

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610058577.3

[43] 公开日 2007 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 101041773A

[22] 申请日 2006.3.22

[21] 申请号 200610058577.3

[71] 申请人 长兴化学工业股份有限公司

地址 中国台湾

[72] 发明人 陈瑞堂 谢育材

[74] 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限责任公司

代理人 王允方 刘国伟

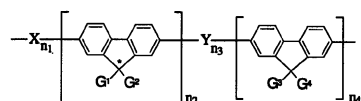
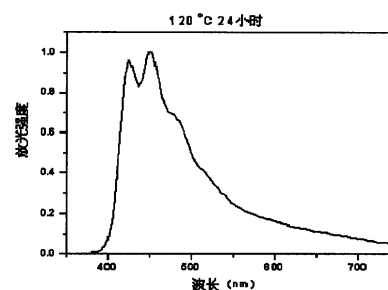
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

有机光电聚合物和其用途

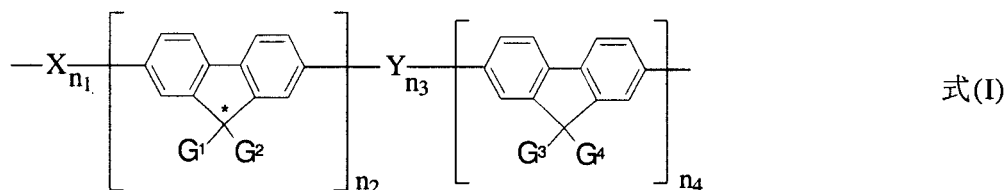
[57] 摘要

本发明提供一种结构式的有机光电聚合物式(I)，其可用于有机发光元件的发光层，作为蓝光材料。



式(I)

1. 一种具有如下结构式(I)的有机光电聚合物:



其中,

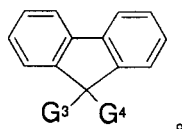
n_1 、 n_2 和 n_4 各为大于1的整数;

n_3 为0或大于1的整数;

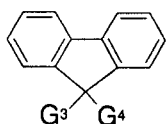
X和Y为经取代或未经取代的 C_4 - C_{60} 芳香族单元或脂肪族单元; 和

G^1 、 G^2 、 G^3 和 G^4 各为经取代或未经取代的 C_2 - C_{40} 芳香族基或脂肪族基;

其中 G^1 和 G^2 不相同, 且当 n_3 不为0时, X和Y不相同, 和当 n_3 为0时, X不等于



2. 根据权利要求1所述的有机光电聚合物, 其具有至少一个不对称中心。
3. 根据权利要求1所述的有机光电聚合物, 其中 n_1 、 n_2 和 n_4 各为1到300的整数; n_3 为0或1到300的整数; X和Y为经取代或未经取代的 C_6 - C_{40} 芳香族单元或脂肪族单元; 和 G^1 、 G^2 、 G^3 和 G^4 各为经取代或未经取代的 C_6 - C_{30} 芳香族基或脂肪族基。
4. 根据权利要求1所述的有机光电聚合物, 其中 n_3 为0; X为 C_6 - C_{40} -芳香族单元, 但不为



; 和 G^1 、 G^2 、 G^3 和 G^4 各为经取代或未经取代的 C_6 - C_{30} -芳香族基团。

5. 根据权利要求4所述的有机光电聚合物, 其中 G^1 、 G^2 、 G^3 和 G^4 各为苯基或经 C_{1-16} -烷基或 C_{1-16} -烷氧基单、二或三取代的苯基。
6. 根据权利要求1所述的有机光电聚合物, 其平均分子量介于30,000到3,000,000之间。
7. 根据权利要求6所述的有机光电聚合物, 其平均分子量介于40,000到1,200,000之间。
8. 一种用于有机发光元件中的发光层, 其包含根据权利要求1所述的有机光电聚合物。

有机光电聚合物和其用途

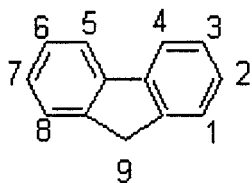
技术领域

本发明涉及一种有机光电材料，其可用于有机发光元件的发光层，作为蓝光材料。

背景技术

有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode, OLED)最早在1987年由柯达公司发表，是一种利用有机发光材料自身发光的特性以达到显示效果的显示元件。其主要是由一对电极和一有机发光层所构成，其中，此有机发光层中含有发光材料。当电流通过透明阳极和金属阴极间，电子和电洞会在发光材料内结合而产生激子时，便可使发光材料产生放光效果。

具以下化学结构的芴化物(Fluorenes)常作为有机发光二极管的蓝光材料：



(芴结构与结构上碳的编号)

