



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410017975.1

[43] 公开日 2005 年 1 月 26 日

[11] 公开号 CN 1570019A

[22] 申请日 2004.4.27

[21] 申请号 200410017975.1

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 黄 维 温贵安 冯嘉春 赵 雷
袁翔东 忻 愉

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
代理人 陆 飞 沈 云

权利要求书 2 页 说明书 8 页

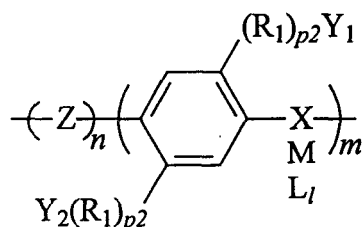
[54] 发明名称 一种可交联金属有机高分子配合物
电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

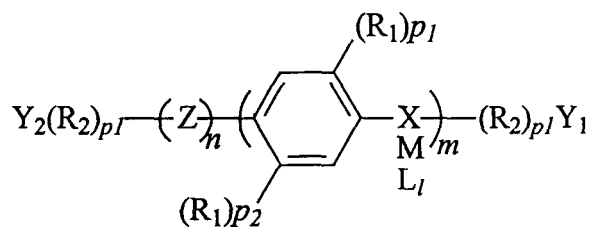
本发明为一种可交联的金属有机高分子配合物电致发光材料及其制备方法。该材料可在共轭齐聚物、高分子配合物的分子链上引入可交联基团而获得。其制备方法可先分别合成出带活性端基的共轭配体齐聚物和带活性端基的共轭齐聚物，经偶联反应形成全共轭的长链结构后，再在链两端引入可交联基团，并与金属离子和第二配体金属离子进行配位反应；获得所需有机高分子配合物。本发明材料可以广泛用于有机电致发光器件、信息存储、光伏电池、薄膜晶体管等领域。

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

1、一种可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于其高分子链的两端或侧链上引入有可交联基团，其结构式中包含如下几部分：通过共轭配体组成的配合物单元；共轭单元，并引入有可交联基团和为了保证材料具有适当柔性的间隔基团；其结构如下所示：



(a)



(b)

其中 M 代表金属离子, X 代表共轭配体, m 代表以共轭配体为共聚单元的重复数目; L 代表第二配体, l 代表第二配体的数目; Z 代表共轭单元; n 表示共轭单元的数目; Y1、Y2 代表可交联基团; R1、R2 代表间隔基团, p1、p2 代表间隔基团的碳链长度。

2、根据权利要求1所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于所说的金属离子M包括主族金属离子铍、硼、铝、镓、铟，过渡金属离子铜、锌、钪、钇、铂、钨、铌，稀土金属离子铈、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铒、镱。

3、根据权利要求2所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于所说的稀土金属离子是两种或多种离子的混合。

4、根据权利要求 1 所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于所说的共轭配体 X 是指能形成共轭结构的配体，包括吡啶及其衍生物、联吡啶及其衍生物、邻菲罗啉及其衍生物、三苯基亚磷及其衍生物、喹啉及其衍生物，m 为 1-20。

5、根据权利要求 1 所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于所说的第二种配体 L 是 β -二酮类、羧酸类、羧酸酯类配体及其衍生物，配体的数目 l 为 1-10。

6、根据权利要求4所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于中所说的共轭配体X还与带长链烷烃、烷氧烃或硅氧烷烃的苯环、芳环、芳杂环、稠环、螺环共聚，形成齐聚物。

7、根据权利要求 1 所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于所说的共轭单元 Z 为任何常用的共轭高分子单元，包括芴及其衍生物、苯及其衍生物、对苯乙烯及其衍生物、噻吩及其衍生物、恶二唑类，n 为 0-20。

8、根据权利要求1所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于所说的间隔基团 R_1 和 R_2 为烷基、烷氧基，硅氧烷基以及它们的衍生物，两者可以相同，也可以不同；P1、P2 为 1-30。

9、根据权利要求1所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料，其特征在于所说的可交联基团 Y_1 、 Y_2 是能通过自由基、阴离子或阳离子等机理进行交联的基团，包括丙烯酸酯类、环氧类、环醚类、烯烃类、氨基甲酸酯类等； Y_1 、 Y_2 可以相同，也可以不同。

