



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310122896.2

[43] 公开日 2004 年 12 月 15 日

[11] 公开号 CN 1554726A

[22] 申请日 2003.12.27

[21] 申请号 200310122896.2

[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 冯嘉春

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 一种电致发光器件用聚合物材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明为一种电致发光器件用聚合物材料及其制备方法。通过对已完成聚合反应的共轭或不共轭聚合物进行进一步改性,即利用原聚合物上可进行反应的基团或在原聚合物上引入可进行反应的基团,与其它物质反应,从而获得具有良好电致发光性能或载流子传输性能的新的聚合物材料。通过这种方法获得的聚合物材料通常具有高的分子量、良好的热稳定性和优异的加工成膜性能。可广泛用于有机场效应晶体管(FET)、有机/高分子电致发光二极管(OLED)、有机光伏电池、有机激光器、有机光导纤维、化学与生物传感器、有机纳米信息存储器等领域。

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

1、一种电致发光器件用聚合物材料，其特征在于是由已完成聚合反应的共轭或不共轭聚合物经改性而获得，具体是利用原聚合物上可进行反应的基因，或在原聚合物上引入可进行反应的基因，与其它物质反应而得到的可用于电致发光器件的聚合物。

2、一种如权利要求1所述的电致发光器件用聚合物材料的制备方法，其特征在在于通过对已完成聚合反应的共轭或不共轭聚合物进行进一步改性，具体是利用原聚合物上可进行反应的基团或在原聚合物上引入可进行反应的基团，与其它物质反应，从而得到一种新的可用于电致发光器件的聚合物。

3、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在在于所说已完成聚合的聚合物材料为高聚物和齐聚物。

4、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在在于所说的聚合物材料，为本身具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物，或本身并不具有电致发光特性或载流子传输特性的聚合物。

5、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在在于所说本身具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物是具有共轭结构的均聚物或共聚物，或者是有机金属化合物及其形成的聚合物。

6、根据权利要求3、4、5所述的制备主法，其特征在在于所说共聚物是无规共聚物，或交替共聚物，或接枝共聚物、可嵌段共聚物。

7、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在在于所说具有电致发光性能或载流子传输特性、共轭结构的均聚物，为芴及其衍生物的聚合物 PFs、噻吩及其衍生物的聚合物 PTs、苯及其衍生物的聚合物、聚苯乙烯撑类 PPVs，咔唑及其衍生物的聚合物 PVKs、吡咯及其衍生物的聚合物、苯胺及其衍生物的聚合物、1,3,4-噁二唑及其衍生物的聚合物、咪唑及其衍生物的聚合物、萘及其衍生物的聚合物、蒽及其衍生物的聚合物、菲及其衍生物的聚合物、芘及其衍生物的聚合物、苯并芘及其衍生物的聚合物、苯并吡啶及其衍生物的聚合物、醌及其衍生物的聚合物，咪唑及其衍生物的聚合物、二萘嵌苯二酰亚胺类聚合物、1,3,4-三唑类聚合物、喹啉类聚合物、噻重氮类聚合物、蒽类聚合物、吩嗪基聚合物、喹啉类聚合物、八羟基喹啉金属类等，以及有机金属化合物及其形成的聚合物。

8、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在在于所说具有电致发光性能或载流子传输特性、共轭结构的共聚物，为芴及其衍生物、噻吩及其衍生物、聚苯乙烯撑类衍生物，咔唑及其衍生物、吡咯及其衍生物、苯胺及其衍生物、1,3,4-噁二唑及其衍生物、1,3,4-三唑类聚合物、萘及其衍生物、蒽及其衍生物、菲及其衍生物、芘及其衍生物、

苯并芘及其衍生物、苯并吡啶及其衍生物、醌及其衍生物、咪唑及其衍生物、苯并咪唑类聚合物、二萘嵌苯二酰亚胺类聚合物、喹啉类聚合物、噻重氮类聚合物、吩嗪基聚合物、噻嗪基聚合物、喹喔啉类聚合物、八羟基喹啉金属类聚合物、以及有机金属化合物等不同单体之间的共聚产物。

9、根据权利要求 5、7、8 所述的制备方法，其特征在于所说有机金属化合物及其聚合物至少有一个配体为具有共轭结构的金属有机化合物及其聚合物。

10、根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于所说有机金属化合物及其聚合物是过渡金属的配合物或其聚合物。

11、根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于所说有机金属化合物及其聚合物是钕、铷、铂的配合物或其聚合物。

12、根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于所说有机金属化合物及其聚合物是稀土金属的配合物或其聚合物。

13、根据权利要求 4-12 所述的制备方法，其特征在于所说具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物，进一步与其它具有电致发光性能或载流子传输特性的物质反应，从而形成新的具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物。

14、根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于所说具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物，进一步与其它具有电致发光性能或载流子传输特性的物质反应生成新的材料，是空穴传输型(*p*-型)聚合物引入电子传输型材料(*n*-型)，或电子传输型(*n*-型)聚合物引入空穴传输型(*p*-型)材料，从而改变原聚合物的载流子传输特性和光谱特性。

15、根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于所说具有电致发光性能或载流子传输特性的共轭结构聚合物，进一步与其它具有电致发光性能或载流子传输特性的物质反应生成新的材料，是在电致发光聚合物上引入传输型物质，或者在传输型聚合物上引入发光材料，从而获得发光性能或载流子传输性能有所改进的电致发光材料。

16、根据权利要求 14 所述的制备方法，其特征在于所说空穴传输型(*p* 型)聚合物是苋基聚合物、噻吩基聚合物、PPV 基聚合物，咔唑基聚合物、吡咯基聚合物、苯胺基聚合物、菲基聚合物、芘基聚合物、醌基聚合物、金属金属有机化合物及其聚合物。

17、根据权利要求 13、14 所述的制备方法，其特征在于中所说电致发光聚合物为苋基聚合物、噻吩基聚合物、PPV 基聚合物，咔唑基聚合物、吡咯基聚合物、苯胺基聚合物、萘基聚合物、蒽基聚合物、噻唑类聚合物、菲基聚合物、芘基聚合物、醌基聚合物、金属有机化合物及其聚合物。

18、根据权利要求 14 所述的制备方法，其特征在于所说电子传输型(*n* 型)聚合物为取代苋基聚合物、取代噻吩基聚合物、PPV 基聚合物，1,3,4-噁二唑类聚合物、取

代苯胺类聚合物、苯并咪唑类聚合物、萘基聚合物、二萘嵌苯二酰亚胺类聚合物、1,3,4-三唑类聚合物、噻唑类聚合物、喹啉类聚合物、噻重氮类聚合物、蒽类聚合物、吩噻基聚合物、喹喔啉类聚合物、八羟基喹啉金属类聚合物、金属有机化合物及其聚合物。

19、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于所说本身并不具有电致发光性能或载流子传输特性的物质是离子、小分子或高分子。

20、根据权利要求 19 所述的制备方法，其特征在于所说离子是阴离子、阳离子。

21、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所说可反应基团是活泼氢、酯基、羧基、羟基、羰基、酰胺、胺基、酰卤、腈基、卤素、双键、三键、环氧、烯丙基、磺酸基、磺酰基。

22、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所说进一步反应是 Suzuki 反应、Witting 反应、Gilch 反应、Wadsworth-Emmons 反应、酸碱中和反应。

23、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所说具有可进行反应的基团的聚合物，是聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、多聚糖、纤维素、聚酰胺、环糊精、聚乙烯醇缩醛、醋酸纤维素、聚乙烯吡唑、聚乙烯吡咯烷酮、酚醛树脂、聚芳香酯、聚偏二氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酸乙酯共聚物、环氧树脂、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、呋喃甲醛树脂、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物 MBS、ABS、磺化聚苯乙烯、聚芳酮、聚芳醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚酯树脂、聚芳砜、聚氨酯、聚碳酸酯、酚呋喃树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、脲醛树脂、聚醚砜、酚呋喃树脂、聚甲醛、氯化聚氯乙烯、聚砜、聚硅氧烷。

24、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于所说本身并不具有电致发光特性而且没有可进行反应的基团的聚合物，可以聚丁烯、聚乙烯、聚异丁烯、聚苯乙烯、聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚丙烯。

25、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于所说本身没有反应性基团的聚合物，通过化学或物理的方法引入的可反应性基团是胺基、酰卤、腈基、卤素、双键、三键、环氧、烯丙基、磺酸基、磺酰基等。

26、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于所说本身并不具有电致发光特性或载流子传输特性的聚合物的进一步改性，是利用其本身具有的可反应基团或通过化学或物理的方法引入可反应基团，与本身具有电致发光特性或载流子传输特性的物质反应，形成新的具有电致发光特性或载流子传输特性的材料。

27、根据权利要求 26 所述的制备方法，其特征在于所说反应引入的本身具有电致发光特性或载流子传输特性的物质，为具有共轭结构的物质。

28、根据权利要求 27 所述的制备方法，其特征在于中所说反应引入的本身具有电致发光特性或载流子传输特性、具有共轭结构的物质是具有共轭结构的小分子或聚合

物。

29、根据权利要求 28 所述的制备方法，其特征在于所说具有共轭结构的小分子为茚及其衍生物、噻吩及其衍生物、茚及其衍生物、噻吩及其衍生物、聚苯乙烯撑类衍生物，咔唑及其衍生物、吡咯及其衍生物、苯胺及其衍生物、噻唑及其衍生、1,3,4-噁二唑及其衍生物、1,3,4-三唑类及其衍生物、萘及其衍生物、蒽及其衍生物、菲及其衍生物、芘及其衍生物、苯并芘及其衍生物、苯并吡啶及其衍生物、醌及其衍生物、苯并咪唑类衍生物、二萘嵌苯二酰亚胺类衍生物、喹啉类、噻重氮类、吩嗪基衍生物、噻嗪基衍生物、喹喔啉类衍生物、八羟基喹啉金属类化合物或至少有一个配体为具有共轭结构的金属有机化合物。