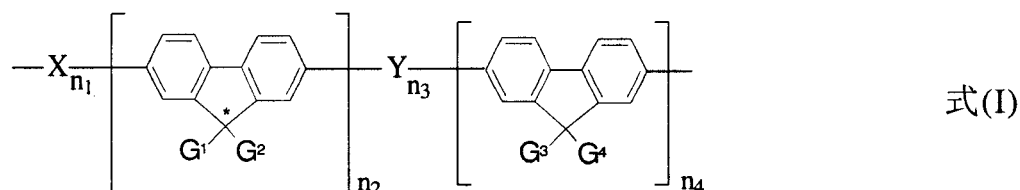
其主要原因为：(1)在先前文献的研究中发现聚芴化物(Polyfluorenes)的荧光放射波长涵盖400~460 nm(蓝光)，且热稳定性(Thermal Stability)、化学稳定性(Chemical Stability)都比较好，因此很适合作为有机蓝光发光体的主体；和(2)聚芴化物不论在溶液态或固态(Solid-State)，其荧光量子产率(Fluorescence Quantum Yield)都比较好(60~80%)，所以用于发光元件时能有较好的发光效率。

虽然如此，在发展的过程中，发现聚芴化物容易有堆叠状况发生，使其元件发光效率降低。因此本发明提出一种具有不对称中心的芴化物(Chiral Fluorene)高分子材料，可有效避免芴化物堆叠问题发生。

发明内容

本发明的目的在于提供一种有机光电聚合物，可作为有机发光层材料，并具有良好的发光效率。

本发明有机光电聚合物是一种具有不对称中心芴化物(Chiral Fluorene)的高分子材料，其具有如下结构式(I)：



其中，

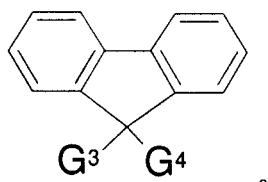
n_1 、 n_2 和 n_4 各为大于1的整数；

n_3 为0或大于1的整数；

X和Y为经取代或未经取代的 C_4 - C_{60} 芳香族单元或脂肪族单元；和

G^1 、 G^2 、 G^3 和 G^4 各为经取代或未经取代的 C_2 - C_{40} 芳香族基或脂肪族基；

其中 G^1 和 G^2 不相同，且当 n_3 不为0时，X和Y不相同，和当 n_3 为0时，X不等于



附图说明

图1代表于高温长时间(120℃，24小时)所制作的元件测得的EL光谱。

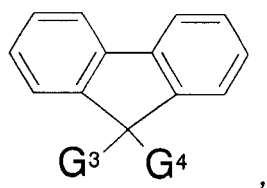
图2代表于低温短时间(100℃，30分钟)所制作的元件测得的EL光谱。

具体实施方式

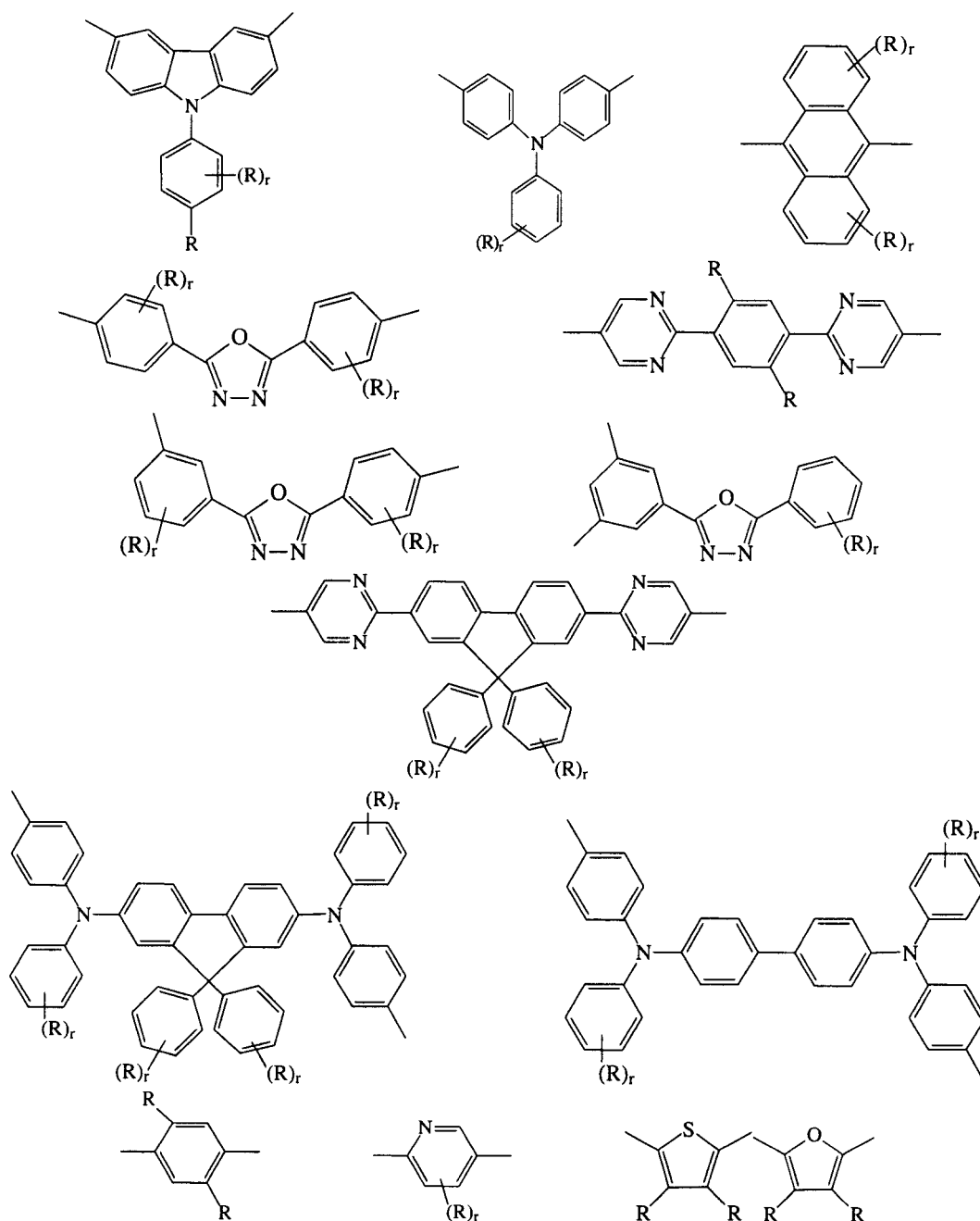
本发明为提高元件发光效率，达到避免芴化物堆叠状况发生，选择了在芴化物9号位置接上 G^1 与 G^2 两个不相同的取代基，并于高分子聚合过程中，在芴化物2号位置与7号位置分别接上X与Y的不相同基团，使9号位置的碳原子成为一不对称中心(Chiral Center)，所以合成所得的聚合物可能为R-构型也可能是S-构型，而当整个高分子链上因键结先后而分别带入R-构型或S-构型结构时，各高分子链因结构上的差异，比较不容易产生堆叠现象。

