

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 3/08

C08K 3/10 H01J 1/62

H01L 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01812675.8

[43] 公开日 2003 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 1441826A

[22] 申请日 2001.6.12 [21] 申请号 01812675.8

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 12 [33] US [31] 60/211,108

[86] 国际申请 PCT/US01/18867 2001.6.12

[87] 国际公布 WO01/96454 英 2001.12.20

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.13

[71] 申请人 美商·麦克斯登股份有限公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 M·L·玛罗柯三世

F·J·莫塔麦迪

[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

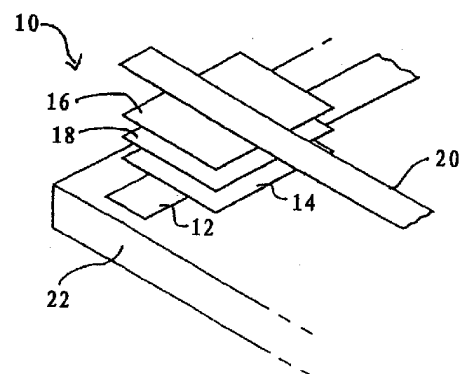
代理人 刘明海

权利要求书 19 页 说明书 31 页 附图 4 页

[54] 发明名称 聚合物基质电致发光材料及装置

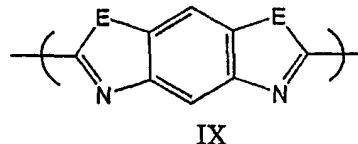
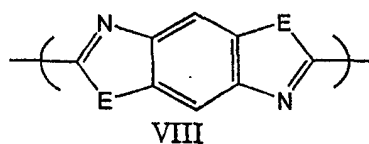
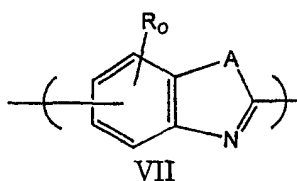
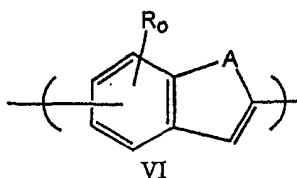
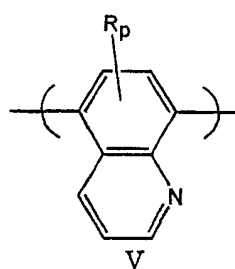
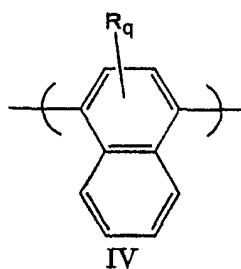
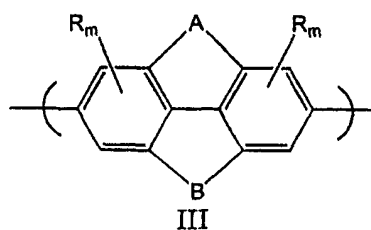
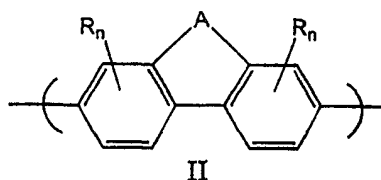
[57] 摘要

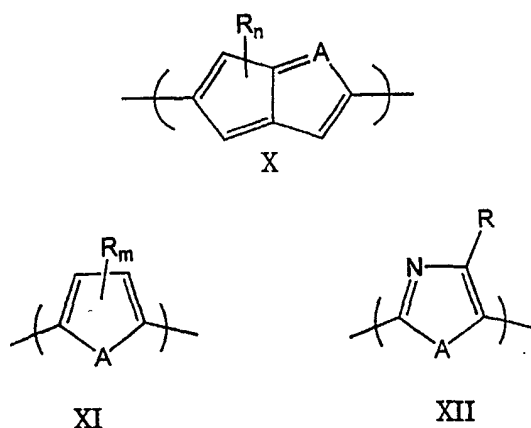
本发明提供了光致发光及电致发光组合物，其包含一基质及发光金属离子或发光金属离子配合物，所述基质包含芳香族重复单元。公开了制备此组合物的方法，及由其形成的电致发光装置(10)。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种组合物，其包括聚合物及一种或多种发光金属离子或发光金属离子配合物；所述聚合物包含选自下述的重复单元：





其中 R 独立地选自 H、D、F、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷氧基，任何二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，A 及 B 独立地选自 -O-、-S-、-NR₁-，及 -CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及 -(CO)-，其中 R₁-R₄ 是 H、D、F、烷基、芳基、亚烷氧基、聚亚烷氧基、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，且 r 是 0-7，且 E 选自 O、NH 及 S。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包括镧系金属离子。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚合物是共聚物。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚合物是树枝状或超分支的聚合物。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚合物包含结构 II 的重复单元。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包括铈。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包括钕。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述发光金属离子或发光金属离子

配合物包括铽。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚合物是共聚物。

10. 权利要求 9 的组合物，其中所述重复单元之一具有结构 II。

11. 权利要求 10 的组合物，其中对于具有结构 II 的重复单元之一， q 是 0， A 是 $-CR_1R_2-$ ，且 R_1 及 R_2 是烷基。

12. 权利要求 11 的组合物，其中第二重复单元具有结构 II，其中 q 是 0， A 是 $-CR_1R_2-$ ，且 R_1 及 R_2 独立地选自 H、D、F、烷基、芳基、亚烷氧基、聚亚烷氧基、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基。

13. 权利要求 1 的组合物，其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物是作为无机固体的一部分存在。

14. 权利要求 13 的组合物，其中所述无机固体是具有 1 至 1000 纳米的物理尺寸的纳米粉末。

15. 权利要求 14 的组合物，其中所述无机固体是半导体。

16. 权利要求 15 的组合物，其中所述半导体是 II-VI 的半导体。

17. 权利要求 1 的组合物，其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含选自铬、锰、铁、钴、钼、钨、铈、钡、银、钨、铪、钽、铌、铂、金及铀的金属离子。

18. 一种电致发光装置，包括权利要求 1 的组合物。

19. 权利要求 13 的组合物，其中所述无机固体是半导体。

20. 权利要求 19 的组合物，其中所述半导体是 II-VI 的半导体。

21. 权利要求 1 的组合物，其具有 20nm 或更少的发射光谱带。

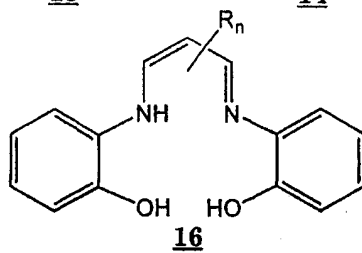
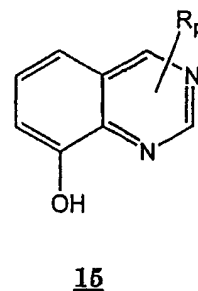
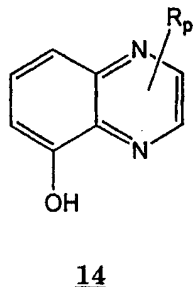
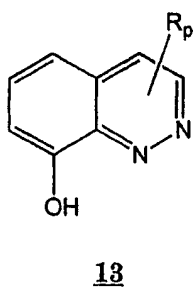
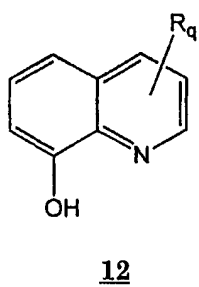
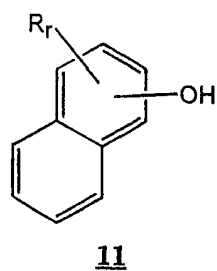
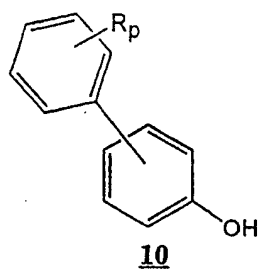
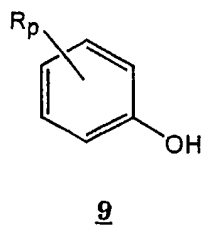
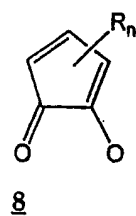
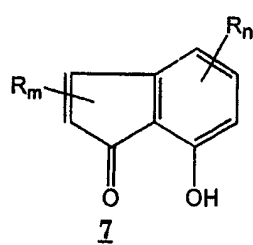
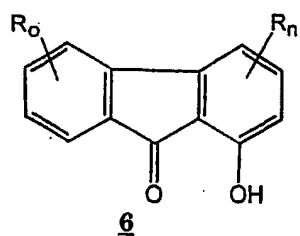
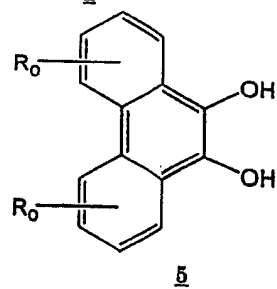
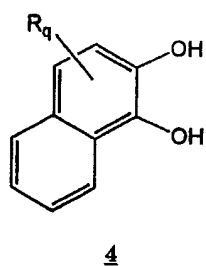
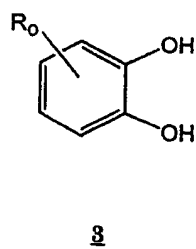
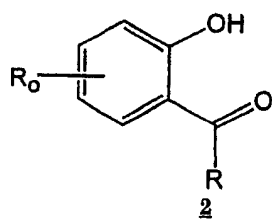
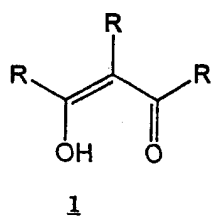
22. 权利要求 1 的组合物，其具有 10nm 或更少的发射光谱带。

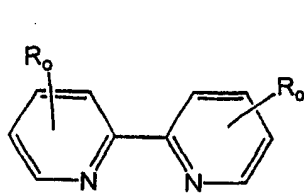
23. 权利要求 1 的组合物，其具有 5nm 或更少的发射光谱带。

24. 权利要求 1 的组合物，其具有 3nm 或更少的发射光谱带。

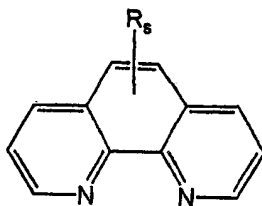
25. 权利要求 1 的组合物，其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含可极化的配位基。

26. 权利要求 25 的组合物，其中所述可极化的配位基选自：

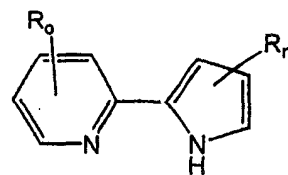




17



18



19

27. 权利要求 25 的组合物, 其中所述可极化的配位基是聚合物链的一部分。

28. 权利要求 27 的组合物, 其中所述聚合物链是共轭聚合物链。

29. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物是交联聚合物。

30. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物是低聚物。

31. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物是分支聚合物。

32. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物是嵌段共聚物。

33. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物是无规共聚物。

34. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物是接枝共聚物。

35. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物的共轭长度用非芳族间隔基团控制。

36. 权利要求 35 的组合物, 其中所述间隔基团选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_1R_2-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CF_2)_n-$ 、酯及酰胺。

37. 权利要求 35 的组合物, 其中所述共轭长度在 2-50 个共轭环之间。

38. 权利要求 35 的组合物, 其中所述共轭长度在 3-10 个共轭环之间。

39. 权利要求 36 的组合物, 其中所述共轭长度在 3-6 个共轭环之间。

40. 一种电致发光装置, 包含权利要求 1 的组合物。

41. 权利要求 40 的电致发光装置, 其中所述聚合物是交联聚合物。

42. 一种电致发光装置, 包括:

第一电极;

一或多种电荷传输材料；及

包含权利要求 1 的组合物的电致发光层和第二电极。

43. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述电极之一或二者都是透明电极。

44. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述电极之一或二者都包含氧化锡或掺杂的氧化锡。

45. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述电荷传输材料之一是作为离生层(distinct layer)提供的空穴传输材料。

46. 权利要求 42 的电致发光装置，其包含两层；包含空穴传输材料的第一层，及包含电子传输材料的电致发光层。

47. 权利要求 42 的电致发光装置，其中电子传输材料是作为离生层提供。

48. 权利要求 42 的电致发光装置，其包含两层；包含电子传输材料的第一层，及包含空穴传输材料的电致发光层。

49. 权利要求 42 的电致发光装置，其包含三层；夹于电子传输材料层及空穴传输材料层间的电致发光层。

50. 权利要求 49 的电致发光装置，其中所述层不是离生的而是梯级的。

51. 权利要求 42 的电致发光装置，包含空穴传输材料及电子传输材料，在电致发光层内二者都是梯级的。

52. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述发射光谱带是 20nm 或更少。

53. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述发射光谱带是 10nm 或更少。

54. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述发射光谱带是 5nm 或更少。

55. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述发射光谱带是 3nm 或更少。

56. 权利要求 42 的电致发光装置，其中所述电致发光层包含具有

1 至 1000 纳米的物理尺寸的纳米粉末。

57. 权利要求 42 的电致发光装置，其中起动电压低于 15V。

58. 权利要求 42 的电致发光装置，其中起动电压低于 10V。

59. 权利要求 42 的电致发光装置，其中起动电压低于 5V。

60. 一种电致发光组合物，包含：

芳族烃基质；及

具有芳族配位基的铜系金属配合物。

61. 权利要求 60 的组合物，其中所述芳族配位基具有二芳基。

62. 权利要求 60 的组合物，其中所述芳族配位基具有二环稠环基。

63. 权利要求 60 的组合物，其中所述芳族配位基具有三芳基。

64. 权利要求 60 的组合物，其中所述芳族配位基具有三环稠环基。

65. 权利要求 60 的组合物，其中所述芳族配位基具有多芳基。

66. 一种电致发光装置，包含权利要求 60 的组合物。

67. 一种电致发光装置，包含：

第一电极；

一或多种的电荷传输层；及

包含权利要求 60 的组合物电致发光层及第二电极。

68. 权利要求 67 的电致发光装置，其中所述电极之一或二者都是透明电极。

69. 权利要求 67 的电致发光装置，其中所述电极之一或二者都包含氧化锡或掺杂的氧化锡。

70. 权利要求 67 的电致发光装置，其中所述层之一是空穴传输层。

71. 权利要求 67 的电致发光装置，其中所述层之一是空穴传输层，且另一所述层是包含发光材料及电子传输材料的混合层。

72. 权利要求 67 的电致发光装置，其中所述层之一是电子传输层。

73. 权利要求 67 的电致发光装置，其中所述层之一是电子传输层，且另一所述层是包含发光材料及空穴传输材料的混合层。

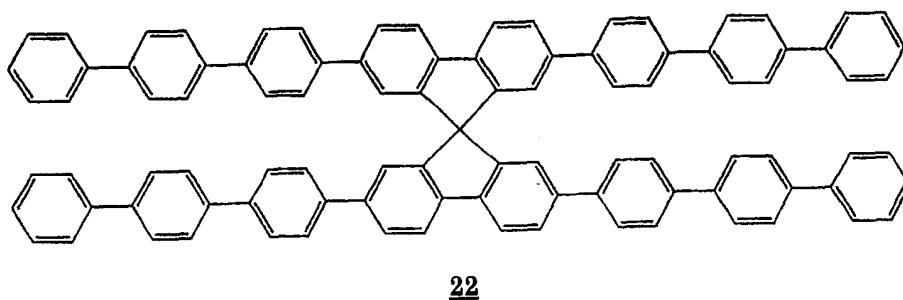
74. 权利要求 67 的电致发光装置，其中所述层之一是空穴传输层，另一所述层是发光层，且另一所述层是电子传输层。

