

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410052697.3

[43] 公开日 2005 年 3 月 2 日

[11] 公开号 CN 1587342A

[22] 申请日 2004.7.9

[21] 申请号 200410052697.3

[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 朱 瑞 冯嘉春 徐 宁
温贵安

[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

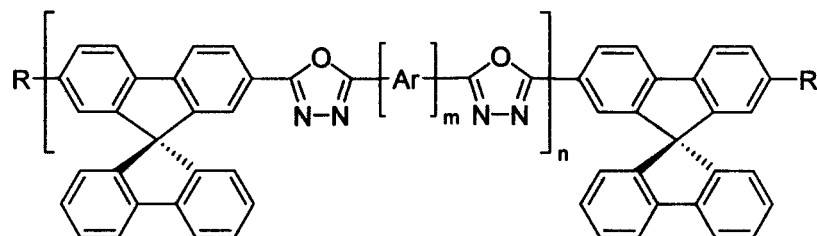
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一类含有螺旋茛结构的有机聚合物材料及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一类有利于改善电子和空穴注入和传输平衡性能、提高材料稳定性、结构相对规整的有机/聚合物电致发光材料。该类材料中含有螺旋茛结构、噻二唑结构、以及具有空穴传输性能的结构，如噻吩、寡聚噻吩、茛、寡聚茛、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩或苯并噻唑等。其中，噻二唑结构具有优良的电子传输性能，噻吩、寡聚噻吩、茛、寡聚茛、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩或苯并噻唑等结构具有空穴传输性能，而螺旋茛结构除了对传输有一定的作用外，还可以减少分子间的聚集体的形成，提高材料玻璃化转变温度，改善材料的热稳定性和光谱稳定性。这种结构的设计可以对电致发光材料的性能有着很好的改善效果。

1、一种有机/聚合物材料，其特征在于结构中引入噁二唑结构作为电子传输段（n 段），引入具有空穴传输性能的结构作为空穴传输段（p 段），其结构如下式所示：



其中，Ar 代表具有空穴传输性能的 p-型结构单体，m 代表单体的重复个数， $m \geq 1$ ；n 代表整个重复单元的个数， $n \geq 1$ ；R 代表用作聚合物分子链封端的基团。

2、根据权利要求 1 所述的有机/聚合物材料，其特征在于所说的具有传输性能的 p-型结构单体 Ar 为噻吩、寡聚噻吩、苝、寡聚苝、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩、苯并噻唑之一种。

3、根据权利要求 1 所述的有机/聚合物材料，其特征在于所述 p-型结构单体中含有长链烷烃、长链烷氧基的基团，或者含有芳性基团和长链烃基的基团。

4、根据权利要求 1 所述的有机/聚合物材料，其特征在于作为聚合物分子链封端的基团 R 为烷基，芳基，或 H 之一种。

5、一种如权利要求 1 所述有机/聚合物材料在电致发光器件中的应用。

一类含有螺旋茛结构的有机聚合物材料及其应用

技术领域

本发明属有机聚合物材料技术领域，具体涉及一类含有螺旋茛、噁二唑和 p-型芳性结构如噻吩、寡聚噻吩、茛、寡聚茛、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩或苯并噻唑等、结构相对规整的有机/聚合物材料及其应用。

背景技术

有机/聚合物电致发光器件(Organic/Polymer Light-Emitting Device, OLED/PLED)的迅猛发展给显示技术领域带来了一次革命性的变革。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，代表了未来显示技术领域的发展趋势。

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/m^2 。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。

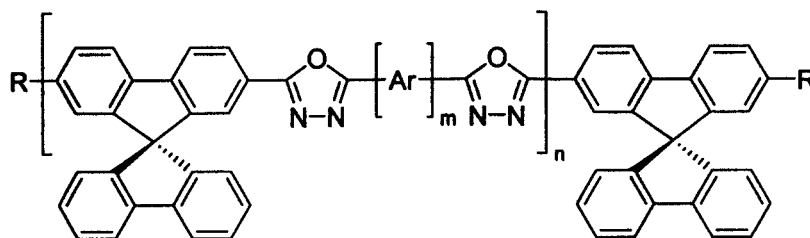
另外, 用作发光层的电致发光材料, 其稳定性问题也是一个急需解决的问题。小分子有机化合物由于容易结晶, 因而在制成器件后容易在膜中形成黑点, 从而降低器件的寿命; 而具有无定形特征的寡聚物和聚合物材料则可以在一定程度上避免这种情况的发生, 因而需要开发一种能够具有较高的热稳定性的聚合物材料。然而, 现有的一些聚合物电致发光材料, 比如聚芴类材料, 在固态的时候容易形成激基缔合物或分子聚集体, 造成其发光的淬灭和器件效率的降低, 因而, 提高材料的光谱稳定性也尤为重要。近年来的一些研究表明, 在聚合物中引入螺旋芴结构可以在一定程度上提高材料的热稳定性和光谱稳定性, 在有机/聚合物电致发光材料领域有着很重要的应用前景。

