



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410024607. X

[43] 公开日 2005 年 2 月 23 日

[11] 公开号 CN 1583946A

[22] 申请日 2004.5.21

[21] 申请号 200410024607. X

[71] 申请人 复旦大学

地址 299433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 黄 维 忻 愉 温贵安 冯嘉春
袁翔东

[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 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 星形结构的 p - n 高分子电致发光材料

[57] 摘要

本发明为一种有利于改善电子和空穴注入平衡的星形结构的高分子电致发光材料。该材料是从核发射出三条支链，三条支链可以是分别对空穴和电子具有良好传输作用的 p - n 嵌段型链，或者其中一条是 p - 型链，另两条是 n - 型链，或者其中一条是 n - 型链，另两条是 p - 型链。这种结构的分子有利于电子与空穴的注入平衡，并且能防止分子间聚集，避免荧光淬灭，从而提高材料和电致发光器件的发光效率。

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

1、一种星形结构的有机高分子电致发光材料，其特征在于从核发射出三条支链，三条支链可以是分别对空穴和电子具有良好传输作用的 p-n 嵌段型链，或者其中一条是 p-型链，另两条是 n-型链，或者其中一条是 n-型链，另两条是 p-型链。

2、根据权利要求 1 所述的电致发光材料，其特征在于所说的对电子具有良好传输作用的 n-型链，是由对电子具有良好传输作用的 n 型单体与对空穴具有良好传输作用的 p 型单体组成，但其总体效果利于电子传输；或者由不同 n 型单体交替、无规或有序组成；或者全部由同一种对电子具有良好传输作用的 n 型单体组成。

3、根据权利要求 2 所述的电致发光材料，其特征在于所说的对电子具有良好传输作用的 n-型链，是由 1,3,4-噁二唑类、取代苯胺类、吡啶类、苯并咪唑类、萘类、二萘嵌苯二酰亚胺类、三唑类、噻唑类、喹啉类、噻重氮类、蒽类、吩噻基、喹喔啉类、八羟基喹啉金属类等单体中的一种或多种组成的齐聚物或聚合物。

4、根据权利要求 2 所述的电致发光材料，其特征在于所说的对电子具有良好传输作用的 n-型单体有 1,3,4-噁二唑类、取代苯胺类、苯并咪唑类、萘类、二萘嵌苯二酰亚胺类、三唑类、噻唑类单体。

5、根据权利要求 1 所述的电致发光材料，其特征在于中所说的对电子具有良好传输作用的 p 型链，是由对空穴具有良好传输作用的 p 型单体与对电子具有良好传输作用的 n 型单体组成，但其总体效果利于空穴传输；或者是不同 p 型单体交替、无规或有序组成；或者全部由同一种对电子具有良好传输作用的 p 型单体组成。

6、根据权利要求 5 所述的电致发光材料，其特征在于所说的对电子具有良好传输作用的 p-型链，是由芴类、噻吩类、PPV 类、咔唑类、吡咯类、苯胺类、菲类、蒽类等单体中的一种或多种组成的齐聚物或聚合物。

7、根据权利要求 6 所述的电致发光材料，其特征在于所说的对电子具有良好传输作用的 p-型单体有芴类、噻吩类、PPV 类、咔唑类、吡咯类、苯胺类、菲类、蒽类。

星形结构的 p-n 高分子电致发光材料

技术领域

本发明属电致发光材料技术领域，具体涉及一种对电子和空穴具有平衡作用的有机高分子电致发光材料。

背景技术

有机/高分子电致发光器件(Organic/Polymer Light-Emitting Device, OLED/PLED)的出现给显示技术带来了一次巨大的冲击。以它制成的显示器具有高画质，屏幕大小可随意调整，能耗低，质轻而薄，采用柔性高分子基底可折叠，加工成本低等优点，从而代表了未来显示技术的发展趋势。