75. 权利要求 73 的电致发光装置, 其中所述混合层是梯级的。

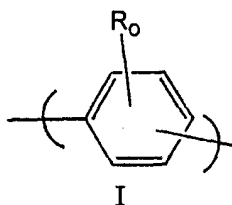
76. 一种组合物, 其包含一可极化的基质及发光的铜系金属离子, 所述基质包含个别分子。

77. 权利要求 76 的组合物, 其中所述可极化的基质是长壁螺环化合物。

78. 权利要求 76 的组合物, 其中所述可极化的基质是:



79. 一种组合物, 其包括聚合物和一或多种发光金属离子或发光金属离子配合物; 所述聚合物含有如下重复单元:



其中 R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷基氧, 任何二个 R 基可桥接, m 是 0-2, n 是 0-3, o 是 0-4, p 铜系 0-5, q 是 0-6, A 及 B 独立地选自 -O-、-S-、-NR₁-、及 -CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-、及 -(CO)-, 其中 R₁-R₄ 是 H、D、F、烷基、芳基、亚烷氧基、聚亚烷氧基、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基, 二个 R 基可桥接, m 是 0-2, n 是 0-3, o 是 0-4, p 铜系 0-5, q 是 0-6, 且 r 是 0-7, 且 E 是选自 O、NH 及 S; 其中所述聚合物具有大于约 30,000 道尔顿的分子量。

80. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物具有大于约 50,000 道尔顿的分子量。

81. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物具有大于约 60,000 道尔顿的分子量。

82. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物具有大于约 100,000 道尔顿的分子量。

83. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物具有大于约 150,000 道尔顿的分子量。

84. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物具有大于约 200,000 道尔顿的分子量。

85. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物具有至少 1.8dL/g 的固有粘度。

86. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物具有至少 4.2dL/g 的固有粘度。

87. 权利要求 79 的组合物, 其中 R 选自 $-(C=O)NR_1R_2$ 、苯甲酰基、 $-NR_1R_2$ 、 $-OR_1$ 、 $-CHR_1R_2$ 、-苯基、-萘基, 及-2-苯并噻唑, 且 R_1 及 R_2 如上定义。

88. 权利要求 79 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含镧系金属离子。

89. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是共聚物。

90. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是树枝状或超分支的聚合物。

91. 权利要求 79 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含铈。

92. 权利要求 79 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含镨。

93. 权利要求 79 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含铽。

94. 权利要求 79 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离

子配合物是作为无机固体的一部分存在。

95. 权利要求 94 的组合物, 其中所述无机固体是具有 1 至 1000 纳米的物理尺寸的纳米粉末。

96. 权利要求 94 的组合物, 其中所述无机固体是半导体。

97. 权利要求 96 的组合物, 其中所述半导体是 II-VI 的半导体。

98. 权利要求 79 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含选自铬、锰、铁、钴、钼、钨、钽、铌、银、钨、铈、镱、铕、铒、金及铀的金属离子。

99. 一种电致发光装置, 包含权利要求 79 的组合物。

100. 权利要求 95 的组合物, 其中所述无机固体是半导体。

101. 权利要求 95 的组合物, 其中所述半导体 II-VI 的半导体。

102. 权利要求 101 的组合物, 其具有 20nm 或更少的发射光谱带。

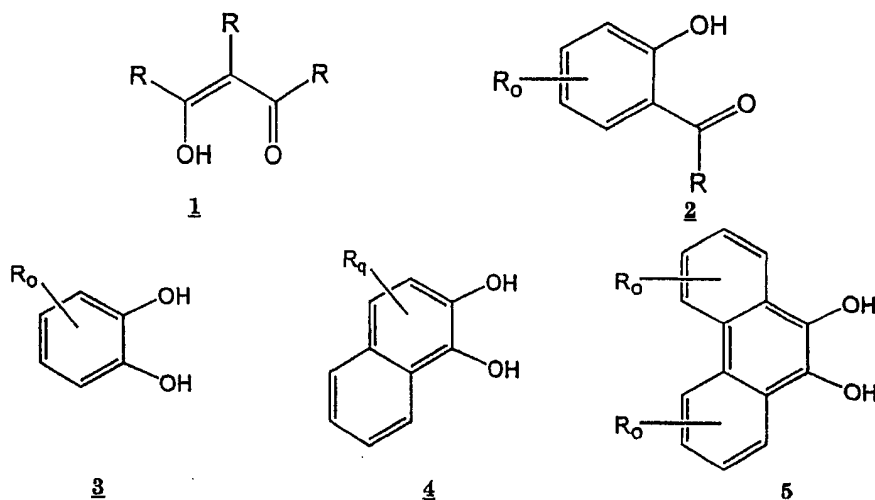
103. 权利要求 101 的组合物, 其具有 10nm 或更少的发射光谱带。

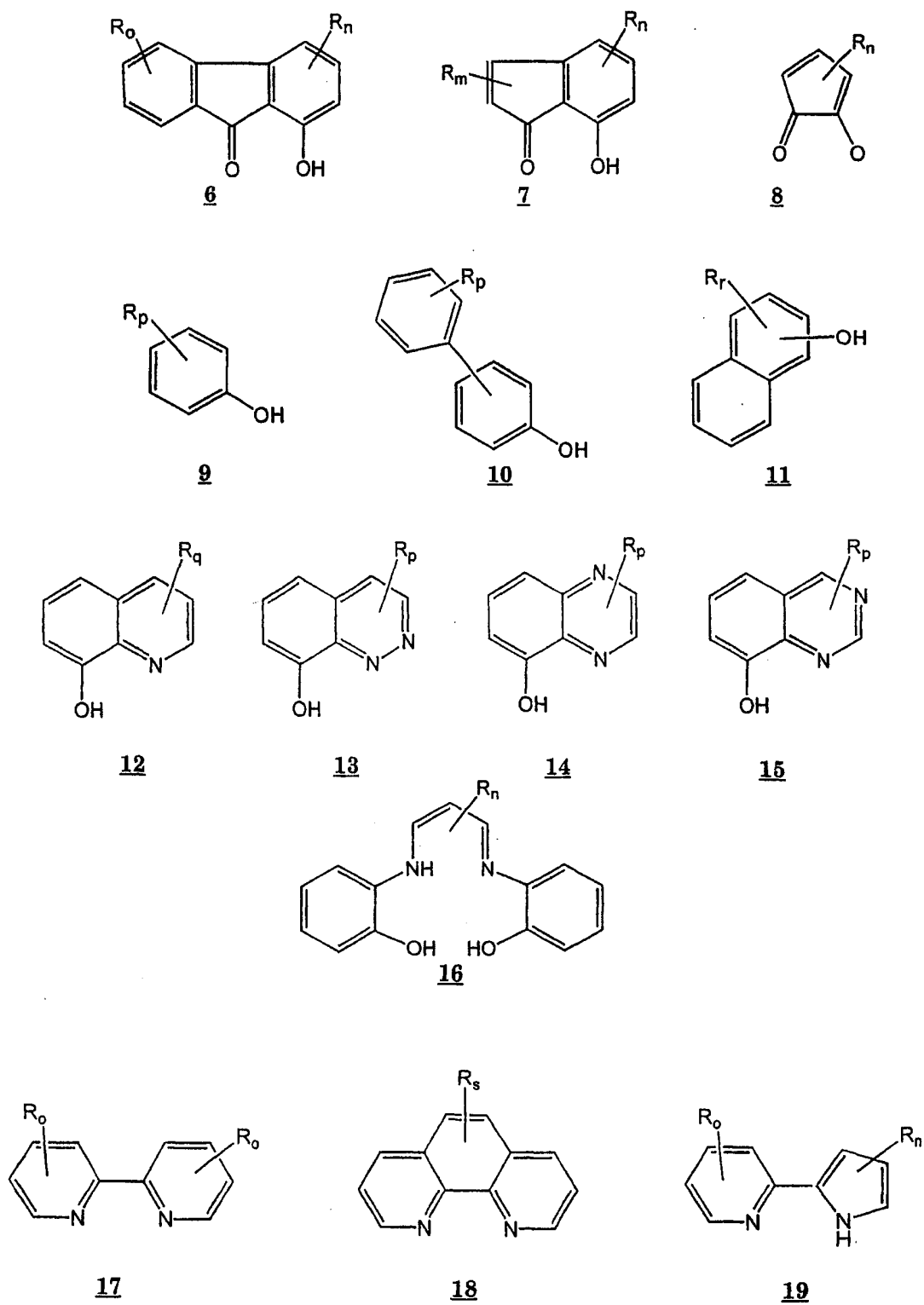
104. 权利要求 79 的组合物, 其具有 5nm 或更少的发射光谱带。

105. 权利要求 79 的组合物, 其具有 3nm 或更少的发射光谱带。

106. 权利要求 79 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含可极化的配位基。

107. 权利要求 106 的组合物, 其中所述可极化的配位基选自:





108. 权利要求 106 的组合物, 其中所述可极化的配位基是聚合物链的一部分。

109. 权利要求 118 的组合物, 其中所述聚合物链是共轭聚合物链。
110. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是交联聚合物。
111. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是低聚物。
112. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是分支聚合物。
113. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是嵌段共聚物。
114. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是无规共聚物。
115. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物是接枝共聚物。
116. 权利要求 79 的组合物, 其中所述聚合物的共轭长度用非芳族间隔基团控制。
117. 权利要求 116 的组合物, 其中所述间隔基团选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_1R_2-$ 、 $(CH_2)_n-$ 、 $-(CF_2)_n-$ 、酯及酰胺。
118. 权利要求 116 的组合物, 其中所述共轭长度在 2-50 个共轭环之间。
119. 权利要求 116 的组合物, 其中所述共轭长度在 3-10 个共轭环之间。
120. 权利要求 116 的组合物, 其中所述共轭长度在 3-6 个共轭环之间。
121. 一种电致发光装置, 包含:
第一电极;
一或多种电荷传输层; 及
包含权利要求 79 的组合物电致发光层及第二电极。
122. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述电极之一或二者都是透明电极。
123. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述电极之一或二者都包含氧化锡或掺杂的氧化锡。
124. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述电荷传输材料之一是作为离生层提供的空穴传输材料。
125. 权利要求 121 的电致发光装置, 其包含两层; 包含空穴传输材料的第一层及所述电致发光层。

126. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中电子传输材料是作为层提供的。

127. 权利要求 121 的电致发光装置, 其包含两层; 包含电子传输材料的第一层及另外包含空穴传输材料的所述电致发光层。

128. 权利要求 121 的电致发光装置, 其包含三层; 夹于电子传输材料层及空穴传输材料层间的电致发光层。

129. 权利要求 128 的电致发光装置, 其中所述层不是离生的而是梯级的。

130. 权利要求 121 的电致发光装置, 包含空穴传输材料及电子传输材料, 在所述电致发光层内二者均为梯级的。

131. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述发射光谱带是 20nm 或更少。

132. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述发射光谱带是 10nm 或更少。

133. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述发射光谱带是 5nm 或更少。

134. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述发射光谱带是 3nm 或更少。

135. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述电致发光层包含具有 1 至 1000 纳米范围的物理尺寸的纳米粉末。

136. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述起动电压低于 15V。

137. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述起动电压低于 10V。

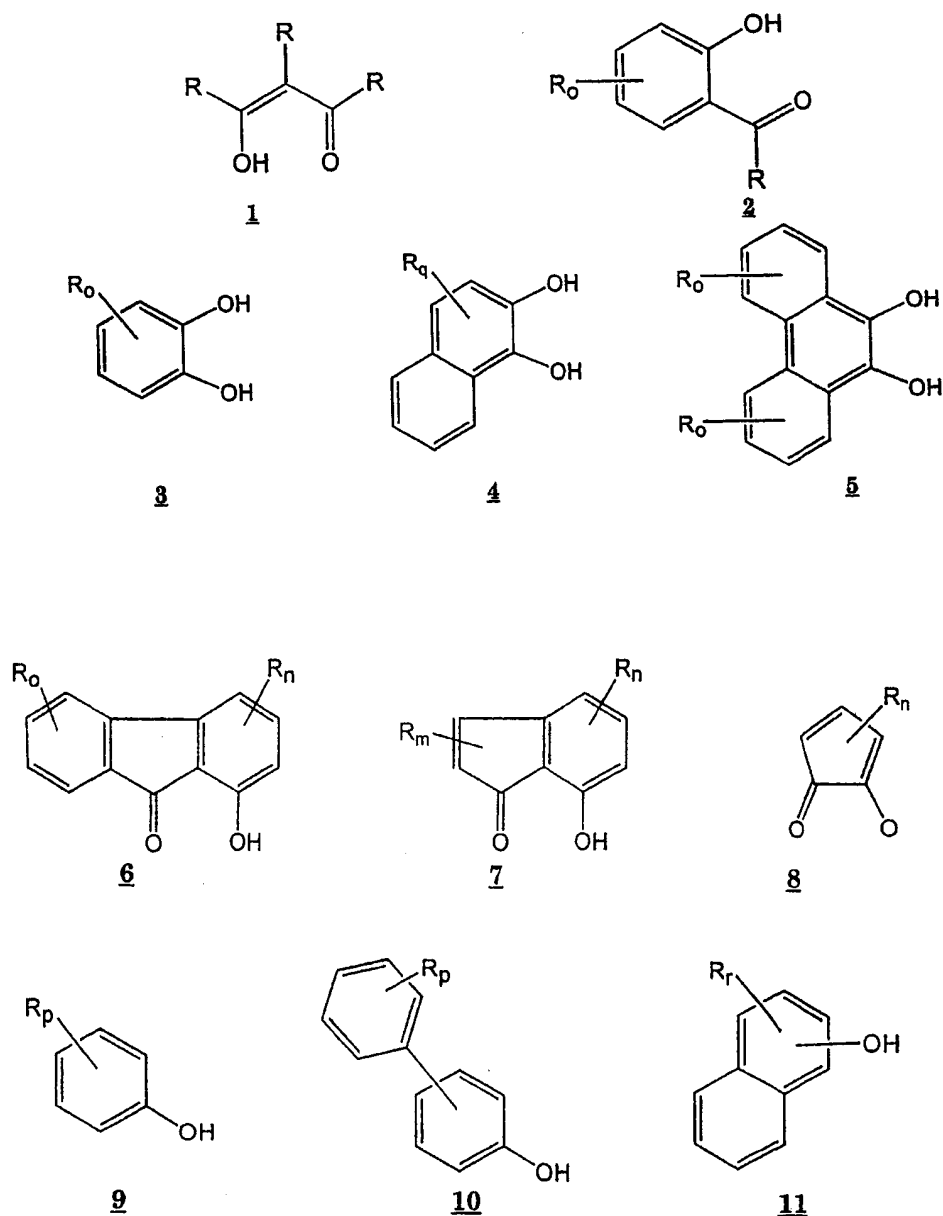
138. 权利要求 121 的电致发光装置, 其中所述起动电压低于 5V。

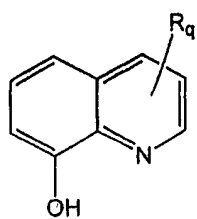
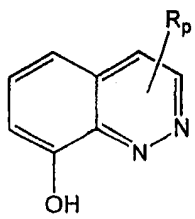
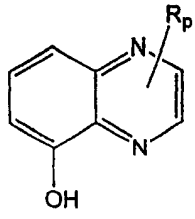
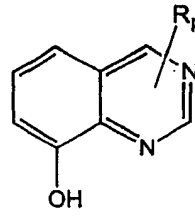
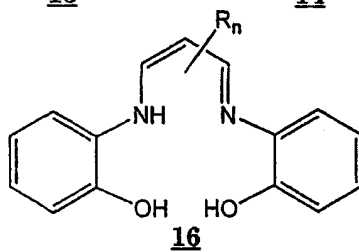
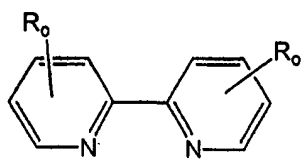
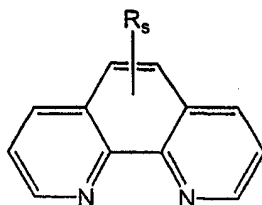
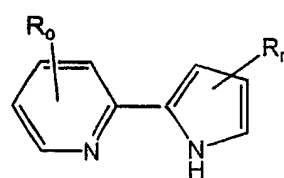
139. 一种组合物, 包含具有下述结构的聚合物:

-(R-可极化配位基-R)-(Y)-; 及一或多种发光金属离子或金属离子配合物, 其中 R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷氧基, 任何二个 R 基可桥接, 且 Y 是聚合物重复单元。

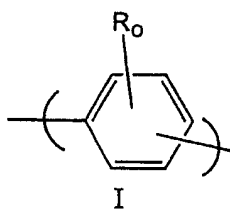
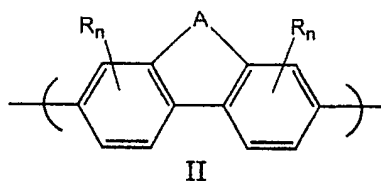
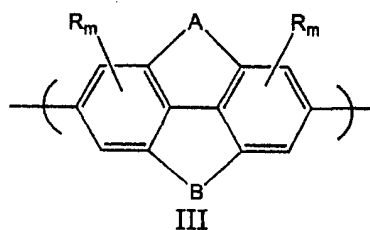
140. 权利要求 139 的组合物, 其中所述发光金属离子或发光金属离子配合物包含选自铬、锰、铁、钴、钼、钨、铈、钕、银、钨、铼、铱、铟、铂、金及铀的金属离子。

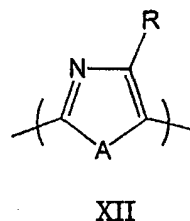
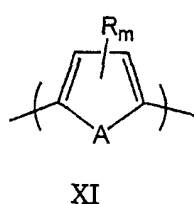
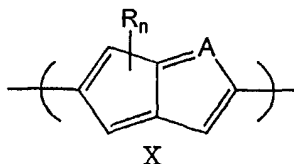
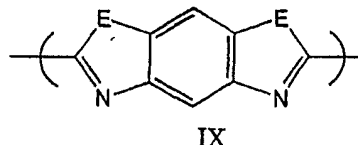
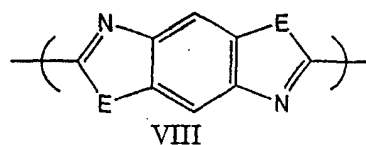
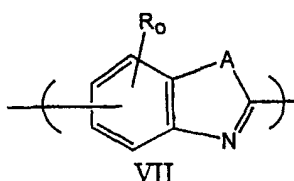
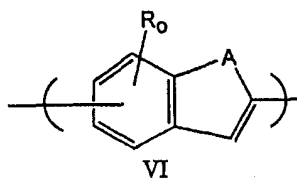
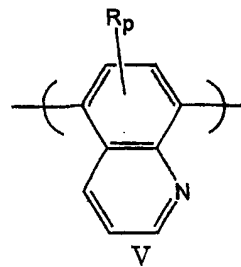
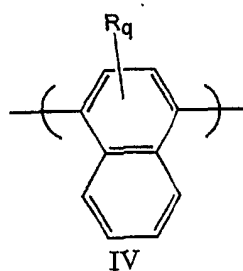
141. 权利要求 139 的组合物, 其中所述可极化的配位基选自:



1213141516171819

142. 权利要求 139 的组合物, 其中 Y 选自:

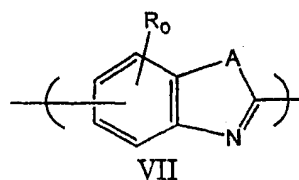
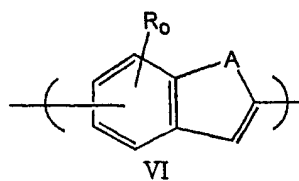
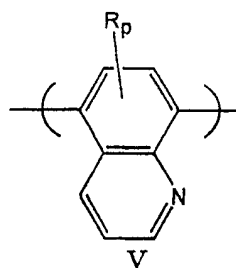
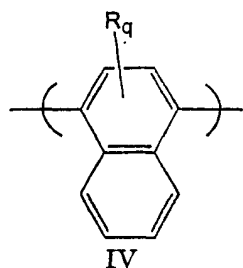
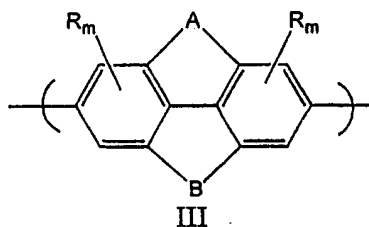
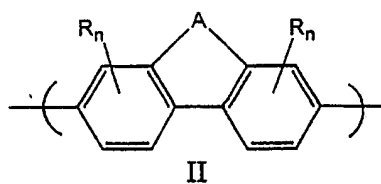
IIIIII

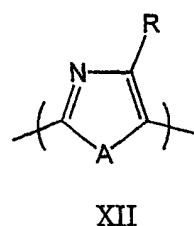
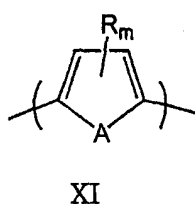
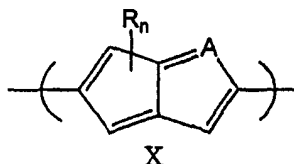
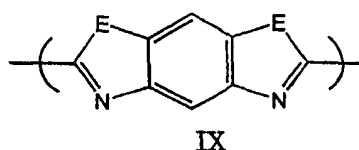
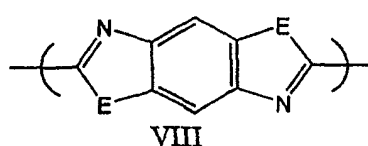


其中在 Y 重复单元上的 R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷氧基，任何 Y 重复单元的二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，A 及 B 独立地选自 -O-、-S-、-NR₁-，及 -CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及 -(CO)-，其中 R₁-R₄ 是 H、D、F、Cl、Br、I、烷基、芳基、

亚烷氧基、聚亚烷氧基、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 铜系 0-5，q 是 0-6，且 r 是 0-7，且 E 是选自 O、NH 及 S。

143. 一种组合物，其包括聚合物和一或多种发光金属离子或发光金属离子配合物；所述聚合物包含选自下述的重复单元：





其中 R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷氧基，任何二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，A 及 B 独立地选自 -O-、-S-、-NR₁-，及 -CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及 -(CO)-，其中 R₁-R₄ 是 H、D、F、烷基、芳基、亚烷氧基、聚亚烷氧基、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，且 r 是 0-7，且 E 是选自 O、NH 及 S。

144. 权利要求 143 的组合物，其中所述聚合物具有大于约 50,000 道尔顿的分子量。

145. 权利要求 143 的组合物，其中所述聚合物具有大于约 60,000 道尔顿的分子量。

146. 权利要求 143 的组合物，其中所述聚合物具有大于约 100,000 道尔顿的分子量。

147. 权利要求 143 的组合物，其中所述聚合物具有大于约 150,000 道尔顿的分子量。

148. 权利要求 143 的组合物，其中所述聚合物具有大于约 200,000 道尔顿的分子量。

149. 权利要求 143 的组合物, 其中所述聚合物具有至少 1.8 dL/g 的固有粘度。

150. 权利要求 143 的组合物, 其中所述聚合物具有至少 4.2dL/g 的固有粘度。

聚合物基质电致发光材料及装置

发明领域

本发明涉及光致发光及电致发光的组合物，包括含芳香族重复单元及发光金属离子或发光金属离子配合物的基质。本发明也涉及制备此组合物的方法及使用此组合物的电致发光装置。

发明背景

存在许多型式的发光装置，包括多种固态装置。固态装置比白炽或荧光灯泡更佳，因为其更轻，更密实，可被制成更小，且可具有更高效率。固态发光装置的例子是发光二极管(LED) (例如，砷化镓或碳化硅 LED)，有机发光二极管(OLED) (例如，Uniax 公司及 CDT 有限公司销售的 OLED 显示器)，及掺杂硫化锌的装置(其已上市数年，例如，GE® 的 Limelite™ 夜灯，及 American Tack and Hardware, Co. Inc, (Monsey, NY) 的 Nitelite® 夜灯)。任何这些装置可被制成阵列以呈现数字或文字或图案。

在各种发光装置及显示器中，OLED 是最新且最不成熟的技术。OLED 一般是由薄膜结构组成，该薄膜结构包括透明电极(一般是在玻璃或塑料支撑层上的铟掺杂的氧化锡(ITO)，任选地用聚苯胺或聚(亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)涂覆的 ITO)，一或多种含有机的层(一般是，例如，三苯胺衍生物的空穴传导层)，发光层(例如，聚亚苯亚乙烯衍生物或聚芴衍生物)，电子传导层(例如，噻二唑衍生物)及第二电极(例如，钙、镁、铝等)。

OLED 装置的优点是重量轻、潜在性的低成本(即使此尚未在商业上证明)、制备薄膜的能力、可挠性结构、宽的视角，及高亮度。OLED 的缺点是短的装置使用期、当以恒定电流模式操作时增加的电压，及宽的光谱宽度。OLED 的效率受有机分子激发态性质的限制。典型地，单一及三重激发态在 OLED 操作期间被产生。不幸地，只有自单一态的

衰变产生有用光。自三重态到单一基态的衰变是自旋禁戒，因此缓慢，给非辐射处理带来更多发生时间。因为三重态是三倍衰退且单一态不衰退；所以四分之三的激发电子进入三重态且产生很少的光或未产生光。

OLED 的其它缺点是有机分子激发态的相对较短的使用期，在显示器应用中，每一像素每秒被扫描 10 至 100 次，一般是每秒 60 次。理想的是使来自像素的光以约相同时标衰变。若像素衰变太慢，则每一随后影像将被扫描在尚未消褪的先前影像上，影像会变模糊。若像素衰变太快，则将具有显著的闪烁。

需要一种不受 OLED 的短使用期限限制的固态装置。OLED 的短使用期被怀疑是因操作期间有机层分解或改变而产生。

也需要具有稳定的 I-V 特性的电致发光装置，其使相关的电子学更简单。

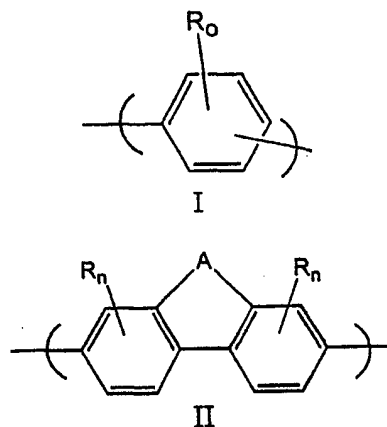
也需具有纯色特性的电致发光装置，其可更真实地显示颜色。对于彩色电视机、监视器等而言，需要严格颜色的红、蓝及绿装置。

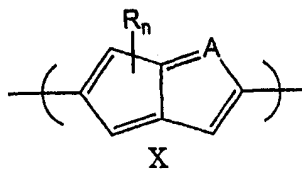
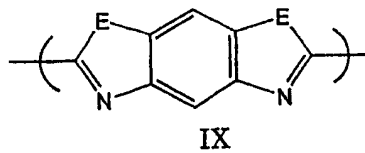
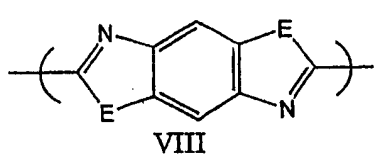
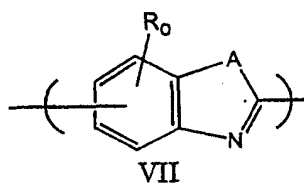
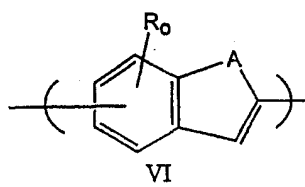
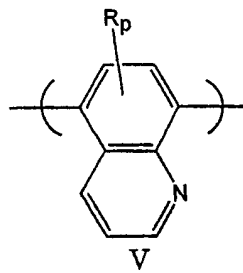
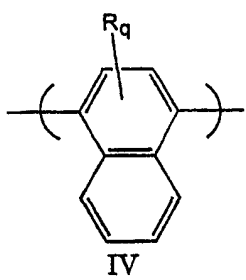
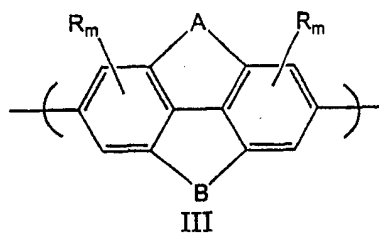
也需具有更高效率且不受来自非发光三重态的衰变限制的电致发光装置。