10、一种如权利要求1所述的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料的制备方法，其特征在于先分别合成出带活性端基的共轭配体齐聚物和带活性端基的共轭齐聚物，经偶联反应形成全共轭的长链结构后，再在链两端引入可交联基团，并与金属离子和第二配体金属离子进行配位反应；或者先将可交联基团引入共轭配体齐聚物的侧链，再与带活性端基的共轭齐聚物进行偶联反应，进而与金属离子、第二配体进行配位反应；所用的偶联反应是 Suzuki 反应、Stille 反应、Okamoto 反应之一种。

11、根据权利要求10所述的制备方法，其特征在于进一步通过紫外光、热、电子束、射线辐射引发化学交联，形成不溶不熔、厚度均匀的膜层。

12、根据权利要求11所述的制备方法，其特征在于所说的光引发交联是以紫外光照射，紫外光波长范围在 250-380nm。

13、根据权利要求12所述的制备方法，其特征在于所说的光引发交联时，还加入引发剂，引发剂包括芳香重氮化合物、双芳基碘化物、三芳基硫化物、三芳基硒化物阳离子型引发剂，以及安息香酮类及其衍生物。

一种可交联金属有机高分子配合物电致发光材料及其制备方法

技术领域

本发明属电致发光材料技术领域,具体涉及一种新型金属有机高分子配合物电致发光材料及其制备方法。

背景技术

众所周知,金属有机配合物是一类重要的电致发光材料。它主要由配体和中心离子两部分组成。根据发光机理的不同,即配体发光和中心离子发光,金属有机配合物可分为主链金属有机配合物、过渡金属有机配合物和稀土金属有机配合物三大类。

1987年,C.W.Tang等成功研制出一种有机发光二极管(OLED),用苯胺-TPD做空穴传输层(HTL),铝与八羟基喹啉络合物-ALQ作为发光层(EML)。其工作电压小于10V,亮度高达 1000cd/m^2 。过渡金属配合物几乎满足了器件对材料发光性质、稳定性等指标的所有要求,因此一直为学术界和工业界广为采用。目前研究的主族金属主要为IIA族的 Be^{2+} 、IIIA族的 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} (配位数为6)等(由于性质相似,IIB族的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 可归入此类)。按配合物的不同,可分为8-羟基喹啉类、10-羟基苯并喹啉类、苯并噻唑类等。它们中的许多既有很好的电致发光性质,又具有很好的电子传输能力,还可作为荧光染料的主体材料。

在金属有机配合物中,稀土配合物表现出独特的发光性质,即其发光的半峰宽很窄,只有5-10nm;激发机制表现为有机配合物的激发单重态转变为三重态后,将能量传递给稀土离子,从而呈现f-f跃迁,不受 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁内量子效率不超过25%的限制,量子效率可高达100%,因此在有机电致发光材料和器件的研究中占重要地位。J. Kido(*Chem Rev*, 2002, 102, 2357-2368)最早地研究了稀土配合物的电致发光性质。他们第一次(*Chem Lett*, 1990, 657-660)将铽的配合物 $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 与空穴传输材料TPD制成了纯绿光(546nm)发射的电致发光器件。我国的黄春辉、李文连等课题组也进行了电致发光稀土配合物的开发。迄今为止,以稀土有机配合物为发光层制成的电致发光器件在性能上远不如有机小分子及共轭高分子,主要表现在稀土配合物器件的发光效率、亮度以及稳定性均有显著差距。

1998年,美国普林斯顿大学Forrest小组(*Nature*, 1998, 395: 151-154)报道,八乙基卟啉铂作为磷光染料,掺入AlQ中作为发光层,器件的外量子效率提高到4%,从而开辟

了有机电致磷光材料及器件的新领域。重金属离子与配体进行配位反应后,增大了自旋和轨道的耦合,系间窜越机率增加,磷光的发光效率明显改善。过渡金属有机配合物中的金属离子主要是 VIII 族的重金属钌(Ru)、铱(Ir)、铂(Pt)、锇(Os)等。

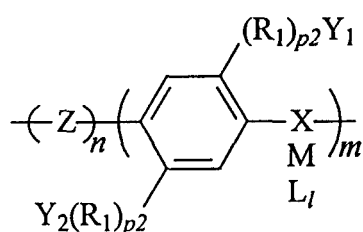
金属有机配合物共同面临的问题是,大多数都只能作为客体掺入主体材料中,浓度不大,否则导致荧光或磷光猝灭;配合物的成膜性能不好,且易结晶,影响器件寿命。