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/m²。1990 年，英国剑桥大学 Cavendish 实验室的 J.H.Burroughes 等人首次报道了用 PPV (poly(p-phenylene vinylene)，聚对苯乙炔制备的聚合物薄膜电致发光器件，得到了直流偏压驱动小于 14V 的蓝绿光输出，其量子效率为 0.05%。随后，美国加州大学的 D.Braum 和 A.J.Heerge 于 1992 年报道了用 PPV 及其衍生物制备的发光二极管，其启动电压为 3V，得到了有效的绿色和橙黄色两种颜色的发光。这些突破性的进展使得这个领域成为近年来一个研究热点。

从 1987 年到现在，OLED 技术发展的十分迅速，尤其是器件的稳定性得到很大提高，基本上达到实用的要求。其中绿光材料的半衰期已达到 2~5 万小时，蓝光材料的半衰期也已超过 3 万小时。而在发光效率方面，OLED 则远远高于 PDP 和 TFT-LCD 的水平。在器件的彩色化方面，已提出包括三基色法、白光加滤色膜法、蓝光能量转换法等多种方案，并且有多家公司推出了全彩色显示的 OLED 样品。

有机电致发光器件属于载流子双注入型发光器件，是注入的电子与空穴在有机物中复合并通过辐射去激活产生发光。因此，电子和空穴的注入平衡对器件实现较高的发光效率很重要。现在，为了解决电子、空穴传输平衡这一问题，人们在有机电致发光器件中引入了电子传输层 (ETL) 或空穴传输层 (HTL)，形成了多层器件结构，并使用低功函数的材料来制作阴极。这些方法虽然可以在一定程度上提高量子效率，但是也存在不少

的问题。例如, 多层器件结构在制备技术上有很大的困难, 而低功函材料对于大气气压的变化极其敏感, 非常难于压缩。所以, 为了开发出高效稳定的 PLEDs 而制作出本征结构就有平衡的电子空穴传输性能的聚合物就显得很有意义了。

为了解决现有电致发光高分子材料载流子传输性能不平衡的问题, 人们利用所谓的 p - n 两性共聚物设计概念, 即将具有较好电子传输作用(n -型)和空穴传输作用(p -型)的单体进行共聚, 以得到电子、空穴传输性能较为平衡的材料通过这种方法, 已成功开发了一系列以 p - n 型单体组成的高分子光电材料, 并发现通过改变分子中 p 型和 n 型单体的比例, 确实可改善电子和空穴传输能力平衡性, 可得到电子、空穴传输性能较为平衡的材料 (如 *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)。

发明内容

本发明的目的在于提出一种对电子和空穴具有平衡作用的有机高分子电致发光材料, 以提高这类材料的发光效率。

本发明提出的有机高分子电致发光材料, 是一种星形结构的 p - n 型链电致发光材料。具体地, 在合成中引入了不同 p -型齐聚物与 n -型齐聚物的嵌段作为发射链; 或在核上连接上两条 p -型链, 一条 n -型链; 或一条 p -型链, 二条 n -型链。通过调节 p -型与 n -型的比例, 来控制电子与空穴的平衡注入。即本发明电致发光材料, 从核发射出三条支链, 三条支链可以是分别对空穴和电子具有良好传输作用的 p - n 嵌段型链, 或者其中一条是 p -型链, 另两条是 n -型链, 或者其中一条是 n -型链, 另两条是 p -型链。

对电子具有良好传输作用的 n -型链, 可以是对电子具有良好传输作用的 n 型单体与对空穴具有良好传输作用的 p 型单体组成, 但其总体效果利于电子传输; 也可以是不同 n 型单体交替、无规或有序组成; 最好还可以是全部由同一种对电子具有良好传输作用的 n 型单体组成。