发明内容

本发明的目的在于提出一种能够改善材料电子和空穴的注入和输出平衡性能, 提高材料热稳定性和光谱稳定性的有机/聚合物材料及其应用。

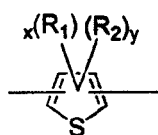
本发明提出的有机/聚合物材料, 是在材料的结构中, 引入噁二唑结构作为电子传输段 (n 段), 引入具有空穴传输性能的结构作为空穴传输段 (p 段), 这些具有空穴传输性能的结构有噻吩、寡聚噻吩、芴、寡聚芴、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩、苯并噻唑等, 而螺旋芴结构除了对传输有一定的作用外, 还可以减少分子间的聚集体的形成, 从而提高材料稳定性的。

本发明所说有机/聚合物电致发光材料的结构如下式所示:

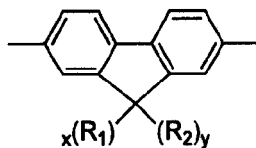


其中, Ar 代表具有空穴传输性能的 p-型结构单体, 为具有芳性的体系, m 代表单个 Ar 结构的重复个数, $m \geq 1$; n 代表整个重复单元的个数, $n \geq 1$, R 代表用作聚合物分子链封端的基团。

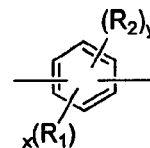
上述材料中, 具有空穴传输性能的 p-型结构 Ar, 可以是噻吩、寡聚噻吩、芴、寡聚芴、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩、苯并噻唑等结构之一种。例如:



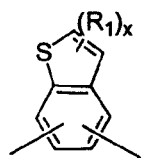
噻吩



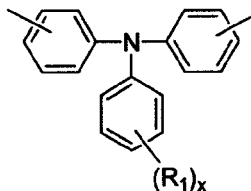
芴



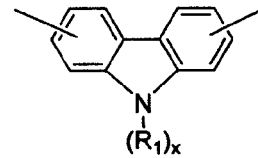
苯



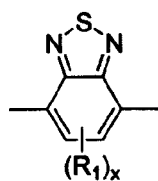
苯并噻吩



三苯胺



咔唑

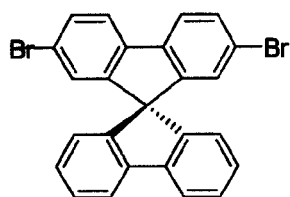


苯并噻唑

在这些具有空穴传输性能的结构中， R_1 和 R_2 指代一些相同或不同的、用于增强材料溶解性的基团，如长链烷烃（如辛基、己基、十二烷基等）、长链烷氧基（如 2-乙基己氧基、辛氧基等），也可以是含有芳基和长链烃基的基团，比如：(4-辛氧基)苯基，(4-(2-乙基己氧基))苯基等； x 和 y 也可以相同或不同， $x, y < 3$ 。

上述材料中，作为分子链封端的基团 R ，可以是烷基，也可以是芳基，也可以是 H 原子或其他结构。

上述材料的合成原料主要有两类，其结构如下：



原料一



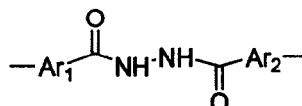
原料二

它们都是含有溴原子（也可以是碘原子）作为反应活性端。

上述材料的制备方法主要有如下两种：

方法一：首先，将两种原料的卤素活性端均转化为羧酸结构，具体的方法也主要有两种：其一，使用卤素与丁基锂反应形成 $R-Li$ 结构，而后再与干燥的 CO_2 反应将其转化为相应的羧酸；其二，将卤素原子转化腈基，而后水解得到羧基（两种方法均可以参考文献：Jianfu ding, Michael Day, Gilles Robertsonm and Jacques Roovers; *Macromolecules* 2002, 35: 3474-3483)。

