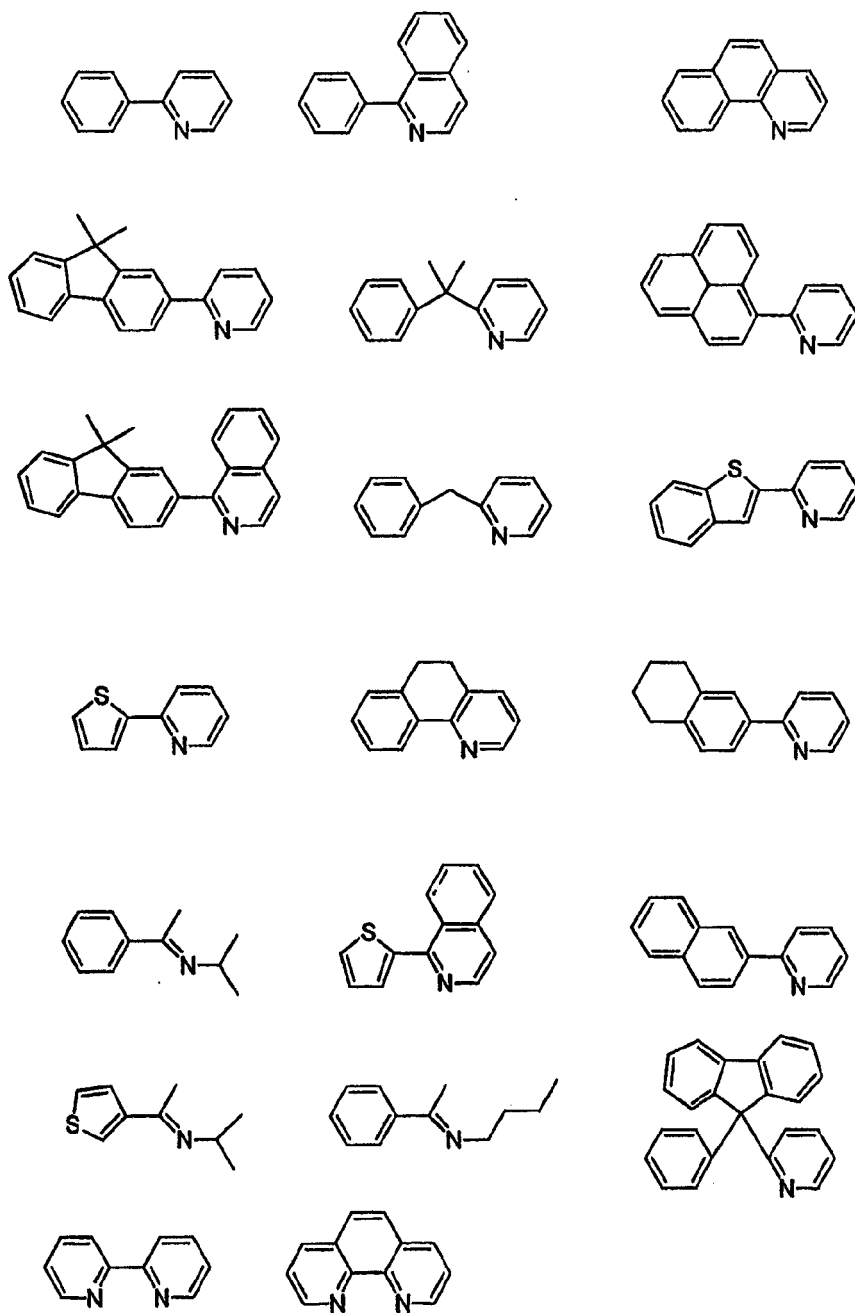
此外，在本发明中，通过向各个配位体中导入取代基，可加大配位体之间的距离，由此可进一步抑制浓度消光。

此外，可单独使用在同一分子内承载多种磷光发光性材料的高分子化合物，或者将具有磷光发光部的多种高分子化合物混和或分散使用。此时，通过使激发能量从发光波长较长的发光部位移向发光波长较短的发光部位，可抑制能量失活，因此向配位体 L 或 L' 中导入具有立体阻碍作用或电相斥作用的如烷基或氟基的取代基也是有效的。

在此所述的“配位体”是指包含这样原子的原子团，该原子与和金属络合物结合的原子共轭，其中间隔基部位不与配位体部分共轭，并且该原子团为聚合时形成包含在主链上的原子团以外的金属络合物内的原子团。

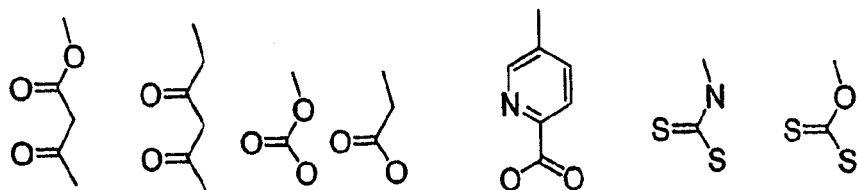
作为上述间隔基部分使用的 R_2 的实例，可举出具有以下化学式4所示结构的基团。

