

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200710044052.9

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100554365C

[22] 申请日 2007.7.17

[21] 申请号 200710044052.9

[73] 专利权人 上海复旦天臣新技术有限公司

地址 200433 上海市杨浦区国泰路 127 弄
1 号楼 5 楼

[72] 发明人 徐良衡 高 芸 姚红兵 徐礼玲

[56] 参考文献

CN1648200A 2005.8.3

CN1621489A 2005.6.1

US20010019782A1 2001.9.6

审查员 张 丹

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟

权利要求书 3 页 说明书 11 页

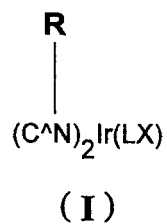
[54] 发明名称

电致发光聚合物及其制备方法

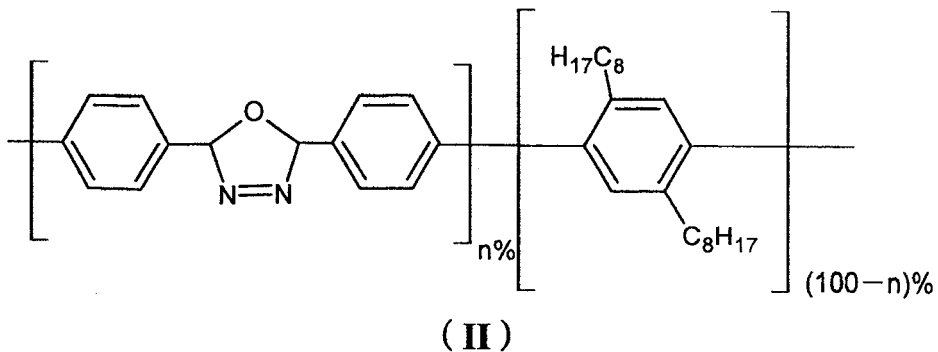
[57] 摘要

本发明公开了一种分子内含磷光基团的电致发光聚合物材料及其制备方法。所述的电致发光聚合物可以广泛用于光电装置，例如电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管以及光电化学电池等领域。

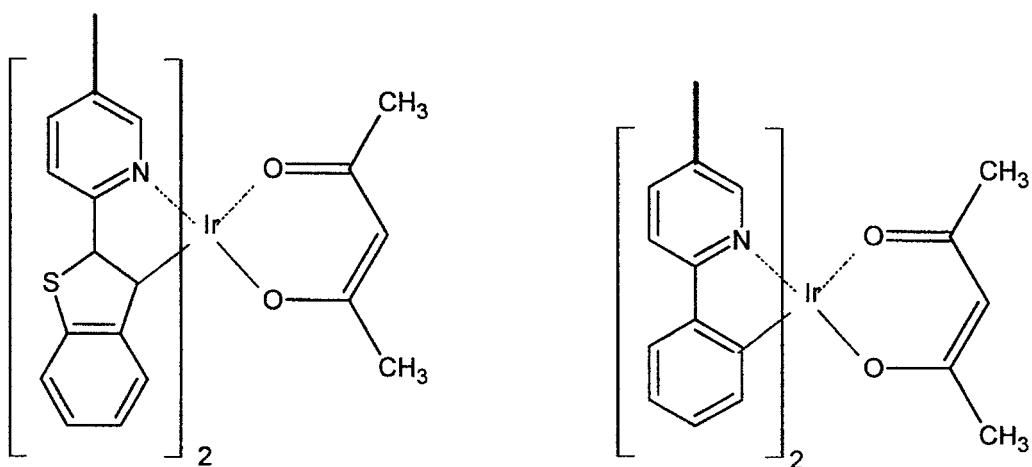
1. 一种电致发光聚合物，具有如下式 (I) 所示的结构：

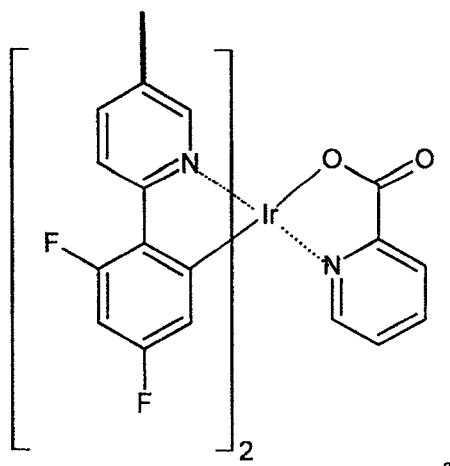


其中，R 的结构如下式 (II) 所示：



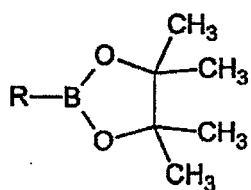
其中 n 为 2 - 30，百分比为摩尔百分数； $(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{LX})$ 部分选自下式所示的基团：