上述的 n -型链可以是 1,3,4-噁二唑类、取代苯胺类、吡啶类、苯并咪唑类、萘类、二萘嵌苯二酰亚胺类、三唑类、噻唑类、喹啉类、噻重氮类、蒽类、吩嗪基、喹喔啉类、八羟基喹啉金属类等单体中的一种或多种组成的齐聚物或聚合物。 n 型单体常用的可以是 1,3,4-噁二唑类、取代苯胺类、苯并咪唑类、萘类、二萘嵌苯二酰亚胺类、三唑类、噻唑类单体, 最常用的是 1,3,4-噁二唑类、噻唑类、取代苯胺类等单体。

对电子具有良好传输作用的 p 型链, 可以由对空穴具有良好传输作用的 p 型单体

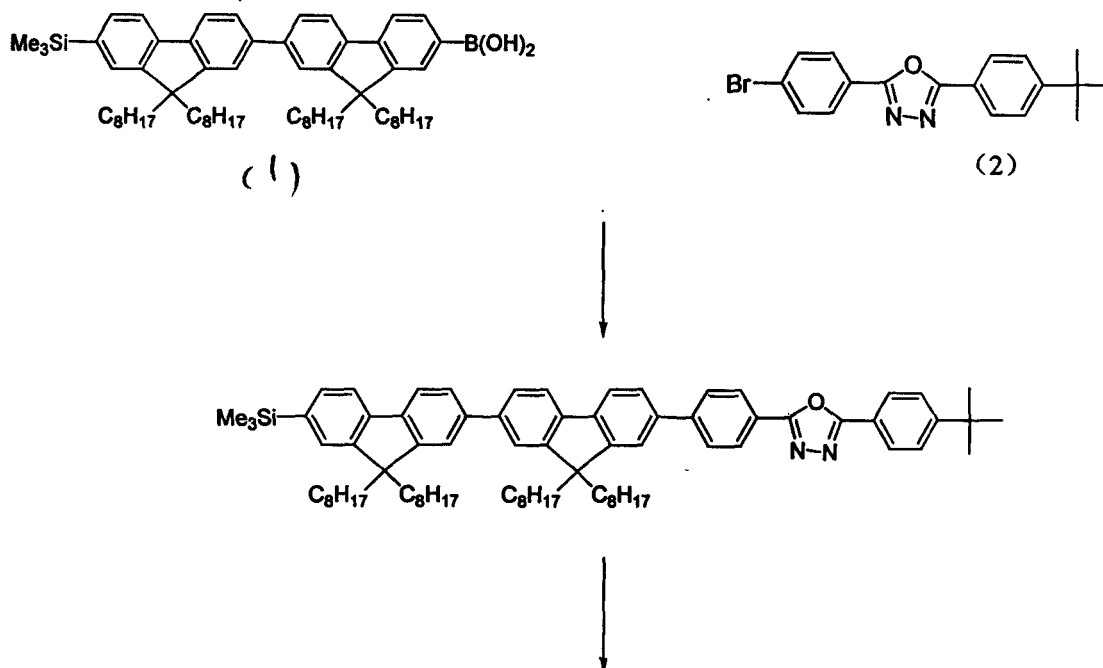
与对电子具有良好传输作用的 n 型单体组成，但其总体效果利于空穴传输；也可以是由不同 p 型单体交替、无规或有序组成；最好还可以是全部由同一种对电子具有良好传输作用的 p 型单体组成。可以由茱类、噻吩类、PPV 类、咔唑类、吡咯类、三苯胺类、菲类、茈类等单体中的一种或多种组成的齐聚物或聚合物。p 型单体常用的主要有茱类、噻吩类、PPV 类、咔唑类、吡咯类、苯胺类、菲类、茈类等，特别是茱类、噻吩类、PPV 类、咔唑类等单体。