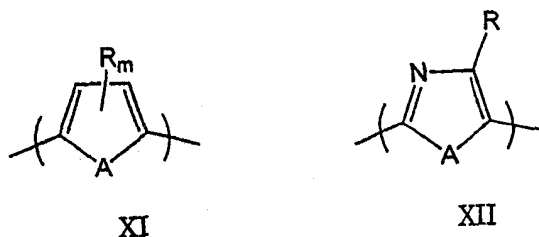
还需要对扫描显示器及无源显示器的适当的磷光衰变次数的电致发光装置。

发明概述

一方面，本发明涉及一种聚合物组合物，其包含选自下述的重复单元：







其中 R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷基、芳氧基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷基氧基、任何二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，r 是 0-7，A 及 B 独立地选自 -O-、-S-、-NR₁-，及 -CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及 -(CO)-，其中 R₁-R₄ 是 H、D、F、Cl、Br、I、烷基、芳基、亚烷基氧基、聚亚烷基氧基、烷基氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二个 R 基可桥接，且 E 选自 O、NH 及 S，和一种或多种荧光金属离子。

另一方面，本发明涉及一种包含上述组合物的电致发光装置。在一个实施方案中，此电致发光装置包含第一电极、一或多个电荷转移层、包含上述组合物的电致发光层，及第二电极。

附图简述

当考虑有关下列详细描述、所附权利要求书及附图时将会更完全理解本发明的这些及其它特征、方面及优点，其中：

图 1 是依据本发明的实施而提供的电致发光装置的一个具体实施方案的半示意侧视图；

图 2 是图 1 的电致发光装置的半示意分解图；

图 3 显示依据本发明实施而提供的在二维空间延伸的电致发光装置的阵列；

图 4 是依据本发明实施而提供的电致发光装置的另一实施方案的半示意侧视图，该电致发光装置包含电子转移层，但无空穴转移层；及

图 5 是依据本发明实施而提供的电致发光装置的半示意侧视图，

该电致发光装置具有分级的电致发光层。

发明详述

为克服先前发光装置的缺点,理想的是具有比现今 OLED 更高效率及更长使用期的装置。也期望拥有一能在低电压(优选低于 20 伏特,更优选低于 15 伏特,甚至更优选低于 10 伏特,且最优选低于 5 伏特 DC)下操作的装置。也期望拥有一具有良好颜色品质及对显示器的适当磷光衰变次数的装置。

我们发现: OLED 的许多缺点可通过使用荧光金属离子及有机基质的混合物(其被设计使能量收集并沉积在荧光金属离子内)作为电致发光装置内的发光层而克服。此基质一般包含聚合物,但可为低聚物,或个别分子。此基质能接受来自电极的电子和/或空穴,且将它们朝装置中心转移,在那里它们重新结合而在基质内产生激发电子态。发出良好荧光的材料也往往电致发光良好,因此是本发明基质的良好选择。基质的能带间隙(或换句话说 HOMO-LUMO 差异)将决定激发态的能量,及多少能量可用于激发发光金属。发红光的聚合物基质一般不能将能量转移至发蓝光的金属,但二光子或更高等级方法的不寻常情况除外。因此,期望选择一种发蓝、靛、紫或紫外等光(即,光谱的高能量部分)的聚合物基质,使得转移至发蓝、绿或红光的金属成为可能。

有机聚合物、低聚物及个别有机分子的荧光光谱一般非常宽，通常是 50 或 100nm 宽。镧系金属的吸收及发射光带非常窄，一般是 5 至 20nm，因为此带是由 f 轨道(其被“包埋”在外填充 d 及 s 轨道内)间的过渡而造成。因为它们被外部的 d 及 s 轨道屏蔽，所以其受外电场作用较小，且 f 集成内的过渡未被变宽。窄谱带提供非常纯的颜色，其是显示器荧光体的理想特征。

[illegible]

钪、铽、镨、铈、铟、铪、铥及镱。

镧系金属及其它发光金属的激发态使用期比有机材料的使用期更接近显示器所需的使用期。

镧系离子的激发态产生比被激发的有机化合物更多的光(约多 4 倍)。再者,发光金属离子或配合物可接受来自有机分子的单一及三重态的能量。以此方式,有机单一态内的激发能量(否则它肯定会损失而呈非辐射的过渡态)被转移至金属,然后发光。

金属离子比有机物质更不易进行破坏荧光团的漂白或化学反应。本文中荧光团一词意指吸收能量及再次释放能量的化学系统,典型地,被释放的能量是比被吸收的能量更低能量的光。此化学系统可为能交换能量的原子、离子、分子、金属配合物、低聚物、聚合物,或附近的二或更多的原子,离子或分子。荧光团可为光致发光、荧光、磷光、阴极发光或电致发光,但不限于此。虽然本发明装置仍部分是有机,但金属离子通过从有机激发态移除能量而施行了保护作用。因此,本发明装置被预期具有比全部的有机装置更长的使用期。

在本发明的实施中,发光或荧光金属离子或配合物(优选镧系金属离子或配合物)被埋在荧光有机基质内,产生其中有机基质能被提升至激发态的系统,然后,该系统将其能量转移至金属离子或配合物,该金属离子或配合物然后释出光线。有机基质与金属间的能量转移可通过提供有机基质上金属的配位位置而被促进。能量转移也可通过提供具有可极化的配位基的金属而被促进。

发光金属离子可以是任何可发光的金属离子或金属配合物,包含过渡金属离子,例如,锰、银、钕、铈及钐、镧系金属离子,及其配合物,但不限于此。镧系金属离子,因其窄光谱线宽度而优选。

本发明的电致发光(EL)组合物及 EL 装置可具有非常窄的发射谱线,因为发射主要是来自镧系金属离子。如上所述,镧系金属离子具有窄的发射光带,一般宽度是 5 至 20nm(半宽度,FWHM)。本发明的电致发光组合物及装置的 FWHM 将少于约 50nm,优选少于约 20nm,更优选少于约 10nm,甚至更优选少于约 8nm,又更优选少于约 5nm,再更

优选少于约 4nm, 且最优选少于 3nm.

发光金属离子可配位或络合至配位基, 或可被络合或配位至聚合物上。一或多种抗衡离子也可存在, 且这些可配位或不配位到金属上。发光金属离子可形成簇或可为金属簇的一部分。配位基及抗衡离子也可以桥接方式配位二或更多的发光金属。

发光金属离子可以无机固体的部分存在。例如, 包含发光金属离子的无机粉末可与发光聚合物混合。此无机粉末优选是 400 网目(平均颗粒尺寸少于约 38 微米)或更细, 更优选少于约 20 微米, 再优选少于约 5 微米, 且最优选少于约 3 微米。无机粉末可为平均物理尺寸为 1 至 1000 纳米范围(优选少于约 500 纳米, 更优选少于约 100 纳米)的纳米粉末。纳米颗粒具有非常高的表面对体积比率, 且大部分金属离子在颗粒表面或距表面几埃(几十纳米)内, 使能量从粉末被包埋其中的聚合物转移成为可能。少于约 300nm 的纳米颗粒不散射可见光。在本发明的实施中, 发光膜可少于 1000nm, 且若使用颗粒, 则颗粒必须小于膜厚度。无机固体可为半导体。半导体的非限制性例子是氮化镓、氧化锡、氧化锌、硫化锌、硫化镉、硒化镉、氧化铅等。包含 II 及 VI 族元素的半导体(II-VI 半导体)一般可通过湿化学方法制备, 且这些半导体是优选的。

仅使荧光聚合物与荧光金属离子或配合物混合不能保证能量可自聚合物转移至金属。聚合物的激发态必须在比金属激发态更高的能级, 否则, 很少或无能量会被转移。另外, 我们发现, 能量转移的可能性可通过提供具有结合或配位到发光金属离子或金属配合物上的官能团(侧基, 或主链基, 或端基)的聚合物而增加。可采用能配位到金属上的任何官能团。本领域熟练技术人员知道如何确定是否官能团被配位, 例如, 通过在 IR、可见光或 NMR 光谱中观察官能团的光谱位移。官能团可为单配位或螯合多配位, 或大环的。可使用的官能团包括胺、酰胺、醇、 α -二酮、 α -酮醇、 β -二酮、 β -酮醇、 β -酮酸、联吡啶、联喹啉、硼酸盐、羧酸、儿茶酚、二醇、羟其喹啉、邻二氮杂菲、酚、磷酸盐、聚胺、聚醚、吡啶、喹啉、水杨酸酯、硫酸盐、硫醚、硫醇、

噻吩等，但不限于此。官能团可在配位到发光金属离子时失去一或多个质子。

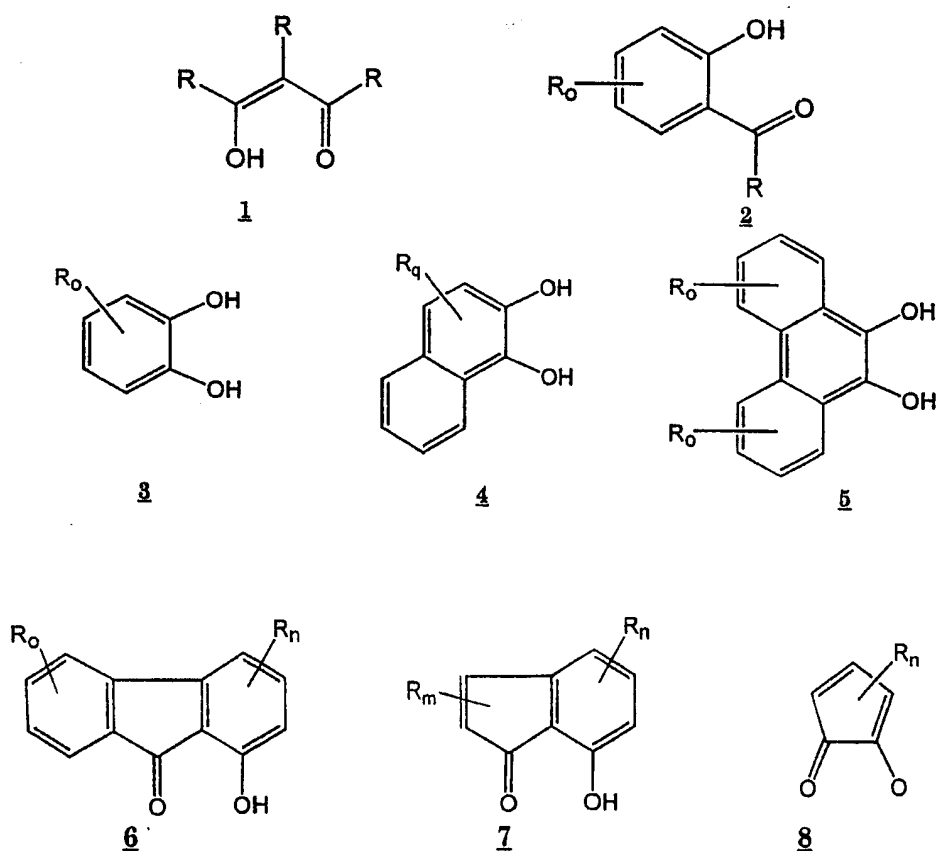
聚合物上的官能团可替代荧光金属上的所有或一些配位基。即，金属可具有除聚合物官能团外的其它配位基，包括配位溶剂，及配位抗衡离子。

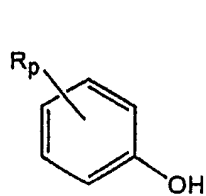
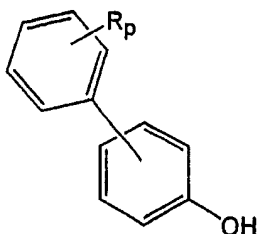
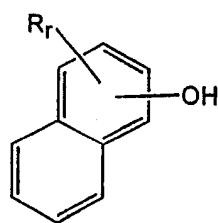
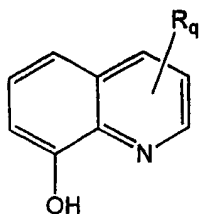
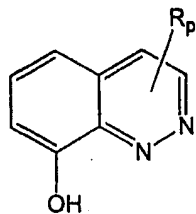
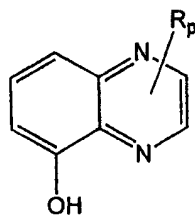
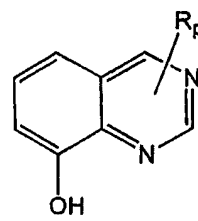
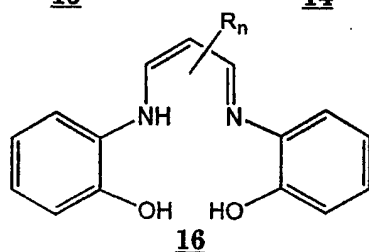
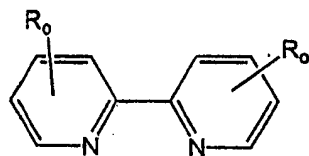
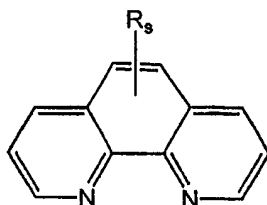
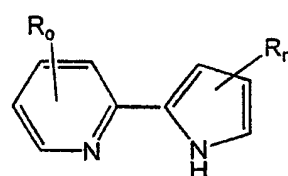
我们也发现，可选择发光金属离子配合物以促进能量从聚合物转移到金属。即使金属不通过共价或配位键直接结合到聚合物上，能量转移也可通过选择与聚合物相互作用的配位基而得到促进，例如，通过范德华力、氢键、偶极-偶极、偶极-诱导偶极，或其它非共价相互作用。能量转移可通过使用承载配位基的可极化基团而得到促进，例如，芳族基团，且特别是多环或环芳基，例如，联苯基、三苯基、四苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、喹啉基、菲咯啉基、苯并噻唑基等。可极化配位基通常具有能对电或电磁场起反应的电子。为了本发明的目的，可极化配位基具有至少一个双键；优选碳-碳双键。更优选地，可极化配位基具有二或更多个双键；甚至更优选地，三或更多个双键；仍更优选地，四或更多个双键；甚至仍更优选地，五或更多个双键；最优选地，六或更多个双键。还优选的是，全部或一些双键彼此共轭。双键可以是芳环或杂芳环例如苯、吡啶、或喹啉环的一部分。芳环可以是末端的（如苯基）或内部的（如亚苯基）。为了本发明的目的，共轭配位基是可极化的配位基。

