

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510029514.0

[43] 公开日 2006 年 3 月 8 日

[11] 公开号 CN 1743408A

[22] 申请日 2005.9.8

[21] 申请号 200510029514.0

[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 汪伟志 范曲立

[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 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

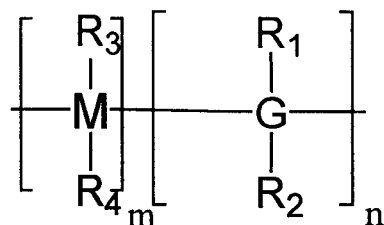
[54] 发明名称

$\sigma - \pi$ 共轭型有机聚合物材料及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明属有机聚合物材料技术领域，具体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及其制备方法。该类材料中含有电子传输结构的单元以及具有空穴传输性能的结构，如聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等。其中聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等结构具有良好的空穴传输性能，并且取代烷基的引入可以减少分子间的聚集体的形成。聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等结构有利于提高材料的玻璃化转变温度，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苎或寡聚苎或聚苎，或者引入 1, 3, 4-噁二唑、取代苯胺、吡啶、苯并咪唑、萘、三唑、噻唑、喹啉、蒽或吩嗪结构作为电子传输段，引入具有空穴传输性能的聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷作为空穴传输段，其结构如下式所示：



其中，M 代表具有电子传输性能的 n-型结构单元；G 代表具有空穴传输性能的 p-型结构单元，n 代表单体的重复个数， $n \geq 1$ ；m 代表整个重复单元的个数， $m \geq 1$ ； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 指代一些相同或不同的、用于增强材料溶解性的基团，包括：烷基 C_nH_{2n+1} ($n = 1 \sim 12$)，长链烷氧基，不饱和烷基链或芳香烃链，或者含有芳基和长链烃基的基团。

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电子传输性能的 n-型结构为苎或寡聚苎或聚苎，或者 1, 3, 4-噁二唑、取代苯胺、吡啶、苯并咪唑、萘、三唑、噻唑、喹啉、蒽或吩嗪。

3、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空穴传输性能的 p-型结构中 G 为聚硅烷、聚锗烷或聚锡烷中的一种。

4、根据权利要求 1 所述的有机/聚合物材料，其特征在于所述烷基 C_nH_{2n+1} 为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基；所述长链烷氧基为 2-乙基己氧基、辛氧基；所述不饱和烷基链或芳香烃链为乙烯基、烯丙基、对苯乙烯基、羟丁基乙烯基醚基或羟乙基乙烯基醚基；所述含有芳基和长链烃基的基团为苯基，(4-辛氧基)苯基或(4-(2-乙基己氧基))苯基。

5、一种如权利要求 1 所说的化合物的制备方法，其特征在于具体步骤如下：

(1) 含硅聚合物的合成

以两端为卤素取代的 M 为原料，先溶于 -78°C 的四氢呋喃中，然后加入丁基锂，反应形成 R-Li 结构，而后再与干燥的二卤二烷基硅烷单体反应，将其转化为相应的二卤取代单体；将此单体与二卤二烷基硅烷单体在非极性溶剂与碱金属的回流体系中加热反应，或者用超声反应，得到产物；产物分别用异丙醇、乙醇和甲醇沉淀精制；

(2) 含锗聚合物的合成

以两端为卤素取代的 M 为原料, 先溶于 -78°C 的四氢呋喃中, 然后加入丁基锂, 反应形成 R-Li 结构, 而后再与干燥的二卤二烷基锗烷单体反应, 将其转化为相应的二卤取代单体; 将此单体与一定量的二卤二烷基锗烷单体在非极性溶剂与键金属的回流体系中加热反应, 或者用超声反应, 得到产物; 产物分别用异丙醇、乙醇和甲醇沉淀精制;

(3) 含锡聚合物的合成

以两端为卤素取代的 M 为原料, 先溶于 -78°C 的四氢呋喃中, 然后加入丁基锂, 反应形成 R-Li 结构, 而后再与干燥的二卤二烷基锡烷单体反应将其转化为相应的二卤取代单体; 将此单体与一定量的二卤二烷基锡烷单体在非极性溶剂与键金属的回流体系中加热反应, 或者用超声反应, 得到产物; 产物分别用异丙醇、乙醇和甲醇沉淀精制。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于:

(1) 加入钠的量为理论量的 1.2 倍, 反应物的浓度为 $0.1\sim 0.5\text{ mol/L}$;

(2) 加热反应时间为 $2\sim 36$ 小时, 超声反应时间为 $0.5\sim 12$ 小时;

(3) 非极性溶剂为正己烷、甲苯、二甲苯、石油醚、四氯化碳、环己烷、十二烷和环辛烷中的一种或几种的混合物;

(4) 碱金属为锂、钠、钾、镁中的一种或几种的混合物。

7、一种如权利要求 1 所述有机/聚合物材料在电致发光器件、有机场效应晶体管、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和有机纳米信息存储中的应用。

σ - π 共轭型有机聚合物材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属有机聚合物材料技术领域，具体涉及一类同时对电子和空穴均有平衡传输能力，且含有独特 p-型结构(如聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等)、结构相对规整的有机/聚合物材料及其制备方法和应用。

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 10 V，亮度高达 1000 cd/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 14 V 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. Heeger 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

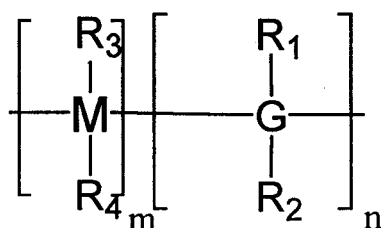
感,非常难于压缩。所以,为了开发出高效稳定的 PLEDs 而制作出本征结构就有平衡的电子空穴传输性能的聚合物就显得很有意义了。

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/聚合物材料及其制备方法和应用。

本发明提出的有机/聚合物材料,是在材料的结构中,引入苄或者寡聚苄或者聚苄,或者引入 1,3,4-噁二唑、取代苯胺、吡啶、苯并咪唑、蔡、三唑、噻唑、喹啉、蒽或吩嗪等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聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等。

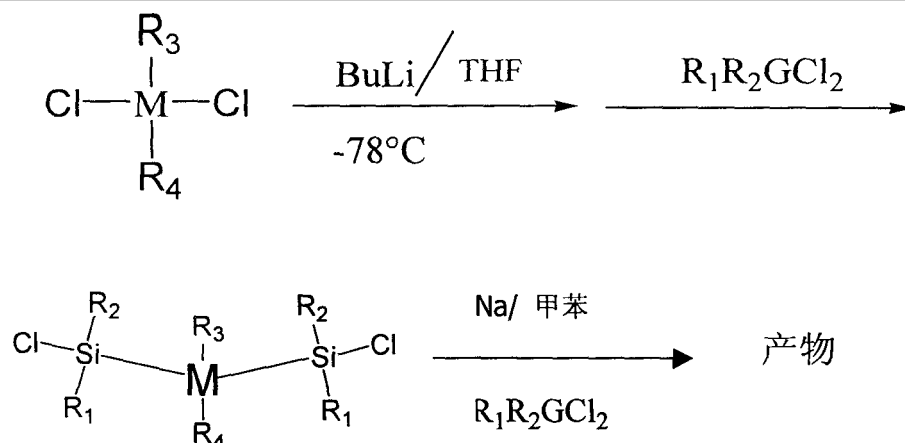
本发明所说有机/聚合物电致发光材料的结构如下式所示:



其中, M 代表具有电子传输性能的 n-型结构单元; G 代表具有空穴传输性能的 p-型结构单元, n 代表单体的重复个数, $n \geq 1$; m 代表整个重复单元的个数, $m \geq 1$; R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 指代一些相同或不同的、用于增强材料溶解性的基团,如烷基 C_nH_{2n+1} ($n = 1 \sim 12$; 如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等); 长链烷氧基(如 2-乙基己氧基、辛氧基等); 不饱和烷基链或芳香烃链,如: 乙烯基、烯丙基、对苯乙烯基、羟丁基乙烯基醚基、羟乙基乙烯基醚基; 也可以是含有芳基和长链烃基的基团,比如: 苯基, (4-辛氧基)苯基, (4-(2-乙基己氧基))苯基等。

本发明提出的材料是一种 $\sigma - \pi$ 共轭型有机聚合物材料。

上述材料的制备方法如下:



以两端为卤素取代的 M 为原料，先溶于 -78°C 的四氢呋喃中，然后加入丁基锂，反应形成 R-Li 结构而后再与干燥的二卤二烷基硅烷单体或者二卤二烷基锗烷单体或二卤二烷基锡烷单体反应将其转化为相应的二卤取代单体。将此单体与一定量的二卤二烷基硅烷单体或者二卤二烷基锗烷单体或二卤二烷基锡烷单体在非极性溶剂与键金属的回流体系中加热反应一定时间，或者用超声反应一定时间得到产物。产物分别用异丙醇、乙醇和甲醇沉淀精制。得到相应的含硅聚合物或者含锗聚合物或者含锡聚合物。

上述方法中，(1) 加入钠的量为理论量的 1.2 倍，反应物的浓度为 $0.1\sim 0.5\text{ mol/L}$ ；(2) 加热反应时间为 2~36 小时，超声反应时间为 0.5~12 小时；(3) 非极性溶剂包括正己烷、甲苯、二甲苯、石油醚、四氯化碳、环己烷、十二烷和环辛烷等中的一种或几种的混合物；(4) 碱金属包括锂、钠、钾、镁等中的一种或几种的混合物。

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，溶液为使用石油醚（ $60-90^\circ\text{C}$ ）作为溶剂，溶液浓度 $<1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ；荧光光谱使用 380 nm 的紫外光进行激发。

具体实施方式

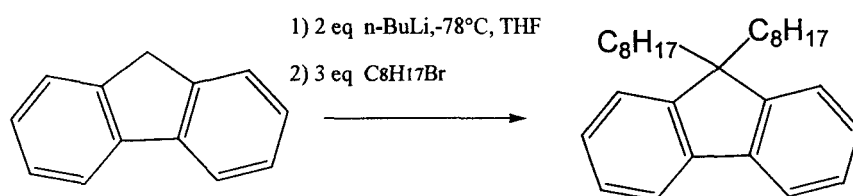
以下通过实施例对本发明进行进一步说明，而不是限制本发明的范围。

一、合成单体：

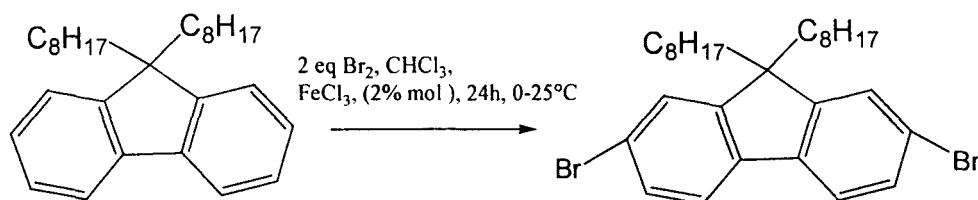
实施例 1，合成 2,7-二溴-9,9-二辛基芴（参考美国专利 5962631）

在 120 mL 含有 8.48 g (51.1 mmol) 芴的 -78°C 四氢呋喃溶液中滴加入 42.92 mL (107.31 mmol) 的丁基锂 (2.5 M 的正己烷溶液; Aldrich)。混合物在 -78°C 下搅拌 45 min，再加

入 22.70 g (117.53 mmol) 的溴辛烷, 溶液升到室温搅拌3 小时。混合物倒入水中并用醚萃取, 有机层用盐水洗涤并用硫酸镁干燥, 减压除去溶剂, 过量的溴辛烷减压蒸馏除去(44 °C/0.3 mmHg)。得到19.75 g 浅棕色的 9,9-二辛基芴。[熔点: 34-37 °C. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 150.63, 141.15, 126.98, 126.70, 122.78, 119.64, 55.01, 40.46, 31.84, 30.11, 29.26, 29.05, 23.77, 22.64, 14.09. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.82 (dd, 2H, $J = 4.3$ Hz), 7.42 (m, 6H), 2.12 (m, 4H, $J = 3.8$ Hz), 1.35-1.24 (m, 20H), 0.96 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz), 0.79 (m, 4H, $J = 3.8$ Hz). 元素分析 Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{42}$: 390.651. Found: 390.598.]