金属有机配合物的高分子化是解决上述问题的有效手段。大多数金属有机配合物有了相应的高分子配合物。以稀土有机配合物为例,早在 1960 年代初就开始有稀土配合物掺入高分子的方法,但由于掺杂存在相分离的问题,影响其性能。一般通过化学键合的方式进行稀土配合物的高分子化。日本的 Y. Okamoto 就开始试探这方面的可能性(*Macromolecules*, 1981, 14:17-22),并开始研究其电致发光性质。随后,经过不断改进,在采用中性配体使稀土配位数饱和,进行主配体(β二酮类)和辅助配体的结构修饰等方法,增强了配体向稀土中心离子的能量转移,从而使稀土高分子配合物的发光性质不断改善(*Chem Mater*, 2000, 12: 2212-2218)。此外,由于可以通过与共轭聚合物结合,共轭聚合物向稀土配合物的能量转移来改善稀土离子的发光性能,并应用在电致发光器件上。采用共聚的方式,将稀土引入共轭聚合物的主、侧链上(*Macromolecules*, 2002, 35 (19): 7274-7280; *Macromolecules*, 2003, 36 (19): 6995-7003),从而使稀土的发光性质提高。

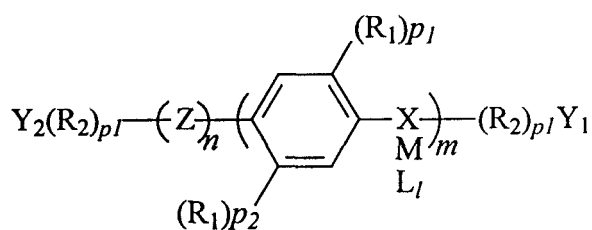
发明内容

本发明的目的在于提出结构新颖、性能良好,可由光、热、辐射引发交联的金属有机高分子配合物电致发光材料。

本发明提出的金属有机高分子配合物电致发光材料,其高分子链的两端或侧端引入有可交联基团。其结构式中包括如下几个部分:通过共轭配体组成的配合物单元,共轭单元,并引入有可交联基团以及为了保证材料具有适当柔性的间隙基团,其结构如以下两式所示:



(a)



(b)

其中 M 代表金属离子, X 代表共轭配体, m 代表以共轭配体为共聚单元的重复数目;

L 代表第二配体, l 代表第二配体的数目; Z 代表共轭单元; n 表示共轭单元的数目; Y1、Y2 代表可交联基团; R1、R2 代表间隔基团, p1、p2 代表间隔基团的碳链长度。

本发明提出的金属有机高分子配合物可以是目前在发光材料中常用的任何金属离子的高分子配合物。即结构式的金属离子 M, 包括在发光材料领域中常用的任何金属离子, 即主族金属离子铍(Be)、硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)等, 过渡金属离子铜(Cu)、锌(Zn)、钌(Ru)、钯(Pd)、铂(Pt)、锇(Os)、铱(Ir)等, 稀土金属离子铈(Ce)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)等。对于稀土金属离子而言, 还可以是两种或多种离子的混合。

上述金属有机高分子配合物, 分子链上的共轭配体 X, 可以是吡啶及其衍生物、联吡啶(bipy)及其衍生物、邻菲罗啉(phen)及其衍生物、三苯基亚磷(topo)及其衍生物、喹啉(quinoxaline)及其衍生物、苯并噻唑(Bt)及其衍生物等。此外, 还可与带长链烷烃、烷氧烃或硅氧烷烃的苯环、芳环、芳杂环、稠环、螺环共聚, 形成齐聚物。聚合度 m 可以在 1-20 之间, 最好在 1-12 之间。

为了增强稀土离子的发光性质, 在共轭链上引入了共轭单元 Z 进行共聚, Z 可以是任何常用的共轭单元, 包括茆及其衍生物、苯及其衍生物、对苯乙烯及其衍生物、噻吩及其衍生物、恶二唑类等, Z 也可以是共轭单元的齐聚物。聚合度 n 在 0-20 之间。

上述金属有机高分子配合物中, 可交联基团 Y1 和 Y2 可以是能通过自由基、阴离子或阳离子机理进行化学交联的基团, 包括丙烯酸酯类、环氧类、环醚类、烯烃类、氨基甲酸酯类等。Y₁、Y₂ 可以相同, 也可以不同。可交联基团的位置可以在高分子配体的两端, 也可以在高分子配体的侧链上。可交联基团的引入应对金属有机高分子配合物的电致发光性质没有造成很大影响, 尤其不影响金属有机高分子配合物的成膜性。