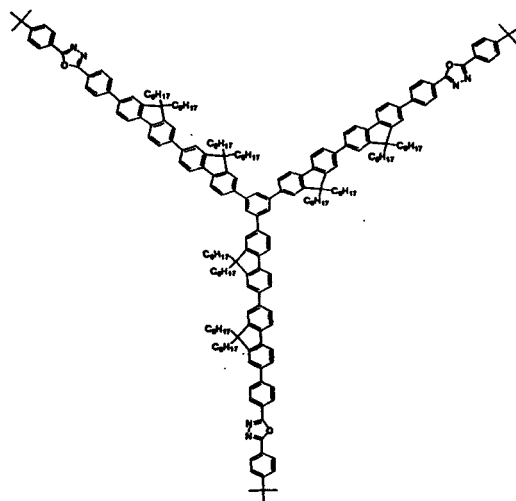
以下通过实施例对本发明进行进一步说明，而不是限制本发明的范围。

具体实施方式

实施例 1

制备中间体 (1) 和 (2)，利用 Suzuki 反应将两者偶联起来，得到 p-n 嵌段的支链；所制得的中间体通过还原、硼酸化，再利用 Suzuki 反应与 1,3,5-三溴苯反应得到星形的化合物 I。

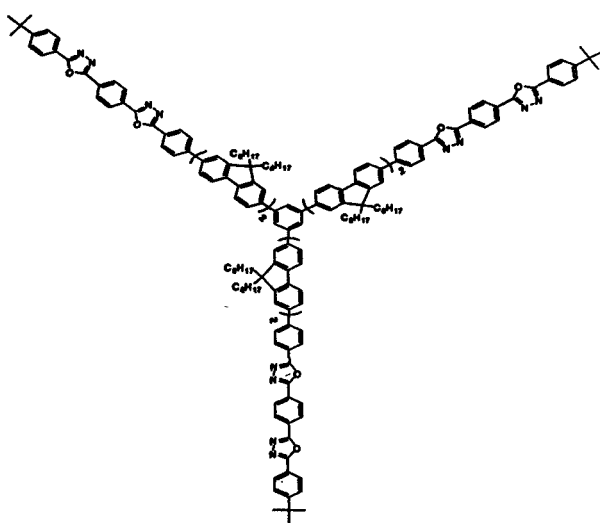




化合物 I

实施例 2

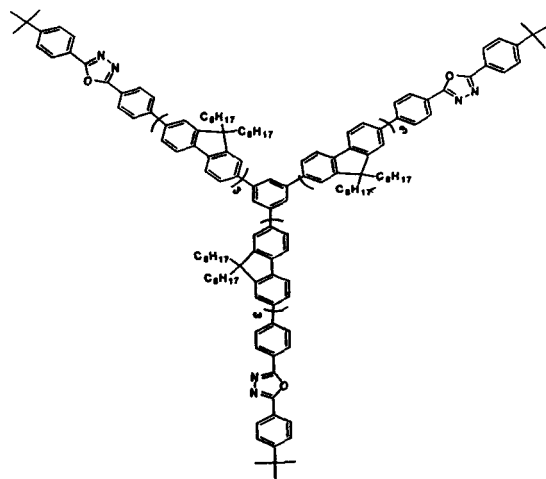
同实施例 1，利用 Suzuki 反应先将以芴为单体的 p-型链和以噻二唑为单体的 n-型链偶联起来，再与 1,3,5-三溴苯反应得到化合物 II。