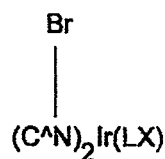


2. 一种制备权利要求 1 所述的电致发光聚合物的方法, 包括:

使式 (IV) 所示的化合物与式 (V) 所示的化合物在催化剂的存在下进行反应,

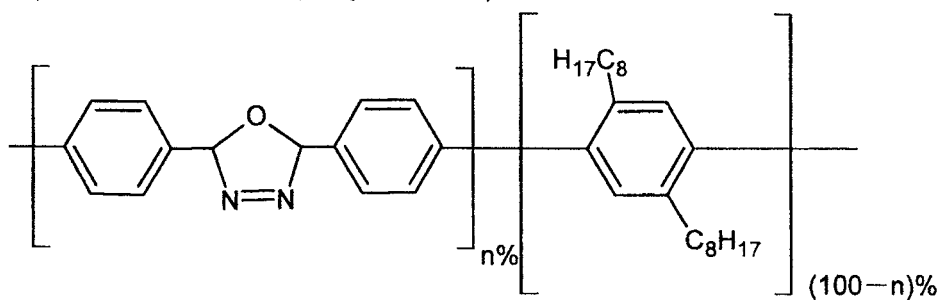


IV



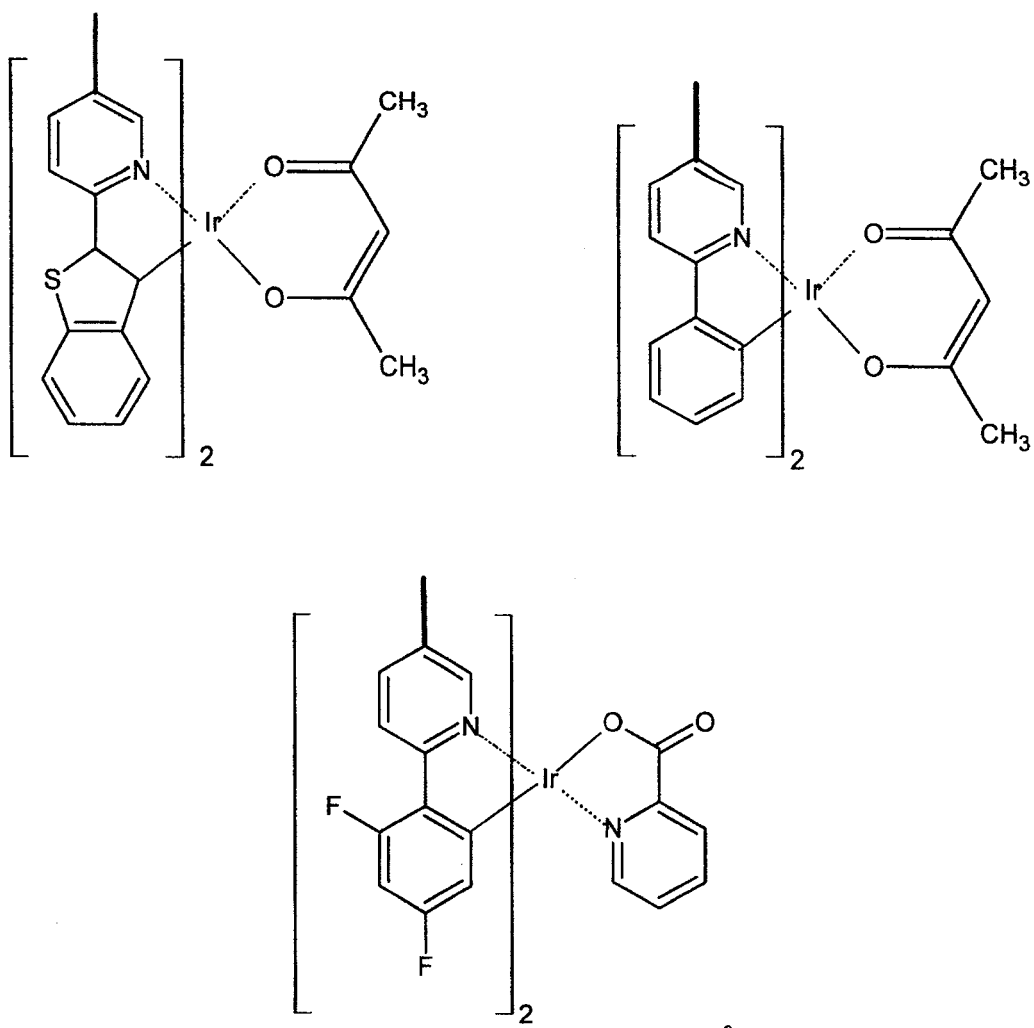
V

其中, R 的结构如下式 (II) 所示:



(II)

其中 n 为 2-30, 百分比为摩尔百分数; $(C^N)_2Ir(LX)$ 部分选自下式所示的基团:



3. 根据权利要求2的方法，其中所述催化剂为四（三苯基磷）钯。
4. 一种光电装置，包含权利要求1所述的电致发光聚合物。
5. 如权利要求4所述的光电装置，其中所述光电装置选自电致发光器件、光伏太阳能电池和场致晶体管。

电致发光聚合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有高发光性能的电致发光聚合物，具体而言，涉及一种分子内含磷光基团的电致发光聚合物及其制备方法。所述的聚合物可以广泛用于光电装置，例如电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管以及光电化学电池等领域。

发明背景

自从1990年英国剑桥大学的 Burroughs 等人首次报道聚(对苯撑乙烯)(PPV)的电致发光现象以来，由于具有工艺简单、易于实现大屏幕显示和柔性显示等特点，人们对电致发光聚合物材料和器件产生了较大的兴趣，并且在这个领域进行了一系列深入的研究。电致发光是电能转化为光能的过程，这个过程可以概括为以下五个步骤：载流子的注入(电子和空穴分别从阴极和阳极注入)；载流子的传输(注入的电子和空穴在聚合物层内传输)；载流子的复合与激子的形成(迁移的电子和空穴相遇复合形成激子)；激子的迁移；和激子发生辐射衰减而发光。目前已经开发出具有代表性的电致发光聚合物材料包括：绿光材料如聚苯乙烯撑(PPV)，红光材料如聚噻吩(PTh)，蓝光材料如聚芴(PFO)及其衍生物，还包括如聚乙炔，聚苯胺(PANi)，聚对苯(PPP)，聚呋喃，聚乙烯咔唑(PVCz)等的半导体聚合物或其共聚物。中国专利申请 200410053856.1 中描述了一种聚对苯乙炔衍生物、其制备方法及应用。

在电致发光器件中，电致发光聚合物材料是器件的核心，其性能不只决定了器件的发光颜色和效率，而且影响器件的寿命。一种高性能的电致发光材料，它应该具有以下特点：具有较高的固态荧光量子效率；具有较好的载流子注入和传输性能；良好的成膜加工性；良好的热稳定性及化学稳定性。在常见的电致发光聚合物材料中，由于不能利用三线态能量，发光效率较低。而能利用三线态能量的磷光材料在高浓度时会

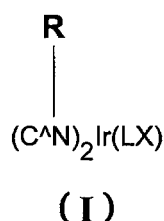
发生严重的猝灭，必须作为客体材料进行掺杂。然而在掺杂过程中，由于客体材料通常为小分子材料，易结晶；而且主体及客体材料之间存在的界面效应又影响了能量的传递，从而导致电致发光材料的效率及寿命不佳，此外还影响材料的加工性能。

针对上述问题，本发明人开发出一类分子内含磷光基团的电致发光聚合物材料，其主体发光材料将能量传递给分子内的磷光基团，能量传输更有效，而且磷光基团被共价键固定在高分子链上，不会结晶，具有良好的成膜性能、良好的热稳定性及较高的发光性能。

发明内容

在本发明的一个方面，提供了一种电致发光聚合物，该聚合物具有较高的电致发光性能，及良好的成膜性能和良好的热稳定性。

具体而言，本发明提供的电致发光聚合物具有如下式 (I) 所示的结构：

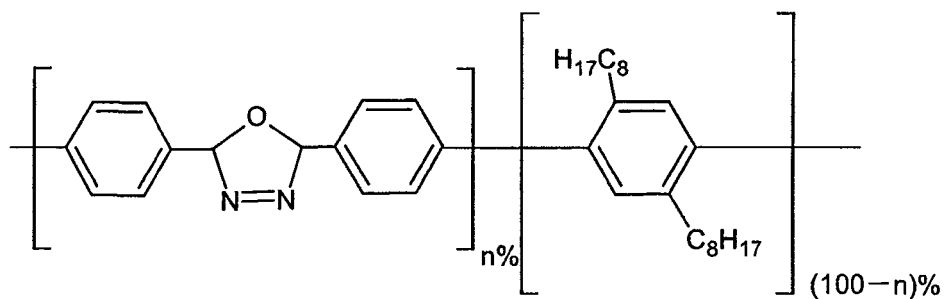


其中，R 为主链含^噁二唑基团的聚烷基苯， $(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{LX})$ 为铱的配合物基团，其中 $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 为 2-取代吡啶基；LX 为乙酰丙酮或 2-吡啶甲酸。

在根据本发明的电致发光聚合物中，聚烷基苯中的烷基为 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 烷基，优选 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 烷基，更优选辛基。烷基之间的相互位置可以为邻位、间位和对位中的任意一种，优选是对位。

