

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510028907. X

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 8 日

[11] 公开号 CN 1730604A

[22] 申请日 2005.8.18

[21] 申请号 200510028907. X

[71] 申请人 徐良衡

地址 200437 上海市邯郸路 98 号无锡大厦 15 楼

[72] 发明人 徐良衡 姚红兵 高 芸

[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 7 页

[54] 发明名称

一类纳米材料修饰的电致发光材料及其制备方法

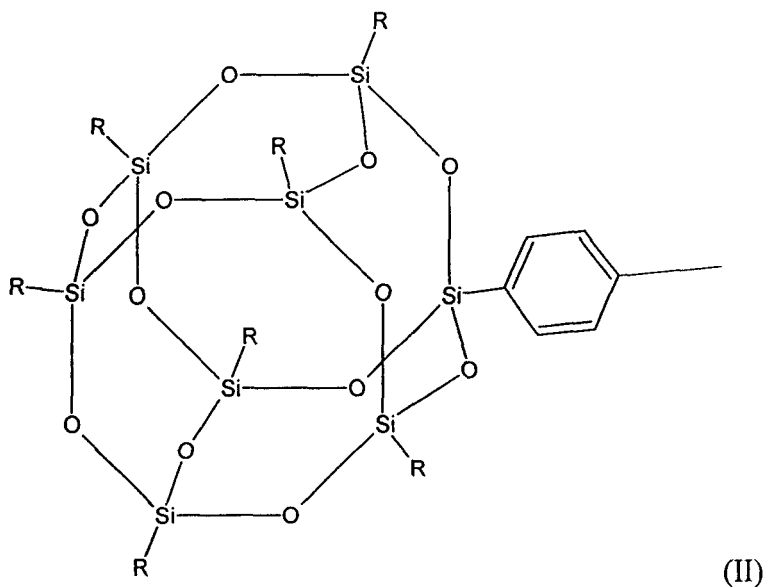
[57] 摘要

本发明属于精细化工技术领域，具体为一种经纳米材料修饰的电致发光聚合物材料。其中修饰纳米材料为球笼状结构的硅氧烷，粒径为 2 - 3nm，发光基团可以为乙炔单元、芴，及其改性单元的齐聚体或共聚体等。聚合物材料的分子量为 3000 - 1000000。该材料可通过 Gilch 反应式 Suzuki 反应合成。该聚合物可溶于普通的有机溶剂，具有良好的加工性能，可通过放置流延、浸涂流延、下滴流延、喷墨打印或者其它以溶液为主体的成膜方式在基本上形成光学可用的无针孔薄膜，可用于光学、电子和光电元件等领域。