为了改善金属有机高分子配合物的溶解性, 以及交联以后材料有适当的柔性, 在可交联基团与高分子配合物之间引入了间隔基团 R1 和 R2。该间隔基团可以是烷基、烷氧基, 硅氧烷基等, 还可以是它们的衍生物。两者可以相同, 也可以不同。间隔基团碳链的长度, P1 和 P2 在 1-30 之间, 最好在 3-20 之间。

上述金属有机高分子配合物中, 第二种配体 L 是 β -二酮类、羧酸类、羧酸酯类配体及其衍生物, 配体的数目 l 为 1-10。

本发明提出的可交联的金属有机配合物电致发光材料可以通过如下方法制备获得: 先分别合成出带活性端基的共轭配体齐聚物和带活性端基的共轭齐聚物, 经偶联反应形成全共轭的长链结构后, 再在链两端引入可交联基团, 并与金属离子和第二配体金属离子进行配位反应; 或者, 先将可交联基团引入共轭配体齐聚物的侧链, 再与带活性端基的共轭齐

聚物进行偶联反应，进而与金属离子、第二配体进行配位反应。所用的偶联反应，可以是 Suzuki 反应，Stille 反应，Okamoto 反应等之一种。

上述金属有机高分子配合物含有可交联基团，可进一步通过光、热、电子束、X 射线辐射等方法，引发化学交联，形成不溶不熔、厚度均匀的薄膜。最好以光和辐射引发交联。所谓光引发交联，是以紫外光照射，紫外光波长范围在 250-380nm。在交联时，还可以加入引发剂。引发剂包括芳香重氮化合物、双芳基碘化物、三芳基硫化物、三芳基硒化物等阳离子型引发剂，以及安息香酮类及其衍生物。

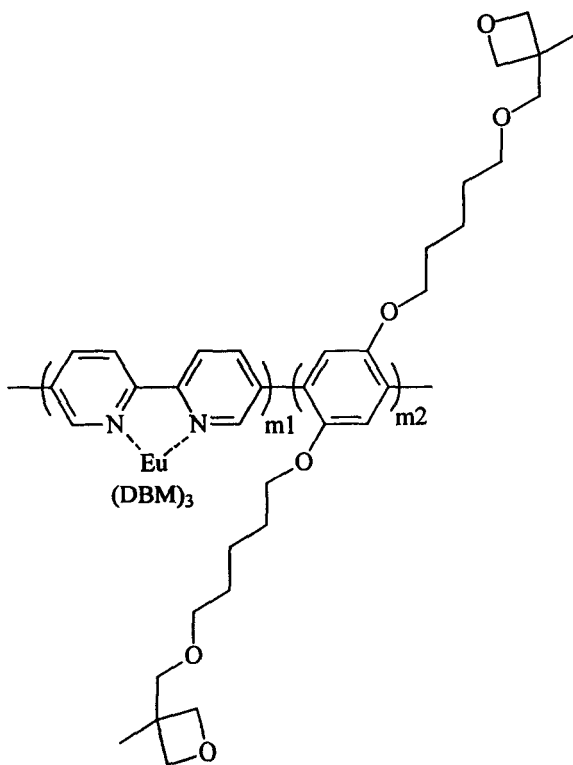
本发明制备的可交联金属有机高分子配合物电致发光材料可以广泛用于有机电致发光器件、信息存储、光伏电池、薄膜晶体管等领域。