## 一种电致发光器件用聚合物材料及其制备方法

### 技术领域

本发明是关于一种制备电致发光器件用聚合物材料的方法以及通过这种方法制备电致发光器件用聚合物材料的。

### 背景技术

有机电致发光材料主要为某些共轭结构的有机小分子或高分子。自从1963年Pope等第一次发现有机材料单晶蒽的电致发光现象(*J. Chem. Phys.*, 38, 2042 (1963))后, Helfinch 和 Schneider 于1965年也成功地在溶液中观察到相当强的电致发光现象(*Phys. Rev. Lett.*, 1965, 14, 229); 在美国专利 U.S. Pat. Nos. 3,172,862, 3,173,050, 和 3,710,167, 以及 *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 2902; *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 1542; 和 *Chem. Phys. Lett.*, 1975, 36, 345)中报道了许多含共轭结构的主体与含共轭结构的活化剂所组成的有机材料的电致发光现象。其中主体包括蒽、蒽、菲、并四苯、芘、苯并芘、苯并吡啶、酞、咔唑、茚、联苯、三联苯、氧化三亚苯、卤代联苯、反式均二苯乙烯、1,4-二苯基丁二烯等, 活化剂包括蒽、并四苯、并五苯等。但当时用有机材料所制备的单层电致发光层, 厚度通常都超过 1 $\mu$ m, 要激发发光所需电压很高。所以尽管随后出现了有机材料的真空蒸镀技术(如 *Thin Solid Films*, 1982, 94, 171; *Polymer*, 1983, 24, 748; *J. Appl. Phys.*, 1986, 25, L773 等), 仍然没有受到人们的重视。

直到1987年Eastern Kodak 公司Tang等发明三明治结构的器件(*Appl. Phys. Lett.*, 51, 913、U.S. Pat. No. 4,356,429), 采用荧光效率很高且能用真空镀膜法制成均匀致密的高质量薄膜的有机小分子材料—8-羟基喹啉铝 (Alq<sub>3</sub>), 用其制成的有机 EL 器件具有高亮度、高量子效率、高发光效率等优良性能, 这项有机电致发光材料的研究工作进入一个崭新的时代。在这类器件中, 载流子传输性能大大提高, 其具有来源广泛、可根据特定性能需要进行分子设计, 进而实现能带调控, 得到全色发光的优点; 同时, 通过分子设计, 还可设计分子、超分子水平上具有特定功能的发光器件, 其具有响应速度快, 成型加工简便, 易实现功能集成等特点, 因而受到了人们普遍的关注, 一些有机电致发光器件的性能已接近实用化。但小分子有机电致发光材料器件在工作时, 往往容易晶化而导致性能的退化。因此, 自Cambridge大学的J. H. Burroughes等(*Nature*, 1991, 347, 539)首次报道了高分子聚对苯乙炔 (PPV)的电致发光后, 有机电致发光材料的研究从有机小分子推广到高分子领域。利用有机/高分子电致发光材料制备的电致发

光器件具有更薄更轻、主动发光(即不需要背光源)、广视角、高清晰、响应快速、能耗低、低温和抗震性能优异、潜在的低制造成本以及柔性和环保设计等优异特征,特别是高分子电致发光器件因具有机械性能好、加工制备容易、易于实现柔性显示、可制成大面积器件等优点,有望广泛应用于微纳电子器件如有机场效应晶体管(FET)、有机/高分子电致发光二极管(OLED)、有机光伏电池、有机激光器、有机光导纤维、有机化学与生物传感器、有机纳米信息存储器等领域。从而成为与有机小分子器件并驾齐驱的另一个重点研究方向。

目前,红、绿、蓝三基色的高分子电致发光材料均已合成,如聚对苯乙烯(PPP)、聚芴(PFs)、聚吡啶(PCs)、聚噻吩衍生物(PTs)等。但是,目前这些高分子电致材料仍普遍存在对电子和空穴的注入和传输性能不平衡、稳定性差、加工成膜性不好等问题。为此,从材料制备的角度,人们尝试用共聚的方法,将具有不同特性的单体聚合在一起,以期获得综合性能更好的高分子电致发光材料或载流子传输材料。如将具有较好电子传输作用的(*n*-型)单体和空穴传输作用(*p*-型)的单体进行共聚,可得到电子、空穴传输性能较为平衡的材料(*J. Appl. Phys.* 1994, 75: 1659; *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 946; *Chem. Mater.* 1997, 9, 1077; *J. Appl. Phys.* 2001, 89: 1866 等)。但目前为止,高分子电致发光材料或载流子传输材料多为各种本身具有电致发光或载流子传输作用的、通常为具有共轭结构的物质聚合或共聚,如芴和噻二唑的共聚物、芴与噻唑的共聚物等等。为了获得理高的分子量和优良的加工成膜性,可利用带有共轭结构的可聚合单体,合成侧链上带发光基团的侧链型电致发光材料,如带有 TPD (N,N'-二苯基-N,N'-双(4-甲基)-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺 TPD)的丙烯酸酯聚合得到的材料,可作为空穴传输材料,具有很高的分子量较好的加工性能 (*Polymer*, 2000, 41 (15): 5661-5667); 2-羟乙基丙烯酸与 9-氧-9H-噻吨 10,10-二氧-3-羧酸反应制得的单体在 DMF 中通过 AIBN 引发聚合,所得的产物可用作非线性光学材料(*Chemistry of Materials*, 1999, 11 (11): 3279-3284); 用 4-乙烯苯基-9-二腈基亚甲基芴-4-羧酸的均聚物或其与丙烯酸丁酯的共聚物,是一种侧链型的 *n*-型电致发光材料(*Journal of Imaging Science and Technology*, 1996, 40 (2): 164-167); 用含噻吨(thioxanthene)衍生物的丙烯酸聚合,获得了一种具有良好电子传输性能的聚合物材料。 (*Synthetic Metals*, 1999, 105 (1): 55-60)

## 发明内容

本发明的目的在于提出一种新的电致发光器件用的聚合物材料及其制备方法。这里所说的电致发光器件,包括有机场效应晶体管(FET)、有机/高分子电致发光二极管(OLED)、有机光伏电池、有机激光器、有机光导纤维、有机化学与生物传感器、有机纳米信息存储器等领域,通常均为基本结构为两个电极之间夹有一层或数层有机或高

分子化合物层的三明治结构。

本发明提出的电致发光器件用的聚合物材料，是由已完成聚合反应的共轭或不共轭聚合物经过改性而获得，具体是利用原聚合物上可进行反应的基团，或在原聚合物上引入可进行反应的基团，与其它物质反应而得到新的可用于电致发光器件的聚合物。具体而言：

已完成聚合反应的聚合物可以为具有电致发光特性或载流子传输特性的共轭聚合物，这时有两种情况：

1、其本身具有可反应基团，则利用这些基团与也具有共轭结构的物质反应，得到新的具有电致发光特性或载流子传输特性的聚合物材料；或者利用这些基团与本身不具备电致发光特性或载流子传输特性的物质反应，得到新的具有电致发光特性或载流子传输特性的聚合物材料；

2、其本身不具有可反应基团，则通过相关反化反应，在其上引入可发生反应的基团，然后利用这些基团，与本身也具有共轭结构的物质反应，获得新的具有电致发光特性或载流子传输性能的聚合物材料；或利用这些基团，与本身不具备电致发光特性或载流子传输特性的物质反应，得到新的具有电致发光特性或载流子传输性能的聚合物材料。

已完成聚合反应的聚合物可以为不具有电致发光特性或载流子传输特性的聚合物，这时有两种情况：

1、其本身具有可反应基团，则利用这些基团与本身具有共轭结构的物质反应，得到新的具有电致发光特性或载流子传输性能的聚合物材料；

2、其本身不具有可反应基团，则通过相关化学反应，在其上引入可反应基团，然后利用这些基团，与本身也具有共轭结构的物质反应，得到新的具有电致发光特性或载流子传输性能的聚合物材料。

本发明提出的上述聚合物材料的制备方法，是通过对已完成聚合反应的共轭或不共轭聚合物进行进一步改性，具体是利用原聚合物上可进行反应的基团或在原聚合物上引入可进行反应的基团，与其它物质反应，从而得到一种新的可用于电致发光器件的聚合物。通过这种方法获得的聚合物材料通常具有高的分子量、良好的热稳定性和优异的加工成膜性能或良好电致发光性能或载流子传输性能。

对于已完成聚合的具有电致发光特性或载流子传输性能的聚合物，本发明所涉及的改性方法包括以下两种情况：

如果其本身具有可反应基团，如双键、酯基、羧基、羟基、羰基、酰胺、酰卤、腈基、卤素、三键、环氧基、烯丙基、磺酸基、磺酰基等，一种情况是利用这些基团与本身也具有共轭结构的物质反应，生成新的具有电致发光特性或载流子传输性能的



材料；另一种情况是利用这些基团与本身并不具备电致发光特性或载流子传输特性的物质反应，生成新的具有电致发光特性或载流子传输性能的材料。

如果其本身并没有可反应的基团，但通过各种化学反应，在其上引入或“制造出”可以发生反应的基团，如酯基、羟基、羧基、羰基、酰胺、酰卤、腈基、卤素、磺酸基、磺酰基等。这时，一种情况是利用这些基团与本身也具有共轭结构的物质反应，生成新的具有电致发光特性或载流子传输性能的材料；另一种情况是其是利用这些基团与本身并不具备电致发光特性或载流子传输特性的物质反应，生成新的具有电致发光特性或载流子传输性能的材料。

对于已完成聚合本身并不具有电致发光特性或载流子传输性能的聚合物，本发明所涉及的改性方法包括以下两种情况：

如果其本身具有可反应基团，如双键、酯基、羧基、羟基、羰基、酰胺、酰卤、腈基、卤素、三键、环氧基、烯丙基、磺酸基、磺酰基等，则利用这些基团与本身具有共轭结构的物质反应，生成新的具有电致发光特性或载流子传输性能的材料。

如果其本身并没有可反应的基团，但通过各种化学反应，在其上引入或“制造出”可以发生反应的基团，如酯基、羧基、羟基、羰基、酰胺、酰卤、腈基、卤素、磺酸基、磺酰基等，则也可利用这些基团与本身也具有共轭结构的物质反应，生成新的具有电致发光特性或载流子传输性能的材料。

这种方法无论对原聚合物是本身具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物，还是本身并不具有电致发光特性或载流子传输特性的聚合物，均可适用；并且原聚合物不仅可以是通常所说聚合度较高的高聚物，也包括聚合度较低( $\geq 2$ )即通常所说的齐聚物。因此，在本专利说明书中所说的聚合物，均指通常所说的高聚物和齐聚物。

对于本身具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物，如果其分子本身并无可反应基团，但如果利用化学或物理的方法在其上引入可进行反应的基团，则同样可利用这种方法，进一步与其它物质反应，形成新的具有电致发光性能或载流子传输特性的材料。