本发明具有至少一个不对称中心的式(I)聚合物中， n_1 、 n_2 和 n_4 优选为1到300的整数， n_3 为0或1至300的整数；X和Y各为经取代或未经取代的 C_6 - C_{40} 芳香族单元或脂肪族单元；和 G^1 、 G^2 、 G^3 和 G^4 各为经取代或未经取代的 C_6 - C_{30} 芳香族基或脂肪族基，但 G^1 和 G^2 不相同。

根据本发明的一优选具体实施例，上述式(I)中，当 n_3 不为0时，X和Y为 C_6 - C_{40} -芳香族单元，但两者不相同；且根据本发明的另一优选具体实施例，当 n_3 为0，X为 C_6 - C_{40} -芳香族单元，但X不为：



根据本发明的优选具体实施例，X和Y并无特殊限制，其例如但不限于下列芳香族单元：



上式中，各个R分别代表 C_1 - C_{16} 烷基或 C_1 - C_{16} 烷氧基，和 r 为0、1、2或3；和 G^1 、 G^2 、 G^3 和 G^4 各为经取代或未经取代的 C_6 - C_{30} -芳香族基团，优选为苯基或经 C_1 - C_{16} -烷基(优选为 C_1 - C_{10} -烷基)或 C_1 - C_{16} -烷氧基(优选为 C_1 - C_{10} -烷基)单、二或三取代的苯基。

本发明式(I)聚合物的平均分子量, 约介于30,000到3,000,000之间, 优选介于约50,000到1,200,000之间的平均分子量。

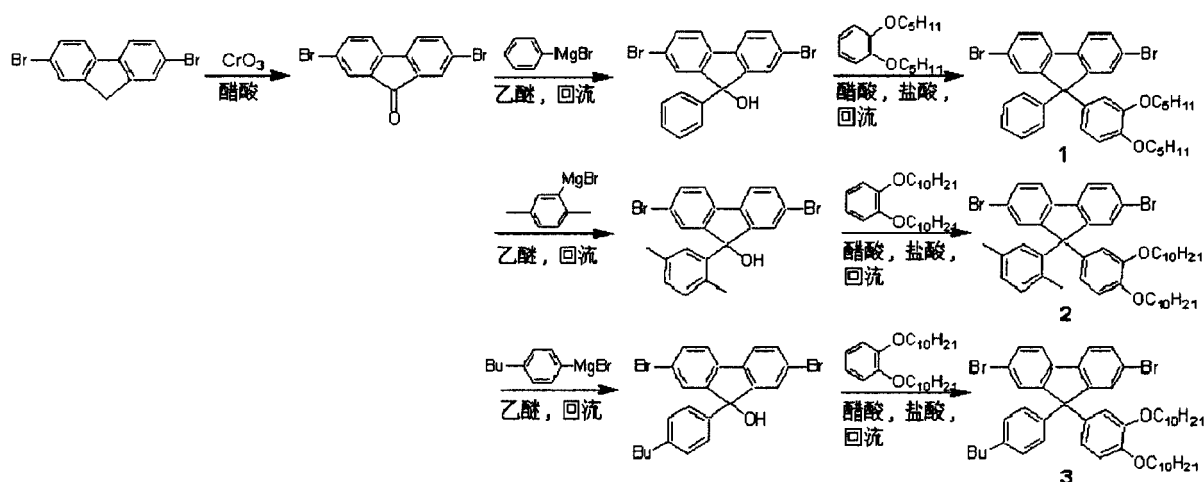
本发明式(I)有机光电聚合物, 可用于有机发光二极管元件中, 作为发光层材料。本发明聚合物可通过任何此技术中众所周知的方法, 并入有机发光二极管元件中作为发光层材料或发光层部分材料。换句话说, 本发明材料可与其它材料以不同的比例掺混后, 再涂布于元件上, 一起作为发光层材料。含本发明有机发光材料的发光层材料具有发射蓝光的性质, 同时展现良好的发光效率。