1、一种经纳米材料修饰的电致发光聚合物材料，其特征在于结构如下：



其中，A 为球笼状结构的硅氧烷基团，是一种纳米材料，粒径为 2~3nm，其结构如下式所示：



其中，R 为环己基。

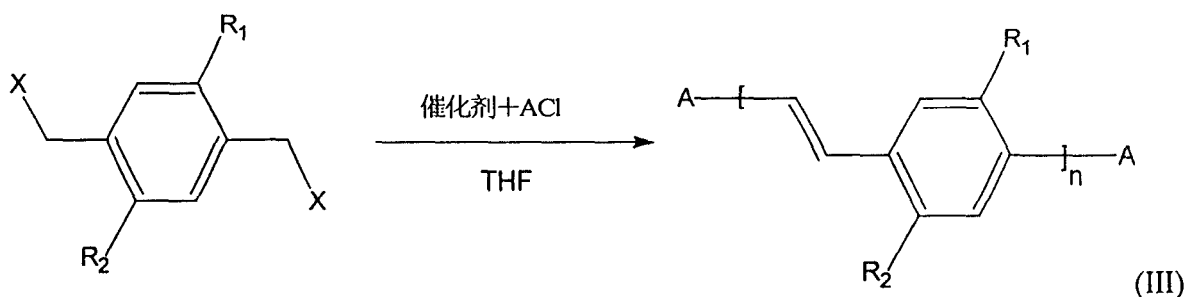
B 为发光基团。

2、根据权利要求 1 所述的电致发光聚合物材料，其特征在于所述发光基团为苯乙炔单元、茚，及其改性单元的齐聚体或共聚体。

3、根据权利要求 1 所述的电致发光聚合物材料，其特征在于分子量为 3000-1000000。

4、一种如权利要求 1 或 2 所述的电致发光聚合物材料的合成方法，其特征在于合成路线如下：

Gilch 反应：



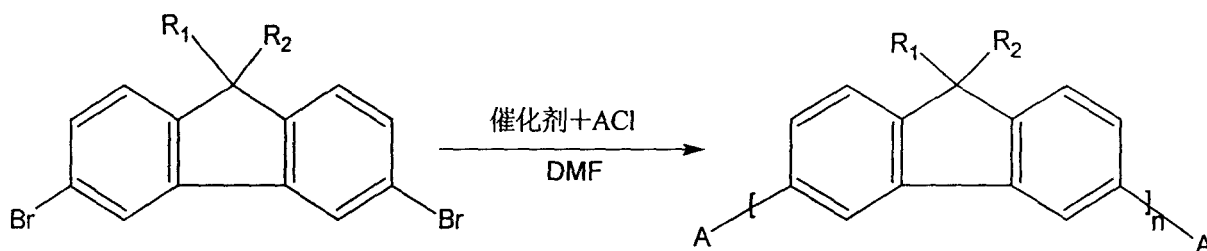
其中, X 为卤素, R_1 、 R_2 为苯环上的取代基, 是含 1~10 个碳原子的烷基、烷氧基或硅烷基;

催化剂为醇钠或醇钾, n 为 10~10000 的重复单元。

5、根据权利要求 4 所述的合成方法, 其特征在于具体条件如下: 以 THF 为溶剂, 在氮气保护下, 加入单体及纳米材料 ACI, 滴加催化剂, 控制聚合反应温度得发光材料; 其中, 单体与纳米材料 ACI 的摩尔比为 10000: 1~100: 1; 单体与催化剂的摩尔比为 1: 3~1: 10; 催化剂为含 1~10 个碳原子的醇钠或醇钾; 单体质量 (单位为克) 与溶剂体积 (单位为毫升) 的比为 1: 30~1: 300, 聚合时间为 2~48 小时; 聚合温度为 -70°C 至 -80°C 之间。

6、一种如权利要求 1 或 2 所述的电致发光聚合物材料的合成方法, 其特征在于合成路线如下:

Suzuki 反应



其中, X 为卤素, R_1 、 R_2 为苯环上的取代基, 是含 1~10 个碳原子的烷基、烷氧基或硅烷基;

催化剂为二 (环辛二烯) 镍, 环辛二烯和 2, 2'-联吡啶的混合物, n 为 10~10000 的重复单元。

7、根据权利要求 6 所述的合成方法, 其特征在于具体条件如下: 单体溶于 DMF 中, 加入催化剂二 (环辛二烯) 镍、环辛二烯、2, 2'-联吡啶的混合物, 在氮气保护下搅拌, 升温聚合反应一段时间, 加入纳米材料 ACI 再反应得发光材料; 其中, 单体与纳米材料 ACI 的摩尔比为 10000: 1~100: 1; 单体与催化剂二 (环辛二烯) 镍的摩尔比为 1: 1~1: 10; 单体质量 (单位为克) 与溶剂体积 (单位为毫升) 的比为 1: 10~1: 100, 聚合时间为 10~100 小时; 聚合温度为 60°C 至 120°C 之间。