以下通过实施例对本发明进行进一步说明，而不是限制本发明的范围。

具体实施方式

实施例 1

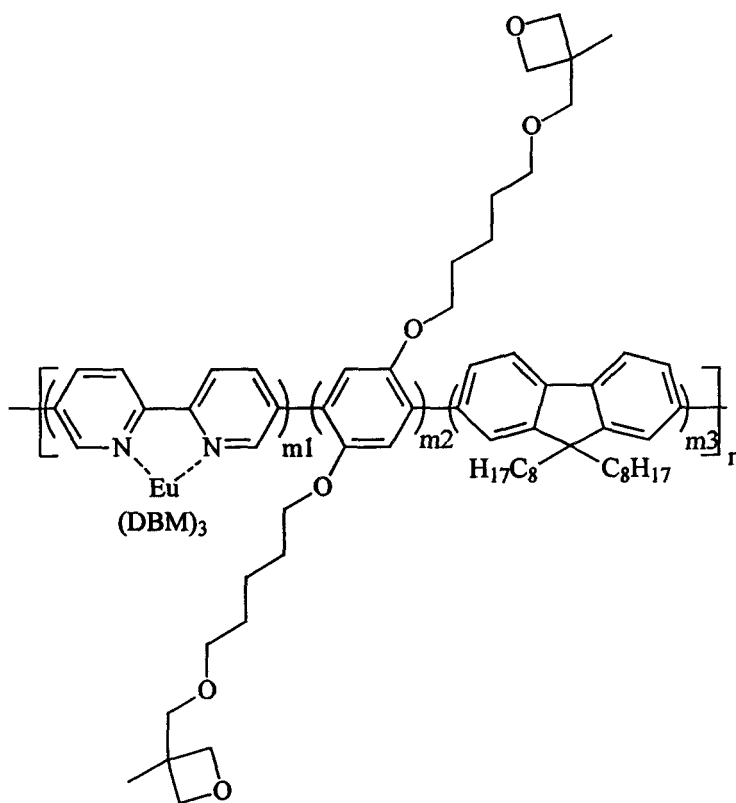
选取复 5,5'-二溴-2,2'联吡啶、2,5-二-[6-[1-(3-甲基-氧杂丁烷)基-甲氧基]-己氧基]-1,4-二硼酸基苯作起始原料，在 Pd(PPh)_3 为催化剂、温度 90°C 下进行 Suzuki 反应，制备出无规共聚物，产率约 78%。共聚单元的比例 $m_1:m_2=1:1$ ，聚合度 n 约为 20。进一步与 EuCl_3 进行配位，并加入二苯酰甲酮(DBM)使配位数饱和(化合物 I，结构如下所示)。经荧光光谱检测，这种结构的 Eu 高分子配合物发出明亮的红光，波长位于 612nm。



化合物 I

实施例 2

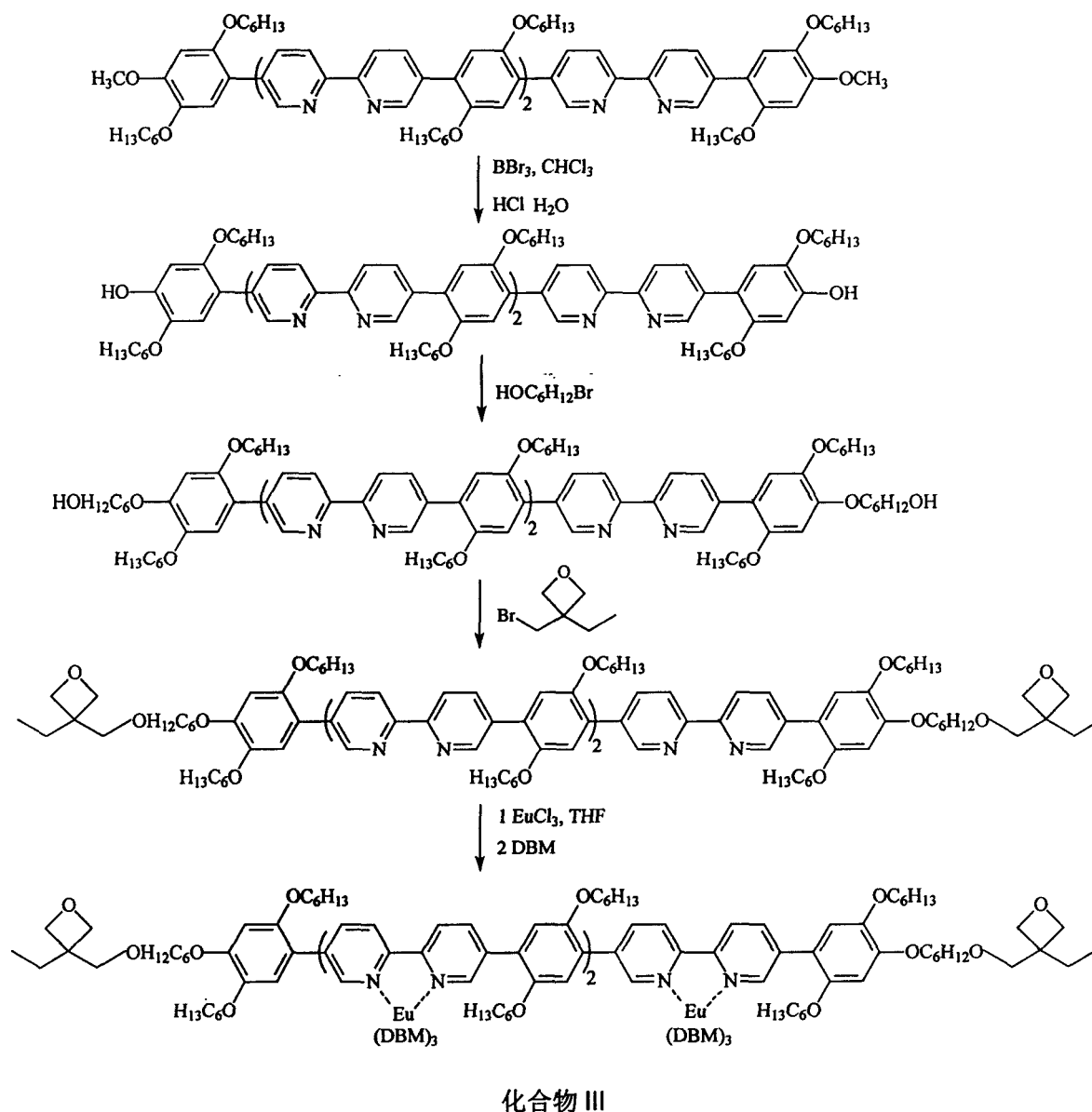
选取 5,5'-二溴-2,2'联吡啶、9,9'-二辛基-2,7-二溴芴、以及 2,5-二-[6-[1-(3-甲基-氧杂丁烷)基-甲氧基]-己氧基]-1,4-二硼酸基苯作起始原料, 在 Pd(PPh)_3 为催化剂、温度 90°C 下进行 Suzuki 反应, 制备出无规共聚物, 产率约 80%。共聚单元的比例 $m_1:m_2:m_3=1:1:4$, 聚合度 n 约为 12。进一步与 EuCl_3 进行配位, 并加入二苯酰甲酮(DBM)使配位数饱和(化合物 II, 结构如下所示)。经荧光光谱检测, 这种结构的 Eu 高分子配合物发出明亮的红光, 波长位于 612nm。与化合物 I 相比, 其发光强度增加了约 30%。