同时, 熟悉有机发光二极管元件的技术人员都了解, 如果对发光层作发光掺杂, 例如配合掺杂(Doping)技术, 以具有不对称中心芴化物高分子材料为发光层主体材料, 扮演能量供给者(Host)角色; 或具有不对称中心芴化物高分子材料为客体发光掺杂物, 扮演能量接受者(Guest)角色, 更可提升有机发光二极管元件的发光效率和调整发光光色。

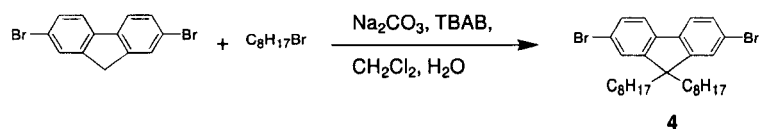
以下实施例用于对本发明作进一步说明, 但非用以限制本发明的保护范围。任何所属领域的技术人员, 可轻易实现的修改和改变, 均包含于本案说明书揭示内容的范围内。

芴衍生物的制作

芴的9号位置可容易的氧化成酮基, 如此一来可使9号位置上的碳带部分正电荷, 接下来便可利用芳香基的格林钠试剂(aryl Grignard reagent)在9号位置接上芳香基, 再利用Friedel-Crafts反应在9号位置接上第二个芳香基, 如此便能制作出9,9-二芳香基取代的芴中间体(如流程I所示起始物1或起始物2或起始物3)。另外, 直接在碱性条件下, 将2,7-二溴芴与1-溴辛烷反应可得起始物4。(如流程II所示)



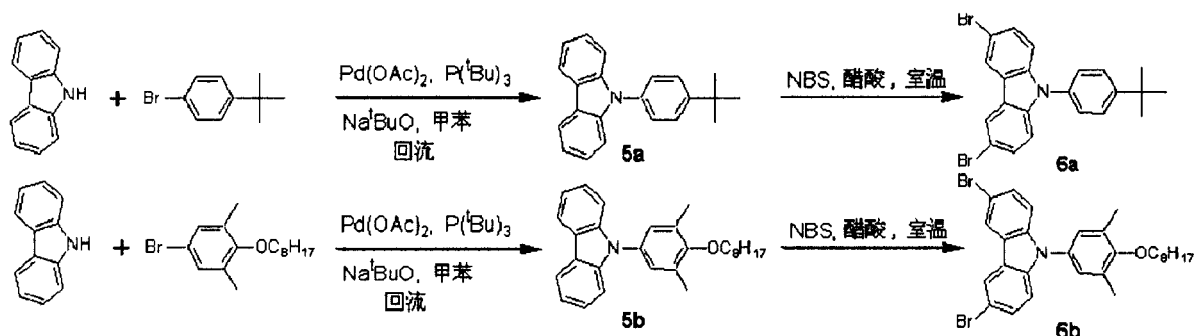
流程I



流程II

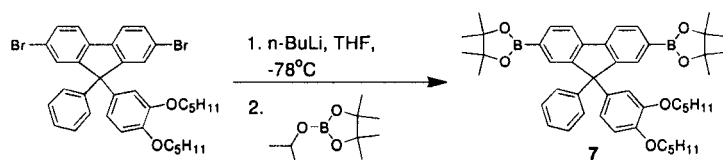
聚合单体的制作

咔唑(Carbazole)与1-溴-4-第三丁基苯在钯金属的催化下可得起始物**5a**和**5b**,再以N-溴代丁二酰亚胺(N-Bromosuccinimide, NBS)进行溴化,即可得高分子聚合单体**6a**和**6b**(如流程III所示)。