化合物 II

实施例 3

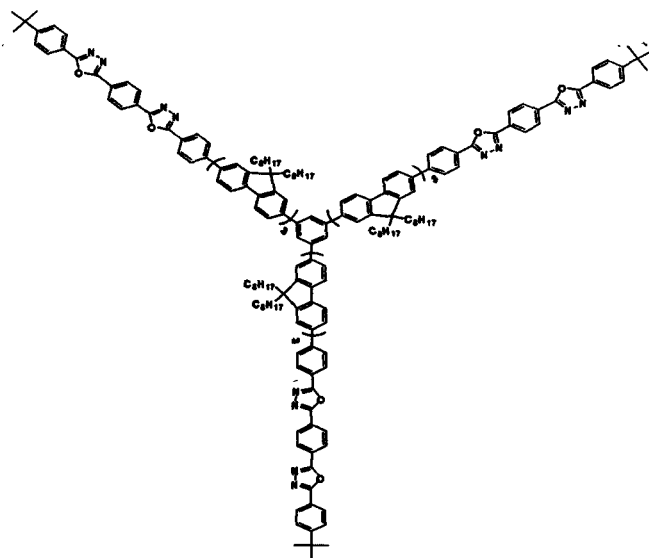
同实施例 1，利用 Suzuki 反应先将以芴为单体的 p-型链和以噻二唑为单体的 n-型链偶联起来，再与 1,3,5-三溴苯反应得到化合物 III。



化合物III

实施例 4

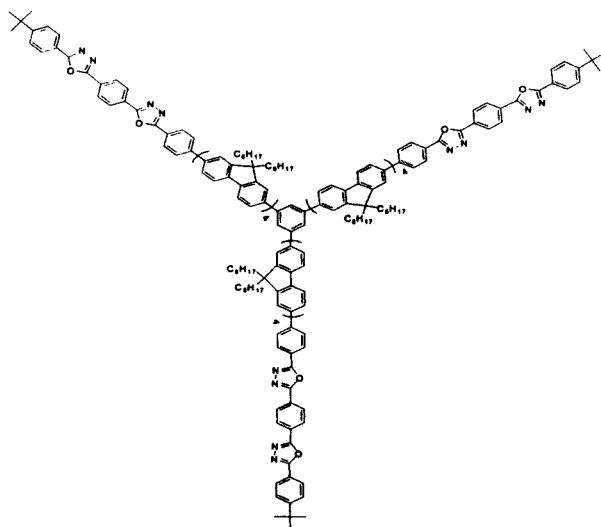
同实施例 1，利用 Suzuki 反应先将以茱为单体的 p-型链和以噁二唑为单体的 n-型链偶联起来，再与 1,3,5-三溴苯反应得到化合物IV。



化合物IV

实施例 5

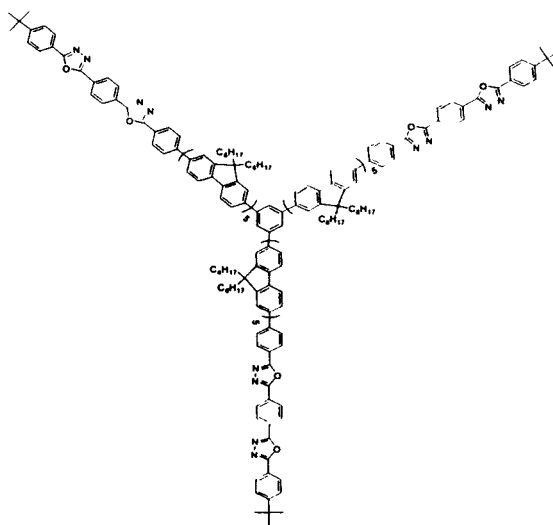
同实施例 1，利用 Suzuki 反应先将以茱为单体的 p-型链和以噁二唑为单体的 n-型链偶联起来，再与 1,3,5-三溴苯反应得到化合物V。