8、如权利要求 1 或 2 所述电致发光聚合物材料在光学、电子和光电元件中的应用。

一类纳米材料修饰的电致发光材料及其制备方法

技术领域

本发明属于精细化工技术领域，具体涉及一类经纳米电致发光材料修饰的电致发光聚合物材料及其制备方法和在电致发光器件中的应用。

背景技术

聚合物电致发光器件（PLED）的出现标志着 OLED 领域研究开拓了一个崭新的舞台。聚合物具有良好的成膜性和易加工性，已经引起了学术、工业巨头的广泛关注，以欧美企业为主，包括飞利浦、杜邦、陶氏化学和西门子等大公司都增加了 PLED 领域的投资力度，其中飞利浦公司已经于 2002 年推出的配备 PLED 显示屏的剃须刀商品。

然而，聚合物电致发光器件的性能还不尽人意，在发光材料方面还存在以下几个缺点：（1）由于聚合物材料电致发光光谱过宽而引起的发光色纯度的问题；（2）聚合物材料的电致发光效率不尽人意；（3）器件的寿命问题。为了避免这些缺点，人们针对于发光材料的掺杂改性、小分子共聚改性、小分子接枝改性等进行了研究，发表了许多文章。但由于相分离、小分子的易结晶等都导致了器件上存在着某种缺陷，降低了器件的寿命。

纳米技术是继信息技术和生物技术之后，又一深刻影响社会经济发展的重大技术，它的迅猛发展将在 21 世纪促使几乎所有工业领域产生一场革命性的变化。纳米科技是指在纳米尺度（1nm 到 100nm 之间）上研究物质（包括原子、分子的操纵）的特性和相互作用，以及利用这些特性的多学科交叉的科学和技术，它使人类认识和改造物质世界的手段和能力延伸到原子和分子。而纳米材料具有大的比表面积、表面电子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加，小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等导致纳米微粒的热、磁、光、电等性能不同于常规粒子。