目前常见具有电致发光性能或载流子传输特性、共轭结构的聚合物，一般多为具有共轭结构的聚合物，如芴及其衍生物的聚合物 PFs、噻吩及其衍生物的聚合物 PTs、苯及其衍生物的聚合物、聚苯乙烯撑类 PPVs，卞唑及其衍生物的聚合物 PVKs、吡咯及其衍生物的聚合物、苯胺及其衍生物的聚合物、1,3,4-噁二唑及其衍生物的聚合物、咪唑及其衍生物的聚合物、萘及其衍生物的聚合物、蒽及其衍生物的聚合物、菲及其衍生物的聚合物、芘及其衍生物的聚合物、苯并芘及其衍生物的聚合物、苯并吡啶及其衍生物的聚合物、醌及其衍生物的聚合物，咪唑及其衍生物的聚合物、二萘嵌苯二酰亚胺类聚合物、1,3,4-三唑类聚合物、喹啉类聚合物、噻重氮类聚合物、蒽类聚合物、吩噻基聚合物、喹喔啉类聚合物、八羟基喹啉金属类等，以及具有共轭配体的有机金属

配合物及其形成的聚合物等。原聚合物可以是这类物质的均聚物，也可以是它们的共聚物，或它们与不具有共轭结构的物质的共聚物。这里所说共聚物，可以是无规共聚物、也可以是交替共聚物、接枝共聚物或嵌段共聚物。其中有机金属化合物及其聚合物，一般为至少有一个配体为具有共轭结构的金属有机化合物及其聚合物。可以是过渡金属的配合物或其聚合物，通常为钕、铷、铂稀土金属等的配合物或其聚合物。

对于具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物，进一步与其它具有电致发光性能或载流子传输特性的物质反应生成新的材料，可以是空穴传输型（p-型）聚合物引入电子传输型材料（n-型），或电子传输型（n-型）聚合物引入空穴传输型（p-型）材料，从而改变原聚合物的载流子传输特性或光谱特性；也可以是在电致发光聚合物上引入传输型物质，还可以在传输型聚合物上引入发光材料，从而获得发光性能或载流子传输性能有所改进的电致发光材料。

常见的 *p* 型聚合物有苋基聚合物、噻吩基聚合物、PPV 基聚合物，咔唑基聚合物、吡咯基聚合物、苯胺基聚合物、菲基聚合物、芘基聚合物、醌基聚合物，以及具有共轭配体的有机金属配合物及其形成的聚合物等。

常见的 *n* 型电子传输型聚合物主要包括取代苋基聚合物、取代噻吩基聚合物、PPV 基聚合物，1,3,4-噁二唑类聚合物、取代苯胺类聚合物、苯并咪唑类聚合物、萘基聚合物、二萘嵌苯二酰亚胺类聚合物、1,3,4-三唑类聚合物、噻唑类聚合物、喹啉类聚合物、噻重氮类聚合物、蒽类聚合物、吩嗪基聚合物、喹喔啉类聚合物、八羟基喹啉金属类聚合物、金属有机化合物及其聚合物等。

对于本身具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物，可以利用这种改性方法，进一步与其它本身也具有电致发光性能或载流子传输特性的物质反应，得到新的具有电致发光性能或载流子传输特性的新材料。如对于一个对空穴传输性能好而对电子传输能力差的 *p*-型聚合物，可以引入一个对电子传输能力强的 *n*-型聚合物，从而获得同时具有两种载流子传输性能平衡的材料；对于电致发光聚合物，通过引入对载流子传输性能好物质，或其它物质，可能获得有不同于原聚合物的电致发光性能。当然，也可以与本身并不具有电致发光性能或载流子传输特性的物质反应，如与其它高分子、小分子或离子反应，所得的新材料与原聚合物相比，其电致发光性能或载流子传输特性可能有所改良，也可能并无改良，但通常可提高原聚合物的稳定性或加工成膜性能。

上述可反应基团可以是活泼氢、酯基、羧基、羟基、羰基、酰胺、胺基、酰卤、腈基、卤素、双键、三键、环氧、烯丙基、磺酸基、磺酰基等所有可以进一步与另外的物质发生反应的基团。对于在本身具有电致发光性能或载流子传输特性的共轭聚合物上引入其它具有电致发光性能或载流子传输特性的或并不具有电致发光性能或载流子传输特性的物质，通过利用 Suzuki 反应、Witting 反应、Gilch 反应、Wadsworth-Emmons 反应、酸碱中和反应等所有可能的反应。

特别指出的是,通过进一步反应所引入的物质,除可与原聚合物反应外,本身还可带有其它可反应基团,这些基团的存在可以使所得到的新材料在一定条件下发生交联,形成交联体系。

对于本身并不具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物,通过本专利所说的方法,如果其上具有可反应的基团,则可利用这些基团,进一步与本身具有电致发光或载流子传输性能的物质反应,形成新的具有电致发光性能或载流子传输特性的材料。如果聚合物分子本身并无可反应基团,但如果利用化学或物理的方法在其上引入可进行反应的基团,则同样可利用这种方法,进一步与具有电致发光性能或载流子传输特性的物质反应,形成新的具有电致发光性能或载流子传输特性的材料。

对于本身并不具有电致发光性能或载流子传输特性的聚合物,可以是合成聚合物,也可以是天然聚合物。如聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、多聚糖、纤维素、聚酰胺、环糊精、聚乙烯醇缩醛、醋酸纤维素、聚乙烯吡唑、聚乙烯吡咯烷酮、酚醛树脂、聚芳香酯、聚偏二氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、环氧树脂、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、呋喃甲醛树脂、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物 MBS、ABS、磺化聚苯乙烯、聚芳酮、聚芳醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚酯树脂、聚芳砜、聚氨酯、聚碳酸酯、酚呋喃树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、脲醛树脂、聚醚砜、酚呋喃树脂、聚甲醛、氯化聚氯乙烯、聚砜、聚硅氧烷等。其中可反应的基团包括酯基、羧基、羟基、羰基、酰胺、胺基、酰卤、腈基、卤素、双键、三键、环氧、烯丙基、磺酸基、磺酰基等。利用这些可反应基团,与本身具有电致发光特性或载流子传输特性的物质反应,形成新的具有电致发光特性或载流子传输特性的材料。

对于本身并不具有电致发光特性而且没有可进行反应的基团的聚合物,可以是合成聚合物,也可以是天然聚合物。如聚丁烯、聚乙烯、聚异丁烯、聚苯乙烯、聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚丙烯等。对于这类聚合物,通过化学或物理的方法如果可引入胺基、酰卤、腈基、卤素、双键、三键、环氧、烯丙基、磺酸基、磺酰基等可反应性基团。利用这些可反应基团,与本身具有电致发光特性或载流子传输特性的物质反应,形成新的具有电致发光特性或载流子传输特性的材料。

进一步改性所引入的具有共轭结构的物质主要有小分子或聚合物。小分子如芴及其衍生物、噻吩及其衍生物、芴及其衍生物、噻吩及其衍生物、聚苯乙烯撑类衍生物、吡唑及其衍生物、吡咯及其衍生物、苯胺及其衍生物、噻唑及其衍生物、1,3,4-噁二唑及其衍生物、1,3,4-三唑类及其衍生物、萘及其衍生物、蒽及其衍生物、菲及其衍生物、芘及其衍生物、苯并芘及其衍生物、苯并吡啶及其衍生物、醌及其衍生物、苯并咪唑类衍生物、二萘嵌苯二酰亚胺类衍生物、喹啉类、噻重氮类、吩嗪基衍生物、噻嗪基衍生物、喹啉类衍生物、八羟基喹啉金属类化合物或至少有一个配体为具有共轭结

构的金属有机化合物等；聚合物通常为芴及其衍生物、噻吩及其衍生物、茱及其衍生物、噻吩及其衍生物、聚苯乙烯撑类衍生物，咪唑及其衍生物、吡咯及其衍生物、苯胺及其衍生物、1,3,4-噁二唑及其衍生物、1,3,4-三唑类及其衍生物、噻唑及其衍生物、蒽及其衍生物、菲及其衍生物、芘及其衍生物、苯并芘及其衍生物、苯并吡啶及其衍生物、醌及其衍生物、苯并咪唑类衍生物、二萘嵌苯二酰亚胺类衍生物、喹啉类、噻重氮类、吩嗪基衍生物、噻嗪基衍生物、喹啉类衍生物、八羟基喹啉金属类化合物、至少有一个配体为具有共轭结构的金属有机化合物的均聚物或这些物质与其它物质的共聚物等。

通过进一步反应所引入的物质，除可与原聚合物反应外，本身还可带有其它可反应基团，这些基团的存在可以使所得到的新材料在一定条件下发生交联反应，形成交联体系。

本发明聚合物后改性制备电致发光器件用聚合物材料的方法，可以改变原聚合物的光谱特性、载流子传输特性、稳定性和加工特性等。通过这种方法制备的材料通常具有更高的分子量、良好的热稳定性和优异的加工成膜性能。制造电致发光器件的电致发光层、载流子传输层等，可广泛用于有机场效应晶体管(FET)、有机/高分子电致发光二极管(OLED)、有机光伏电池、有机激光器、有机光导纤维、有机化学与生物传感器、有机纳米信息存储器等领域。