可极化配位基的非限制性例子包括苯甲酰基丙酮、二苯甲酰基甲烷、安息香、邻二氮杂菲、苯基邻二氮杂菲、联吡啶、苯基联吡啶、二苯基联吡啶、 $\text{Ar}(\text{CO})(\text{CHOH})\text{Ar}'$ 、 $\text{Ar}(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{Ar}'$ 、水杨酸、水杨醛、苯基水杨酸、苯基水杨醛、腺嘌呤、嘌呤、2-氨基二苯甲酮、2-氨基-4-氯二苯甲酮、2-(2-羟基苯基)苯并噻唑、2-(2-羟基苯基)喹啉、1-萘酚-2-羧醛、1, 2-二羟基苯、1, 2-二羟基萘、2, 3-二羟基萘、1, 8-二羟基萘、1-羟基二苯甲酮、1-羟基茚酮、7-羟基茚-1-酮、7-羟基-3-苯基茚-1-酮、萨伦(salen)、8-羟基喹啉、8-羟基喹啉、8-羟基喹啉、4-羟基苯并噻唑、7-羟基苯并噻唑、4-羟基-2-苯基苯并噻唑、

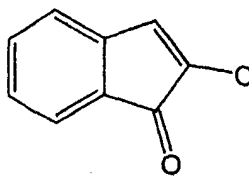
7-羟基-2-苯基苯并噻唑、次黄嘌呤等。芳基 Ar 及 Ar' 独立地选自苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、1-萘基、2-萘基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、三苯基(任何异构体)、四苯基(任何异构体)、蒽基、菲基、吡啶基、喹啉基、菲咯啉基、苯并噻唑基及喹唑啉基, 任选地以 D(氘)、F、Cl、Br、I、烷基、烷氧基、聚亚烷氧基及氟烷基取代。优选地, 配位基具有至少一个芳环, 更优选地, 配位基具有至少二个芳环, 甚至更优选地, 配位基具有至少三个芳环。优选地, 配位基具有位于二个芳基间的直接键, 如此这两个芳基形成联芳基, 或者该配位基具有稠环系统中的二个环。联芳基及稠环比单个环系统具有更高的极化度, 因此, 能更好地偶合到聚合物激发态。也优选的是, 配位基具有三芳基或稠合的三环基。

可极化配位基的结构通式的非限制性例子如下所示:



910111213141516171819

其中, R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷氧基(例如, 甲氧基乙氧基乙氧基、乙氧基乙氧基, 及 $-(OCH_2CH_2)_xOH$, $x=1-100$), 二个 R 基可桥接, m 是 0-2, n 是 0-3, o 是 0-4, p 是 0-5, q 是 0-6, r 是 0-7, 且 s 是 0-8. R 基可在多环结构的任意环上。例如, 在结构 12 中, R 基可在杂环状环上、在酚环上或在二者上。桥接的 R 基的例子在下述结构 20 中给出。结构 20 衍生自结构 8, 其中结合在一起的二个 R 基是 $-CH=CH-CH=CH-$ 。



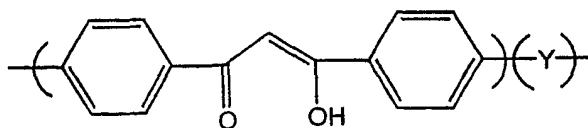
20

可极化配位基的其它例子包括 $R-C_6H_4-CO_2H$ 、 $R-C_6H_4-SO_3H$ 、 $R-C_6H_4-PO_3H_2$ 、被取代的烟酸 $R-C_5H_3N-CO_2H$ 、被取代的水杨酸等。

本领域熟练技术人员显而易见：若可极化的配位基可共价结合到聚合物链上，则它们可被作为官能团。例如，在这些结构中的任何 R 基可表示聚合物链。可极化的配位基也可形成聚合物链骨架的一部分，例如，经 R 基被结合（在其中 R 具有可以被聚合物链（例如芳基、烷基，但非例如 F、Br）取代的氢的情况下）。

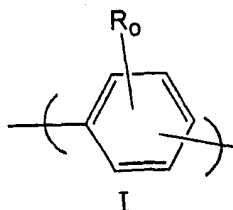
作为聚合物链骨架的一部分的可极化配位基的通式是： $-(R-\text{可极化配位基}-R)-(Y)-$ ，其中 Y 是广义的重复单元。

前述的具体例子是：

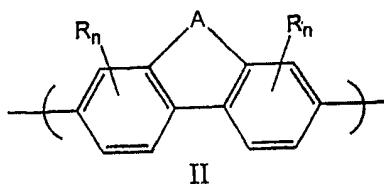


21

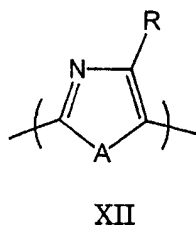
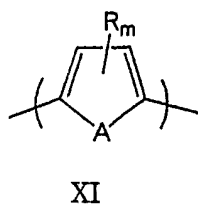
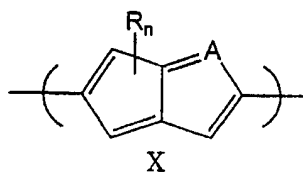
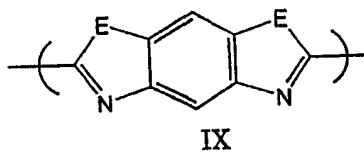
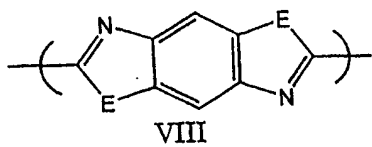
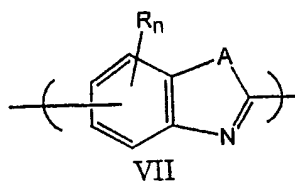
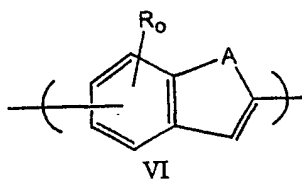
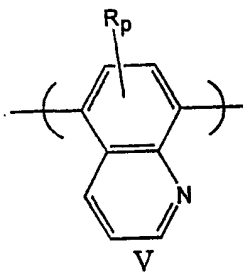
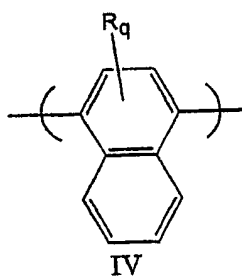
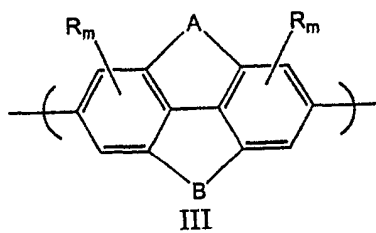
在结构 21 中，Y 是广义的重复单元，且可为，例如，下述 I-XII 的任一个重复单元。



I

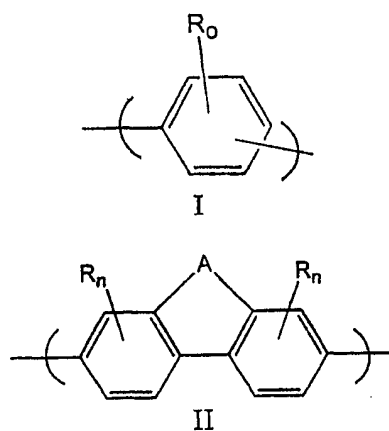


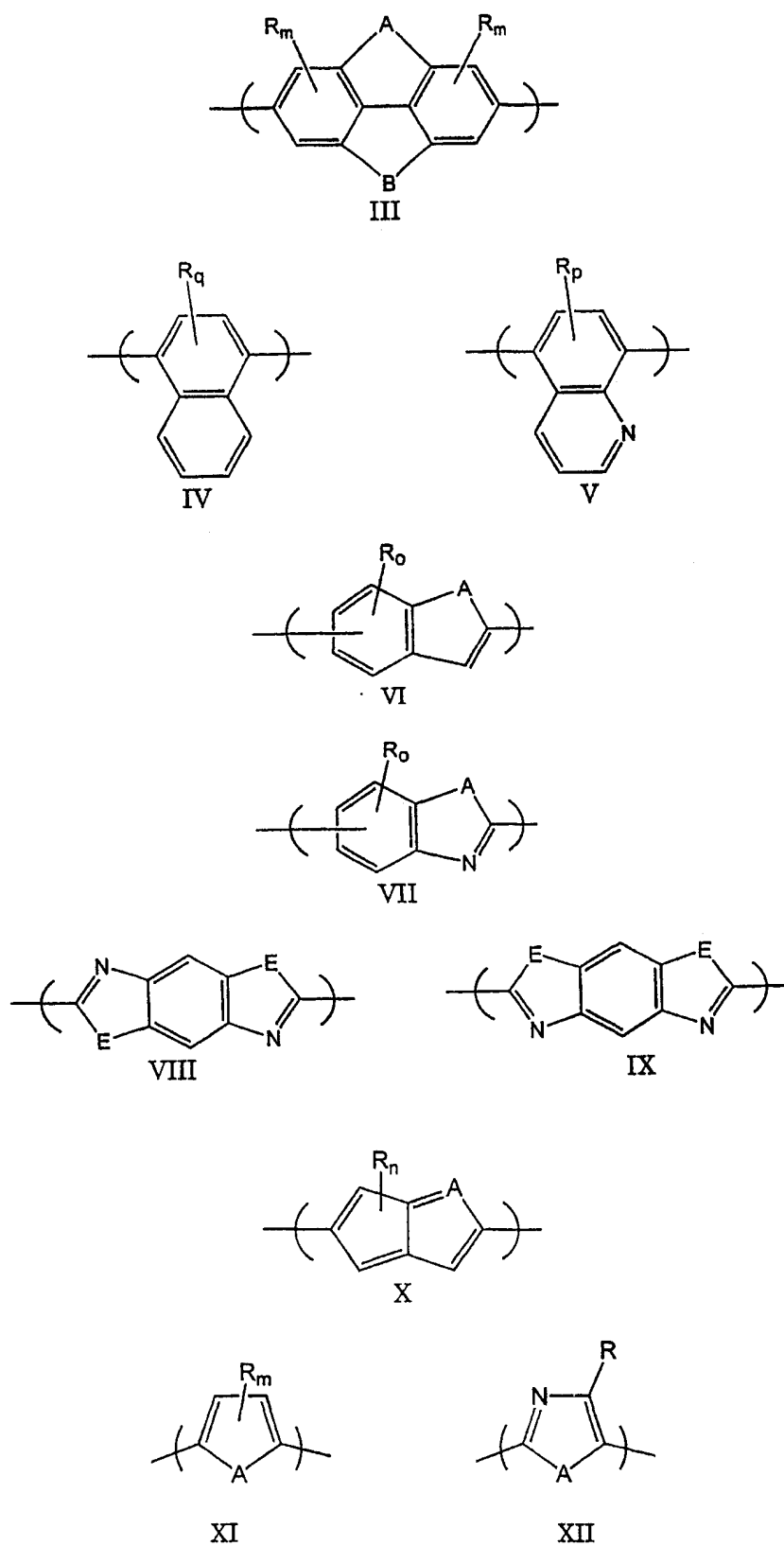
II



其中, R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚亚烷氧基, 任何二个 R 基可桥接, m 是 0-2, n 是 0-3, o 是 0-4, p 是 0-5, q 是 0-6, r 是 0-7, A 及 B 独立地选自 -O-、-S-、-NR₁-, -PR₁- 及 -CR₁R₂-, -CR₁R₂CR₃R₄-, -N=CR₁-, -CR₁=CR₂-, -N=N-, 及 -(CO)-, 其中 R₁-R₄ 是 H、D、F、Cl、Br、I、烷基、芳基、亚烷氧基、聚亚烷氧基、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基, 二个 R 基可桥接, 且 E 选自 O、NH 及 S。

本发明的聚合物一般是芳族聚合物, 其具有导致发出蓝色至紫外区域的荧光的较短的共轭长度。优选地, 共轭长度是 2 至 50 个共轭环, 更优选 3 至 10 个共轭环, 甚至更优选 3 至 6 个共轭环。一些或所有的环可为稠环系统的一部分。共轭长度及因此的吸收及发射波长可用非芳族间隔的基团控制。间隔的基团或重复单元的非限制性例子是 -O-、-S-、-NR-, -CR₁R₂-, -(CH₂)_n-, -(CF₂)_n-, 酯、酰胺等。聚合物可为均聚物或共聚物。聚合物可为线型、分支、超分支、树枝状、交联、无规、嵌段、接枝或任何结构形式。理想的是使用树枝状或超分支的聚合物以将能量导引入保持在聚合物分子的芯部或接近芯部的发光金属内。以此方式, 发光金属自然地彼此隔离, 避免集中作用, 且是更均匀分布于聚合物基质内, 容许更高的金属浓度及更大的亮度。聚合物的例子具有选自下述的重复单元:





基中, R 独立地选自 H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、酰胺、羧酸、氟烷基、氟

芳基、聚亚烷氧基，任何二个 R 基可桥接，m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，A 及 B 独立地选自 -O-、-S-、-NR₁-、-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及 -(CO)-，其中 R₁-R₄ 是 H、D、F、烷基、芳基、亚烷氧基、聚亚烷氧基、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二个 R 基可桥接，且 m 是 0-2，n 是 0-3，o 是 0-4，p 是 0-5，q 是 0-6，且 r 是 0-7，且 E 选自 O、NH 及 S，以及一或多个荧光金属离子。