本发明将一种纳米材料用于修饰发光材料，其纳米效应导致发光材料在发光效率、发光寿命、色纯度上有了较大提高。

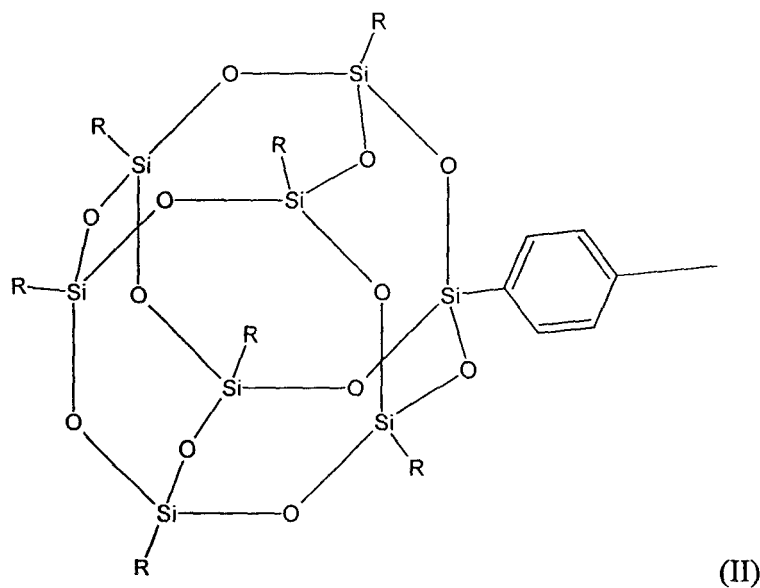
发明内容

本发明的目的是克服现有材料的缺陷，提供一种纳米材料修饰的电致发光聚合物材料，使该材料具有良好的发光性能、较好的色纯度及较长的发光寿命。

本发明提出的经纳米材料修饰的电致发光聚合物材料，其结构如下式所示：



其中，A 为球笼状结构的硅氧烷基团，是一种纳米材料，粒径为 2~3nm，其结构如下式所示：



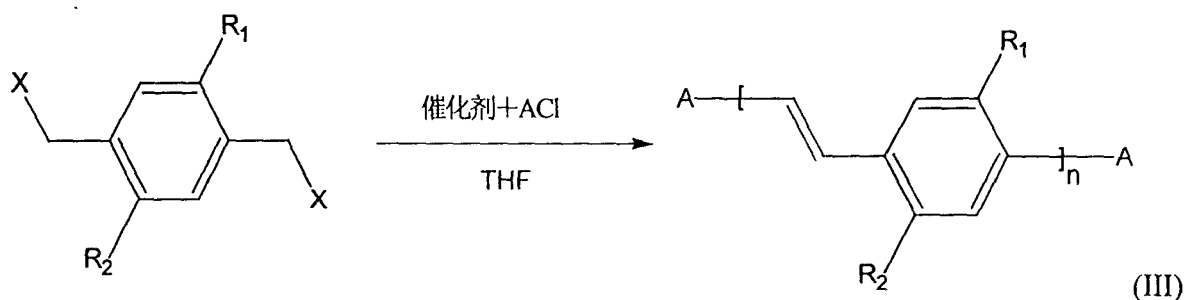
其中，R 为环己基。

B 为发光基团。具体可以是苯乙炔单元、芴，及其改性单元的齐聚体或共聚体等。

上述聚合物发光材料的分子量为 3000—1000000。

上述聚合物是通过常用的 Gilch 反应或 Suzuki 反应而合成。其合成路线如下式所示：

Gilch 反应：



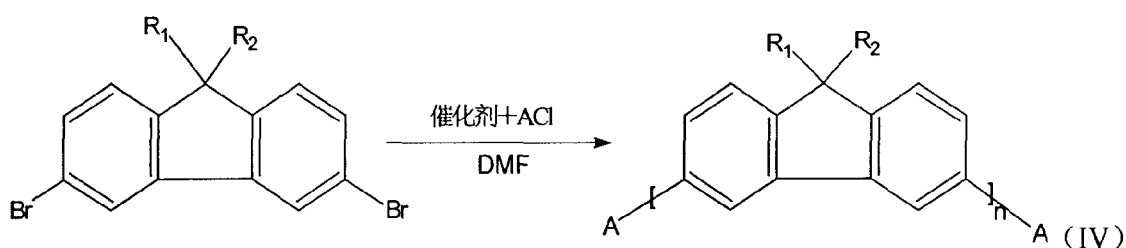
其中，X 为卤素， R_1 、 R_2 为苯环上的取代基，可以是含 1~10 个碳原子的烷基、烷氧基或硅烷基，可相同，也可不同。

A 为上面描述过的纳米材料，THF 为无水四氢呋喃，催化剂为醇钠或醇钾，n 为 10~10000 的重复单元。

在本发明中，Gilch 反应是在如下条件下进行的：以 THF 为溶剂，在氮气保护下，加

入单体及纳米材料 ACI (如果是对照例, 则不加纳米材料 A), 滴加催化剂, 控制聚合反应温度得发光材料; 其中, 单体与纳米材料 ACI 的摩尔比为 10000: 1—100: 1, 比较好的摩尔比为 200: 1—400: 1; 单体与催化剂的摩尔比为 1: 3—1: 10, 比较好的摩尔比为 1: 5—1: 7; 催化剂为含 1—10 个碳原子的醇钠或醇钾, 比较好的催化剂为甲醇钠或叔丁醇钾; 单体质量 (单位为克) 与溶剂体积 (单位为毫升) 的比为 1: 30—1: 300, 比较好的配比为 1: 50—1: 70, 聚合时间为 2—48 小时, 比较好的聚合时间为 18—25 小时左右; 聚合温度为 -70°C 至 -80°C 之间。

Suzuki 反应



其中, X 为卤素, R_1 、 R_2 为苯环上的取代基, 可以是含 1~10 个碳原子的烷基、烷氧基或硅烷基, 可相同, 也可不同。

除特别说明外, 这里及下文的 A 均指为上面描述过的纳米材料, DMF 为 N, N—二甲基甲酰胺, 催化剂为二 (环辛二烯) 镍、环辛二烯和 2, 2'—联吡啶的混合物, n 为 10—10000 的重复单元。