化学式 2

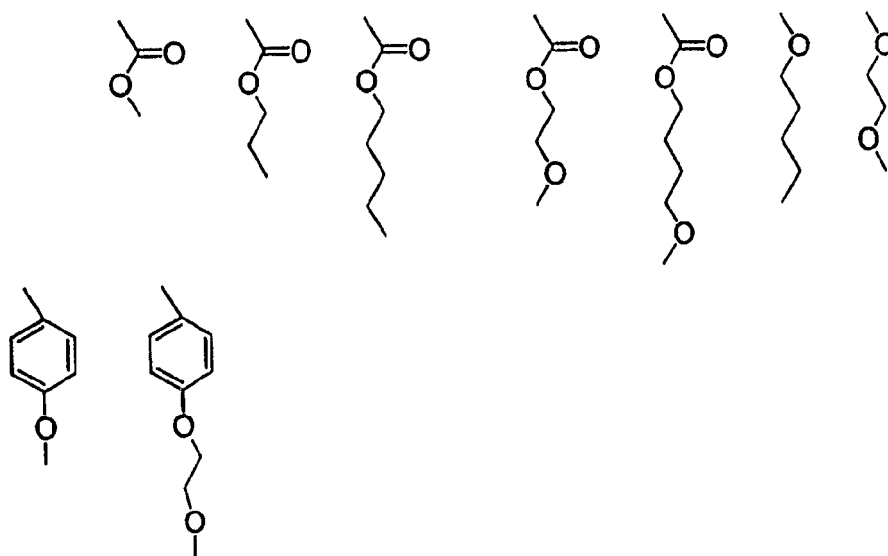


其中，上述各结构酯的各个氢原子可以被 F、CF₃、OCF₃、OCH₃、烷基或链烯基取代。

化学式 3

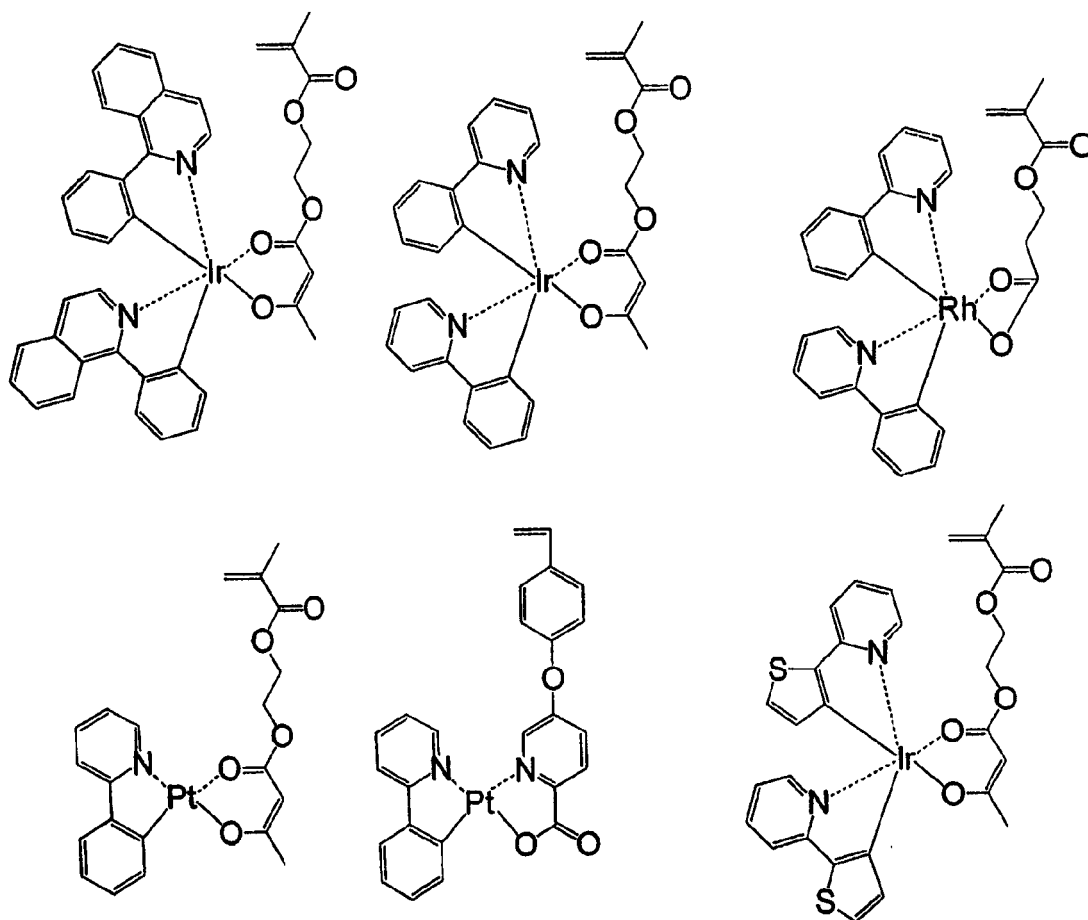


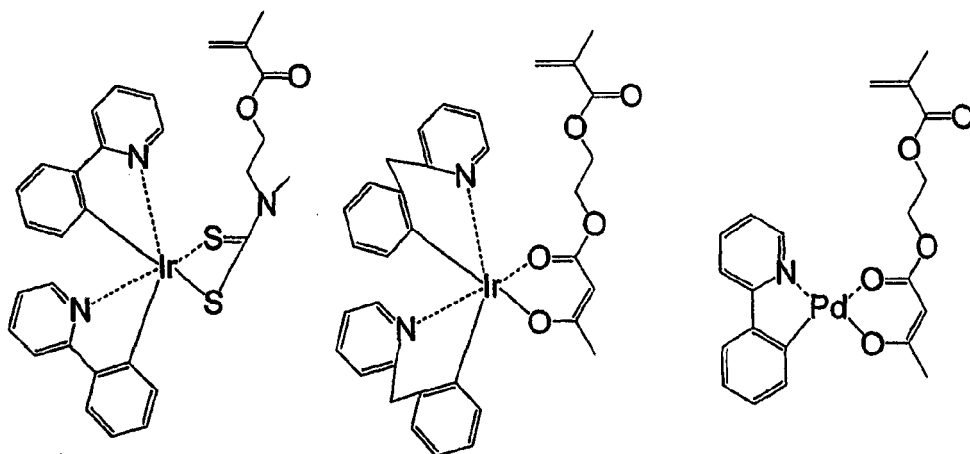
化学式 4



此外,采用这些配位体的金属络合物结构的单体实例如以下化学式 5 所示。