化合物 II

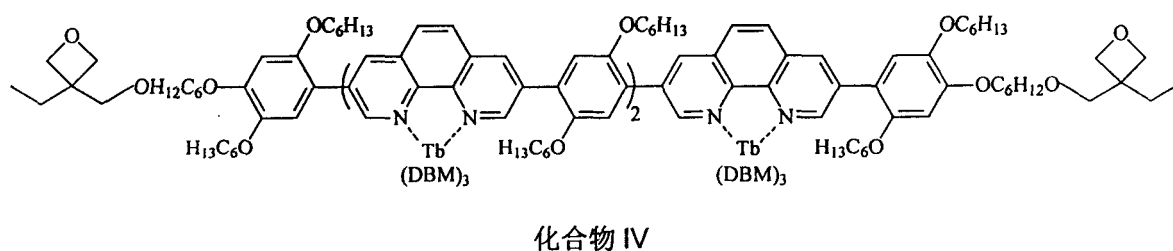
实施例 3

选取四聚(2,2'-联吡啶-2,5-二辛氧基苯)(端基为甲氧基), 以之作起始原料, 通过甲氧基还原为羟基、羟基的两步烷基化, 合成出两端带环氧基团的联吡啶-苯交替齐聚物($n=3$), 与氯化铕进行配位反应后, 再加入二苯酰甲酮(DBM)使稀土离子的配位数达到饱和, 得到化合物 III。经荧光光谱检测, 这种结构的 Eu 高分子配合物发出明亮的红光, 波长位于 613nm。与未带环氧基团的同类 Eu 高分子配合物相比, 并没有不同, 说明交联基团对配合物没有明显影响。化合物 III 的合成步骤见如下所示。