在根据本发明的电致发光聚合物中，^噁二唑基团在主链中的含量为 2-30 摩尔%，优选 2-15 摩尔%，更优选 2-10 摩尔%。

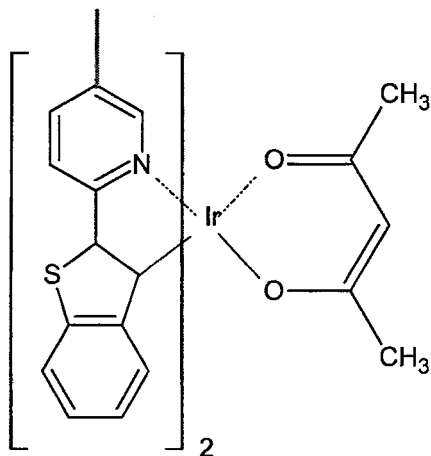
在一个优选的实施方案中，R 的结构如下式 (II) 所示：



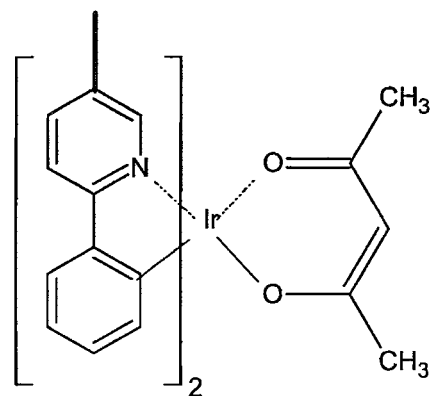
n 为 2-30, 百分比为摩尔百分数

(II)

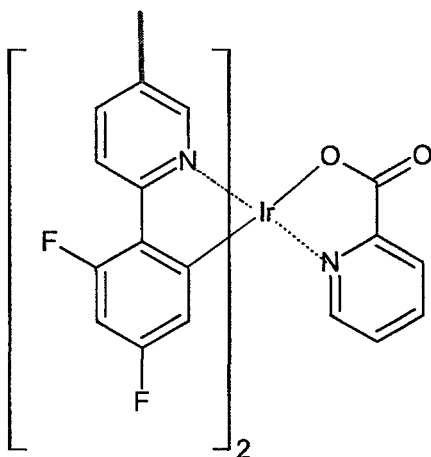
在根据本发明的电致发光聚合物中, 优选地, $(C^N)_2Ir(LX)$ 部分可以选自以下式 (III) 所示的基团:



A. 红光磷光发光基团:



B: 绿光磷光发光基团



C: 蓝光磷光发光基团

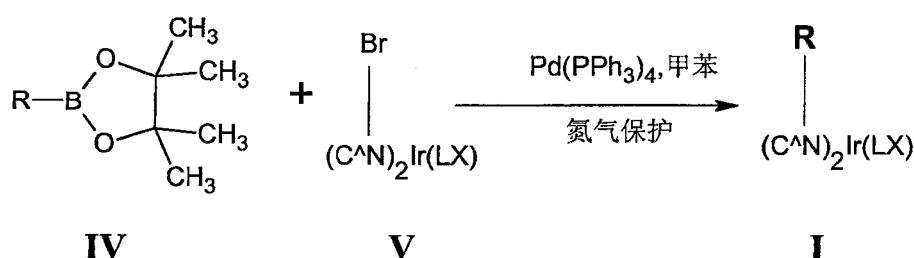
(III)

其中 $(C^{\wedge}N)_2Ir(LX)$ 部分通过顶部粗线表示的化学键与聚烷基苯连接。

在本发明的另一个方面，提供了一种制备电致发光聚合物的方法，所述方法包括：

使式(IV)所示的化合物与式(V)所示的化合物在催化剂的存在下进行反应，其中，R为主链含^噁二唑基团的聚烷基苯， $(C^{\wedge}N)_2Ir(LX)$ 为铱的配合物基团，其中 $C^{\wedge}N$ 为2-取代吡啶基；LX为乙酰丙酮或2-吡啶甲酸。

具体的反应如下图所示：



在上图中，Br 原子连接在前述式(III)磷光发光基团中粗线所在的吡啶位碳原子上。

优选地，上述反应在氮气保护下于有机溶剂如甲苯的存在下进行，并且催化剂优选为四(三苯基磷)钯。

在根据本发明的具体实施方案中，该电致发光聚合物的合成方法如下：

1. 化合物IV的合成

以 2,5-二(4-溴苯基)-1,3,4-^噁二唑(A)、1,4-二辛基-2,5-二溴苯(B)、1,4-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)-2,5-二辛基苯(C)为原料，甲苯与 2M 的碳酸钾水溶液为溶剂，于氮气保护下在 80-110℃下加入四(三苯基磷)钯进行聚合反应。原料 A、B、C 的投料比为 A:B:C = X:(100-2X):(100+X)(摩尔比)，其中 X 为 4~60。原料 C 与四(三苯基磷)钯的摩尔比为 1000:1~10，原料 C 的质量(单位：克)与甲苯的体积(单位：毫升)之间的比例为 1:30-1:100，碳酸钾与原料