化学式 5





在此,上述各单体中各氢原子可被 F、CF₃、OCF₃、OCH₃、烷基或链烯基取代。

此外,本发明不仅包含具有上述金属络合物的高分子化合物,而且包含带有其它配位体的金属络合物的高分子化合物,以及具有多种配位体的高分子化合物。

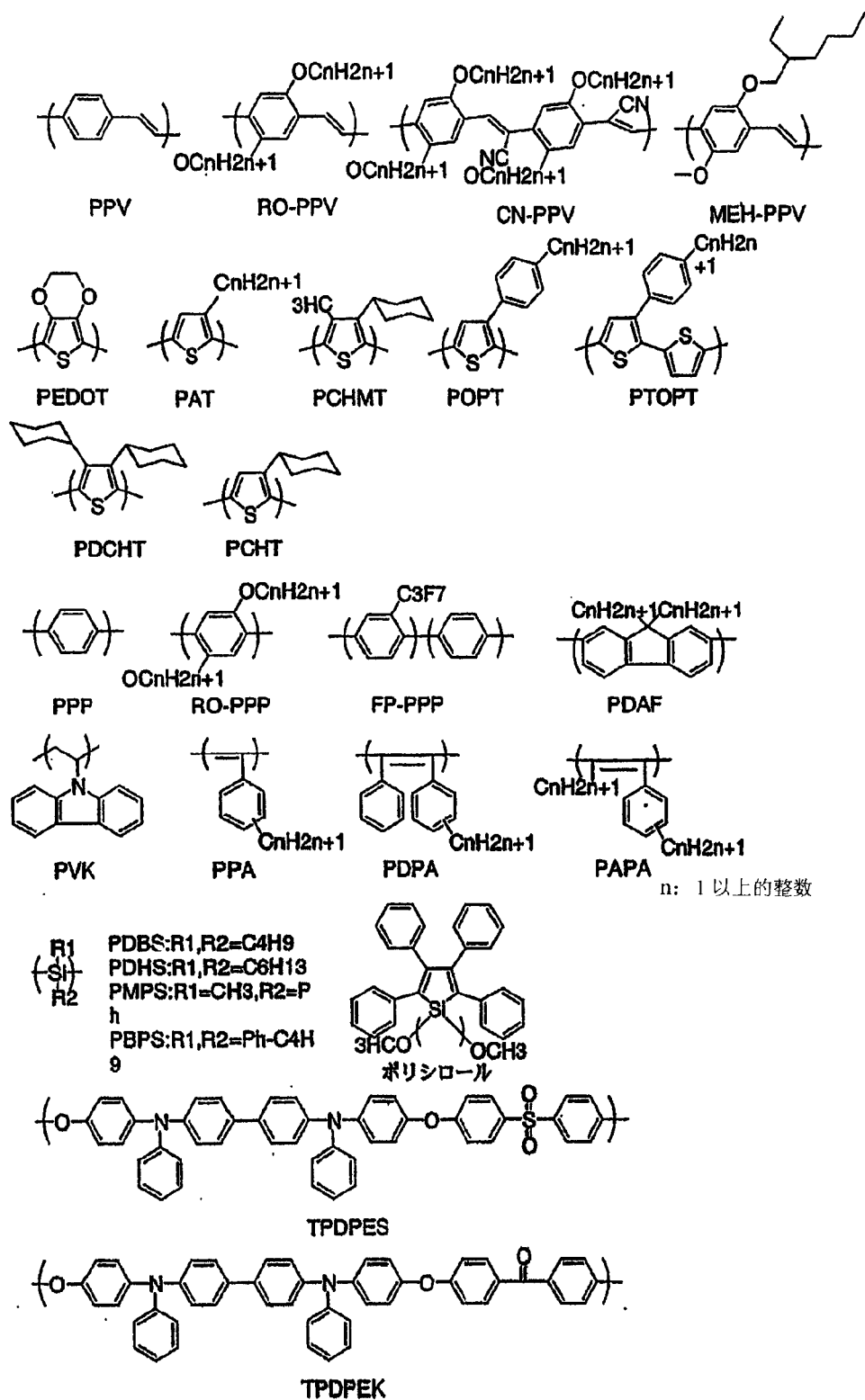
在本发明中,还可以进一步将本发明的高分子化合物和其它有机物混合而成的化合物作为发光材料使用。