化合物V

实施例 6

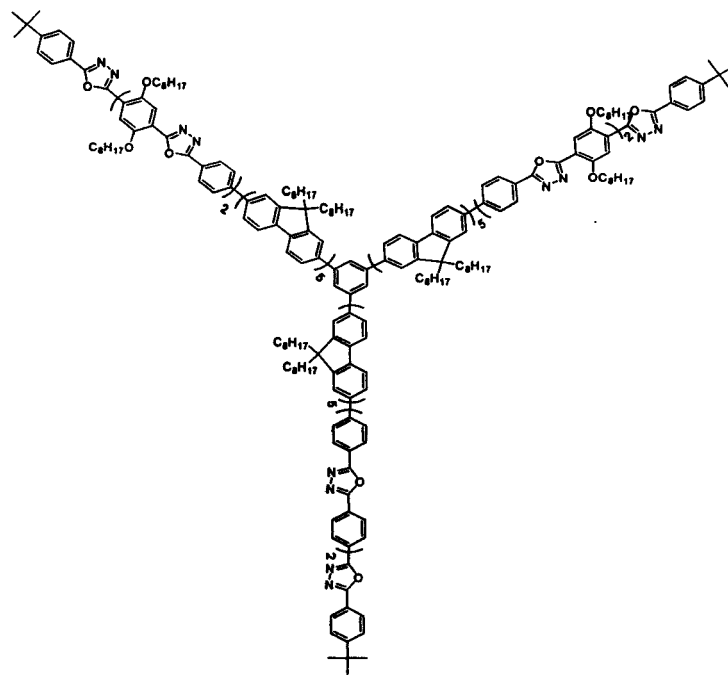
同实施例 1，利用 Suzuki 反应先将以芴为单体的 p-型链和以噁二唑为单体的 n-型链偶联起来，再与 1,3,5-三溴苯反应得到化合物VI。



化合物VI

实施例 7

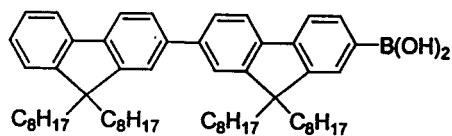
同实施例 1，利用 Suzuki 反应先将以芴为单体的 p-型链和以噁二唑为单体的 n-型链偶联起来，再与 1,3,5-三溴苯反应得到化合物VII。



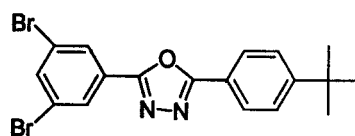
化合物VII

实施例 8

由原料 3,5-二溴苯甲酸经酰氯化、酯化后，与水合肼反应制得联胺，再与 4-叔丁基苯甲酰氯反应关环后得到单体 (4)。然后利用 Suzuki 反应，与单体 (3) 反应得到化合物VIII。该化合物具有两条 p-型链及一条 n-型链。

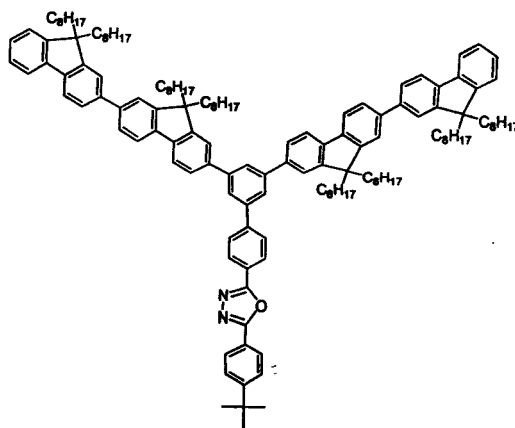


(3)



(4)