## 具体实施方式

以下通过实施例对本发明进行进一步说明：

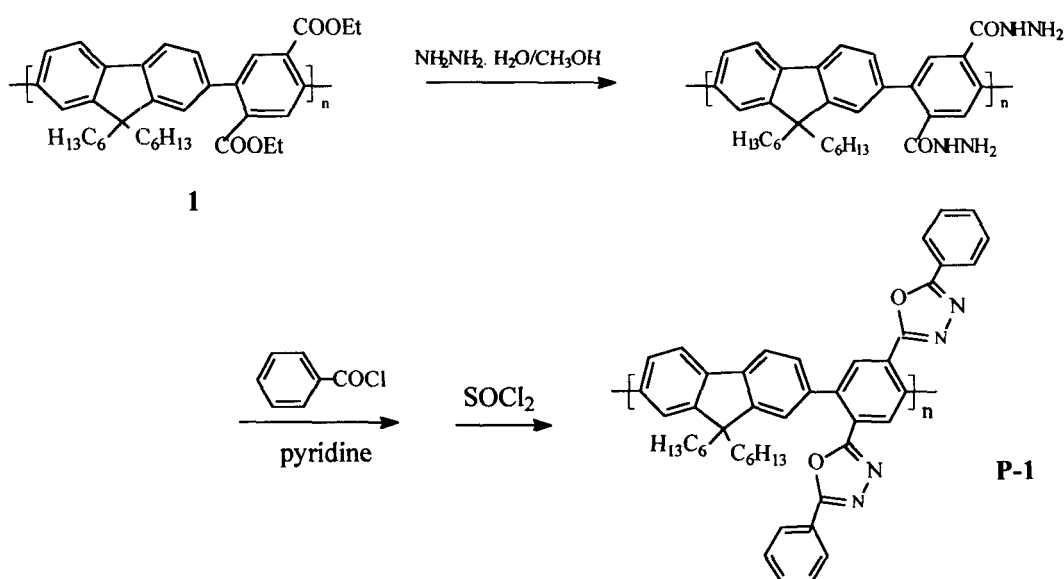
### 实施例 1

将芴-苯交替共聚物 I 在甲醇中加入水合肼，在氮气保护下回流 16h，反应结束以后倒入水，然后用乙酸乙酯萃取，旋蒸得到白色固体；

取上述白色晶体与苯甲酰氯溶于吡啶中。在氮气保护下回流反应，结束时回到室温，将反应产物倒入乙醇中，冰冻得到片状白色固体；

上述片状白色固体中加入  $\text{SOCl}_2$ ，然后在氮气保护下回流 5h。将多余的  $\text{SOCl}_2$  蒸掉，将残留物倒入水中得到粗产物，粗产物经纯化得到产物为侧链带 1, 3, 4-噁二唑一苯的芴-苯交替共聚物 (P-1)。

原聚合物 1 是一种发光性能好的电致发光材料，但其对电子的注入及传输性能远远低于对空穴注入和传输的性能。相对于聚合物 1，改性所得的产物 P-1 是通过反应在 1 上引入了两个小分子单元。产物因引入的小分子单元中具有电子注入及传输性能优异的 1,3,4-噁二唑环而大大提高了电子的注入及传输性能，对两种载流子的传输性能更趋于平衡。该材料的外量子效率与聚合物 1 相比，可提高 10%以上。

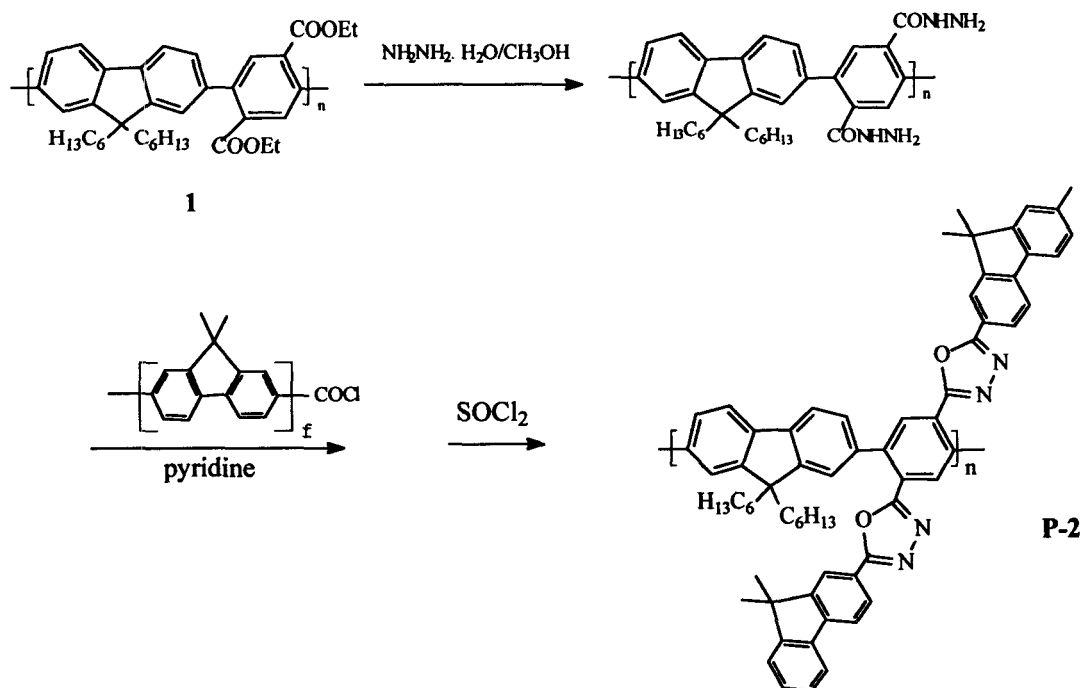


## 实施例 2

其它同实施例 1，将聚合物 I 在甲醇中加入水合肼，在氮气保护下回流 16h，反应结束以后倒入水，然后用乙酸乙酯萃取，旋蒸得到白色固体；

取上述白色晶体与一端带有酰氯的芴聚合物（ $f=3$ ，其中 9 位上取代基为  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ）加于吡啶中。在氮气保护下回流反应，结束时回到室温，将反应产物倒入乙醇中，冰冻得到白色固体；此白色固体中加入  $\text{SOCl}_2$ ，然后在氮气保护下回流 5h。将多余的  $\text{SOCl}_2$  蒸掉，将残留物倒入水中得到粗产物，粗产物经纯化得到产物为侧链带 1,3,4-噁二唑一苯的芴-苯交替共聚物（P-2）。

相对于聚合物 1，改性所得的产物 P-2 因引入了两段高分子的 1,3,4-噁二唑一聚芴链。由于电子注入及传输性能优异的 1,3,4-噁二唑环和发光性能优良的聚芴的引入，所得材料无论是对两种载流子的传输性能方面还是发光性能方面，均有明显改善。

**实施例 3**

其它同实施例 2，一端带有酰氯的芴聚合物其聚合度为  $f=6$ 。

**实施例 4**

其它同实施例 2，一端带有酰氯的芴聚合物其聚合度为  $f=7$ 。

**实施例 5**

其它同实施例 2，一端带有酰氯的芴聚合物其聚合度为  $f=8$ 。

**实施例 6**

其它同实施例 2，一端带有酰氯的芴聚合物其聚合度为  $f=9$ 。

**实施例 7**

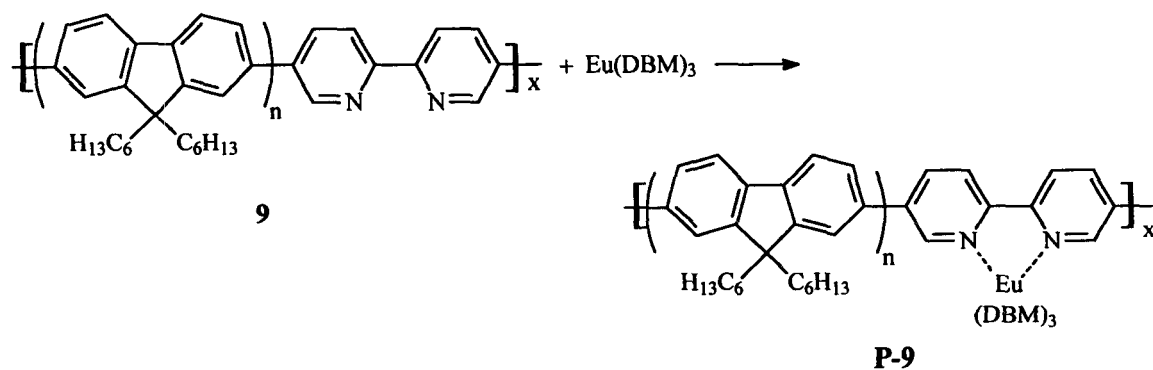
其它同实施例 2，一端带有酰氯的芴聚合物其聚合度为  $f=12$ 。

**实施例 8**

其它同实施例 5， $f=12$ ，其中 9 位上取代基为  $-OC_8H_{17}$ 。

**实施例 9**

芴和二联吡啶的共聚物 9、铕和二苯甲酰丙酮的配合物  $Eu(DBM)_3$  在 *m*-二甲苯中反应，可得产物 P-9。与原聚合物 9 相比，产物为芴和与铕配位的二联吡啶聚合物 (P-9) 聚有完全不同的电致发光特性。

**实施例 10**

其它同实施例 9，其中稀土金属离子为铽。

**实施例 11**

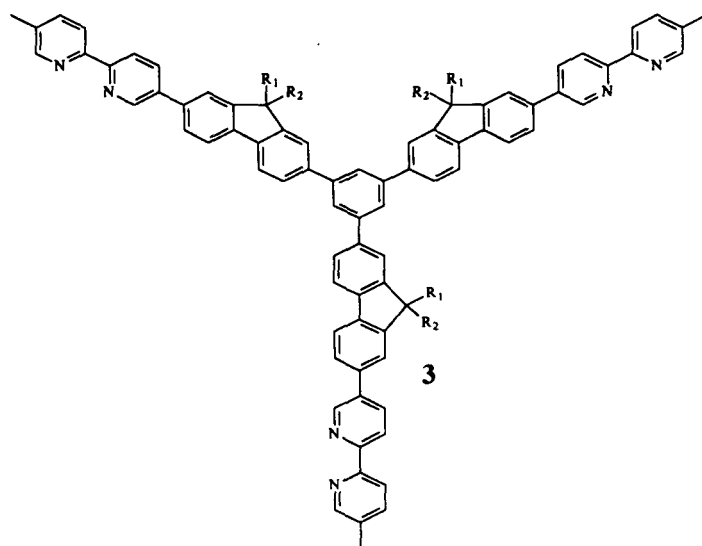
其它同实施例 9，其中稀土金属离子为镱。

**实施例 12**

其它同实施例 9，其中稀土金属离子为钐。

**实施例 13**

以苯为核，以芴-二联吡啶为支链的树枝状聚合物 13、氯化钕、三氟乙酰丙酮在甲苯中反应，可得与钕配位的产物。与原聚合物 13 相比，产物为在二联吡啶上与钕配位的树枝状配合物 (P-13) 聚有完全不同的电致发光特性。