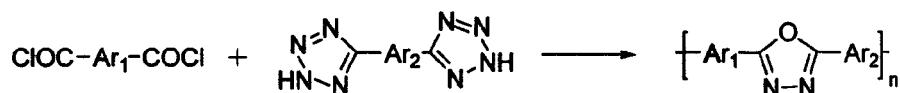
其次,将其中一种具有二羧基结构的原料转化为相应的二酰氯单体,而将另外一种原料转化为相应的二肼基结构,在无水的条件下,以碱性溶剂作反应介质,实现两种双官能团单体之间的官能团反应,脱去 HCl,实现缩合,形成如下的结构:



其中, Ar₁ 或 Ar₂ 指代螺旋苄结构和前述的 p-型单元结构。

而后,再使用 POCl₃ 作为脱水剂,将两 Ar₁ 和 Ar₂ 间的结构进行脱水关环,从而形成噁二唑的结构。类似的反应方法可以参考文献: Hong Meng and Wei Huang; *J.Org.Chem.* **2000**, 65:3894-3901。

方法二:先将其中的一种原料按照第一种方法述及的办法转化为相应的二酰氯,而将另一种含卤素的原料先转化为相应二腈基结构,而后再转化为相应的四唑结构。二酰氯结构与具有两个四唑结构的单体在碱性条件下回流即可得到目标的化合物,反应通式如下所示:



其中, Ar₁ 或 Ar₂ 指代螺旋苄结构或前述的 p-型单元的结构, n≥1。

(这种方法具体可以参考文献: Jianfu ding, Michael Day, Gilles Robertsonm and Jacques Roovers; *Macromolecules* **2002**, 35: 3474-3483。)

另外,根据具体的合成过程中的情况,在原料的选择上可能会不同于以上所述两种原料的结构,而且目标化合物的合成方法也并不局限于上述的两种方法。

本发明所涉及的化合物主要用作有机聚合物电致发光器件的制备。此外,本发明所涉及的材料还可在其他领域的具有广泛应用,比如有机集成电路,有机场效应晶体管,有机薄膜晶体管,有机太阳能电池,有机激光二极管等等领域的应用。

附图说明

图 1 为模型分子的溶液和固体的紫外吸收和荧光光谱谱图。

其中,溶液为使用 CHCl₃ 作为溶剂,溶液浓度<10⁻⁵mol/L;荧光光谱使用 380nm 的光进行激发。

具体实施方式

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:

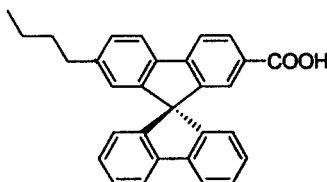
一、合成单体:

实施例 1, 合成 2,7-二溴-9,9'-螺旋茱

该化合物的制备过程描述于: Wang-Lin Yu, Jian Pei, Wei Huang, and Alan J.Heger; Adv. Mater. 2000,12:828-831

实施例 2, 合成 2-丁基-7-羧基-9,9'-螺旋茱

该化合物的结构如下式:

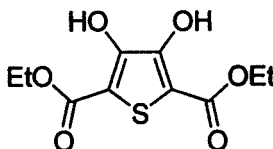


称取 0.95g 2,7-二溴-9,9'-螺旋茱 (2mmol), 置于 50ml 圆底烧瓶中, 使用双排管抽真空充氮气以保证体系干燥。取 20ml 经无水处理过的 THF, 注入到体系中。使体系冷却到 -78℃。向其中缓慢注入 1.6M 的 n-BuLi 3.5ml (5.6mmol), 约 2 小时内加完, 而后使体系缓慢回复到室温, 保持 1h。再将体系冷却到 -78℃。向体系中通经干燥处理的 CO₂ 气流, 反应约 2h, 再使体系缓慢回复到室温, 再反应 2h。混合液使用 2M 的盐酸酸化处理, 而后以乙醚萃取。有机相以无水 MgSO₄ 干燥。将溶剂蒸干, 粗产物通过柱层析进行分离, 可以分离出目标产物, 约 0.25g, 产率约为 30%。

¹H-NMR(DMSO-d₆, 400MHz): 12.87-12.80(s, 1H, COO-H), 8.08-7.94(m, 5H, Ar-H), 7.44-7.38(td, 2H, Ar-H), 7.30-7.26(dd, 1H, Ar-H), 7.18-7.10(td, 2H, Ar-H), 7.02-7.00(d, 1H, Ar-H), 6.62-6.58(d, 2H, Ar-H), 6.48-6.45(s, 1H, Ar-H), 2.46-2.41(t, 2H, Ar-CH₂-), 1.40-0.70(m, 7H, -CH₂-CH₂-CH₃)