此外,本发明的高分子化合物也可以与通常的高分子化合物等混合作为移动层使用。由此,可获得具有更宽发光波长的发光元件,并可制造出发光效率更高的元件。

这样,通过混合不同结构的化合物,可防止在制造元件时组合物中析出结晶等,可提高成膜性。

作为这种高分子化合物的实例,可举出以下化学式 6 所示的 PPV(聚对亚苯基乙烯)以及作为其衍生物的 RO-PPV、CN-PPV、MEH-PPV、PAT(聚噻吩)以及作为其衍生物的 PEDOT、PCHMT、POPT、PTOPT、PDCHT、PCHT、PPP(聚对亚苯基)和作为其衍生物的 RO-PPP、FP-PPP、PDAF(聚二烷基芴)、PVK(聚乙烯咔唑)、作为聚乙炔衍生物的 PPA、PDPA、PAPA、作为聚硅烷类的 sigma 共轭类聚合物的 PDBS、PDHS、PMPS、PBPS、聚苯二甲硅氧烷、作为三苯胺类聚合物的 TDPES、TPDPEK 等。

化学式 6



作为高分子反应的一般特征,可预想到在上述单体和金属络合物结

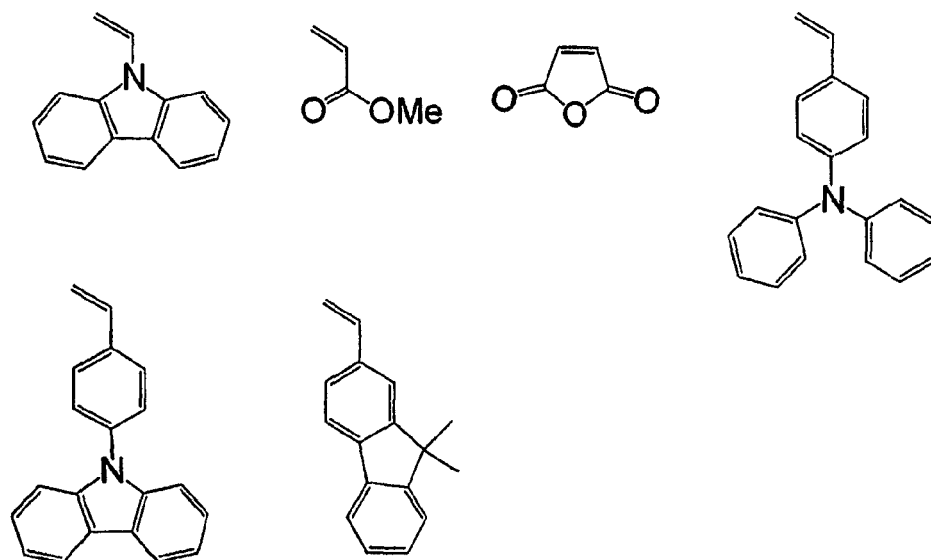
合时形成各种键，因此可以说反应产物的结构不限于上述特定的结构。

同样地，聚合度随反应条件发生改变，分子量可从几千变化至数百万，这些产物也全部包含在本发明的范围内。

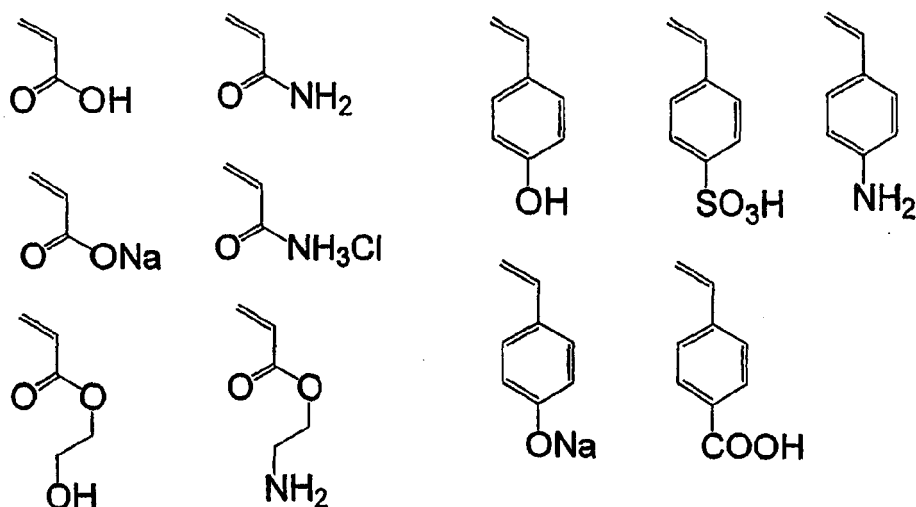
因此，在制造本发明有机 EL 元件的情况下，需要将包含本发明高分子的发光层在基板上成膜。此时，如果分子量太小时，产生的问题是采用旋涂或喷墨方式涂布时润湿性不足，在涂覆后膜容易剥落，因此不优选。另一方面，当分子量超过 100 万时，产生的问题是其难以溶解在涂覆工序中所用的溶剂中，造成析出，或者溶液的粘度过大，使得涂覆性能变差等。因此，一般优选使用分子量为 2000 到 100 万左右的高分子。进一步优选的范围是 3000 到 20 万左右。