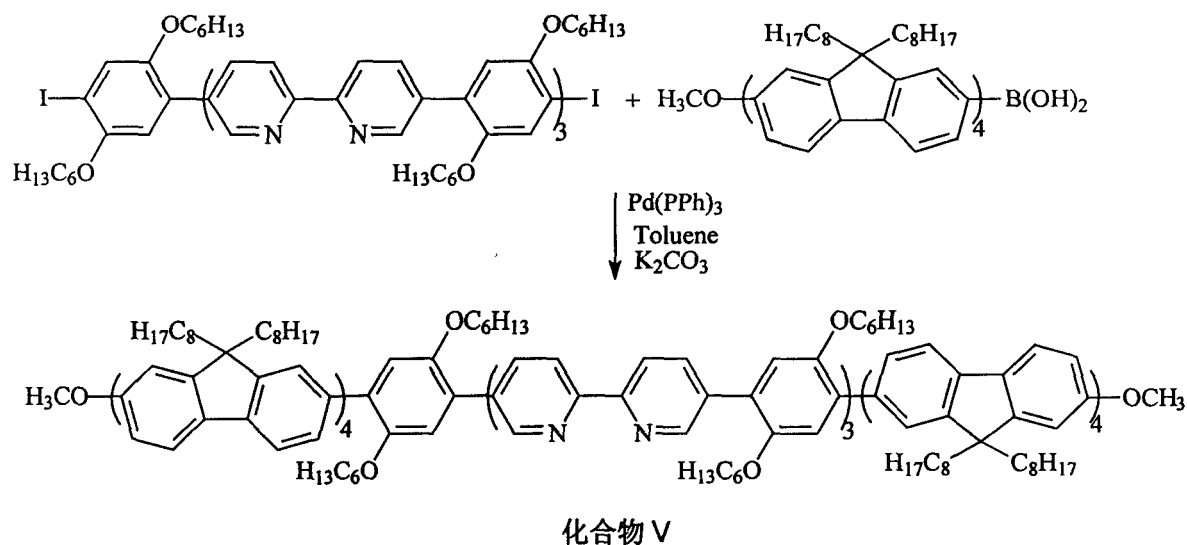
实施例 4

以 3,8-二溴-1,10-邻菲罗啉和 2,5-二辛氧基-1,4-二溴苯为起始原料, 合成两端带环氧基团的邻菲罗啉-苯交替齐聚物($n=3$), 并与氯化铽进行配位反应后, 再加入二苯酰甲酮 (DBM)使稀土离子的配位数达到饱和(结构如下所示), 得化合物 IV。该 Tb 高分子配合物发出色纯度好的绿光, 波长在 547nm 左右。

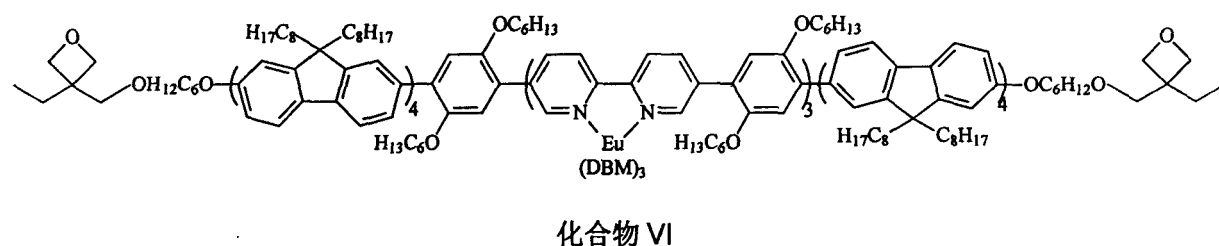


实施例 5

以芴齐聚物与联吡啶-苯齐聚物为起始原料，制成芴-(联吡啶-苯)-芴的三嵌段共聚物，并在分子链的两端带有甲氧基（合成步骤如下所示），得化合物 V。



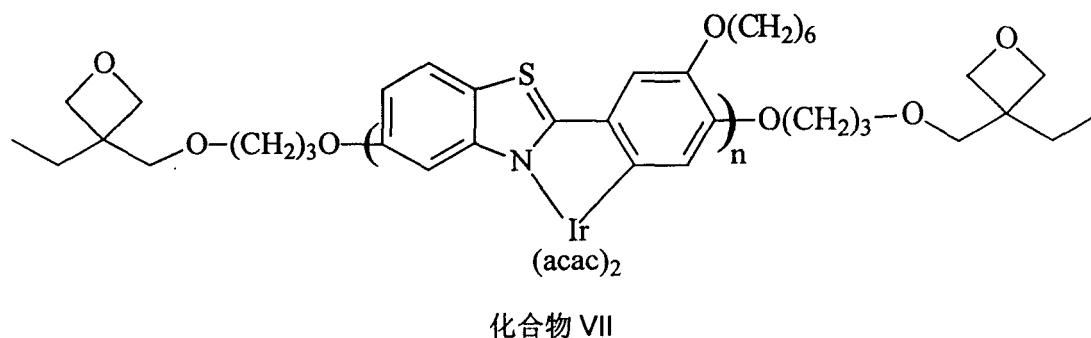
在化合物 III 两端引入可交联环氧基团，以及形成 Eu 高分子配合物（化合物 VI，结构如下所示）的合成方法同实施例 2。