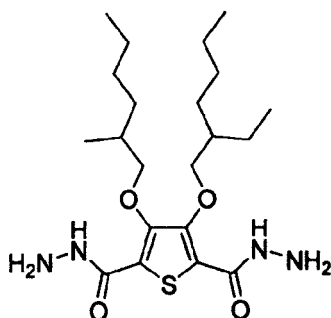
实施例 3, 合成 2,5-二乙氧羰基-3,4-二羟基噻吩

该化合物的结构如下式所示, 其制备过程描述于: Tetrahedron, 1967, Vol.23,pp.2437-2441



实施例 4, 合成 2,5-二酰肼-3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩

该单体的结构如下式所示:



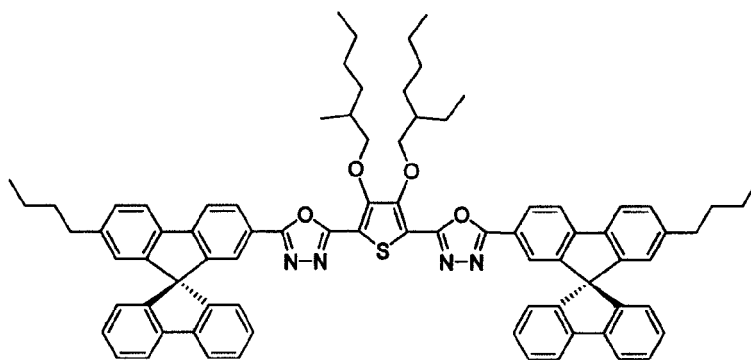
2,5-二乙氧羰基-3,4-二羟基噻吩 (26g, 0.1mol), K_2CO_3 (30g, 0.22mol) 以及 2-乙基-1-溴己烷 (42.3g, 0.22mol) 溶于 150ml DMF 中, 在 90℃ 下加热回流过夜。以乙醚萃取产物, 有机相以 $MgSO_4$ 干燥。蒸干溶剂后, 所得残留液体以乙酸乙酯/石油醚=4:6 进行柱层析得到淡黄色液体产物, 为 2,5-二乙氧羰基-3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩约 35g。而后将所得液体溶于 100ml 乙醇, 并向其中加入 18ml 水合肼, 混合液在 70℃ 下回流约 24h, 再蒸去乙醇, 水相以氯仿萃取。有机相使用 $MgSO_4$ 干燥后, 蒸去溶剂, 以乙酸乙酯/石油醚=6:4 作为洗脱液进行柱层析。得到产物约为 30g, 为略带淡黄色蜡状固体。

¹H-NMR(DMSO-d₆, 400MHz): 8.82-8.75(s, 2H, -NH-), 4.58-4.50(s, 4H, -NH₂), 4.05-3.95(d, 4H, -OCH₂-), 1.72-0.80(broad, 30H, -CH(C₂H₅)C₄H₉)

二、合成只含有一个重复单元的模型分子化合物:

实施例 5

模型分子的结构如下式所示:



P1

取 2-丁基-7-羧基-9,9'-螺旋茛 0.18g (0.43mmol), 向其中加入 5ml SOCl_2 , 在 80°C 下回流 5h, 使羧基酰氯化。而后减压蒸去过量的 SOCl_2 , 向体系中缓慢滴加 2,5-二酰肼-3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (0.085g, 0.19mmol) 与 10ml 无水吡啶的混合液, 混合物在 80°C 下回流约 5h, 而后将混合物滴加到水中, 使用氯仿进行萃取。蒸干溶剂后, 得到固体残留。向固体残留物中加入 10ml 的 POCl_3 , 在 80°C 左右回流约 5h, 而后将混合物水解, 使用氯仿萃取, 溶剂蒸干后得到黄褐色的固体, 通过柱层析的方法可以获得约 0.1g 的目标产物。

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz): 8.17-8.12(dd, 2H, Ar-H), 7.95-7.91(d, 2H, Ar-H), 7.90-7.85(d,

4H, Ar-H), 7.83-7.79(d, 2H, Ar-H), 7.45-7.35(m, 6H, Ar-H), 7.25-7.21(dd, 2H, Ar-H), 7.15-7.09(td, 4H, Ar-H), 6.76-6.71(d, 4H, Ar-H), 6.57-6.54(s, 2H, Ar-H), 4.10-3.99(m, 4H, -OCH₂-), 2.50-2.43(t, 4H, Ar-CH₂-), 1.70-0.71(broad, 44H, -CH(C₂H₅)C₄H₉, -CH₂-CH₂-CH₃)