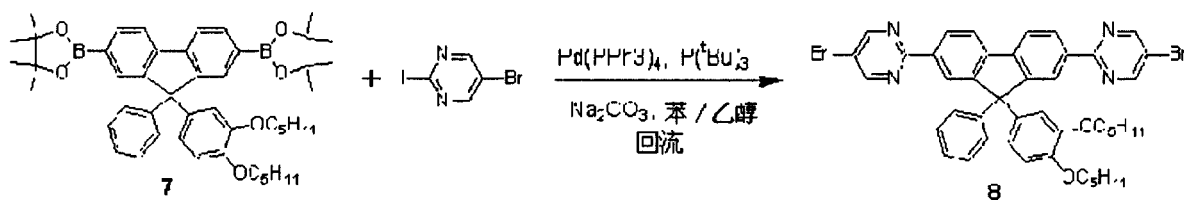
流程III

另外,利用正丁基锂与起始物**1**的溴置换后,接上硼酯即可得高分子聚合单体**7**(如流程IV所)。



流程IV

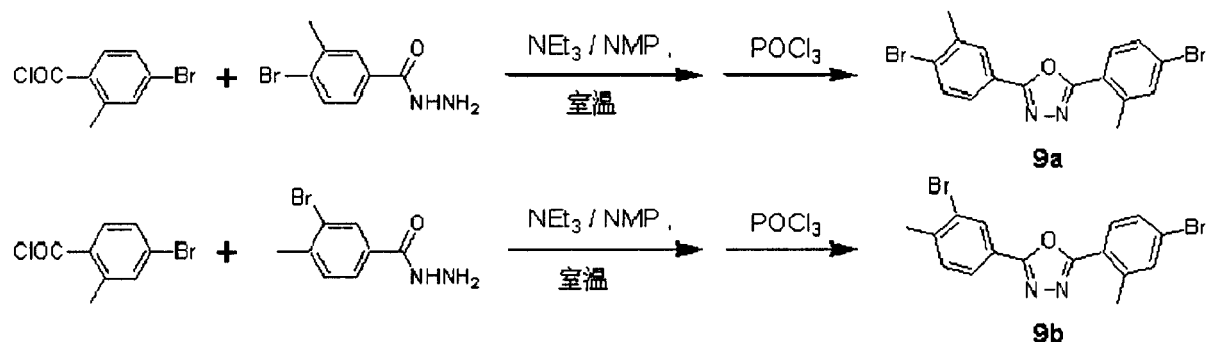
另外,在钯金属的催化下,将聚合单体**7**与2-碘-5-溴嘧啶反应,即可得高分子聚合单体**8**(如流程V所示)。



流程V

将2-甲基-4-溴苯酰氯与3-甲基-4-溴苯酰(或3-溴-4-甲基苯酰肼)在碱性条件下反应,

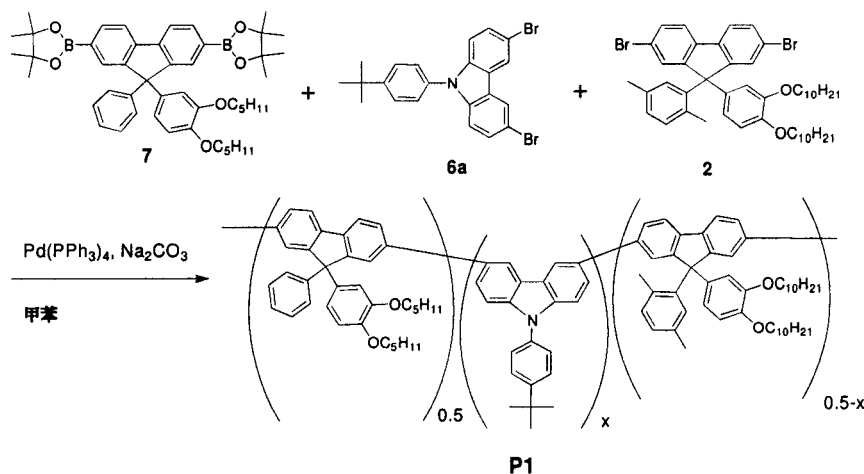
再以 POCl_3 脱水环化可得高分子聚合单体**9a**和**9b**(如流程VI所示)。



流程VI

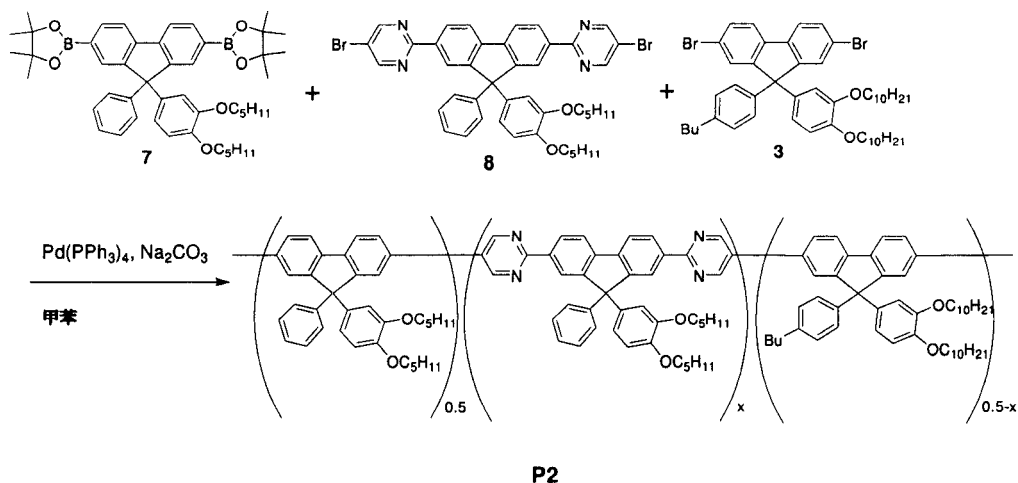
高分子聚合反应

将起始物**2**、单体**6a**与单体**7**混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茚化物的聚合物**P1**(如流程VII所示)，分子量为42874，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为1.77。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