C 的投料比(质量)为 4~10:1, 反应温度为 80℃ - 110℃, 反应时间为 24 - 72 小时。

2. 化合物 I 的合成

以上述步骤(1)的反应液为原料, 于氮气保护下加入化合物 V, 在 80℃ - 110℃ 下继续反应。化合物 V 的摩尔投料量为[原料 C - (原料 A + 原料 B)]/2。反应温度为 80℃ - 110℃, 反应时间为 24 - 48 小时。反应结束后于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥; 再溶于 20 倍质量的甲苯中, 于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥, 如此重复三次得产物化合物 I。

在本发明的另一个方面, 提供了一种光电装置, 其中包含根据本发明的电致发光聚合物, 所述光电装置可以选自电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管和光电化学电池。

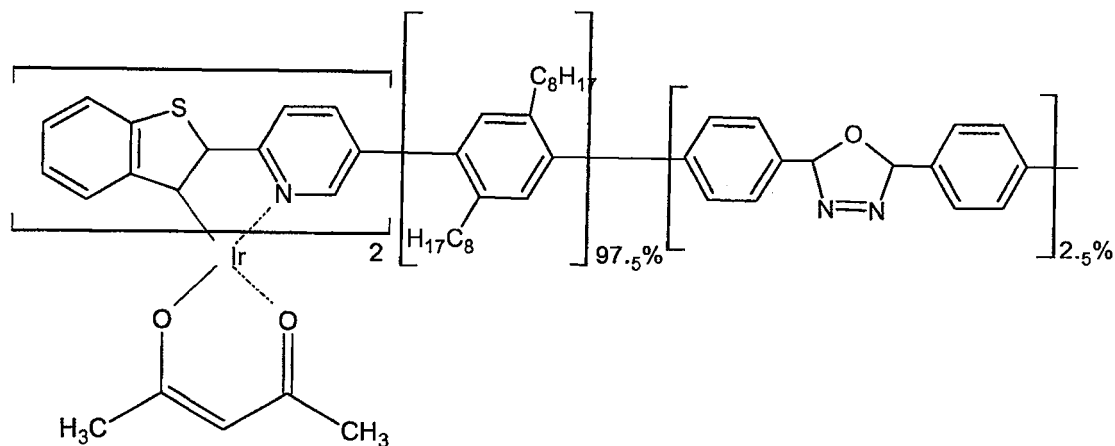
实施本发明的最佳方式

下面将结合实施例进一步说明本发明, 但实施例并不意味着限制本发明的保护范围。在下述实施例中, 百分比均为摩尔百分比, 除非另有说明。

实施例

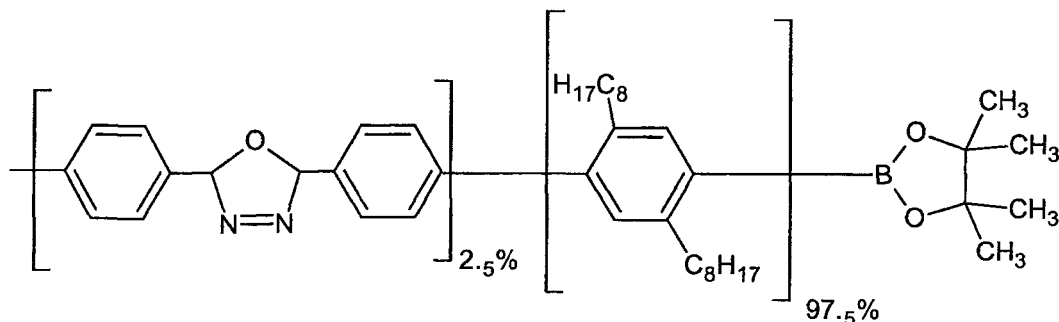
实施例一 红光电致发光聚合物的合成

该聚合物的结构如下式所示:



1、化合物 IV 的合成

该化合物的结构如下所示:



于氮气保护下, 在 250ml 三口瓶中加入 95.5mg (0.25mmol) 2,5-二(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑、2139.0mg (4.65mmol) 1,4-二辛基-2,5-二溴苯、2825.0mg (5.10mmol) 1,4-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)-2,5-二辛基苯与 100ml 甲苯, 搅拌溶解, 加入 2M 的碳酸钾水溶液 15ml。加入 0.01M 的四(三苯基磷)铱的甲苯溶液 1.5ml, 于 90℃ 反应 48 小时, 得浅黄色有蓝色荧光的液体。不进行后处理而直接进行下一步反应。