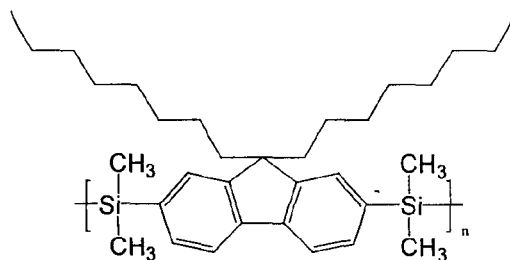
9,9-二辛基芴(15.01 g, 38.42 mmol) 溶于58 mL 0 °C 的 CHCl_3 并加入96 mg (0.59 mmol) 的三氯化铁和4.14 mL (80.52 mmol) 的液溴。反应在黑暗中进行, 溶液升到室温继续反应 3 小时。将反应液倒入水中并用硫代硫酸钠洗去红褐色的溴, 水层用 CHCl_3 萃取两次, 合并有机层用硫酸镁干燥得到 21.07 g (>99%) 浅棕色的产物。[熔点: 44-47 °C. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 152.44, 138.94, 130.04, 126.07, 121.38, 120.96, 55.56, 40.02, 31.63, 29.78, 29.04, 29.01, 23.51, 22.47, 13.94. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.53 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz), 7.46 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz), 7.44 (d, 2H, $J = 1.1$ Hz), 1.91 (m, 4H, $J = 3.7$ Hz), 1.26-1.05 (m, 20H), 0.83 (t, 6H, $J = 3.6$ Hz), 0.58 (m, 4H, $J = 3.5$ Hz).]



实施例 2, 合成两端带卤素的寡聚芴 (参考文献 Y Geng, A Trajkovska, D Katsis, et al. J Am Chem Soc 2002, 124, 8337-8347.)

二、合成模型分子化合物:

实施例 3, 模型分子的结构如下式所示:

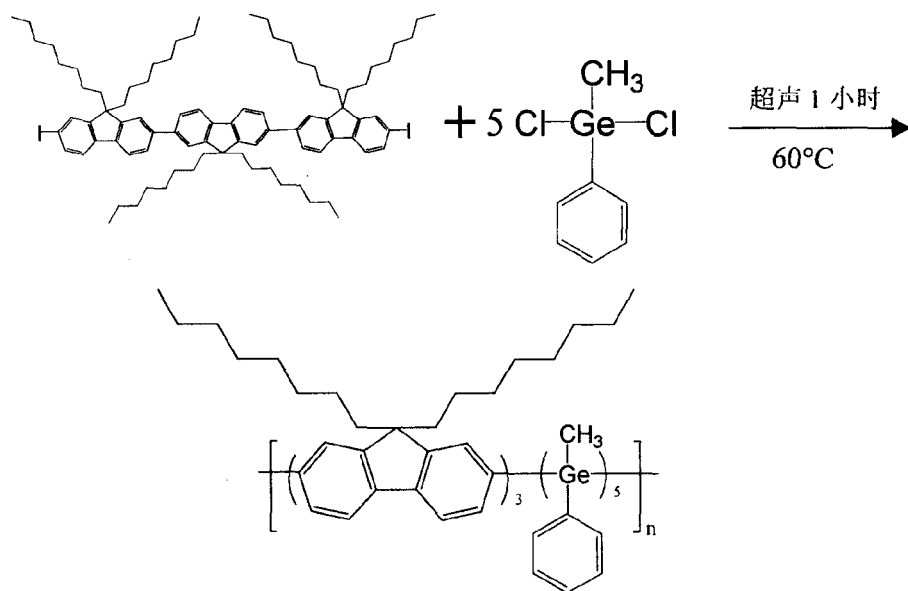


P1

称取 1.0924 g (0.002 mol) 的 2, 7 二溴二辛基芴溶于 -78°C 的四氢呋喃中, 然后加入 2.5 mL 1.6 M 的正丁基锂/正己烷 (0.004 mol) 反应 30 min。而后, 加入 0.512 g 二氯二烷基硅烷单体 (0.004 mol) 在室温反应 180 min。用多孔膜除去生成的锂盐, 减压蒸馏除去溴丁烷与溶剂得到 1.023 g (收率 89%) 产物。将此产物与 0.228 g (0.00178 mol) 二氯二甲基硅烷单体滴加入浸在 60°C 超声波洗槽中含有 10 mL 甲苯/0.046 g 钠的回流体系的玻璃瓶中反应 1 小时得到棕黄色液体。将其倾倒入 100 mL 甲醇中, 离心沉淀聚合物。所得聚合物再用异丙醇溶解除去不溶物。最后得到 0.481 g (收率 47%) 聚合物。 $M_n=4600$, $M_w/M_n=1.37$ 。