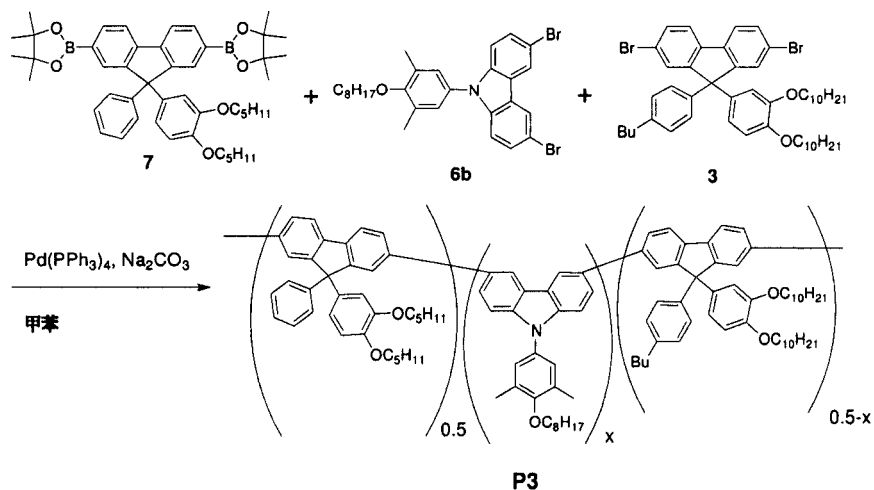
流程VII

将起始物**3**、单体**7**与单体**8**混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茚化物的聚合物**P2**(如流程VIII所示)，分子量为44068，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为1.89。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



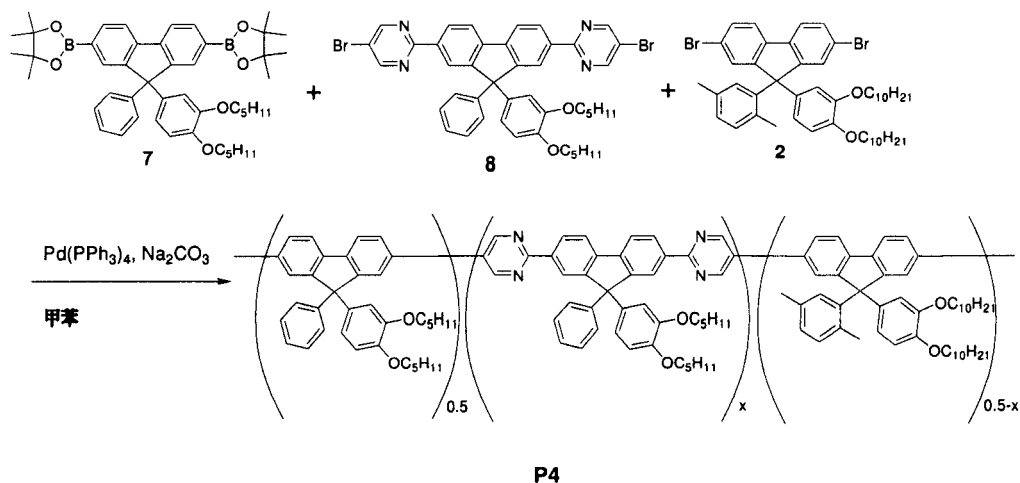
流程VIII

将起始物3、单体6b与单体7混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茚化物的聚合物P3(如流程IX所示)，分子量为89183，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为2.03。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



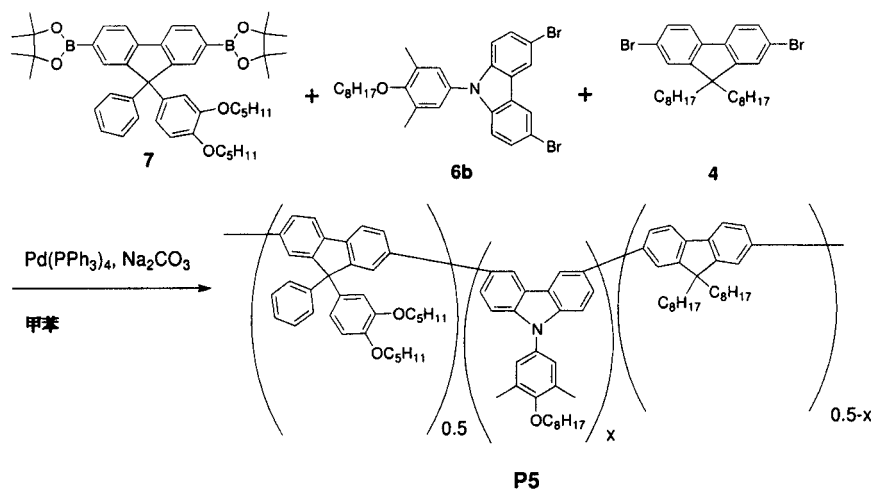
流程IX

将起始物2、单体7与单体8混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茚化物的聚合物P4(如流程X所示)，分子量为81665，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为2.05。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