**实施例 14**

其它同实施例 13，其中金属离子为铂。

**实施例 15**

其它同实施例 14，其中金属离子为钇。

#### 实施例 16

其它同实施例 13，其中金属离子为铈。

#### 实施例 17

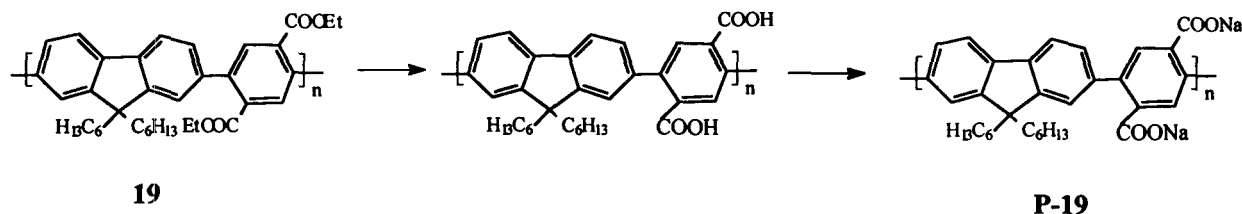
其它同实施例 9，其中稀土金属离子为铈。

#### 实施例 18

其它同实施例 9，其中稀土金属离子为铝。

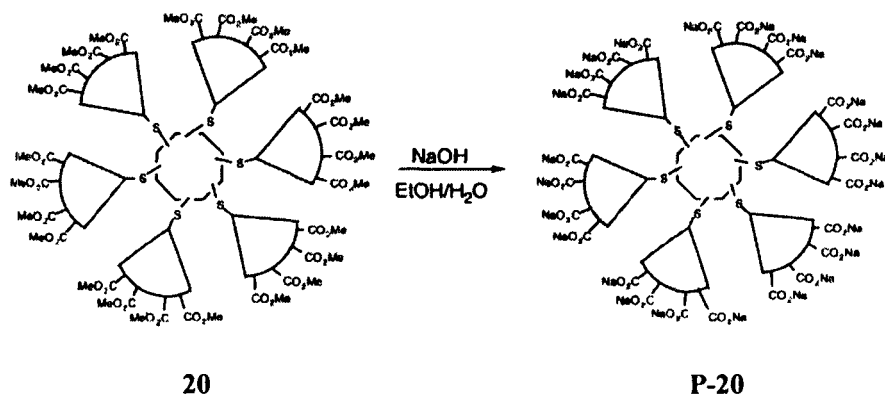
#### 实施例 19

芴-苯的共聚物 19 经水解后与 NaOH 反应，得到产物为离子化的芴-苯聚合物 (P-19)。与聚合物 19 相比，P-19 具有更高的热稳定性。



#### 实施例 20

金属离子为核、有机物为壳的核-壳结构树枝状聚合物 20(见 *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14168-14180)在乙醇和水的混合物中与 NaOH 反应，得到的聚合物为离子化核-壳结构树枝状化合物 (P-20)。与聚合物 20 相比，P-20 具有更高的热稳定性。

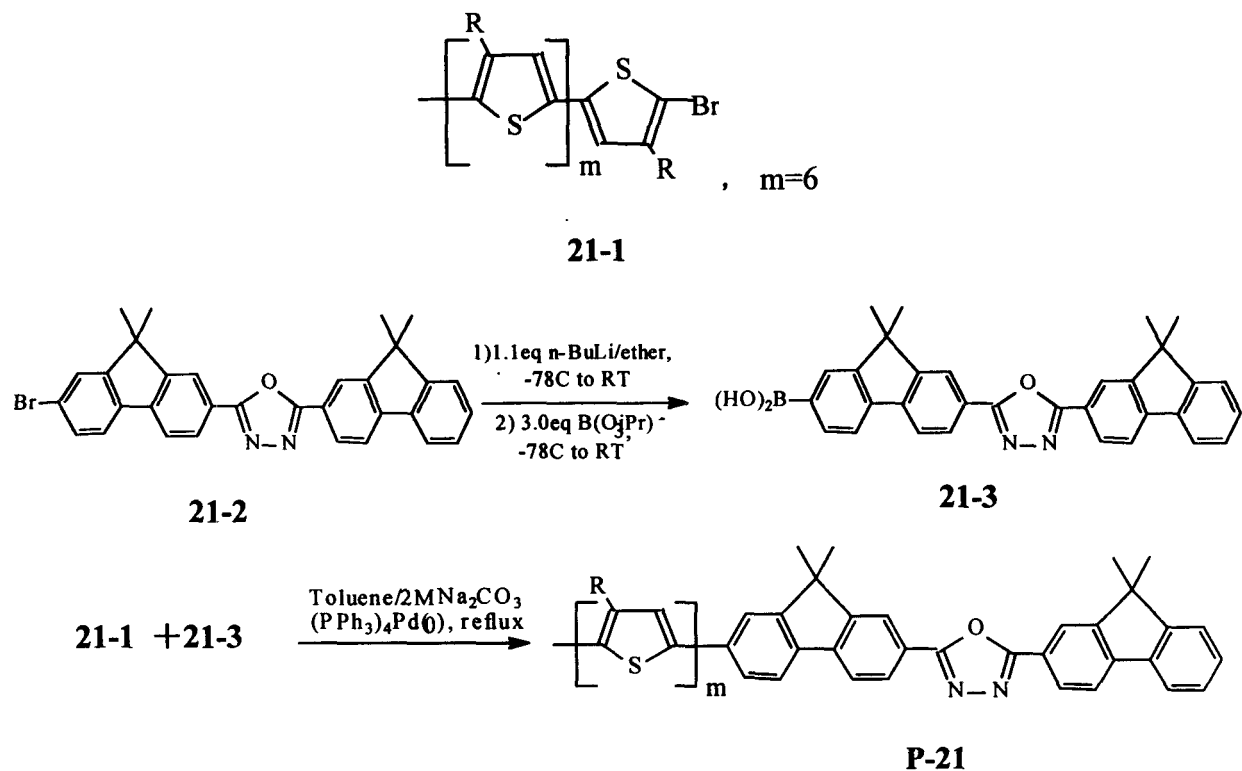


#### 实施例 21

对于噻吩聚合物 21-1(m=7, 取代基为己基)，发光效率不够高。将聚合物 21-2(取



代基均为己基)反应制得 21-3, 然后将 21-1 和 21-3 在钯催化剂作用下, 回流反应可制得聚噻吩与茱-噁二唑-茱形成的材料 P-21。相对于聚合物 21-1, P-21 具有显著提高的发光效率。

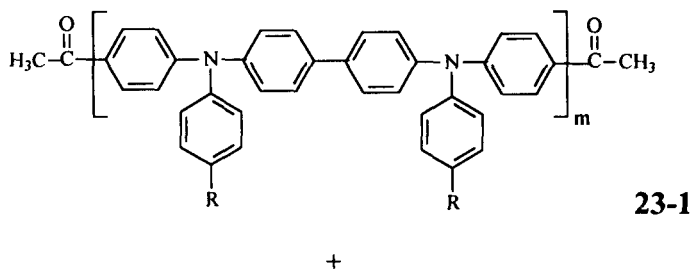


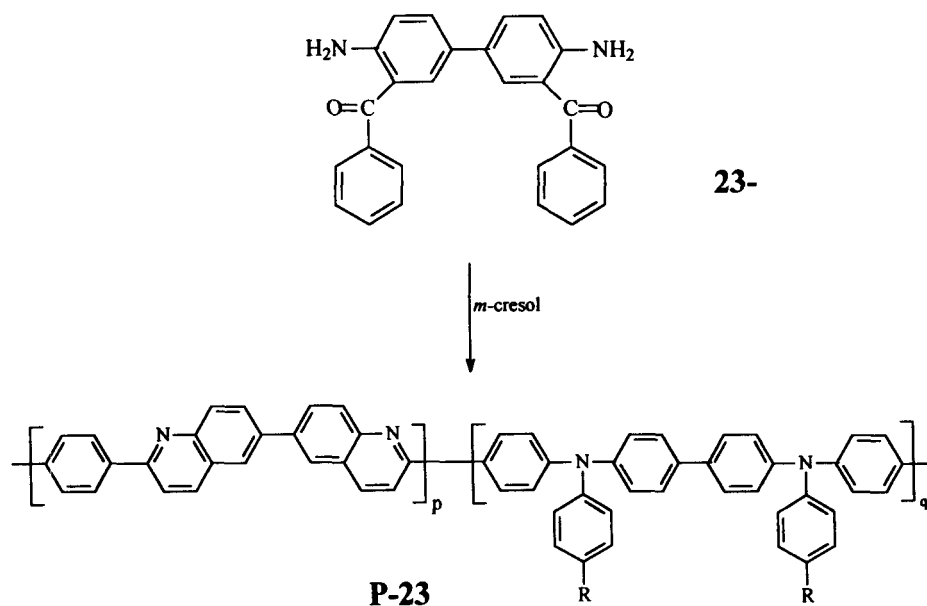
#### 实施例 22

其它同实施例 22, 噻吩聚合物中  $m=5$ 。

#### 实施例 23

对于三苯胺聚合物 23-1( $m=2$ ,  $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 加入反应物 23-2, 在间甲酚存在的条件下反应, 可生成无规共聚物 P-23。