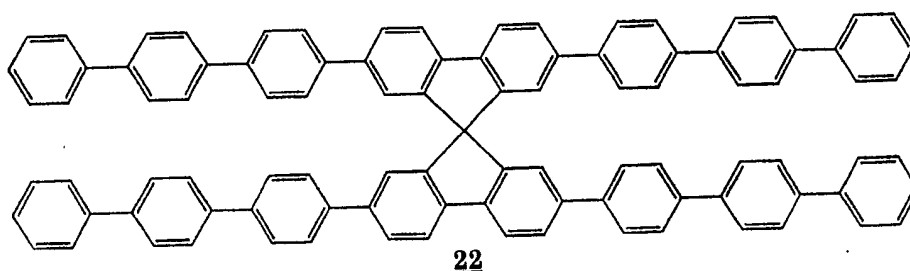
有机基质或芳族基质或芳族烃基质的分子量(MW)大大影响此装置的性能及制造此装置的简易性。用聚合物作为基质部分是因为聚合物可通过旋涂(较低成本的方法)铸制成薄膜，其它方法(例如，筛网印刷及喷墨印刷)也需要控制溶液粘度的，以传送欲被印刷的材料。通过调整其 MW 及浓度控制粘度时，聚合物是非常有效的。共轭聚合物的 MW 也影响形成的膜的导电性，MW 应高，优选大于约 30,000 道尔顿，更优选大于约 50,000 道尔顿，甚至更优选大于约 100,000 道尔顿，仍更优选大于约 150,000 道尔顿，最优选大于约 200,000 道尔顿，MW 是通过使用本领域周知的技术且以聚苯乙烯标准物为参考的凝胶渗透色谱术(GPC)测定。高 MW 有助于旋涂及印刷操作。高 MW 也避免材料在使用时形成有害于装置性能的结晶。

溶液粘度也可作为 MW 的相对测量。粘度可通过，例如使用乌氏粘度计以发现几个浓度的比粘度且通过外推特性粘度而测得。本发明的刚性及半刚性聚合物的特性粘度优选大于 0.8 dL/g，更优选大于 1 dL/g，甚至更优选大于约 1.5 dL/g，且最优选大于约 2 dL/g。大于 3 dL/g 的特性粘度在某些情况中也是想要的。未完全共轭且具有非芳族间隔基团的聚合物的粘度可较低，优选大于 0.3 dL/g，更优选大于 0.5 dL/g，最优选大于 0.6 dL/g。固有粘度有时被作为比特性粘度更简单的测量而使用。为了本发明的目的，对于刚性或高度共轭的聚合物，大于 1 的固有粘度是优选的，大于 1.5 是更优选的，大于 2 dL/g 是甚至更优选的。较低的固有粘度对于非刚性、非完全共轭的聚合物是优选的，例如，0.3 dL/g，更优选大于 0.5 dL/g，且最优选大于 0.6 dL/g。

聚合物基质可为热塑性或热固性。理想的是使用交联或热固型聚合物以提高 EL 层的稳定性。在此情况中,将金属离子或配合物与聚合物母体混合,优选形成均质混合物,然后,使用本领域已知的任何方式固化,包括热、UV、电子束、微波、光及化学固化,但不限于此。例如,将高度芳族双环氧化物与(任选高度芳族)硬化剂及承载芳族基团的镧系金属配合物共混。选择金属配合物上的配位基以使金属配合物在固化环氧化物期间及之后保持均匀分布,且不会产生相分离。配位基也含有热固性基团,例如,承载环氧基的配位基,其在固化时会变成聚合物基质的一部分。也选择配位基以使自环氧链片段的激发态转移至金属配合物或离子的能量是足够的。环氧化物/硬化剂/镧系金属混合物依所需被涂覆,例如作为薄膜,并固化。理想的是在环氧化物/硬化剂/镧系金属的混合物中包含溶剂以帮助膜的形成,溶剂在固化之前、期间或之后被去除。相似地,可采用其它热固化系统,包括氰酸酯、乙炔基、马来酰亚胺、酞酰亚胺(nadimide)、烯烃/硫化剂、酚醛、苯基乙炔基、硅酮、苯乙烯、氨基甲酸酯等,但不限于此。

基质可为低聚物,即较短的重复单元链。为获得较低熔融粘度或易于合成,低聚物比聚合物理想。低聚物优于小分子,因为低聚物更易处理而产生非晶膜。

基质也可由小分子所组成。优选的是使用可被处理成非晶或玻璃质薄膜的分子或分子混合物。例如,本领域已知的螺环型分子例如 22(J. Salbeck, J. Bauer, 及 F. Weissortel, Polymer Preprints, 38, (1) 1997)会形成玻璃质薄膜,其是高度荧光的。将 Salbeck 等人的文章并入本案以为参考。



Salbeck 等人所报道的分子的主要特征是干扰结晶性及提供共轭的长臂。具有苯基、联苯基、三苯基或四苯基，优选三苯基或四苯基的发光金属配合物会形成具有长臂螺环分子的均质非晶混合薄膜。长臂螺环分子及芳族配位基上的芳族基团促进能量从螺环分子转移到金属中。螺环分子例如 22 可与荧光金属配合物(优选铜系金属配合物)结合，以形成玻璃质薄膜，其主要发出荧光金属的荧光色。

本发明的有机基质可为芳族基质，优选芳族烃基质，其仅含有碳及氢，且优选仅含芳环。芳环可为苯基或亚苯基，或稠环结构，例如，萘、蒽、菲等。芳族烃基质可由个别分子(即，具有仅单一分子量的分子)组成或可为低聚物或聚合亚苯基(即，具有一分子量范围)。芳族烃基质可为螺环结构如结构 22 或含芴的结构例如 9, 9-二苯基芴。芳族烃基质可为个别分子、低聚物和/或聚合物的混合物。芳族基质可为线型或分支。芳族基质的非限制性例子是 1, 3-二(2-苯并噁唑)苯、2, 4-二苯基喹啉、2, 3-二苯基喹噁啉、1, 4-二(6-碘-4-苯基喹啉-2-基)苯、6, 6'-二(2, 4-二苯基喹啉)、4, 4'-二苯基-4, 4'-二吡啶基、三苯基三嗪、N, N, N', N', -四苯基联苯胺、聚(4, 4'-三苯基胺)、三-1-萘胺、聚苯胺、聚(N-苯基苯胺)、聚(2, 3-二辛基-1, 4-噻吩)、聚(2, 3-亚乙基二氧-1, 4-噻吩)等。个别芳族烃分子的非限制性例子是三苯基、9, 9'-二苯基蒽、并五苯、四苯基乙烯、三苯基乙烯、三苯基甲烷、三亚苯基、四苯基苯等。低聚或聚合的芳族烃基质的非限制性例子是聚(苯基亚苯基)、聚(苯基-1, 4-亚苯基-共-苯基-1, 3-亚苯基)、超分支的聚苯、聚(9, 9'-二辛基芴)等。

有机基质可被选择为传输电子或空穴的材料。此等材料具有高电子流动性，优选大于 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，更优选大于 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，最优选大于 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

无论是聚合物、低聚物或小分子，基质的一个功能是携带电荷(空穴和/或电子)及激发态能量(激子)。芳族可极化的分子具有这些性能，一定程度上取决于其共轭长度及经空间转移能量的能力，例如，Forster 耦合(参见，例如，“电致发光材料”Blasse and Grabmaier,

第五章, 1994, Springer-Verlag), 将其并入本案以为参考。

基质将能量转移到金属的效率或配位基从基质转移能量至金属的效率可通过光谱的测量而确定。测量基质的紫外线-可见光光谱, 且计算 354nm(或其它特别的波长, 使用 354 是因为其易从水银灯获得且在 UV 附近) 处的消光系数且标记为 $E_{\text{基质}}$ 。 $E_{\text{基质}}$ 的单位是升/摩尔-厘米。基质加上金属配合物的一系列光致发光光谱在 0.1 重量%金属的金属配合物浓度时被测得, 且在可见光区域内的波长最大值处的量子产量被分别计算且标记为 $\phi_{\text{配合物}}$ 。 $\phi_{\text{配合物}}$ 无单位。 $\phi_{\text{配合物}}/E_{\text{基质}}$ 的比率是指标 F 的值。指标 F 的值的单位是摩尔-厘米/升。具有较高 F 的系统是比具有较低 F 者更佳。此测试在特殊情况中可被改进, 例如, 可能欲使用较低浓度的金属配合物以避免浓度抑制, 或较高浓度以提高敏感性。可期望在有限波长范围结合光致发光强度, 以替代使用最大强度处的波长(注: 单位会因此改变)。此测试是测量从基质的激发态至金属的能量转移(经配位基或其它)及从激发金属的发射的组合效率。

本发明的发光基质可用于电致发光(EL)装置。在 EL 装置中, EL 材料是被夹在二电极之间, 且施用一电压。典型上, 其中一电极是透明电极。透明电极的例子包括氧化铟锡(ITO)、氧化铟锡、掺杂的金属氧化物(例如, 掺杂的氧化锌及掺杂的氧化钛)、聚苯胺、PEDOT、非常薄的金属膜(例如, 50nm 的金膜), 及上述的混合物, 但不限于此。

EL 装置可含有额外的层, 包括(但不限于)空穴传输层(HTL)、电子传输层(ETL)、导电聚合物层(CPL)、金属层及使此装置密封而隔离大气的层。

此装置可具有混合层, 例如, 包含空穴传输材料及发光材料的层, 或包含空穴传输材料、发光材料及电子传输材料的层。本领域技术人员知道如何选择 HTL 及 ETL 材料。

此装置具有梯级或梯度层。即, 空穴传输材料、发光材料或电子传输材料的浓度会随着与电极的距离以连续方式改变。梯级层可通过使一层扩散进下层或在其被沉积时通过改变该层的组成而制得。

转向图 1, 其显示依据本发明的实施而提供的电致发光装置 10 的

一个实施方案。电致发光装置 10 包括透明导体 12，其作为第一电极。空穴传输层 14 及电子传输层 16 分别提供空穴及电子至电致发光层 18。第二电极 20 完成此电路。于此实施方案中的电致发光装置 10 被置于基材 22(其在某些实施方案中可为玻璃)上。若要的话，可采用其它基材例如塑料。基材可为透明、半透明，或不透明。若基材是不透明的，则顶部电极优选是透明的。转向图 2，其显示图 1 的电致发光装置 10 的分解图，其中相似组件是以图 1 的参考编号标示。

转向图 3，其显示依据本发明的实施而提供的电致发光装置 30 的光电元件的阵列。每一电致发光装置包括两个电极 32 及 34，及夹于其间的电致发光层。任选地，空穴传输层和/或电子传输层可被设于电致发光层的每一侧上。驱动电路 40 供应电流至顶部电极 32。载流线 42 被连接到底部电极 34 上，且地址线 44 被用以控制经驱动电路 40 及驱动线 46 供应的电流。每一光电元件在层 36 内具有不同的电致发光材料从而发出不同的颜色。图 3 所示阵列仅是说明性的，且依据本发明提供的阵列的几何形状不限于图示的排列。

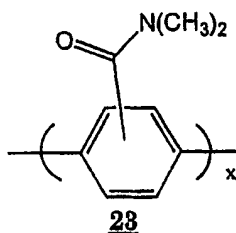
转向图 4，其显示依据本发明的实施而提供的电致发光装置 50，其包含底部电极 52、顶部电极 54、电子传输层 56，及置于基材 60 上的电致发光层 58。在此实施方案中，没有空穴传输层，且电极 54 经电子传输层 56 供应电流。

转向图 5，其显示依据本发明的实施而提供的电致发光装置 70 的另一实施方案。电致发光装置 70 引入夹于电极 74 及 76 间的梯级电致发光层 72。电致发光装置 70 负载于基材层 78 上。在此实施方案中，梯级层包含有机基质及发光金属离子或发光金属配合物，及任选的空穴传输层和/或电子传输层。发光金属离子或发光金属配合物的浓度取决于位置，例如，在电极 74 及 76 附近的浓度可低或接近 0，而在层 72 中心处最高。此排列能避免发光受电极抑制。相似地，空穴传输材料的梯度(例如，从电极 74 附近的 0 线性变化到电极 76 附近的最高值)将有助于空穴自电极 76 传输，但不能使空穴到达电极 74。相似地，电子传输材料的梯度(从电极 76 附近的 0 至电极 74 附近的最高值)将

有助于电子传输。

在没有电子传输层和/或空穴传输层的情况下,包括电致发光层的有机基质必须分别携带电子和/或空穴。

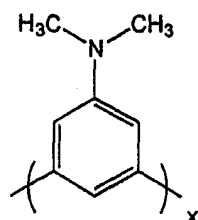
实施例 1、



聚合物 23 聚-对-(N, N-二甲基酰胺基亚苯基) (10 毫克) 通过将干燥的氯化镍 (60 毫克, 0.46 毫摩尔)、三苯基膦 (0.917 克, 3.5 毫摩尔)、2, 2'-联吡啶 (64.7 毫克, 0.41 毫摩尔)、碘化钠 (0.39 克, 1.44 毫摩尔) 及锌粉 (0.92 克, 14.1 毫摩尔) 置于 100 毫升的圆底烧瓶内而制备 (如美国专利 5, 227, 457 的实施例 XV 描述, 将其并入本案以为参考)。烧瓶及其内容物在动态真空下加热至 50℃, 持续 90 分钟以除去痕量的水。停止抽真空, 且将氩引入烧瓶。加入干燥的二甲基甲酰胺 (DMF) (8 毫升), 且将温度升至 80℃。5 分钟内, 混合物变为深红色。在氩气下搅拌 20 分钟后, 将 2, 5-二氯-N, N-二甲基苯酰胺 (2.016 克, 9.1 毫摩尔) 在 DMF (5 毫升) 中的溶液加入。2 小时后, 混合物被冷却至室温, 然后, 倒入 200 毫升 15% 水性 HCl 中, 且用苯萃取。产物 (苯中的悬浮液) 用 5% 的 HCl 洗涤。将二氯甲烷加到浓稠的白色苯悬浮液中, 产生微混浊的溶液, 将其与残余的水分分离, 在旋转蒸发器中干燥, 得到 0.5 克的聚-对-(N, N-二甲基酰胺基亚苯基) 白色粉末。将聚合物 23 溶于 1.5 克的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)。单独地, 将 15 毫克 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1.7 克的 NMP。将溶液在约 120℃ 混合并搅拌 2 分钟。一部分此溶液在 120-130℃ 的空气中在热板上铸塑成显微镜载玻片。几分钟后获得基本上干燥的膜。在将此膜曝光于长波长 UV 辐射 (~366nm) 时, 观察到红色发光。作为标准参考, 将 15 毫克的聚合物 23 溶于 1.2 克的 NMP 且以如上所述铸塑。在曝光于长波长 UV 辐射时, 观察到明亮的蓝