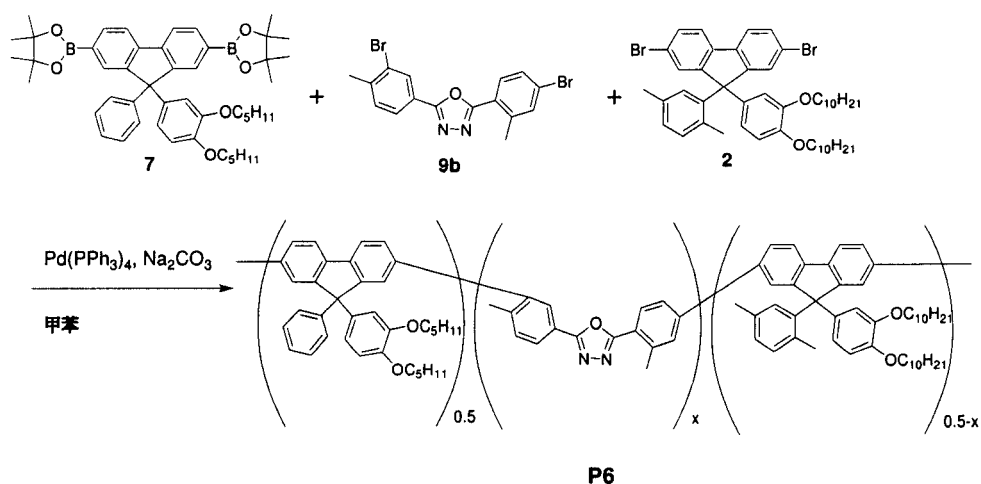
流程X

将起始物**6b**、单体**7**与单体**4**混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茈花物的聚合物**P5**(如流程XI所示)，分子量为83405，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为1.88。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



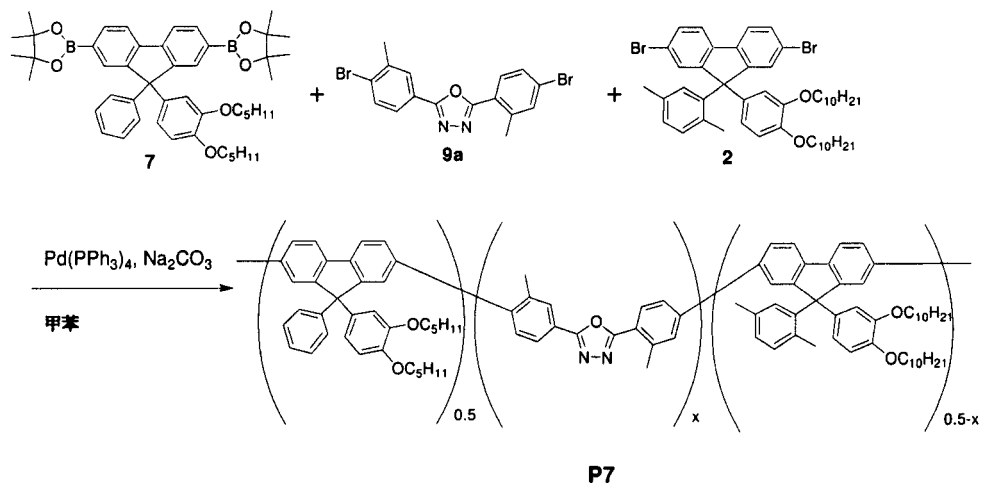
流程XI

将起始物**2**、单体**9b**与单体**7**混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茈花物的聚合物**P6**(如流程XII所示)，分子量为35128，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为1.64。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



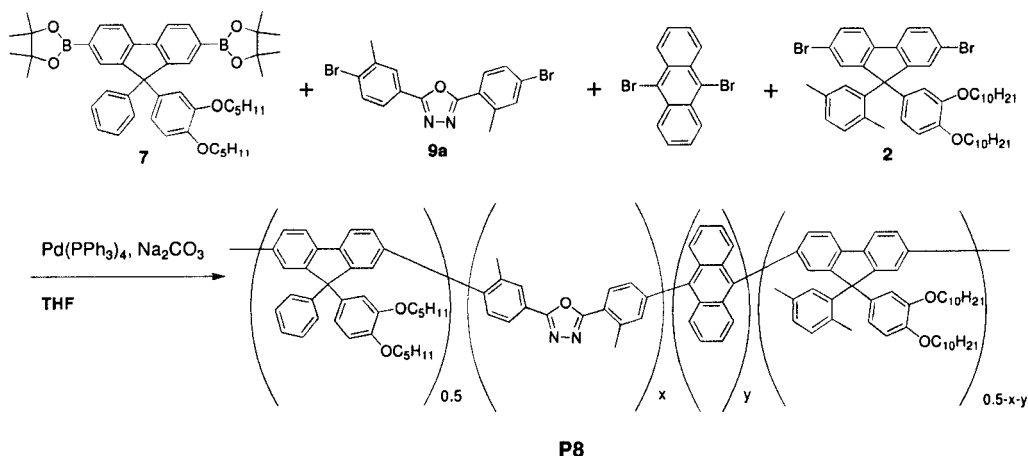
流程 XII

将起始物**2**、单体**9a**与单体**7**混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茆化物的聚合物**P7**(如流程XIII所示)，分子量为33401，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为1.58。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



流程 XIII

将起始物**2**、单体**9a**,9,10-二溴蒽与单体**7**混合，进行Suzuki偶合反应，合成具有不对称中心茆化物的聚合物**P8**(如流程XIV所示)，分子量为197456，分子量多散性(Polydispersity, PDI)为2.18。此聚合物在结构上，各分子链带有不同的光学活性中心。