模型分子 P1 的溶液的紫外吸收和荧光光谱谱图参见附图。

实施例 4, 模型分子的结构如下式所示:



P2

称取 2.838 g (0.002 mol) 的两端带碘基的二辛基寡聚芴溶于 -78°C 的四氢呋喃中, 然后加入 2.5 mL 1.6 M 的正丁基锂/正己烷 (0.004 mol) 反应 30 min。而后, 加入 2.36 g 二氯甲基苯基锗烷单体 (0.01 mol) 在室温反应 180 min。用多孔膜除去生成的锂盐, 减压蒸馏除去碘丁烷与溶剂。将得到的产物加入浸在 60°C 超声波洗槽中含有 10 mL/0.046 g

钠的回流体系的玻璃瓶中反应 1 小时得到棕黄色液体。将其倾到入 100 mL 甲醇中，离心沉淀聚合物。所得聚合物再用异丙醇溶解除去不溶物。最后得到 2.19g(收率 55%)聚合物。 $M_n=7400$, $M_w/M_n=1.44$ 。

三、有机聚合物电致发光器件的制备：

实施例 5，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 溶于石油醚（60—90℃）（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石油醚溶液，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 6，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 50 μm 的源极和漏极后，将实施例 3 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。

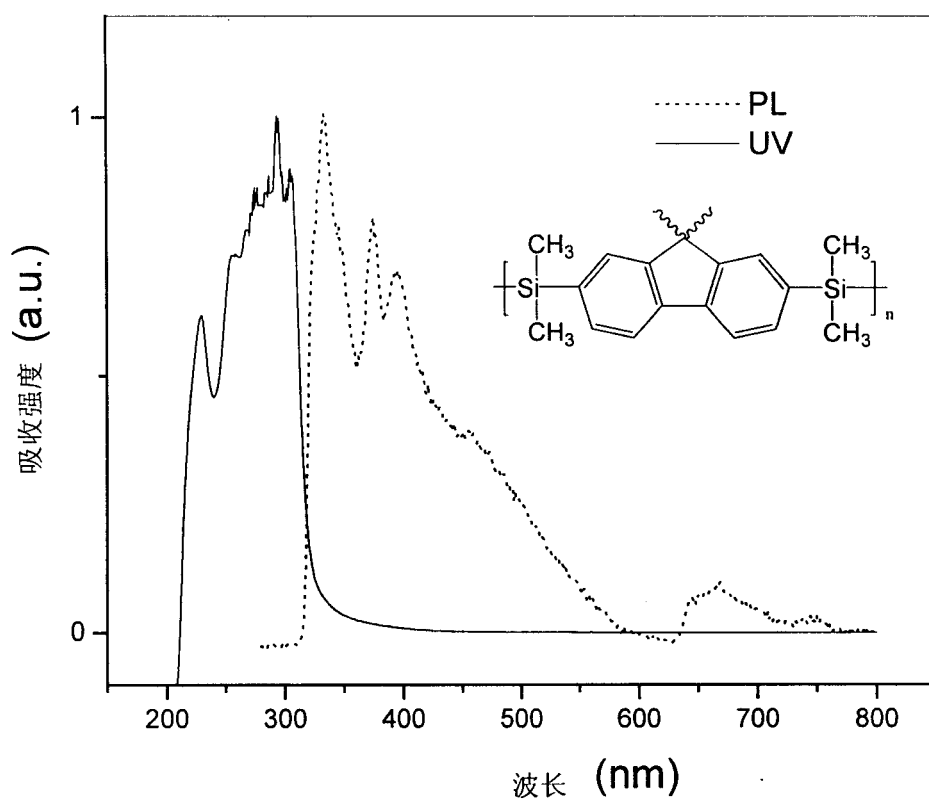


图 1

专利名称(译)	σ - π 共轭型有机聚合物材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN1743408A	公开(公告)日	2006-03-08
申请号	CN200510029514.0	申请日	2005-09-08
[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 汪伟志 范曲立		
发明人	黄维 汪伟志 范曲立		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	陆飞		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属有机聚合物材料技术领域，具体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及其制备方法。该类材料中含有电子传输结构的单元以及具有空穴传输性能的结构，如聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等。其中聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等结构具有良好的空穴传输性能，并且取代烷基的引入可以减少分子间的聚集体的形成。聚硅烷、聚锗烷、聚锡烷等结构有利于提高材料的玻璃化转变温度，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。