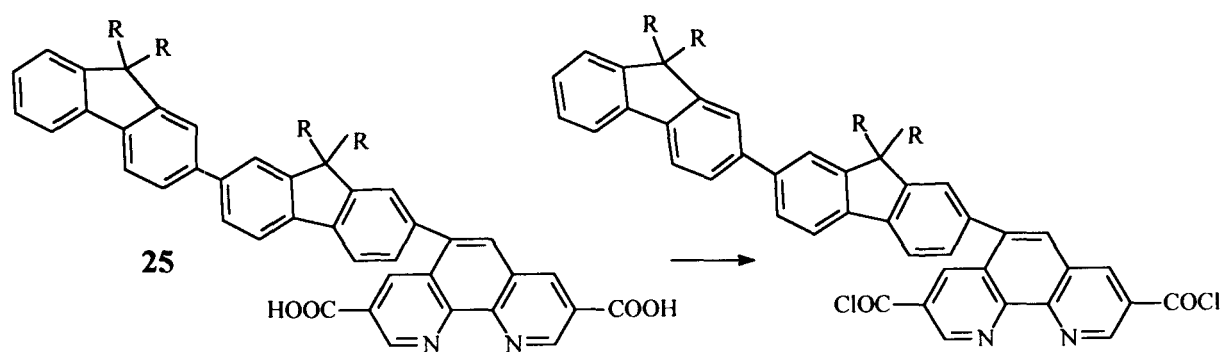


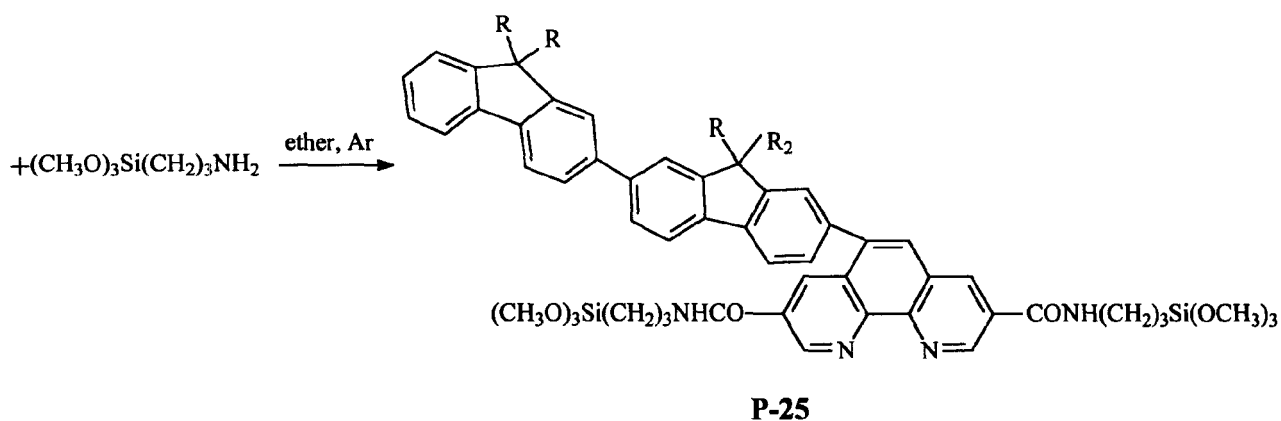
**实施例 24**

其它同实施例 23，原聚合物中  $m=3$ 。

**实施例 25**

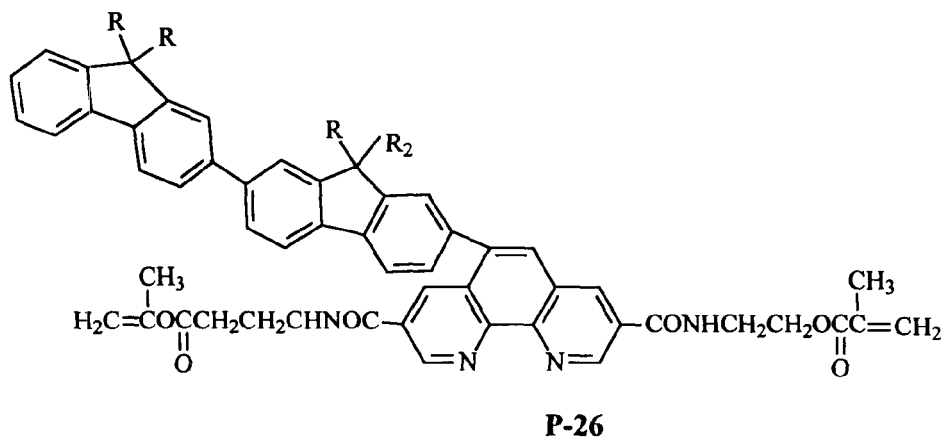
对于聚合物 25( $R=C_8H_{17}$ )，加入  $SOCl_2$ ，制备成酰氯后，与  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH_2$  在乙醚中反应，可生成产物 P-25。





### 实施例 26

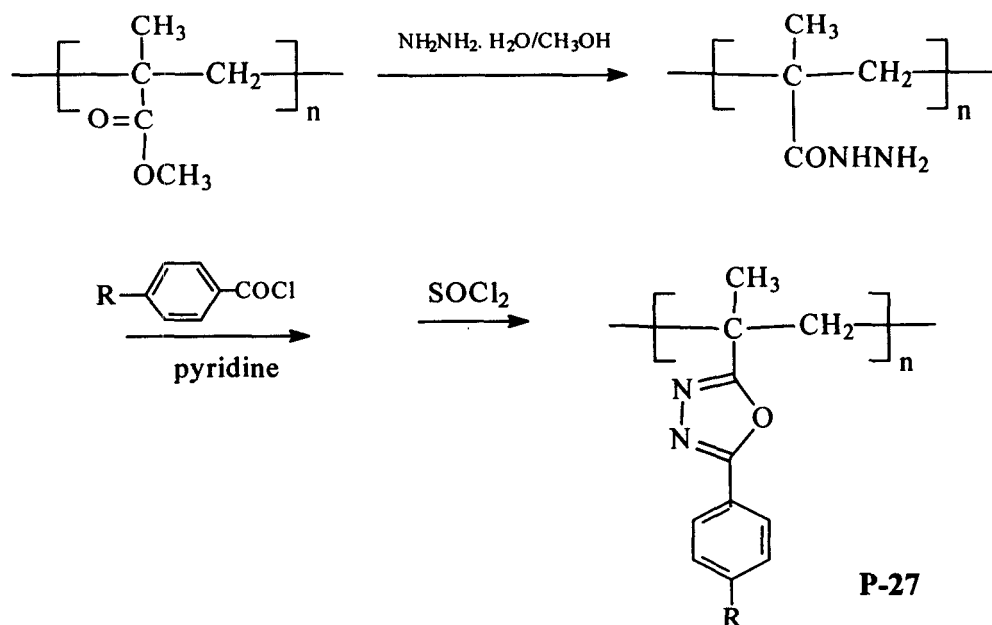
其它同实施例 25, 对于聚合物 25( $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$ ), 加入  $\text{SOCl}_2$  制备成酰氯后, 与  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$  反应, 得到产物 (P-26)。



### 实施例 27

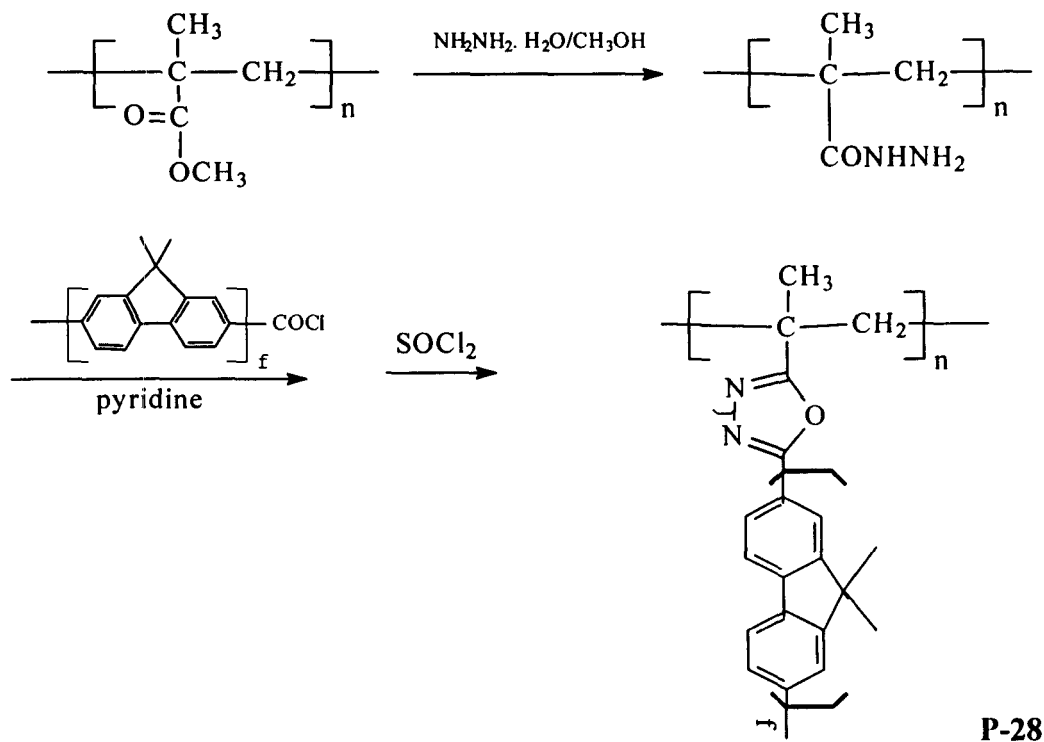
将甲基丙烯酸甲酯 PMMA(数均分子量为 120000)在甲醇中与水合肼反应, 产物与对丁基苯甲酰氯于吡啶中反应, 所得产物进一步与  $\text{SOCl}_2$  反应, 可得在 PMMA 侧链无规引入含 1,3,4-噁二唑环的产物 (P-27)。

原聚合物 PMMA 没有载流子传输特性, 而产物 (P-27) 具有一定的载流子传输性能, 可用作电致发光器件的电子传输层材料。



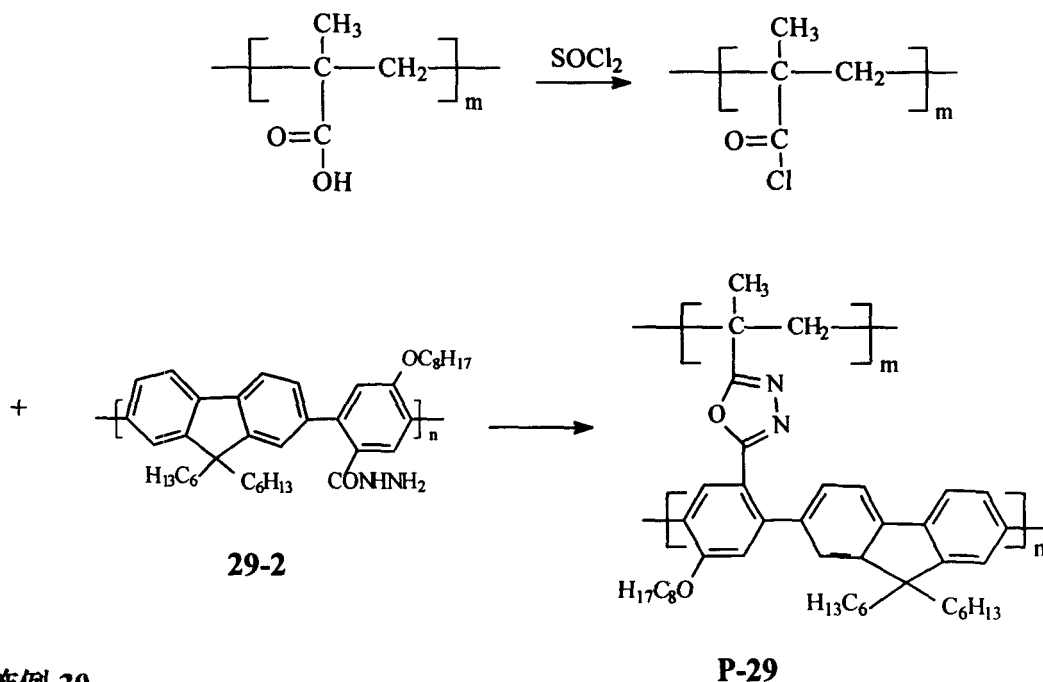
### 实施例 28

其它同实施例 27，其中对丁基苯甲酰氯用一端带有酰氯的芴聚合物（ $f=3$ ，其中 9 位上取代基为  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ）代替，所得产物进一步与  $\text{SOCl}_2$  反应，可得产物 P-28。原聚合物 PMMA 没有载流子传输特性，而产物 P-28 具有一定的电致发光特性和载流子传输性能，分子量很高，具有良好的热稳定性，成膜后薄膜具有很高的力学强度。