流程 XIV

不对称中心芴化物光物理性质

将所合成的聚合物溶解于甲苯中，浓度在1%到3%之间，以500 rpm到3000 rpm作旋转涂布，将聚合物涂布在ITO玻璃表面，形成薄膜，并在 5.0×10^{-6} torr的压力下，将此薄膜镀上铝电极，施以3伏到20伏的电压驱动，以柯达的PR650光度计进行电激发光光谱(Electroluminescent spectrum)测量，图1和图2分别代表于高温长时间(120℃, 24小时)和低温短时间(100℃, 30分钟)所制作的元件测得的EL光谱。

高分子物性表：

聚合物	Mw	Mn	Mw/Mn	最大吸收波长(nm)	最大放射波长(nm)
P1	42874	24130	1.77	389	421
P2	44068	23346	1.89	388	421
P3	89183	39833	2.03	386	420
P4	81665	39833	2.05	390	421
P5	83405	44280	1.88	387	419
P6	35128	21468	1.64	386	424
P7	33401	21117	1.58	385	424
P8	197456	90466	2.18	389	446

注：吸收与放射波长数据为高分子溶于氯仿中测得。

从图1和图2的数据发现，经过高温长时间(120℃, 24小时)加热后的高分子薄膜所制作的元件，与低温短时间(100℃, 30分钟)加热制作的元件，并无明显不同，因此得知在本发明中导入的不对称中心确实发挥了避免高分子链堆叠的功效。

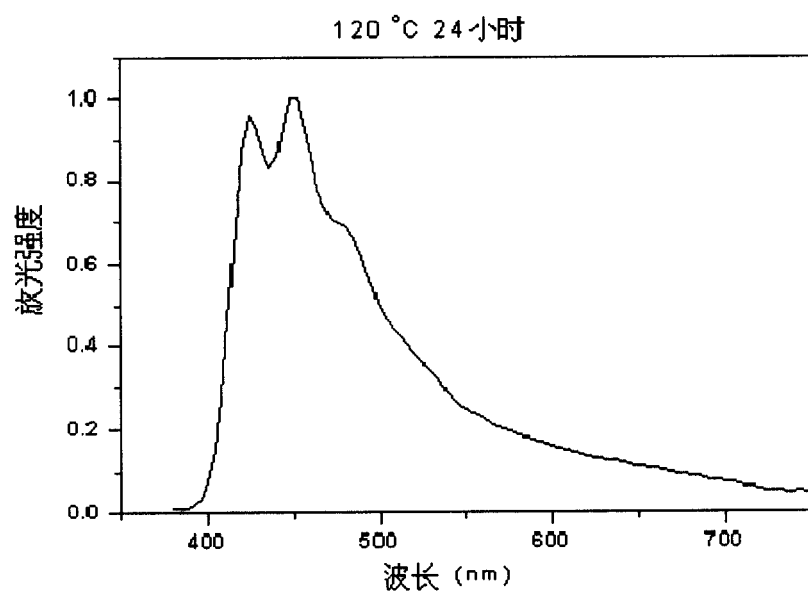


图 1

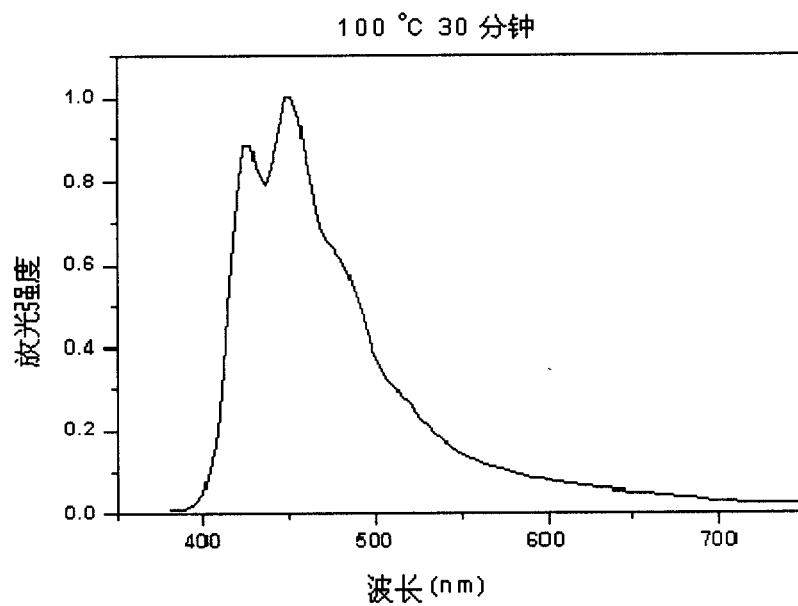


图 2

专利名称(译)	有机光电聚合物和其用途		
公开(公告)号	CN101041773A	公开(公告)日	2007-09-26
申请号	CN200610058577.3	申请日	2006-03-22
[标]申请(专利权)人(译)	长兴化学工业股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	长兴化学工业股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长兴化学工业股份有限公司		
[标]发明人	陈瑞堂 谢育材		
发明人	陈瑞堂 谢育材		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
代理人(译)	刘国伟		
其他公开文献	CN101041773B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种结构式的有机光电聚合物式(I)，其可用于有机发光元件的发光层，作为蓝光材料。