化合物VIII

实施例 9

其它同实施例 8, p-型链是由 3 个 9,9'-二辛烷基芴组成的齐聚物。

实施例 10

其它同实施例 8, n-型链是由 2 个苯与噁二唑的交替物组成的齐聚物。

实施例 11

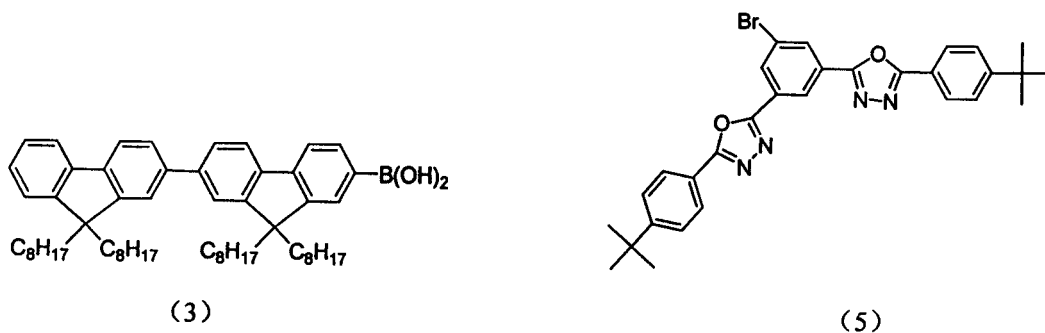
其它同实施例 8, p-型链是由 4 个 9,9'-二辛烷基芴组成的齐聚物。

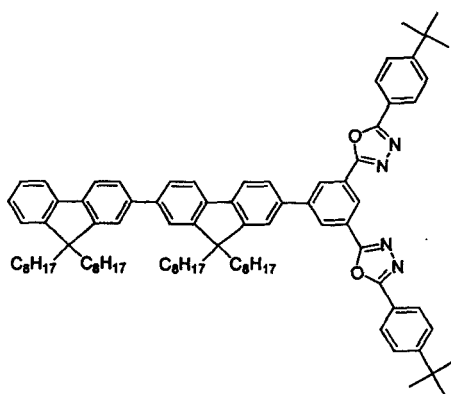
实施例 12

其它同实施例 8, p-型链是由 5 个 9,9'-二辛烷基芴组成的齐聚物。

实施例 13

由原料 5-溴-1,3-二苯甲酸经酰氯化、酯化后, 与水合肼反应制得联胺, 再与 4-叔丁基苯甲酰氯反应关环后得到单体 (5)。然后利用 Suzuki 反应, 与单体 (3) 反应得到化合物 IX。该化合物具有一条 p-型链及两条 n-型链。





化合物IX

实施例 14

其它同实施例 13, p-型链是由 3 个 9,9'-二辛烷基芴组成的齐聚物。

实施例 15

其它同实施例 13, p-型链是由 4 个 9,9'-二辛烷基芴组成的齐聚物。

实施例 16

其它同实施例 13, p-型链是由 5 个 9,9'-二辛烷基芴组成的齐聚物。

实施例 17

其它同实施例 3, n-型链是由 2 个吡啶组成的齐聚物。

实施例 18

其它同实施例 4, n-型链是由 2 个吡啶组成的齐聚物。

实施例 19

其它同实施例 4, n-型链是由 4 个吡啶组成的齐聚物。

实施例 20

其它同实施例 5, n-型链是由 2 个吡啶组成的齐聚物。

实施例 21

其它同实施例 5, n-型链是由 4 个吡啶组成的齐聚物。

实施例 22

其它同实施例 1, p-型链是由 3 个噻吩组成的齐聚物。

实施例 23

其它同实施例 2, p-型链是由 3 个噻吩组成的齐聚物。

实施例 24

其它同实施例 2, p-型链是由 4 个噻吩组成的齐聚物。

实施例 25

其它同实施例 7，p-型链是由 6 个噻吩组成的齐聚物。

专利名称(译)	星形结构的p - n高分子电致发光材料		
公开(公告)号	CN1583946A	公开(公告)日	2005-02-23
申请号	CN200410024607.X	申请日	2004-05-21
[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 忻愉 温贵安 冯嘉春 袁翔东		
发明人	黄维 忻愉 温贵安 冯嘉春 袁翔东		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	陆飞 沉云		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为一种有利于改善电子和空穴注入平衡的星形结构的高分子电致发光材料。该材料是从核发射出三条支链，三条支链可以是分别对空穴和电子具有良好传输作用的p - n嵌段型链，或者其中一条是p - 型链，另两条是n - 型链，或者其中一条是n - 型链，另两条是p - 型链。这种结构的分子有利于电子与空穴的注入平衡，并且能防止分子间聚集，避免荧光淬灭，从而提高材料和电致发光器件的发光效率。