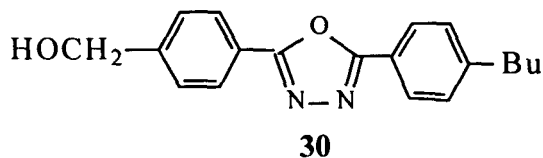
### 实施例 29

聚丙烯酸 PAA(数均分子量为 80000)与  $\text{SOCl}_2$  制备成酰氯后, 与聚合物 29-2 反应, 可以将聚合物 29-2 无规地引入 PAA 分子链上, 得到产物 P-29。与不具有电致发光性能的 PAA 相比, 产物 P-29 具有一定的电致发光特性, 分子量很高, 具有良好的热稳定性, 成膜后薄膜具有很高的力学强度。



### 实施例 30

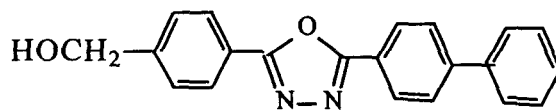
聚丙烯酸 PAA(数均分子量为 50000)与具有电子传输特性的物质 30 进行酯化反应, 可以将 30 无规地引入 PAA 分子链上, 得到产物 P-30。与不具有电子传输性能的 PAA 相比, 产物 P-30 具有一定的载流子传输性能, 分子量很高, 具有良好的热稳定性和力学性能。



### 实施例 31

其它同实施例 30, 聚丙烯酸 PAA(数均分子量为 50000)与具有电子传输特性的物质 31 进行酯化反应, 可以将 31 无规地引入 PAA 分子链上, 得到产物 P-31。与不具有电子传输性能的 PAA 相比, 产物具有一定的载流子传输性能, 分子量很高, 具有良

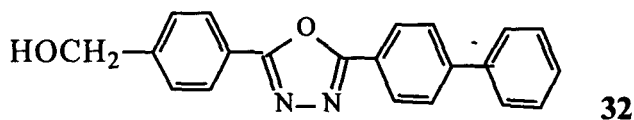
好的热稳定性和力学性能。



31

### 实施例 32

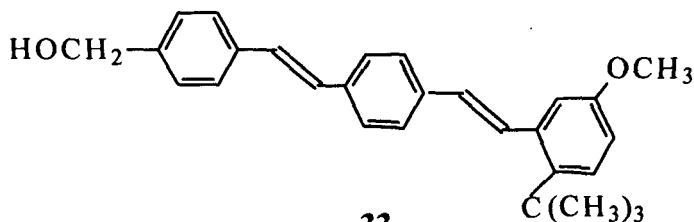
其它同实施例 30, 聚丙烯酸 PAA(数均分子量为 50000)与具有电子传输特性的物质 32 进行酯化反应, 可以将 32 无规地引入 PAA 分子链上, 得到产物 P-32。与不具有电子传输性能的 PAA 相比, 产物具有一定的载流子传输性能, 分子量很高, 具有良好的热稳定性和力学性能。



32

### 实施例 33

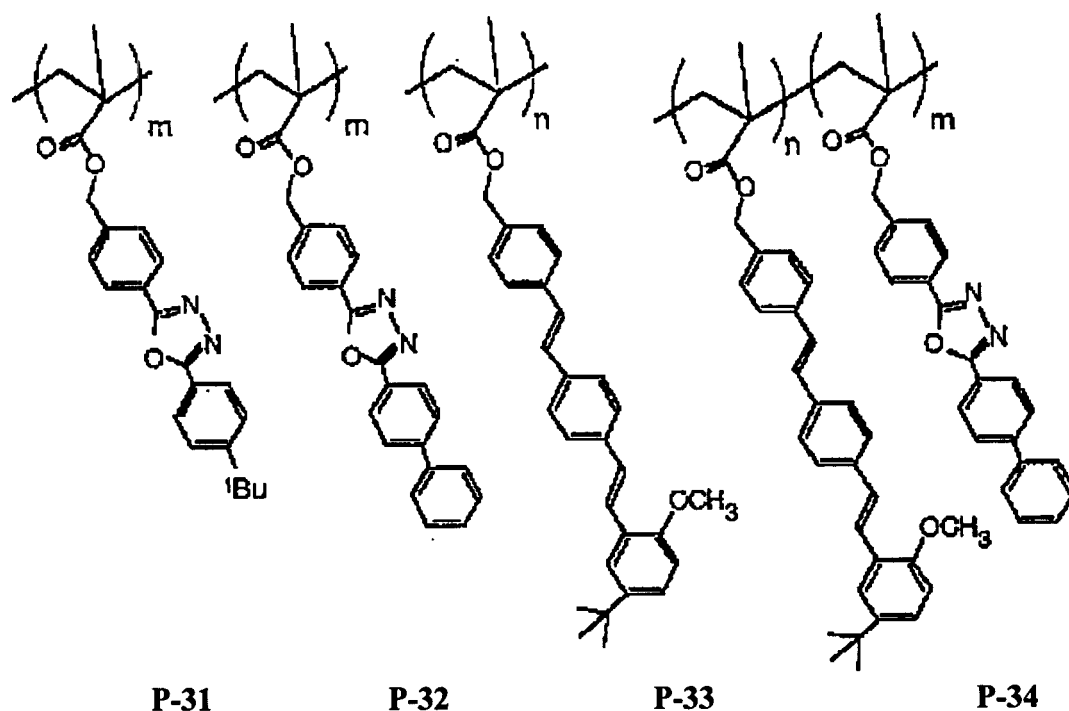
其它同实施例 30, 聚丙烯酸 PAA(数均分子量为 50000)与具有电子传输特性的物质 33 进行酯化反应, 可以将 33 无规地引入 PAA 分子链上, 得到产物 P-33。与不具有电子传输性能的 PAA 相比, 产物具有一定的载流子传输性能, 分子量很高, 具有良好的热稳定性和力学性能。



33

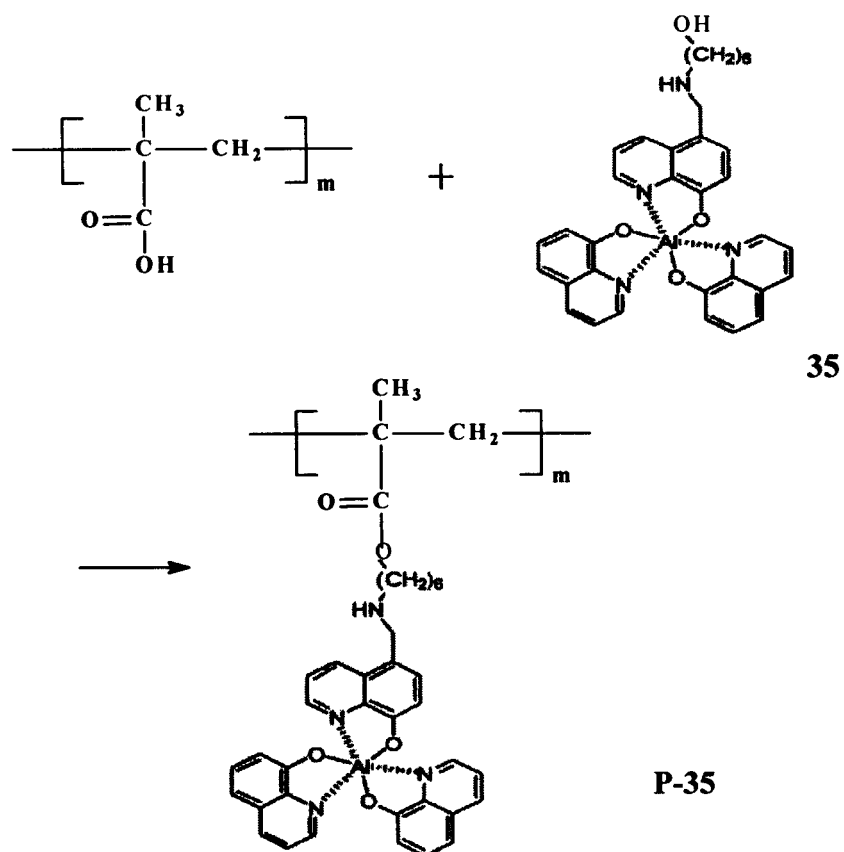
### 实施例 34

其它同实施例 30, 聚丙烯酸 PAA(数均分子量为 50000)与具有电子传输特性的物质 31 及 32(1:1 摩尔比)的混合物进行酯化反应, 可以将 31 和 32 无规引入 PAA 分子侧链上, 得到产物 P-34。与不具有电子传输性能的 PAA 相比, 产物具有一定的载流子传输性能, 分子量很高, 具有良好的热稳定性和力学性能。



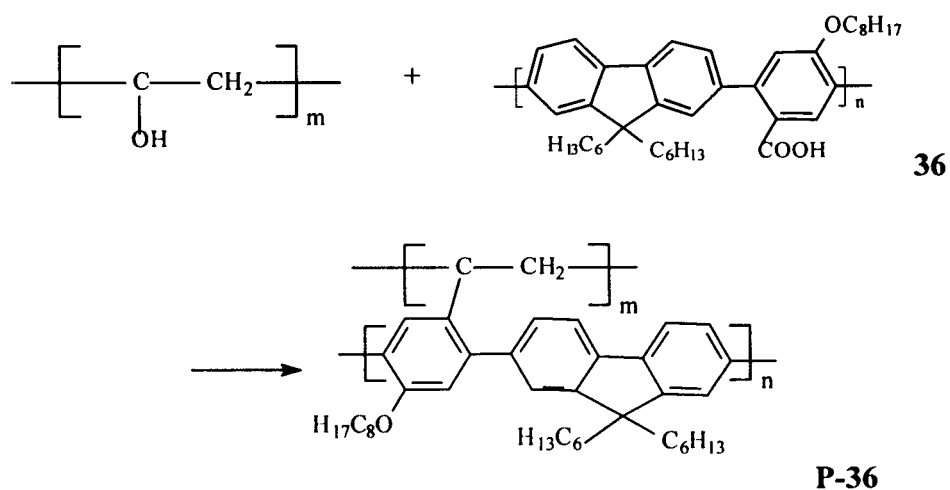
### 实施例 35

其它同实施例30，聚丙烯酸PAA(数均分子量为30000)与化合物35(其合成方法参考 *Macromolecules*, Vol. 36, No. 6, 2003)进行酯化反应，可以将35无规地引入PAA分子链上，得到产物P-35。与不具有电子传输性能的PAA相比，产物具有一定的载流子传输性能和良好的热稳定性。