模型分子 P1 的固体和溶液的紫外吸收和荧光光谱谱图参见附图。

三、有机聚合物电致发光器件的制备:

实施例 6, 制备有机聚合物电致发光器件

ITO 透明导电玻璃经清洗后, 将模型化合物 P1 溶于 THF(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。

ITO 透明导电玻璃经清洗后, 在其上依次蒸镀 CuPc 和 NPB, 然后用均匀涂布一层模型化合物的 THF 的溶液, 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 7, 制备有机薄膜场效应晶体管

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 50μm 的源极和漏极后, 将实施例 5 中模型化合物 P1 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。

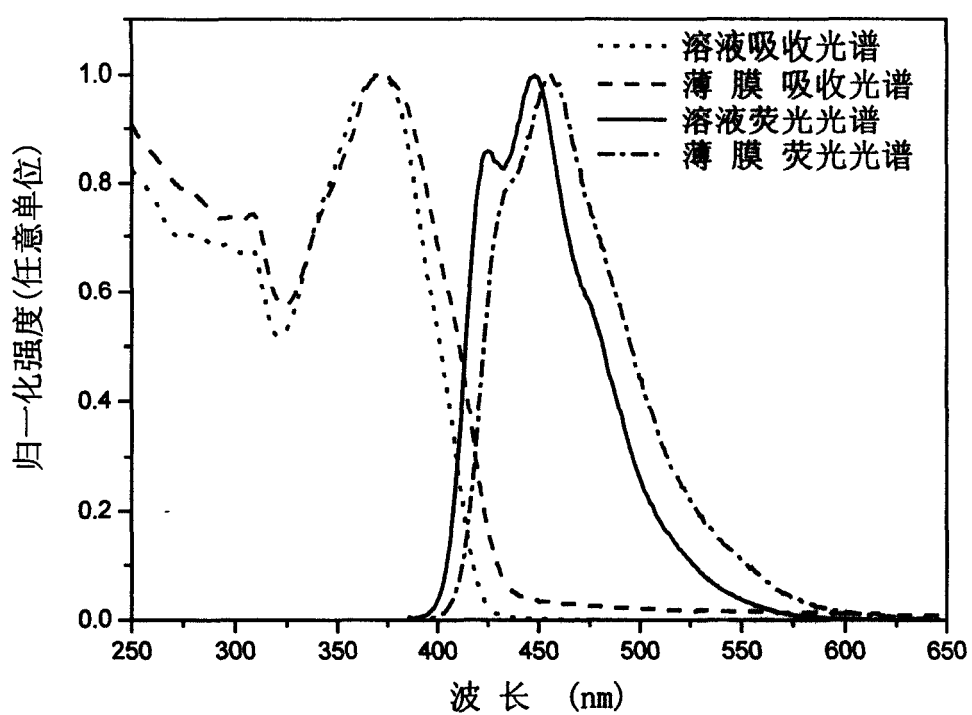


图 1

专利名称(译)	一类含有螺旋苄结构的有机聚合物材料及其应用		
公开(公告)号	CN1587342A	公开(公告)日	2005-03-02
申请号	CN200410052697.3	申请日	2004-07-09
[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 朱瑞 冯嘉春 徐宁 温贵安		
发明人	黄维 朱瑞 冯嘉春 徐宁 温贵安		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/00		
代理人(译)	陆飞 沉云		
其他公开文献	CN100395269C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一类有利于改善电子和空穴注入和传输平衡性能、提高材料稳定性、结构相对规整的有机/聚合物电致发光材料。该类材料中含有螺旋苄结构、噁二唑结构、以及具有空穴传输性能的结构，如噻吩、寡聚噻吩、苄、寡聚苄、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩或苯并噻唑等。其中，噁二唑结构具有优良的电子传输性能，噻吩、寡聚噻吩、苄、寡聚苄、三苯胺、咔唑、取代苯、苯并噻吩或苯并噻唑等结构具有空穴传输性能，而螺旋苄结构除了对传输有一定的作用外，还可以减少分子间的聚集体的形成，提高材料玻璃化转变温度，改善材料的热稳定性和光谱稳定性。这种结构的设计可以对电致发光材料的性能有着很好的改善效果。