在本发明中, Suzuki 反应是在如下条件下进行的: 单体溶于 DMF 中, 加入催化剂二 (环辛二烯) 镍、环辛二烯、2, 2'—联吡啶的混合物 (三种催化剂的质量比 1: (1.8—2.5): (1.8—2.5)), 在氮气保护下搅拌, 升温聚合反应一段时间, 加入纳米材料 ACI 再反应 (如果是对照例, 则反应结束) 得发光材料; 其中, 单体与纳米材料 ACI 的摩尔比为 10000: 1—100: 1, 比较好的摩尔比为 200: 1—400: 1; 单体与催化剂二 (环辛二烯) 镍的摩尔比为 1: 1—1: 10, 比较好的摩尔比为 1: 3—1: 5; 单体质量 (单位为克) 与溶剂体积 (单位为毫升) 的比为 1: 10—1: 100, 比较好的配比为 1: 15—1: 25, 聚合时间为 10—100 小时, 比较好的聚合时间为 45—55 小时; 聚合温度为 60°C 至 120°C 之间, 比较好的聚合温度为 $80-100^{\circ}\text{C}$ 。

按上述方法合成的经修饰的电致发光材料可用于光学、电子和光电元件, 包括但不限于场致发光元件、发光器件、二极管、光电池、光敏元件、电气开关元件、各种电极/聚合物/电极元件等。

该聚合物可溶于普通的有机溶剂（例如四氢呋喃（THF）、甲苯、二甲苯、氯仿或四氯乙烷）中，具有良好的加工性能，因此通过旋转流延、浸涂流延、下滴流延、喷墨打印或者其它以溶液为主体的成膜的方式在基体（如玻璃、塑料、其它透明或者半透明材料）上形成光学可用无针孔薄膜。

在一个较好的例子里，将聚合物溶解在四氢呋喃或者甲苯中，最好在四氢呋喃中（玻璃基体，如果是塑料基体，如聚酯，则甲苯比较优秀）。配置成浓度约 0.1—20mg/ml，最好在 5~15 mg/ml。聚合物在室温下可以很好的溶解，也可以采取加热的方式制备溶液，以提高效率。一般在 1~20 小时内，最好在 20 分钟~10 小时溶解好聚合物。在得到透明溶液后，通过微米过滤器（0.1 微米~5 微米），除去所含有杂质。在室温下旋转流延该溶液，得到均匀薄膜，一般厚度在 30~500 微米的范围内。

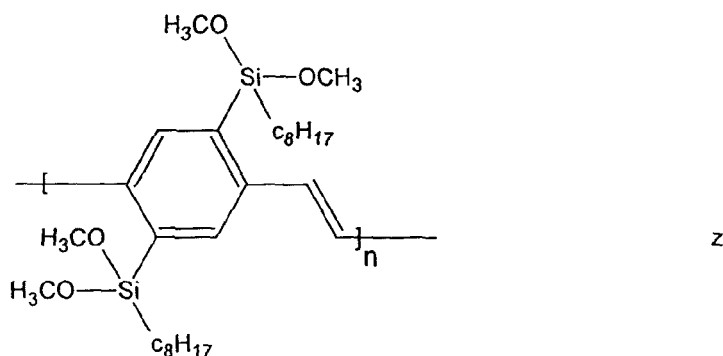
选用已经光刻好的 ITO（玻璃）为阳极，将上述要求的聚合物溶液旋涂到 ITO 玻璃表面，然后真空蒸镀铝作为阴极。

这类器件的制备，可以参照 J.H.Burroughs,D.D.C.Bradley,A.R.Brown 等，自然 347, 539（1990），美国专利 5869350，中国专利 1419575 等。