此外，与发光相关的金属络合物发生共聚的单体，只要其为聚合性单体，对其没有特别限制，例如可举出以下化学式 7 所示的乙烯吡唑或甲基丙烯酸甲酯等。此外，通过使用一种以上作为水溶性单体的、以下化学式 8 所示的具有醇、羧酸、磺酸、胺及其盐等的离子性基单体，可赋予聚合物亲水性，在采用喷墨方式涂布时可简便地使用。

化学式 7



化学式 8



上述各单体中的各个氢原子可被 CH_3 、 F 、 CF_3 、 OCF_3 、烷基或链烯基等取代，但本发明不受以上具体示出的化学式的限制。

此外，本发明的高分子化合物还可以与其它高分子化合物混合使用。作为这些其它的高分子，优选为与本发明的化合物类似的化合物、或称为 PVK、PPV 的具有载流子输送能力的高分子化合物、或可提高成膜特性的高分子化合物。

以下对作为本发明高分子化合物特征的间隔基部分 R_1 进行说明。

在使具有金属络合物部分的单体聚合的情况下，作为反应点的反应基和金属络合物部分相比，后者绝对地大。因此，当该间隔基部分太短时，反应点被配位体遮掩，因此不能聚合，反应收率下降。相反，当该间隔基部分太长时，构成间隔基的亚甲基由反应溶液中分子的运动而被络合，使得反应点的反应性降低。

由此，作为形成反应基部位的间隔基 R_1 为不与配位体共轭的基体，并且需要具有适度的长度。由于这些理由， R_1 的亚甲基长度（数目）优选为 2-15 左右，更优选为 2-10 左右。此外，配位体只要为可与金属配位的配位体，则对其没有特别限制。

基于上述理论，根据本发明，通过导入间隔基部分 R_1 ，可容易地采用具有金属络合物的单体，由共聚反应以预定摩尔比在分子化合物中导入预定的金属络合物。

此外，在采用本发明的高分子化合物制造有机 EL 元件的情况下，即使由单一的一种化合物构成，由于不容易引起浓度消光，因此也可形成发挥出其 100% 发光能力的发光层。

此外，根据本发明的高分子化合物，根据侧链上附加的发光性络合物的种类，可自由地选择发光波长，此外，通过导入多种发光部位，可获得多种颜色的发光。总之，其优点为可以以化合物为单位对颜色进行调整。

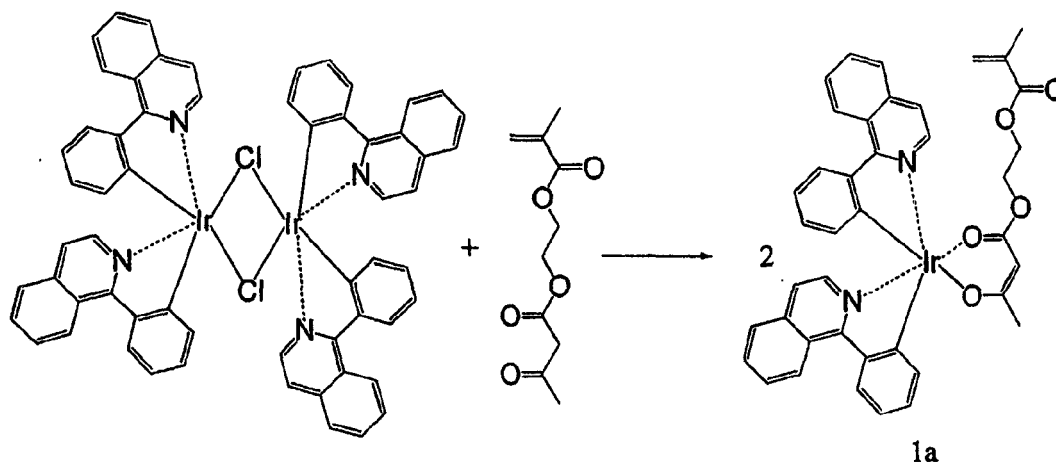
以下举出实施例对本发明作具体说明。在此仅示出了代表性实例，本发明不限于这些实例。

(实施例)

以下实施例主要采用铱 (Ir) 络合物作为金属络合物。

(实施例 1)