色发光。聚合物 23/Eu³⁺ 膜的红色发光在置于空气中一段延长时间时变小。将一滴水置于膜上。与水接触的膜区域发出蓝色荧光。

实施例 2、



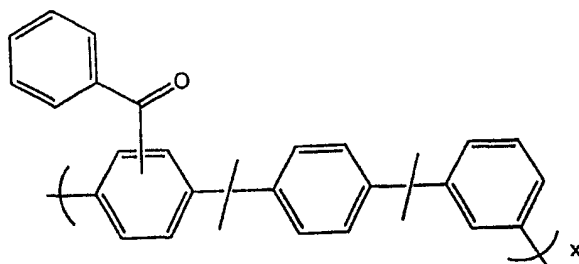
结构 24

聚(1, 3-(5-二甲基氨基)亚苯基), 24

在氮气下, 向 N, N-二甲基-3, 5-二氯苯胺(1.90 克, 0.01 摩尔)的无水 NMP (50 毫升) 溶液中加入(双三苯基膦)二氯化镍(0.109 克, 0.167 毫摩尔)、溴化钠(0.103 克, 1 毫摩尔), 及三苯基膦(0.262 克, 1 毫摩尔), 及锌粉(1.96 克, 0.03 摩尔)。在添加锌时, 反应混合物变热。使用冷却或加热浴使温度保持在 70℃ 到 85℃ 之间, 持续 4 小时。然后, 将反应混合物冷却至低于 50℃ 且倒入 100 毫升异丙醇中。将凝结的聚合物过滤且重新溶于 NMP 中。将溶液过滤以去除锌, 且第二次凝结于异丙醇中。将凝结的聚合物过滤并干燥。

将聚合物 24 聚(1, 3-(5-二甲基氨基)亚苯基)(12 毫克)溶于 1.2 克 NMP。将 10 毫克 EuCl₃ · 6H₂O 溶于 1.2 克 NMP。将每一溶液的一半混合在一起, 且如实施例 1 铸塑。将聚合物 PP3 溶液的另一半单独铸塑并干燥。在曝光于长波长 UV 辐射时, 纯 PP3 的膜发出蓝光, 而 PP3/Eu³⁺ 膜不发光。

实施例 3、



结构 25

聚(2, 5-二苯甲酮-共-1, 4-亚苯基-共-1, 3-亚苯基), 25

将下列化合物在氮气吹扫下加入圆底烧瓶: 2, 5-二氯二苯甲酮(1.51 克, 6.00 毫摩尔)、1, 4-二氯苯(0.88 克, 6.00 毫摩尔)、1, 3-二氯苯(7.06 毫升, 48 毫摩尔)、NMP(53.9 毫升)、NaI(0.84 克, 5.60 毫摩尔)、三苯基膦(3.15 克, 13.6 毫摩尔)、双三苯基膦二氯化镍(0.523 克, 0.800 毫摩尔), 及 Zn 粉(5.6 克, 85.6 毫摩尔)。反应在设定为 65℃ 的油浴内加热。反应混合物的温度增加至 81.1℃, 然后, 回到 65℃。反应混合物保持在 65℃ 一整夜, 其后, 将混合物凝结在乙醇及浓盐酸的混合物中。凝结的聚合物用热乙醇及热丙酮洗涤并干燥。重均分子量通过凝胶渗透色谱术(GPC)测定为 32, 333。产量是 5.265 克聚合物 25, 表示某些杂质仍存在于凝结的聚合物中。膜是自热 NMP 铸制。膜在长波长紫外线辐射下发出蓝色荧光。

将聚苯聚合物 25 20 毫克溶于 1.5 克 NMP。单独地, 将 10 毫克 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1.2 克 NMP。将溶液混合且如实施例 1 铸塑。在曝光于 UV 辐射(366nm)时, 观察到聚合物 25 的典型蓝色发光, 且由于添加铕盐没有观察到颜色的强度或位移的减小。

在实施例 1 及 2 中, 且最值得注意是实施例 1 中, 混合物的发光颜色自主体聚合物的蓝色变化, 最可能是由于从聚合物激发态至稀土金属的能量转移及其后自金属离子的发光。实施例 1 的红色发光表示仅自激发 Eu^{3+} 离子的发光及自 23 的激发态至 Eu^{3+} 离子的能量转移。

稀土离子及聚合物的络合或配位对能量转移似乎是重要的。聚合物 23 及 24 在其结构内含有酰胺及胺部分, 而聚合物 25 纯粹是烃。含氮或氧的聚合物的络合似乎促进能量转移。在实施例 3 中, 聚合物 25 不含有与铕离子强烈相互作用的基团, 因此相互作用及能量转移不会发生。在实施例 2 中, 聚合物 24 具有可与金属离子配位的胺侧基。如上所述通过抑制聚合物发光能量从聚合物转移, 但是, 未观察到铕的发光, 表明其它因素可能抑制稀土发光。

实施例 4、聚芳 26

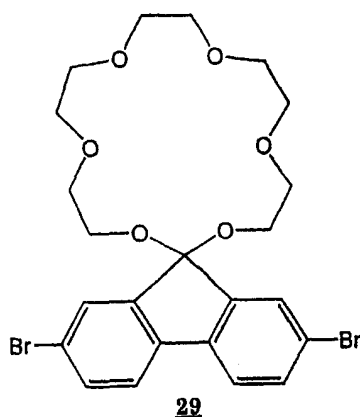
9, 9-二-正丁基-2, 7-二溴芴 27 是通过 Woo 等人的美国专利第 5, 962, 631 相关部分的方法制备, 其相关部分并入本案以为参考。聚合物 27 的 GPC 分子量是 50, 000 至 60, 000。

在氮气下, 向 27 (4.36 克, 0.01 摩尔) 的无水 NMP (50 毫升) 溶液中加入 (双三苯基膦) 二氯化镍 (0.109 克, 0.167 毫摩尔)、溴化钠 (0.103 克, 1 毫摩尔), 及三苯基膦 (0.262 克, 1 毫摩尔), 及锌粉 (1.96 克, 0.03 摩尔)。在添加锌时, 反应混合物变热, 使用冷却或加热浴使温度保持在 70℃ 到 85℃ 之间, 持续 4 小时。然后, 将反应混合物冷却至低于 50℃ 并倒入 100 毫升异丙醇中。将凝结的聚合物过滤且重新溶于 NMP。将溶液过滤以去除锌, 且第二次凝结于异丙醇中。将凝结的聚合物 26 过滤并干燥。

实施例 5、聚芴共聚物 28

9, 9-二-正丁基-2, 7-二溴芴 27 通过如上的 Woo 等人在美国专利 5, 962, 31 中所述方法制备。

2, 7-二溴芴-9-螺环-2'-(1'; 3'; 6'; 9'; 12', 15'-六氧杂环十七烷), 29



向 2, 7-二溴-9-芴酮 (33.8 克, 0.1 摩尔) 的甲苯 (250 毫升) 溶液中加入五(乙二醇) (23.8 克, 0.1 摩尔) 及 DOWEX®50WX4-100 离子交换树脂 (5 克)。混合物在迪安-斯达克装置内温和回流 8 小时以去除水, 其后, 将混合物冷却至室温, 将离子交换树脂过滤掉。通过使用旋转蒸发器在减压下进行蒸馏而去除溶剂。获得的产物可以原样使用或通过柱色

谱术纯化。

另外，冠醚 29 可通过 Oshima 等人的 Bull. Chem. Soc. Japan, 59, 3979-3980 的方法制备，不同的是用 2, 7-二溴-9-芴酮取代 9-芴酮。

在氮气下，在 29 (5.58 克, 0.01 摩尔) 的无水 NMP (50 毫升) 溶液中加入 27 (4.36 克, 0.01 摩尔)、(双三苯基膦) 二氯化镍 (0.109 克, 0.167 毫摩尔) 及三苯基膦 (0.262 克, 1 毫摩尔) 及锌粉 (1.96 克, 0.03 摩尔)。在添加锌时，反应混合物变热。使用冷却或加热浴使温度保持在 70℃ 到 85℃ 之间，持续 4 小时。然后，将反应混合物冷却至低于 50℃ 并倒入 100 毫升异丙醇中。将凝结的聚合物 28 过滤且再溶于 NMP 中。将溶液过滤以去除锌，且第二次凝结于异丙醇中。将凝结的聚合物过滤并干燥。

实施例 6-8、聚芴型荧光团

将聚芴 28 (10.0 克) 及表 1 所示金属盐溶于 100 毫升 NMP 中。将溶液旋涂在 ITO 涂覆的玻璃基材上，至约 100nm 的厚度。被涂覆的基材在 100℃ 及减压下干燥 3 小时。当在 366nm 辐射时，膜发出表 1 所示荧光。将约 200nm 厚度的铝层在约 10^{-6} 托下蒸发到聚合物/金属盐膜上。用铟-锡焊料使 ITO 及铝层连接。用 ITO 为阳极铝为阴极将电压（正向偏压）施加到膜上，使此装置发出对应于光致发光的颜色的光。

表 1				
实施例	金属盐	重量	摩尔	发光
实施例 6	Tb(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	4.35 克	0.01 摩尔	绿
实施例 7	Ce(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	4.34 克	0.01 摩尔	蓝
实施例 8	Eu(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	4.28 克	0.01 摩尔	红

实施例 9-11、聚芴及可极化荧光金属配合物的膜

将聚芴 28 (10.0 克) 及表 2 所示金属盐 (dbm 是二苯甲酰基甲烷) 溶于 100 毫升 NMP 中。将溶液旋涂在 ITO 涂覆的玻璃基材上，至约 100nm 的厚度。被涂覆的基材在 100℃ 及减压下干燥 3 小时。当在 366nm 辐

射时，膜发出表 2 所示荧光。将约 200nm 厚度的铝层在约 10^{-6} 托下蒸发到聚合物/金属盐膜上。铝覆盖的区域使用开孔面积为 1cm^2 的罩控制。用铜-锡焊料使 ITO 及铝层连接。用 ITO 为阳极铝为阴极将电压（正向偏压）施加到膜上，使此装置发出对应于光致发光的颜色的光。

表 2				
实施例	金属盐	重量	摩尔	发光
实施例 9	$\text{Eu}(\text{dbm})_3$	8.25 克	0.01 摩尔	红
实施例 10	$\text{Tb}(\text{dbm})_3$	8.32 克	0.01 摩尔	绿
实施例 11	$\text{Ce}(\text{dbm})_3$	8.13 克	0.01 摩尔	蓝

实施例 12、

将铕掺杂的氧化钇 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (100 克) (Superior MicroPowders, Albuquerque, NM) 加入聚合物 23 (100 克) 的 NMP (1 公升) 溶液中。将悬浮液充分混合，且将膜铸制在 ITO 涂覆的玻璃基材上，获得约 2 微米厚度的膜。铝接触是经覆盖 1cm^2 膜截面的罩蒸发到膜上。在正向偏压下此膜发出红光。

实施例 13-16、纳米结晶的磷/聚合物基质型电致发光系统

纳米结晶的磷根据 Ihara 等人在 1999 年的 Society for Information Display 的国际研讨会上的报告制备。平均颗粒尺寸是 2 至 3 纳米。将 10 克纳米结晶磷加入 5 克聚合物 26 (或聚合物 23) 的 50 毫升 NMP 溶液中。将形成的悬浮液旋涂在 ITO 涂覆的玻璃板上，形成 100 - 500 纳米的薄膜。在 366nm 辐射下，此膜发出表 3 所示荧光。然后，经具有 5mm x 10mm 孔洞的罩通过真空蒸发用铝涂覆该膜。用 ITO 电极为阳极将 5 - 10V 电压施加到该装置上，引起表 3 所示电致发光 (EL)。

表 3				
实施例	纳米晶体	聚合物	PL	EL
实施例 13	ZnS: Eu	<u>26</u>	红	红
实施例 14	ZnS: Tb	<u>26</u>	绿	绿
实施例 15	ZnS: EuF ₃	<u>23</u>	红	红
实施例 16	ZnS: TbF ₃	<u>26</u>	绿	绿

实施例 17-20、聚合物/稀土金属配合物

定性研究芳族聚合物与镧系离子间的能量转移。使用 NMP 作为用于所有混合物的共溶剂，藉此，膜被铸制且在约 100℃ 的空气中干燥。稀释且约相等浓度的所有样品溶液在 NMP 中制得。然后，想要的溶液混合物通过混合等量的聚合物及金属盐溶液而制得。膜是通过使该溶液混合物浇注在玻片上且在 ~ 100℃ 的空气中使用热板干燥而制得。然后，干燥膜以长波 UV 辐射(366nm)激发，观察发光。表 4 显示起始材料的发光性能。表 5 总结了混合物的结果。

表 4

材料	相	发光/颜色	注释
<u>25</u>	固态	蓝	混浊膜
<u>23</u>	固态	蓝	清晰膜
<u>24</u>	固态	蓝	清晰棕色
EuCl ₃	溶液	红	清晰溶液
TbCl ₃	溶液	绿	清晰溶液

表 5

实施例#	混合物	相	发光/颜色	注释
17	<u>25</u> +Eu ³⁺	固态	蓝	混浊膜
18	<u>23</u> +Eu ³⁺	固态	红	清晰膜
19	<u>24</u> +Eu ³⁺	固态	无	清晰棕色
20	<u>23</u> +Tb ³⁺	固态	淡蓝	清晰

在实施例 18、19 及 20 中，膜发光的颜色远离敏化剂或主体聚合物的蓝色而改变，最可能是因为从聚合物激发态至稀土金属的能量转移及随后自金属离子晶格的发光。在实施例 18 中这最明确，其间红色表示仅自激发 Eu³⁺ 离子发光及自聚合物 23 的激发态至 Eu³⁺ 离子的能量转移。在实施例 19 中，聚合物的荧光受抑制，表示能量转移，但是，Eu 的红色荧光太弱而不能看到。在实施例 20 中，淡蓝色荧光表示仅有部分能量转移至 Tb，且未观察到 Tb 的绿色荧光。在此组实验中，聚合物 23 的 N，N-二甲基酰胺基在将能量转移至 Eu³⁺ 上是最有效的。

实施例 21、交联基质

将 4，4'-联苯的双缩水甘油醚与 20 摩尔%1-萘胺、500 摩尔%茴香醚及 2 摩尔%Eu(acac)₃ 混合。任选地，加入 10 至 50 摩尔%的结构 I 至 XII 的聚合物。将混合物铸制成膜，且在减压下加热至 80℃，同时使茴香醚蒸发及环氧基固化。固化膜发出红色荧光。