具体实施方式

下面将结合实施例进一步说明本发明，但实施例并不限制本发明的保护范围。

实施例一 合成 2,5-二（双甲氧基辛基硅基）-PPV：结构式如下：



2.0 克（3mmol）2,5-二（双甲氧基辛基硅基）对二溴苄溶于 100ml 无水四氢呋喃中，在氮气保护下搅拌，降温至-80℃于 15 分钟内滴加 1M 的叔丁醇钾 20ml，滴加完毕，保持该温度继续反应 20 小时，然后沉降于 500ml 甲醇中，抽滤，将所得固体溶于 100ml 四氢呋喃，再沉降于 500ml 甲醇中，抽滤，重复三次后所得固体真空干燥后得产物。

产物元素分析：

C: 70.43%（理论值：70.29%）

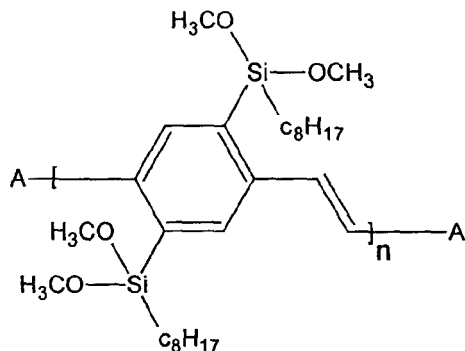
H: 10.31% (理论值: 10.46%)

Si: 11.62% (理论值: 11.71%)

GPC 分析: 重均分子量: 250000, 分散度: 2.45。

可以确定所得聚合物为产物。

实施例二 合成纳米材料修饰的 2,5-二(双甲氧基辛基硅基)-PPV: 结构式如下:



2.0(3mmol)克 2,5-二(双甲氧基辛基硅基)对二溴苯溶于 100ml 无水四氢呋喃中, 加入 AlCl_3 12mg(0.01mmol)克, 在氮气保护下搅拌, 降温至 -80°C 于 15 分钟内滴加 1M 的叔丁醇钾 20ml, 滴加完毕, 保持该温度继续反应 20 小时, 然后沉降于 500ml 甲醇中, 抽滤, 将所得固体溶于 100ml 四氢呋喃, 再沉降于 500ml 甲醇中, 抽滤, 重复三次后所得固体真空干燥后得产物。

产物元素分析:

C: 70.33% (理论值: 70.16%)

H: 10.25% (理论值: 10.44%)

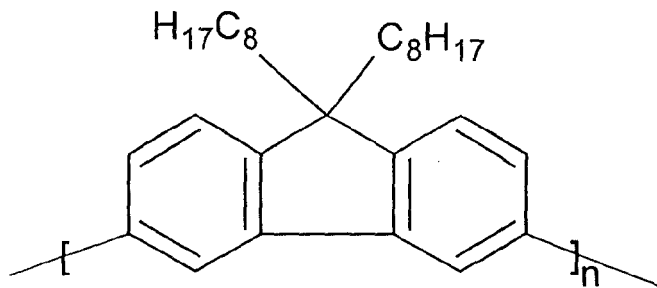
Si: 11.56% (理论值: 11.78%)

GPC 分析: 重均分子量: 280000, 分散度: 1.93。

可以确定所得聚合物为产物。

从 GPC 分析结果可以看出, 聚合物的纯度和分子量与没有纳米材料修饰的相比, 有了较大的提高。

实施例三 合成聚(9,9-二辛基)芴, 结构式如下:



5.0 克 (9.5mmol) 2,7-二溴-9,9-二辛基芴溶于 100ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中, 加入 5.0 克 2,2'-联吡啶, 10.0 克环辛二烯, 10.0 克 (36.5mmol) 二(环辛二烯)镍, 在氮气保护下搅拌, 升温到 90℃反应 48 小时, 然后沉降于 500ml 甲醇中, 抽滤, 将所得固体溶于 100ml 四氢呋喃, 再沉降于 500ml 甲醇中, 抽滤, 重复三次后所得固体, 经真空干燥后得产物。

产物元素分析:

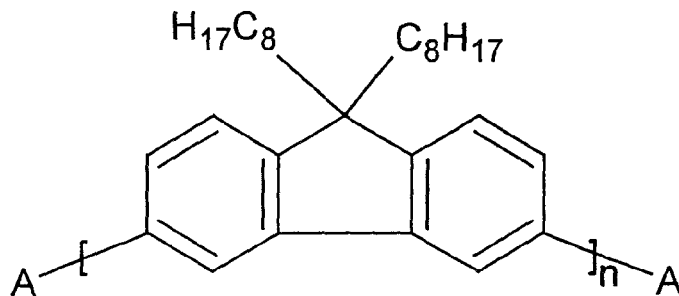
C: 89.42% (理论值: 89.69%)

H: 10.41% (理论值: 10.31%)

GPC 分析: 重均分子量: 53000, 分散度: 1.98。

可以确定所得聚合物为产物

实施例四 合成纳米材料修饰的聚(9,9-二辛基)芴, 结构式如下:



5.0 克 (9.5mmol) 2,7-二溴-9,9-二辛基芴溶于 100ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中, 加入 5.0 克 2,2'-联吡啶, 10.0 克环辛二烯, 10.0 克 (36.5mmol) 二(环辛二烯)镍, 在氮气保护下搅拌, 升温到 90℃反应 48 小时, 加入 35mg, 保持 90℃继续反应 12 小时, 然后沉降于 500ml 甲醇中, 抽滤, 将所得固体溶于 100ml 四氢呋喃, 再沉降于 500ml 甲醇中, 抽滤, 重复三次后所得固体真空干燥后得产物。

产物元素分析:

C: 88.62% (理论值: 88.71%)

H: 10.41% (理论值: 10.23%)

Si: 5.33% (理论值: 5.18%)

GPC 分析: 重均分子量: 86000, 分散度: 1.49。

可以确定所得聚合物为产物

从 GPC 分析可以看出, 聚合物的纯度和分子量与没有经过纳米材料修饰的相比, 有了较大的提高。

实施例五 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/聚合物发光材料/铝阴极。聚合物发光材料分别为实施例 1、2、3、4 制备的发光材料。基材为玻璃。各层厚度分别如下: 200/120/300, 单位: 微米。发光区域 0.25cm^2 。旋涂所用溶剂都是 THF。数据列于下表

	电致发光峰 λ (nm)	半峰宽 (nm)	亮度 $/\text{cd}/\text{m}^2^*$	发光效率/%	寿命/小时**
实施例 1	540	150	80	5	20
实施例 2	540	100	100	8	26
实施例 3	480	200	40	4	7
实施例 4	480	140	50	6	10

注: * ——为电压 3V 时的亮度

**——为电压 8V 时的寿命。

可以看出, 经纳米材料修饰后, 材料的发光亮度、发光效率与寿命都有了很大提高。

上面的描述和实施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)	一类纳米材料修饰的电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1730604A	公开(公告)日	2006-02-08
申请号	CN200510028907.X	申请日	2005-08-18
[标]申请(专利权)人(译)	徐良衡		
申请(专利权)人(译)	徐良衡		
当前申请(专利权)人(译)	徐良衡		
[标]发明人	徐良衡 姚红兵 高芸		
发明人	徐良衡 姚红兵 高芸		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	陆飞 沉云		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于精细化工技术领域，具体为一种经纳米材料修饰的电致发光聚合物材料。其中修饰纳米材料为球笼状结构的硅氧烷，粒径为2 - 3nm，发光基团可以为乙炔单元、苕，及其改性单元的齐聚体或共聚体等。聚合物材料的分子量为3000 - 1000000。该材料可通过Gilch反应式Suzuki反应合成。该聚合物可溶于普通的有机溶剂，具有良好的加工性能，可通过放置流延、浸涂流延、下滴流延、喷墨打印或者其它以溶液为主体的成膜方式在基本上形成光学可用的无针孔薄膜，可用于光学、电子和光电元件等领域。