由以下所示的合成路径，可获得本发明的 Ir 单体金属络合化合物。



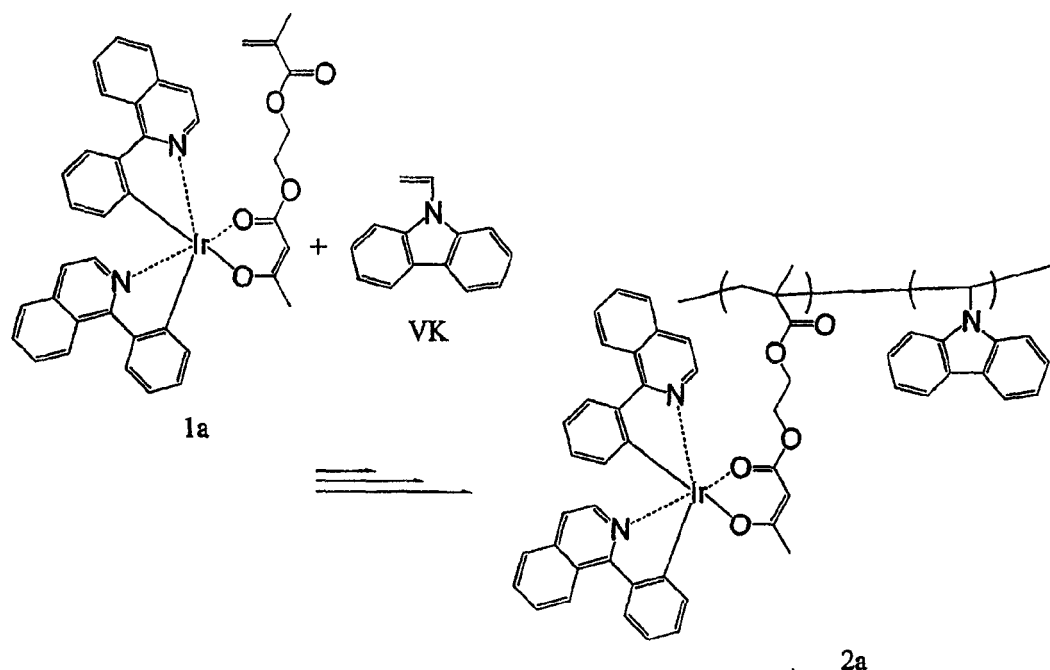
具体地是向 200ml 的 3 口烧瓶中加入 60ml 乙氧基乙醇、0.76g (0.6 摩尔) 四 [1-苯基异喹啉-C², N] (μ-二氯代) 二铱 (III)、0.38g (1.8 毫摩尔) 东京化成社制造的甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯、0.84g 碳酸钠、0.0005g 苯-1,4-二醇 (氢醌)，在氮气流下和室温下搅拌 1 小时，此后用 4 小时加热搅拌至 100 度。将反应物用冰冷却，加入 50ml 水后，过滤出沉淀物并用水洗。该沉淀物用 30ml 的乙醇洗涤后，将其溶解在氯仿中，除去不溶物后，用氯仿/甲醇再次结晶，进行

精制，获得 0.55g 上述 1a 化合物的红色粉末（收率 54%）。

由质量分析装置（MALDI-TOF MS）确认作为该化合物的 M^+ 为 813。

此外，将该化合物溶解在甲苯中，采用日立制造的 F-4500 进行光致发光测定，结果发现所得的发光光谱的 $\lambda_{\max}=625\text{nm}$ 。

[高分子聚合反应]



在聚合管中加入 2ml N, N' -二甲基甲酰胺，83mg（0.1 毫摩尔）上述 1a、174mg（0.9 毫摩尔）VK（乙烯咔唑）、1.64mg（0.001 毫摩尔）AIBN（2,2'-偶氮二（异丁腈）），脱气并封管后，在 60 度下加热搅拌 20 小时。反应完成后，将混合溶液在 100ml 醚中进行再沉淀并实施 3 次后，对所得的粉末进行加热减压干燥，获得 0.2g 上述 2a 化合物（ $M_n=40000$ 、 $M_w/M_n=1.4$ （在 THF 中以聚苯乙烯为标准换算））。此外，由 $^1\text{H-NMR}$ 测定出 1a 和 VK 的导入率摩尔比为 1: 29 左右。

（实施例 2）

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 1-(4-辛基苯基)异喹啉代替以外，采用与实施例 1 一样的方式进行单体合成。收率为 50%，由 MALDI-TOF MS 确认作为该化合物的 M^+ 为 1038。该化合物甲苯溶液的发光光谱的 $\lambda_{\max}=624\text{nm}$ 。

对该化合物采用与实施例 1 一样的摩尔比进行聚合, 获得高分子化合物 ($M_n=52000$ 、 $M_w/M_n=1.4$ (在 THF 中以聚苯乙烯为标准换算))。

(实施例 3)

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 2-苯基吡啶代替以外, 采用与实施例 1 一样的方式进行单体合成。收率为 60%, 由 MALDI-TOF MS 确认作为该化合物的 M^+ 为 714。

该化合物甲苯溶液的发光光谱的 $\lambda_{\max}=520\text{nm}$ 。

对该化合物采用与实施例 1 一样的摩尔比进行聚合, 获得高分子化合物 ($M_n=39000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ (在 THF 中以聚苯乙烯为标准换算))。

(实施例 4)

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 2-(4-辛基苯基吡啶代替以外, 采用与实施例 1 一样的方式进行单体合成。收率为 50%, 由 MALDI-TOF MS 确认作为该化合物的 M^+ 为 938。

该化合物甲苯溶液的发光光谱的 $\lambda_{\max}=518\text{nm}$ 。

对该化合物采用与实施例 1 一样的摩尔比进行聚合, 获得高分子化合物。

(实施例 5)

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 2-(2,4-二氟代苯基)-4-甲基吡啶代替以外, 采用与实施例 1 一样的方式进行单体合成。收率为 60%, 由 MALDI-TOF MS 确认作为该化合物的 M^+ 为 814。