经荧光光谱测试，发现该 Eu 高分子配合物仍发出色纯度好的红光，波长为 612nm。但与实施例 3 中的 Eu 高分子配合物相比，其发光强度增加了约 30%。

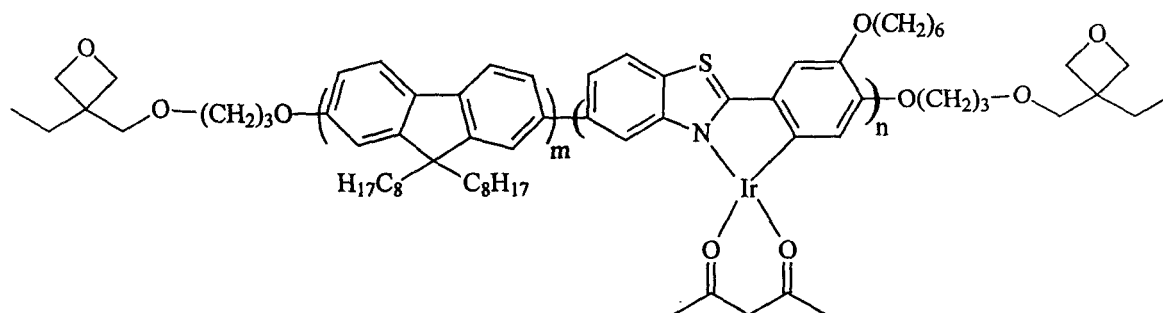
实施例 6

其它如实施例 3、4，共轭主链的配体为苯并噻唑-联苯(Bt)，金属离子为铱离子，第二配体为乙酰丙酮(acac)，得化合物 VII。经荧光光谱测试，发现该 Ir 高分子配合物发出红光（铱含量为 1%）。



实施例 7

其它如实施例 4，共轭主链的配体为苯并噻唑-联苯(Bt)，金属离子为铱离子，第二配体为乙酰丙酮(acac)。共轭单元为芴齐聚物，形成嵌段共聚物后，在两端为可交联的氧杂丁烷基（结构如下所示），得化合物 VIII。经荧光光谱测试，发现该 Ir 高分子配合物发出红光（铱含量为 1%）。



化合物 VIII

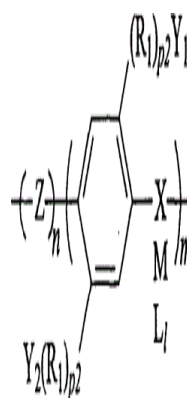
实施例 7

取实施例 2 中合成的化合物 II 1.5g，溶解于 200ml 四氢呋喃中形成溶液，该溶液旋涂在事先经过表面清洁处理的玻璃片上，然后放入 90°C 的烘箱加热 3 分钟，形成干燥的薄膜，层厚约 200nm。将薄膜以高压汞灯下照射 15min，从而发生化学交联，导致薄膜不溶于四氢呋喃。经荧光光谱检测，与实施例 2 相比，交联的薄膜仍然发出明亮的红光，强度基本不变。

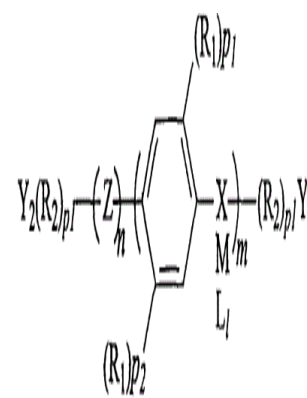
专利名称(译)	一种可交联金属有机高分子配合物电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1570019A	公开(公告)日	2005-01-26
申请号	CN200410017975.1	申请日	2004-04-27
[标]申请(专利权)人(译)	复旦大学		
申请(专利权)人(译)	复旦大学		
当前申请(专利权)人(译)	复旦大学		
[标]发明人	黄维 温贵安 冯嘉春 赵雷 袁翔东 忻愉		
发明人	黄维 温贵安 冯嘉春 赵雷 袁翔东 忻愉		
IPC分类号	C09K11/07		
代理人(译)	陆飞 沉云		
其他公开文献	CN1257955C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为一种可交联的金属有机高分子配合物电致发光材料及其制备方法。该材料可在共轭齐聚物、高分子配合物的分子链上引入可交联基团而获得。其制备方法可先分别合成出带活性端基的共轭配体齐聚物和带活性端基的共轭齐聚物，经偶联反应形成全共轭的长链结构后，再在链两端引入可交联基团，并与金属离子和第二配体金属离子进行配位反应；获得所需有机高分子配合物。本发明材料可以广泛用于有机电致发光器件、信息存储、光伏电池、薄膜晶体管等领域。



(a)



(b)