2、目标产物的合成:

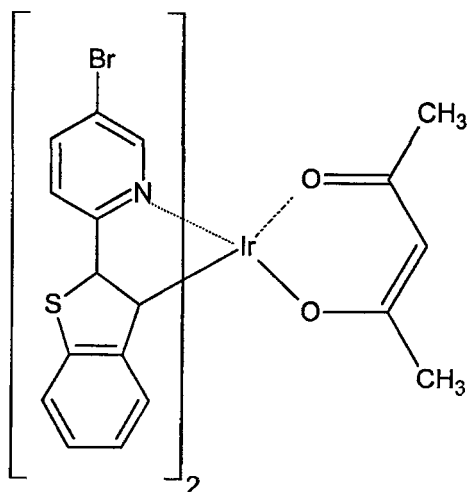
在上步反应得到的液体中, 在氮气保护下加入 87.1mg (0.1mmol) 结构如下式所示的 $\text{Ir}(\text{Br-btp})_2(\text{acac})$, 于 90℃ 继续反应 24 小时, 反应结束后于 500ml 甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥。再溶于 20 倍质量的甲苯中, 于 500ml 甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥, 如此重复三次得到目标产物。

元素分析(质量百分比): C: 87.11% H: 11.45% N: 0.29% Ir: 0.59%

理论值(质量百分比): C: 86.96% H: 11.67% N: 0.31% Ir: 0.62%

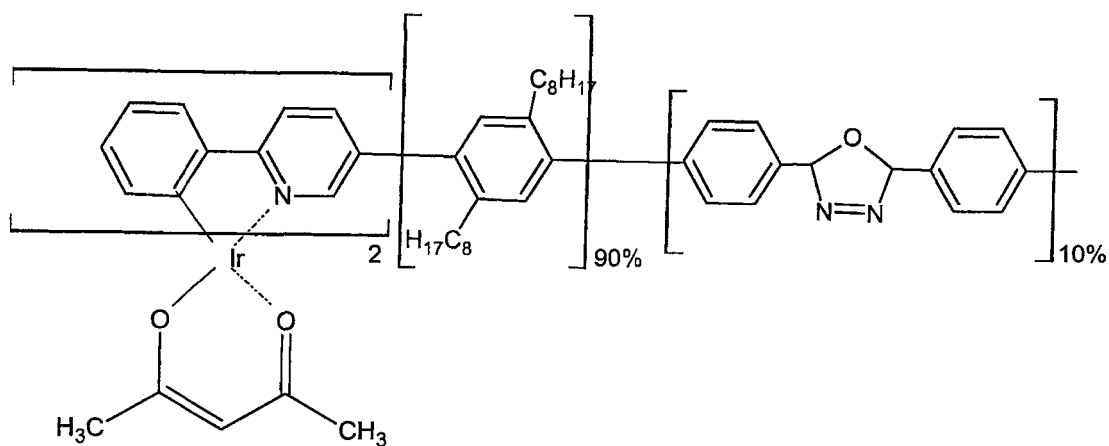
分子量(GPC): 33000。分散度: 1.67。

$\text{Ir}(\text{Br-btp})_2(\text{acac})$:



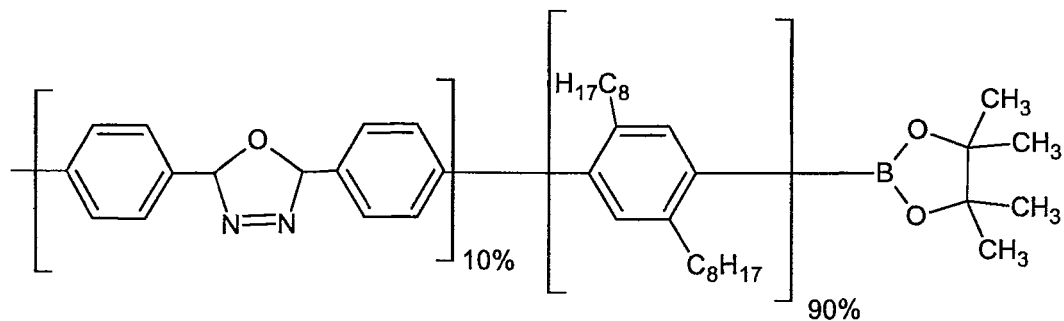
实施例二 绿光电致发光聚合物的合成

该聚合物的结构如下:



1. 化合物 IV 的合成

该化合物的结构如下所示:



于氮气保护下, 在 500ml 三口瓶中加入 382.0mg (1.00mmol) 2,5

-二(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑、1748mg (3.80mmol) 1,4-二辛基-2,5-二溴苯、2881mg (5.20mmol) 1,4-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)-2,5-二辛基苯与 250ml 甲苯, 搅拌溶解, 加入 2M 的碳酸钾水溶液 27ml。加入 0.01M 的四(三苯基磷)钯的甲苯溶液 5.4ml, 于 110℃ 反应 24 小时, 得浅黄色有蓝色荧光的液体。不进行后处理而直接进行下一步反应。

2、目标产物的合成:

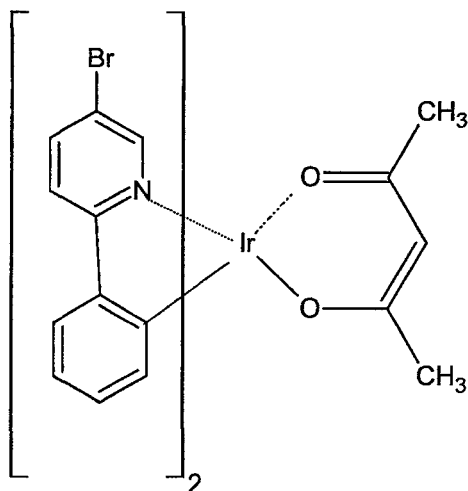
在上步反应得到的液体中, 在氮气保护下加入 151.6mg (0.2mmol) 结构如下式所示的 $\text{Ir}(\text{Br-ppy})_2(\text{acac})$, 于 90℃ 继续反应 24 小时, 反应结束后于 750ml 甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥。再溶于 20 倍质量的甲苯中, 于 500ml 甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥, 如此重复三次得到目标产物。

元素分析(质量百分比): C: 85.98% H: 11.02% N: 1.13% Ir: 1.15%

理论值(质量百分比): C: 85.86% H: 11.16% N: 1.06% Ir: 1.21%

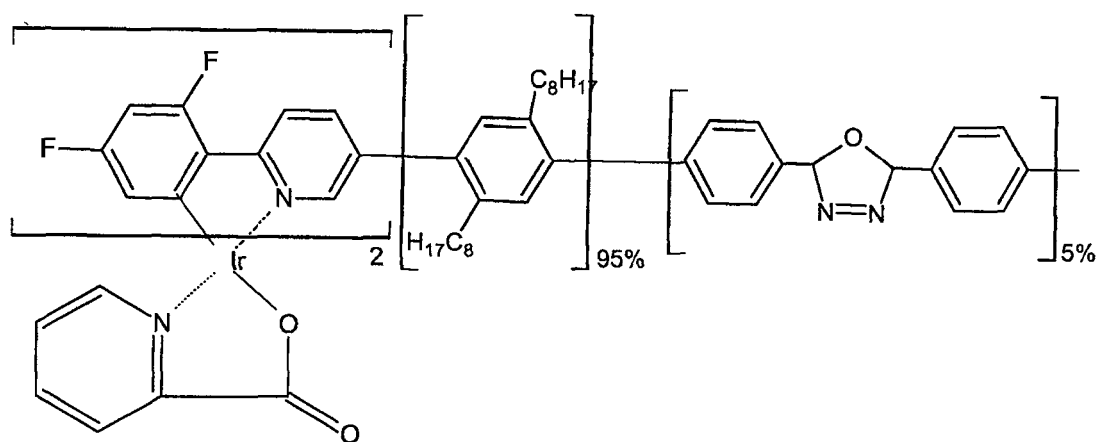
分子量(GPC): 16000。分散度: 1.48。

$\text{Ir}(\text{Br-ppy})_2(\text{acac})$:



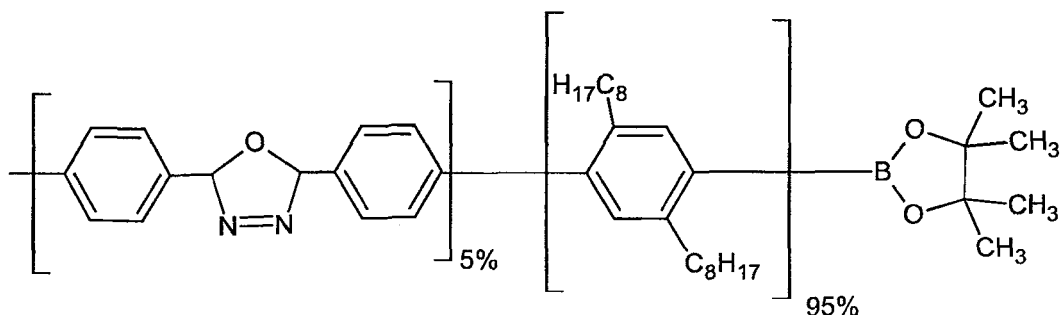
实施例三 蓝光电致发光聚合物的合成

该聚合物的结构如下所示:



1、化合物 IV 的合成

该化合物的结构如下所示：



于氮气保护下，在 250ml 三口瓶中加入 191.0mg (0.50mmol) 2,5-二(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑、2024.0mg (4.40mmol) 1,4-二辛基-2,5-二溴苯、2825.0mg (5.10mmol) 1,4-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)-2,5-二辛基苯与 150ml 甲苯，搅拌溶解，加入 2M 的碳酸钾水溶液 15ml。加入 0.01M 的四(三苯基磷)钼的甲苯溶液 1.2ml，于 90℃ 反应 72 小时，得浅黄色有蓝色荧光的液体。不进行后处理而直接进行下一步反应。

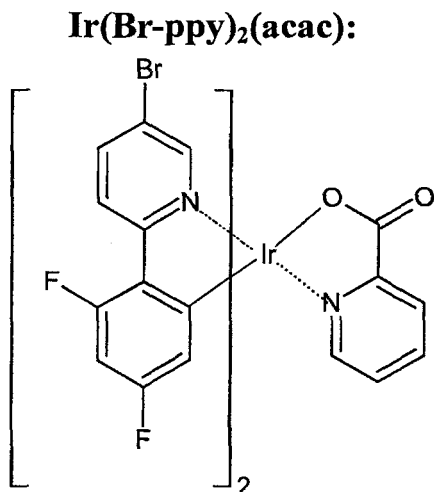
2、目标产物的合成：

在上步反应得到的液体中，在氮气保护下加入 85.2mg (0.1mmol) 结构如下式所示的 $\text{Ir}(\text{Br-Dfp})_2(\text{pic})$ ，于 90℃ 继续反应 48 小时，反应结束后于 500ml 甲醇中沉降，过滤，真空干燥。再溶于 20 倍质量的甲苯中，于 500ml 甲醇中沉降，过滤，真空干燥，如此重复三次得目标产物。

元素分析(质量百分比): C: 86.80% H: 11.44% N: 0.61% Ir: 0.58%

理论值(质量百分比): C: 86.67% H: 11.51% N: 0.59% Ir: 0.62%

分子量(GPC): 38000。分散度: 1.92。



实施例四 制作电致发光的夹层器件

制备夹层结构的薄膜元件,其各层的次序如下:ITO 阳极/PEDOT:PSS/电致发光聚合物材料/Ba/Al。制作方法主要包括如下步骤:将 ITO(氧化铟锡)清洗干燥后,在上面旋涂厚度为 80-100nm 的 PEDOT:PSS (聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯),Bayer 公司的 BAYTRON® P AL4083 产品),于 200℃干燥 15 分钟,然后再旋涂厚度为 70-100nm 的电致发光聚合物材料,然后在 3×10^{-4} Pa 真空度下蒸镀厚度为 10nm 的 Ba 及厚度为 200nm 的 Al。其中所使用的电致发光聚合物材料分别为实施例 1、2、3 制备的发光材料,对比例为根据美国专利 US5189136 合成的 MEH-PPV(聚(2-甲氧基-5-异辛氧基)苯乙炔,分子量 200000,分散度 1.8)。基材为玻璃,发光区域 0.09cm²,旋涂发光材料所用溶剂都是 THF。

测定各个电致发光的夹层器件的发光性能,数据列于下表:

	电致发光峰 λ (nm)	启动电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大发光效率 (lm/w)
实施例 1	620	5.5	8000	3
实施例 2	530	5.0	23000	15
实施例 3	475	5.3	7630	8
对比例	586	7.2	1300	0.8

其中数据由电脑联机的 Keithley Source 2400 和 PR650 光谱仪构成的系统测得。

从上面的结果可以看出，与对比例相比，采用本发明的电致发光聚合物材料制作的发光器件的亮度及发光效率都明显提高。

上面的描述和实例公开了本发明的几种方法和材料，但本发明不限于上述的具体实例，它包括本发明权利要求书中所限定的本发明的精神和范围内的所有改进和变化。

专利名称(译)	电致发光聚合物及其制备方法		
公开(公告)号	CN100554365C	公开(公告)日	2009-10-28
申请号	CN200710044052.9	申请日	2007-07-17
[标]申请(专利权)人(译)	上海复旦天臣新技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海复旦天臣新技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海天臣防伪技术股份有限公司		
[标]发明人	徐良衡 高芸 姚红兵 徐礼玲		
发明人	徐良衡 高芸 姚红兵 徐礼玲		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/54		
审查员(译)	张丹		
其他公开文献	CN101092560A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种分子内含磷光基团的电致发光聚合物材料及其制备方法。所述的电致发光聚合物可以广泛用于光电装置，例如电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管以及光电化学电池等领域。