该化合物甲苯溶液的发光光谱的 $\lambda_{\max}=470\text{nm}$ 。

对该化合物采用与实施例 1 一样的摩尔比进行聚合, 获得高分子化合物 ($M_n=35000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ (在 THF 中以聚苯乙烯为标准换算))。

(实施例 6)

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 2-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-吡啶代替以外,采用与实施例 1 一样的方式进行单体合成。收率为 40%,由 MALDI-TOF MS 确认作为该化合物的 M^+ 为 946。

该化合物甲苯溶液的发光光谱的 $\lambda_{\max}=550\text{nm}$ 。

对该化合物采用与实施例 1 一样的摩尔比进行聚合,获得高分子化合物 ($M_n=35000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ (在 THF 中以聚苯乙烯为标准换算))。

(实施例 7)

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 2-苄基吡啶代替以外,可采用与实施例 1 一样的方式进行单体合成

(实施例 8)

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 1-(4-氟代苯基)异喹啉代替以外,可采用与实施例 1 一样的方式进行单体合成。

(实施例 9)

除了将实施例 1 中所用的原料 1-苯基异喹啉用 1-(4-辛基苯基)异喹啉代替获得单体,和将单体 1a 的原料 1-苯基异喹啉用 2-(2,4-二氟代苯基)-4-甲基吡啶获得的单体以 8:2 的摩尔比,调整至总计为 0.1 毫摩尔以外,其它以同样的摩尔比实施,获得高分子化合物 ($M_n=28000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ (在 THF 中以聚苯乙烯为标准换算))。

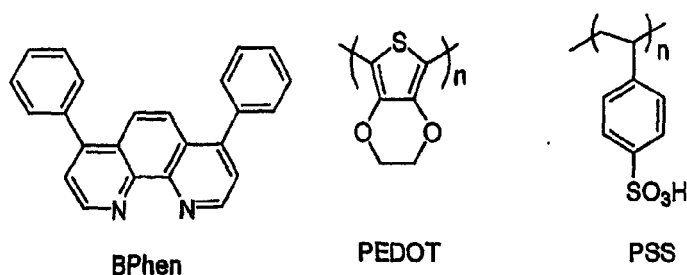
(实施例 10)

除了将实施例 1 的高分子聚合反应中的乙烯基吡啶用 65mg (0.9 毫摩尔)丙烯酸代替以外,采用与实施例 1 一样的摩尔比进行聚合,获得高分子化合物 ($M_n=15000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ (在 THF 中以聚苯乙烯为标准换算))。

(实施例 11)

采用上述实施例 1 所得的化合物, 制造单比特的有机 EL 元件, 其有机层由电荷输送层、发光层、电子输送层 3 层形成, 对该元件特性进行测定。

该元件的简图示于图 1。在此, 采用无碱玻璃基板作为透明基板 11, 其上由溅射法形成作为透明电极 12 的 100nm 厚氧化铟 (ITO), 作为阳极, 并通过成像, 形成 3mm 宽的条纹状。



在其上采用アルドリッチ社制造的型号为 48309-5 设备, 由旋涂法, 将上述结构式表示的 PEDOT 和 PSS 构成的混合物的 1.3 重量%的水溶液进行涂布, 形成膜厚为 30nm 的层, 作为空穴输送层 13。在其上将实施例 1 的高分子化合物 2a 的 1.0% 的氯仿溶液进行多次旋涂, 并在 60℃ 烘箱中干燥, 制得膜厚为 30nm 的层, 将其作为发光层 14。进一步将上述结构的 Bphen 化合物作为材料, 在 10^{-4} Pa 的真空度下进行电阻加热蒸镀, 形成膜厚为 40nm 的有机膜, 作为电子输送层 15。

在其上配置 5nm 厚的氟化钾 KF, 作为金属电极层的底层。进一步蒸镀膜厚为 100nm 的铝膜 (Al), 并形成与透明电极相正交的 3mm 宽的条纹, 作为形成阴极的金属电极 16, 制造出电极面积为 9mm^2 的有机 EL 元件。

为研究所制造出的有机 EL 元件的特性, 用ヒューレットパッカード公司制造的微小电流计 4140B 进行测定, 而发光辉度用トプコン公司制造的 BW7 进行测定。结果发现通过采用本实施例 1 的化合物制作出的元件显示出良好的整流性。

此外, 在施加 15V 电压时, 确认了由本 EL 元件的发光。在本实施例中, 考虑该发光由实施例 1 的化合物 1a 得到, 并确认具有由 1-苯基异喹啉-Ir 络合物得来的最大发光波长的红色发光。

此外,采用本发明高分子化合物的磷光发光元件可以发挥出 100% 的高分子化合物的发光能力的状态用于发光层中,其与采用诸如现有的低分子发光材料的情况下,在宿主材料中采用掺杂剂的情况不同,其优点包括发光层组成稳定,所制得的元件辉度偏差较小。

这可能是由于本发明的高分子化合物中,发光部位以分散在高分子中的方式进行配置,因此相邻发光部位之间的能量移动较少,因此与低分子发光材料不同,可以发挥出 100% 的发光能力的状态使用。

(实施例 12)

除了将实施例 11 中所用的实施例 1 的化合物用实施例 3 的化合物代替以外,按照与实施例 11 一样的顺序制造有机 EL 元件。检查发光,确认具有由 2-苯基吡啶-Ir 络合物得来的最大发光波长的绿色发光。