实施例 22、光交联基质

将单体 1-乙烯基萘(0.1 摩尔)及二乙烯基苯(0.005 摩尔)、光引发剂(0.001 摩尔)及三(8-羟基喹啉酸根)铽(tris(8-hydroxyquinolino)terbium)混合及通过旋涂在 ITO 涂覆的玻璃基材上而铸制成薄膜。然后立即将此膜曝光于 254nm 的光以活化光引发剂。将薄膜加热至 100℃，持续 5 分钟，以去除未反应的单体。此膜发出绿色荧光。第二铝电极通过喷溅沉积在发光层上。

实施例 23、光交联基质

与实施例 22 相同，只是将聚苯乙烯(0.05 摩尔)是在旋涂前加入

混合物以调整混合物的粘度。

实施例 24、小分子基质-螺环化合物基质

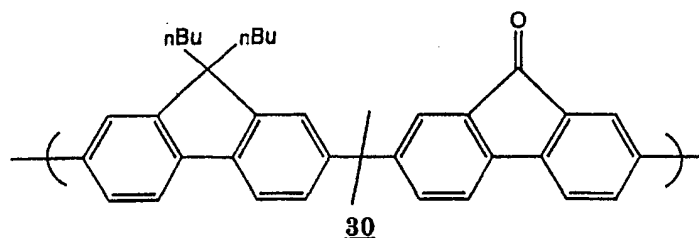
将螺环化合物 22 (0.1 摩尔) 溶于甲苯 (50 毫升) 及四氢呋喃 (50 毫升) 的混合物中, 且加入三(苯甲酰基萘甲酰基甲烷) 铯 (0.05 摩尔) 及聚苯乙烯 (0.01 摩尔)。将形成的混合物旋涂在由玻璃、ITO 及三(4-苯基乙炔基苯基) 胺所组成的多层结构的顶部, 在氮气下在 300℃ 固化 1 小时 (50nm)。形成的多层结构发出绿色荧光。顶部电极通过蒸发铝而形成。

三(4-苯基乙炔基苯基) 胺

使三(4-溴苯基) 胺 (0.1 摩尔) 及苯基乙炔 (0.3 摩尔) 在 NMP (100 毫升) 中与二乙酸钼 (0.006 摩尔)、三甲苯基膦 (0.012 摩尔) 及三乙胺 (0.3 摩尔) 在 80℃ 反应 16 小时。将溴化三乙铵过滤掉, 且产物通过从己烷再结晶而得到纯化。

实施例 25、

采用实施例 5 的条件使单体 27 (9, 9-二-正丁基-2, 7-二溴芴) (43.6 克, 0.1 摩尔) 及 2, 7-二溴-9-芴酮 (8.45 克, 0.025 摩尔) 聚合以产生具下述结构的共聚物 30:



用 30 (1 克) 及三氯化钬水合物 (0.1 克) 的 NMP (10 毫升) 溶液铸制薄膜。此膜发出红色荧光。

实施例 26、含空穴传输剂的膜

重复实施例 1 的方法, 不同的是, 除聚合物 23 外, 将 N, N'-二苯基-N, N'-联(3-甲基苯基)-(1, 1'-联苯基)-4, 4'-二胺 (TPD) (5 毫克) 加入第一溶液。当在 366nm 辐射时, 形成的膜具有红色荧光。

实施例 27

通过在惰性气氛下将无水氯化镍(II) (50 毫克, 0.39 毫摩尔)、三苯基膦(750 毫克, 2.86 毫摩尔)、碘化钠(150 毫克, 1.0 毫摩尔)及 325 网目的活化锌粉末(1.2 克, 18 毫摩尔)与 5 毫升的无水 N-甲基-1-吡咯烷酮(NMP)一起放入 25 毫升烧瓶内而制备(如在美国专利 5, 227, 457 的实施例 XVII 中所述, 将其引入本文以为参考)聚(对-苯甲酰基吗啉)31。在 50℃ 搅拌此混合物约 10 分钟, 导致深红颜色。将 3 克(11.5 毫摩尔)2, 5-二氯苯甲酰基吗啉(通过 HPLC 分析为 >99% 纯度)溶于 10 毫升无水 NMP 而形成的溶液通过注射而加入。搅拌约 60 小时后, 将形成的高粘度溶液倒入 100 毫升 1 摩尔盐酸的乙醇溶液中, 以溶解过量锌金属及使聚合物沉淀。过滤此悬浮液, 用丙酮磨碎的沉淀物在分离及干燥后提供 2.2 克(100% 产率)聚对苯甲酰基吗啉, 淡棕褐色粉末。固有粘度约 1.8 dL/g。将聚合物 31(10 毫克)溶于 1.5 克 NMP。单独地, 将 15 毫克 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 6 毫克菲咯啉溶于 1.5 克 NMP。在 120℃ 混合溶液并搅拌 2 分钟。在 120-130℃ 将一部分溶液浇注在玻璃板上, 且保持热至干燥, 然后冷却至室温。曝光于 366nm 的 UV 辐射时, 观察到红色发光。由只含有聚合物 31 的溶液类似制得的膜发出蓝色荧光。

实施例 28

共聚- {1, 4-(苯甲酰基亚苯基)} - {1, 4-亚苯基} 32 是通过在惰性气氛下将无水双(三苯基膦)氯化镍(II) (3.75 克; 5.7 毫摩尔)、三苯基膦(18 克; 68.6 毫摩尔)、氯化钠(2.0 克, 34.2 毫摩尔)、325 网目的活化锌粉(19.5 克; 298 毫摩尔)及 250 毫升的无水 NMP 置于烘箱干燥的 1 升烧瓶内而制备(如美国专利 5, 227, 457 的实施例 XVII 所述, 将其并入本案以为参考)。活化锌粉是用在二乙醚(无水)中的 1 摩尔氯化氢洗涤购得的 325 网目锌粉 2-3 次且在真空中或在惰性气氛在约 100-120℃ 干燥几小时而获得。需筛分形成的粉末(例如, 150 网目似乎令人满意)以去除有时形成的较大团块, 以确保高活性。此物料需立即使用或储存在远离氧及水分的惰性气氛中。搅拌此混合物约 15 分钟, 导致深红色。然后, 将 2, 5-二氯二苯甲酮(45 克; 179 毫摩尔)

及 1, 4-二氯苯 (2.95 克; 20 毫摩尔) 的混合物加入烧瓶。剧烈搅拌反应混合物的温度保持在 60-70℃, 直至混合物稠化 (约 30 分钟)。使混合物在一夜间冷却至室温后, 将形成的粘性溶液倒入 1.2 升 1 摩尔盐酸的乙醇溶液中, 以使过量锌金属溶解及使聚合物沉淀。过滤悬浮液, 且沉淀物用丙酮洗涤并干燥以提供粗制树脂。为获得高纯度, 将粗制聚合物溶于约 1.5 升 NMP 且凝结在约 4 升丙酮中, 用丙酮连续萃取, 并干燥以提供 30 克 (89% 的产率) 白色粉末。特性粘度在 40℃ 在 0.05 摩尔溴化锂的 NMP 溶液中是 4.2dL/g。

使用在苯乙醇中的氢硼化钠 (聚合物 32 的每一苯甲酰基需 1.1 摩尔当量的氢硼化钠) 还原聚合物 32 (1.3 克), 产生聚合物 33。聚合物 33 用过量的乙酸酐处理, 以酯化由氢硼化钠还原反应产生的醇基, 得到聚合物 34。

将聚合物 34 层 (约 300nm 厚) 旋涂在涂覆有氧化铟锡透明导电层的玻璃基材上, 其已涂覆有约 500nm 厚的 Baytron P® (Bayer)。钙层蒸发在聚合物 34 层的顶部作为阴极。最后, 镁层蒸发在钙层顶部, 以保护钙层不接触空气。当在氧化铟锡阳极及钙阴极间施加电压时, 发射出蓝光。

实施例 29

共聚- {1, 4-(苯甲酰基亚苯基)} - {1, 3-亚苯基} 35 是通过在惰性气氛下将无水双 (三苯基膦) 氯化镍 (II) (10 克, 15 毫摩尔)、三苯基膦 (50 克; 0.19 摩尔)、碘化钠 (15 克; 80 毫摩尔) 及 325 网目的活化锌粉 (60 克; 0.92 摩尔) 置于瓶内且加入烘箱干燥的含有 800 毫升无水 NMP 的 2 升烧瓶 (逆着剧烈的氮气逆流) 内而制得 (如美国专利 5, 654, 392 实施例 16 所述, 将其并入本案以为参考)。搅拌混合物约 15 分钟, 导致深红色。将 2, 5-二氯二苯甲酮 (127 克; 0.51 摩尔) 及 1, 3-二氯苯 (11 毫升; 96 毫摩尔) 的混合物加入烧瓶。在起始微吸热后 (由于单体的溶解), 在 30 分钟内, 剧烈搅拌的反应混合物的温度升至约 80-85℃。搅拌另外 10-15 分钟后, 反应混合物的粘度大大增加, 停止搅拌。将反应混合物在一夜间冷却至室温后, 将形成的粘性溶液倒 6

升 1 摩尔盐酸的乙醇溶液中，以溶解过量的锌金属且使聚合物沉淀。过滤此悬浮液，且沉淀物用乙醇连续萃取，然后以丙酮萃取，并干燥以提供 93 克 (94% 产率) 的粗制白色树脂。为获得高纯度，将粗制聚合物溶于约 600 毫升二氯甲烷中，经 1.2 微米 (公称) 聚丙烯纤维过滤器加压过滤，在约 2 升丙酮中凝结，用丙酮连续萃取，并干燥以提供 92 克 (93% 产率) 的白色细粉末。相对于聚苯乙烯的 GPC MW 是 150,000-200,000。

使用在苯乙醇中的氢硼化钠 (聚合物 35 的每一苯甲酰基需 2 摩尔当量的氢硼化钠) 还原聚合物 35 (2 克)，产生聚合物 36。聚合物 36 用过量的乙酸酐处理以酯化由氢硼化钠还原反应产生的醇基，得到聚合物 37。聚合物 37 的相对于聚苯乙烯的 GPC MW 为 150,000-200,000。当在 366nm 辐射时，聚合物 37 层发出蓝色荧光。将聚合物 36 层 (约 250nm 厚) 旋涂在涂覆有氧化铟锡透明导电层的玻璃基材上，其已涂覆有约 500nm 厚的 Baytron P® (Bayer)。钙层蒸发在聚合物 36 层的顶部，作为阴极。最后，镁层蒸发在钙层顶部，以保护钙层不接触空气。当在氧化铟锡阳极及钙阴极间施加电压时，发射出蓝光。

实施例 30

将在上述实施例 28 中制备的聚合物 37 (1 克) 与 0.4 克的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 0.15 克的菲咯啉在 15 毫升 NMP 中混合。将此溶液旋涂在已预先涂覆有氧化铟锡及 Baytron P® Bayer 的玻璃板上，得到约 200nm 厚的薄膜。当在 366nm 辐射时，此膜发出红色荧光。将镁/银阴极蒸发在一平板上的聚合物 37 层的顶部。在第二平板上，将 2,4-二萘噻二唑的 100nm 层被蒸发到聚合物 37 层上，随后蒸发镁/银阴极。当在阳极及阴极之间施加电压时，两个装置均发出红光。

光致发光及电致发光组合物、制备该组合物的方法及由此生产的光致发光及电致发光装置的上述例举性实施方案的描述是为说明的目的。因为对本领域技术人员明显的变化，本发明不限制于上述具体实施方案。本发明的范围由下面的权利要求书限定。

图1

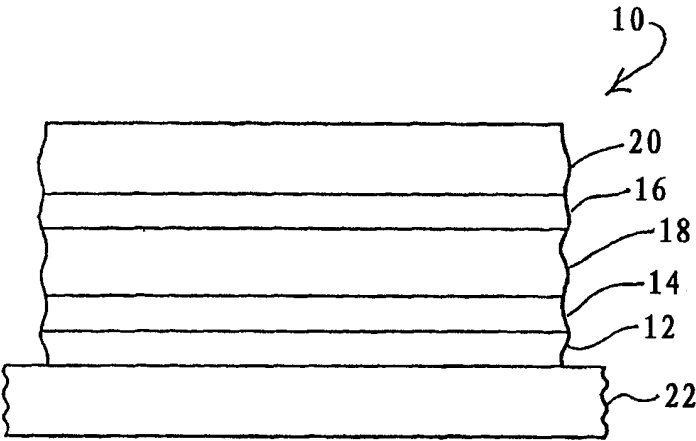


图2

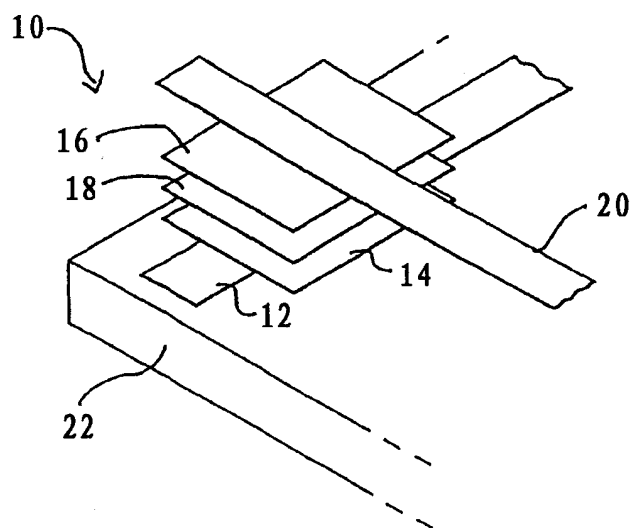


图 4

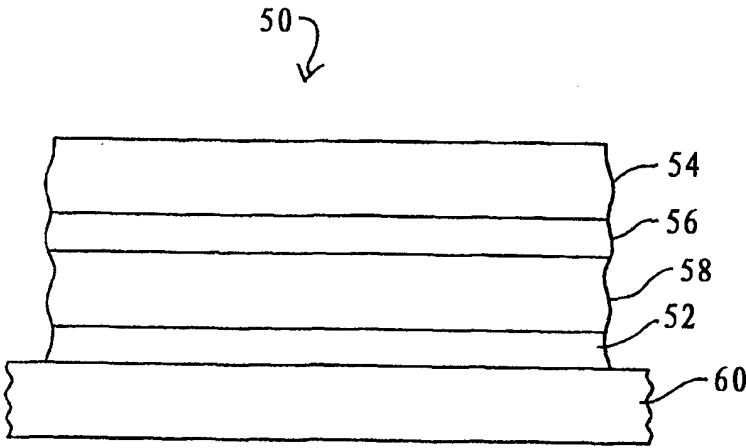


图 5