### 实施例 36

聚乙烯醇 PVA (数均分子量为 80,000)与具有电致发光特性的物质 36 进行酯化反应, 可以将其无规地引入 PVA 分子的侧链上, 得到产物 P-35。与 PAA 相比, 产物 P-36 具有较好的电致发光性能。分子量高, 具有良好的热稳定性和力学性能。



### 实施例 37



其它同实施例 36，其中改性的原聚合物不是聚乙烯醇 PVA，而是聚丙烯酰胺。

### 实施例 38

其它同实施例 36，其中改性的原聚合物不是聚乙烯醇 PVA，而是聚丙烯酰胺 PAM。

### 实施例 39

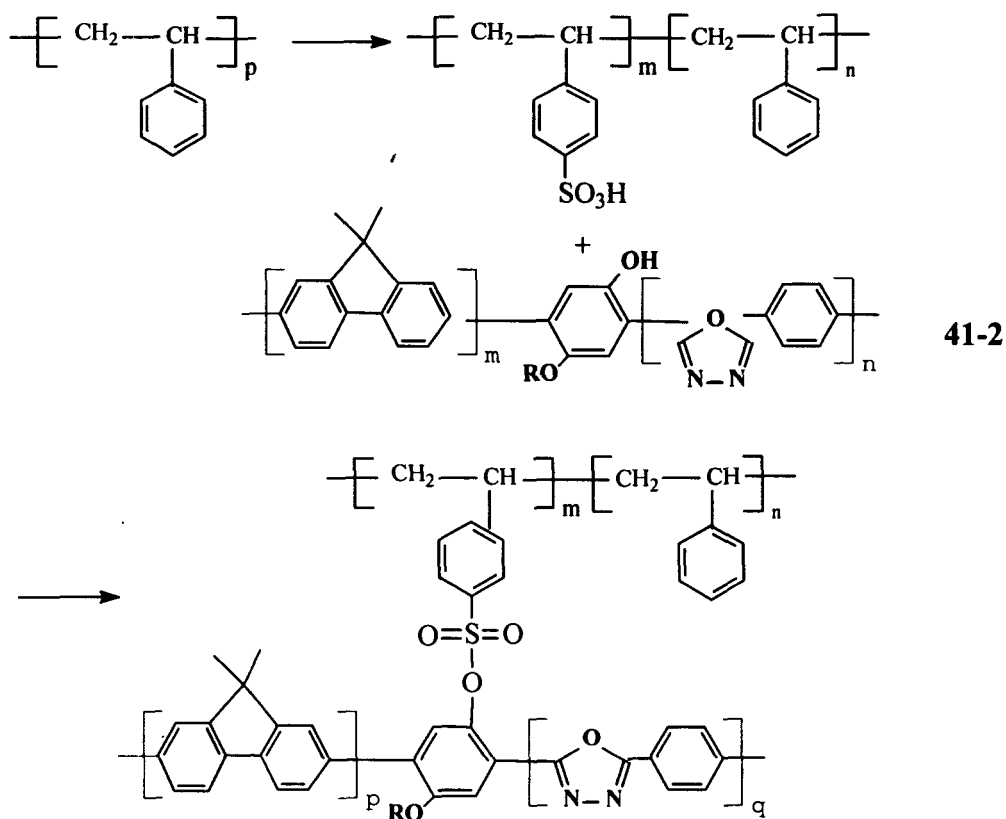
其它同实施例 36，其中改性的原聚合物不是聚乙烯醇 PVA，而是硝酸纤维素。

### 实施例 40

其它同实施例 36，其中改性的原聚合物不是聚乙烯醇 PVA，而是醋酸纤维素。

### 实施例 41

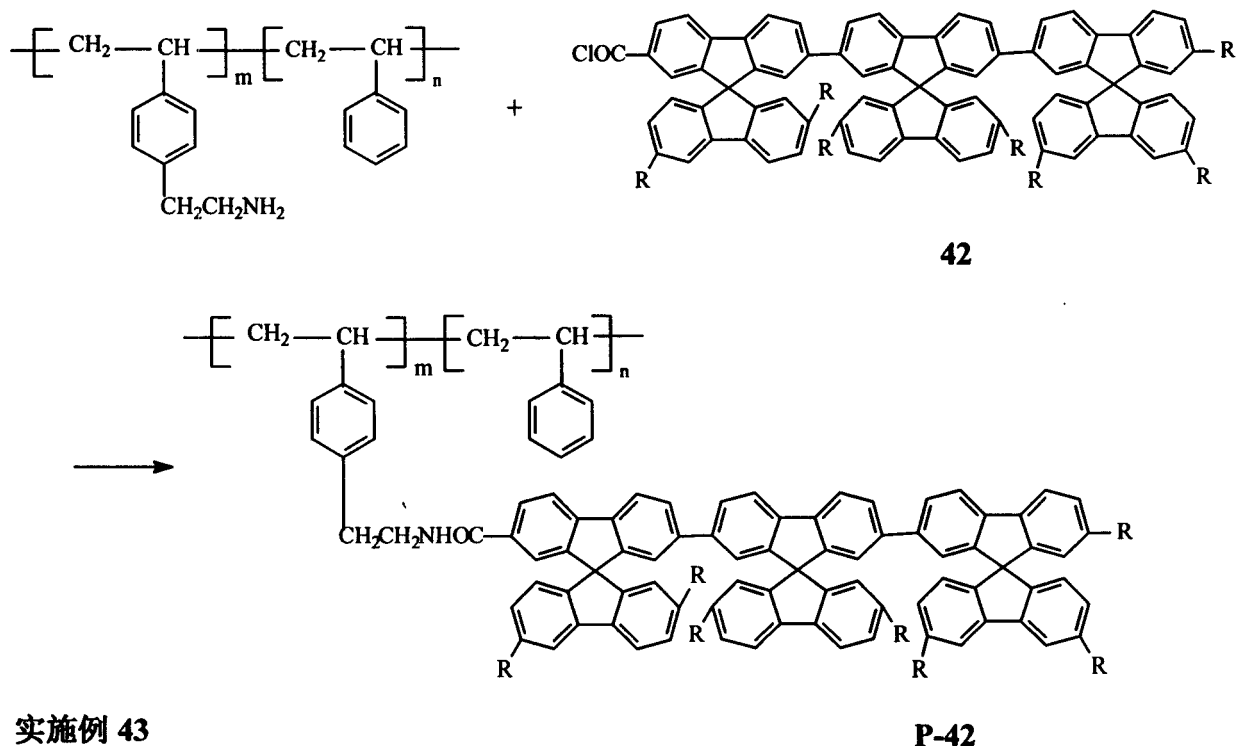
将聚苯乙烯 PS (数均分子量为 100,000, 重均分子量 280,000)，溶解在二氯甲烷中，用醋酸硫酸酯做磺化剂，将 PS 进行磺化处理。然后经部分磺化的 PS 与 41-2 进行酯化反应，制得 P-41。P-41 具有较好的电致发光特性。



### 实施例 42

P-41

将经改性处理聚苯乙烯 42-1 (数均分子量为 90,000,重均分子量 200,000), 与 42-2 反应, 制得新的聚合物 P-42。P-41 具有较好的电致发光特性。



#### 实施例 43

ITO 透明导电玻璃经清洗后, 将聚合物 P-1 溶于氯仿(2.5%。质量浓度), 用 Spin-coating 的方法均匀涂布于 ITO 基板上, 控制膜厚 150-200 nm, 然后, 真空蒸镀镁和铝作电极, 可制成单层电致发光器件。

#### 实施例 44

ITO 透明导电玻璃经清洗后, 在其上依次蒸镀 CuPc 和 NPB, 然后用实施例 43 中方法均匀涂布一层聚合物 P-1, 干燥固化后蒸镀 AlQ, 再沉积镁和银作电极, 可制成结构为 ITO/CuPc/NPB/P-1/AlQ/Mg:Ag 的多层电致发光器件。

#### 实施例 45

其它同实施例 44, 用 PEDOT/PSS(poly-3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrenesulfone acid)导电基板代替 ITO, 可制作成柔性有机电致发光器件。

#### 实施例 46

用氧化铟锡 ITO 作为源极和漏极, 在利用光刻制备沟道长度为 50 $\mu$ m 的源极和漏极后, 将实施例中聚合物 P-2 1 用作半导体层, 用旋涂的方法在其上形成一层膜, 再依次真空沉积聚四氟乙烯层和银电极分别作为绝缘层和栅极, 可制备成有机薄膜场效应晶体管。

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 一种电致发光器件用聚合物材料及其制备方法                           |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN1554726A</a>                     | 公开(公告)日 | 2004-12-15 |
| 申请号            | CN200310122896.2                               | 申请日     | 2003-12-27 |
| [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<br>冯嘉春                                      |         |            |
| 发明人            | 黄维<br>冯嘉春                                      |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06                                      |         |            |
| 代理人(译)         | 陆飞                                             |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明为一种电致发光器件用聚合物材料及其制备方法。通过对已完成聚合反应的共轭或不共轭聚合物进行进一步改性，即利用原聚合物上可进行反应的基团或在原聚合物上引入可进行反应的基团，与其它物质反应，从而获得具有良好电致发光性能或载流子传输性能的新的聚合物材料。通过这种方法获得的聚合物材料通常具有高的分子量、良好的热稳定性和优异的加工成膜性能。可广泛用于有机场效应晶体管(FET)、有机/高分子电致发光二极管(OLED)、有机光伏电池、有机激光器、有机光导纤维、化学与生物传感器、有机纳米信息存储器等领域。