(实施例 13)

除了将实施例 11 中所用的实施例 1 的化合物用实施例 5 的化合物代替以外,按照与实施例 11 一样的顺序制造有机 EL 元件。检查发光,确认具有由 2-(2,4-二氟代苯基)-4-甲基吡啶-Ir 络合物得来的最大发光波长的青色发光。

(实施例 14)

除了将实施例 11 中所用的实施例 1 的化合物用实施例 5 的化合物和实施例 6 的化合物以 9:1 的重量比混和而成的溶液代替以外,按照与实施例 11 一样的顺序制造有机 EL 元件。检查发光,确认具有由 2-(2,4-二氟代苯基)-4-甲基吡啶-Ir 络合物和 2-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-吡啶-Ir 络合物得来的最大发光波长的白色发光。

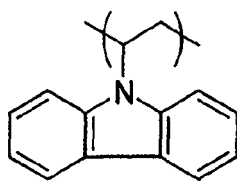
(实施例 15)

除了将实施例 11 中所用的实施例 1 的化合物用实施例 9 的化合物代替以外,按照与实施例 11 一样的顺序制造有机 EL 元件。检查发光,

确认具有由 1-(4-辛基苯基)异喹啉-Ir 络合物和 2-(2,4-二氟代苯基)-4-甲基吡啶-Ir 络合物得来的最大发光波长的发光。

(实施例 16)

在实施例 11 中所用的实施例 1 的化合物中用以下结构的聚乙烯咔唑以 1:1 的重量比混和, 将其作为发光层, 形成有机 EL 元件, 结果确认具有大概由化合物 1a 得来的和由 1-苯基异喹啉-Ir 络合物得来的最大发光波长的红色发光。



PVK

为确认所发出的光为磷光, 将实施例 9 所用的高分子化合物溶解在氯仿中, 比较氧置换的溶液和氮置换的溶液的光致发光情况。结果发现在氧置换的溶液中几乎看不见由 Ir 络合物得来的发光, 而在氮置换的溶液中可确认由 Ir 络合物得来光致发光。由这些结果可确认本发明的高分子化合物为具有磷光发光性的高分子化合物。

此外, 荧光材料的发光寿命一般为几 ns (纳秒) 到几十 ns, 与此相对的是本发明高分子化合物的磷光寿命均在 100ns 以上。

另外, 在本发明中, 通过向高分子化合物中掺杂发光波长不同的发光材料, 还可获得波长较宽的发光元件。

产业上的可利用性

本发明的电致发光元件显示出了高发光效率, 可应用于需要省能量和高辉度的制品中, 作为应用实例, 可考虑白色照明装置和全色显示装置等。

在显示装置的应用中, 除了 XY 矩阵元件以外, 还可适用于具有薄膜晶体管 (TFT) 的有源矩阵方式的面板。此外, 对矩阵元件没有特别限制, 也可用于单晶硅基板或 MIM 元件、非晶质硅 (a-Si) 型 TFT 等

中。

此外，在采用本发明新型高分子-金属络合物的磷光发光材料作为发光层的情况下，通过旋涂或喷墨方式，可简便地获得具有发高效率，显示从青色到红色或白色发光的有机 EL 元件。特别是可通过向单一的高分子化合物中以特定比例导入多个金属络合物，获得白色发光或者所希望的色彩的发光。

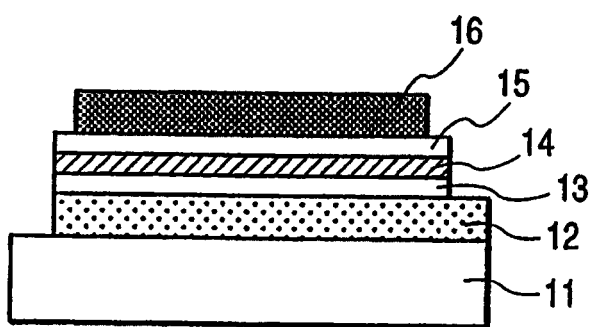


图1

专利名称(译)	高分子化合物和电致发光元件		
公开(公告)号	CN1643003A	公开(公告)日	2005-07-20
申请号	CN03806211.9	申请日	2003-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
[标]发明人	镰谷淳 冈田伸二郎 坪山明 泷口隆雄 井川悟史		
发明人	镰谷淳 冈田伸二郎 坪山明 泷口隆雄 井川悟史		
IPC分类号	H01L51/50 C08F30/04 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1425 C09K2211/1029 Y10S428/917 C08G2261/5242 H01L51/0087 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/0043 C09K11/06 C09K2211/188 C09K2211/1466 H05B33/14 C09K2211/1014 H01L51/004 Y02B20/181 H01L51/0042 C08G2261/1526 Y10T428/31855 Y10T428/31938		
代理人(译)	陈昕		
优先权	2002085662 2002-03-26 JP		
其他公开文献	CN1310977C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种在聚合物主链上通过取代基结合金属络合物而成的高分子化合物，该取代基用于在这两者之间隔开预定的间隔。具体地提供具有以下通式(1)如右式所示部分结构的高分子化合物。由此可提高高分子化合物的合成收率，或者在聚合物中以预定量导入所希望的金属络合物。由此可实现白色发光材料或以预定色彩发光。

