



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410068051.4

[43] 公开日 2005 年 6 月 29 日

[11] 公开号 CN 1632047A

[22] 申请日 2004. 11. 11

[21] 申请号 200410068051.4

[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 王 峰 张志坚

[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 8 页

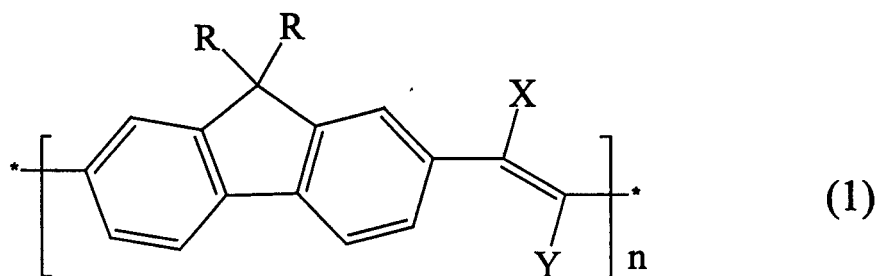
[54] 发明名称 具有载流子平衡注入和传输的聚芴撑发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属有机高分子电致发光材料技术领域，具体为一种具有载流子平衡注入和传输的聚芴撑发光材料及其制备方法。可溶解的高分子聚芴撑是一种很具有潜力的发光材料而倍受重视。本发明从共轭高分子材料由于载流子(电子和空穴)注入和传输性质的不平衡的观点出发，在聚芴撑的双键位置引入不同的官能团，而使得高分子聚芴撑在提高载流子注入的基础上达到平衡，从而获得一种新的聚芴撑发光材料。使用该材料可简化有机/高分子发光二极管结构，提高有机/高分子发光二极管器件的效率和寿命。

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

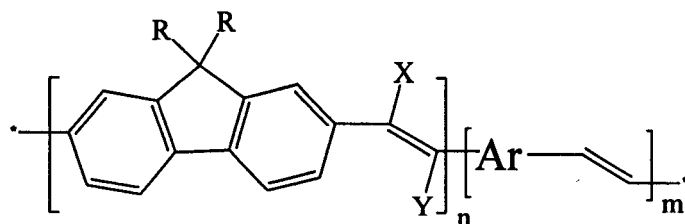
1、一种具有载流子平衡注入和传输的聚芴撑电致发光材料，其特征在于在聚芴撑的双键的位子上引入能够改变聚芴撑载流子注入和传输性质的基团，得到新的聚芴撑电致发光材料，其结构式如下：



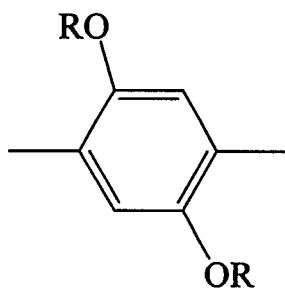
其中，R 基团为烷基，X 和 Y 分别为下列基团之一种：（1）苯基，（2）氟代苯基，（3）2, 4--二氟代苯基，（4）2, 4, 6—三氟代苯基，（5）硝代苯基；n 为聚合度，n 在 10—15 之间。

2、根据权利要求 1 所述的聚芴撑电致发光材料，其特征在于所说的 R 基团为  $C_6H_{13}$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_8H_{17}$ 、 $C_{12}H_{25}$  之一种。

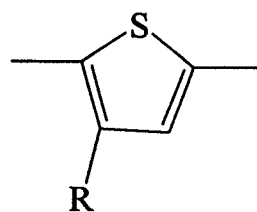
3、根据权利要求 1 所述的聚芴撑电致发光材料，其特征在于还引入苯撑或噻吩撑，共聚形成共轭高分子，其结构式如下：



其中 Ar 为下式所示的芳香类基团：



苯撑



噻吩撑

m 为聚合度，m 为 1-30。

4、一种如权利要求 1 所述的聚芴撑电致发光材料的制备方法，其特征在于具体步骤如下：

(1)以 2,7-二溴芴为原料，制备 2,7-二溴芴上烷基；

(2)把上述产物中的溴转化成醛；

(3)引入侧基团；

(4)引入卤素基团；

(5)聚合，得到目标聚合物。

## 具有载流子平衡注入和传输的聚芴撑发光材料及其制备方法

### 技术领域

本发明属于有机高分子电致发光材料技术领域，具体涉及具有长寿命、高稳定性和发光性能综合优化的高分子聚芴撑发光材料及其制备方法。本材料的使用还有利于 OLED/PLED 器件结构的简化，降低电致发光器件的制造成本。

### 背景技术

随着信息技术的快速发展，微纳电子器件如有机场效应晶体管(FET)、有机/高分子电致发光二极管(OLED)、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、有机纳米信息存储器等相继出现，并日益扮演着十分重要的角色。以显示技术为例，自从 1987 年美国柯达公司首先发表了用有机材料制作发光二极管、1990 年英国剑桥大学报道了低电压下高分子电致发光的现象以来，OLED 技术发展十分迅速。与液晶显示相比，这种全新的显示技术具有更薄更轻、主动发光(即不需要背光源)、广视角、高清晰、响应快速、能耗低、低温和抗震性能优异、潜在的低制造成本以及柔性和环保设计等信息显示和器件制造所要求的几乎所有优异特征，被认为是下一代显示技术。

作为高分子二极管平板显示(PLED)的目前也由于一些因素限制其大规模的商业化使用，其中最关键的因素是器件的稳定性，也就是寿命问题。影响 PLED 寿命的因素包括工作环境(湿度和温度)和其结构方面的本质问题。发光器件稳定的本质问题的关键在于载流子(自由电子和空穴)的注入和传输不平衡，导致器件效率下降，使得器件在比较高的电流密度下工作(容易导致发光器件疲劳)，使得 PLED 的寿命下降。在解决这个问题时使用多层结构的方法。但，此举使得器件的制备变的很困难，制备成本急剧上升。因此，人们最近在开发新的半导体高分子材料时开始引入载流子(自由电子和空穴)的注入和传输不平衡的概念，以使设计和制备相关的高分子半导体材料，以简化器件结构，提高器件效率，从而使得器件寿命提高。

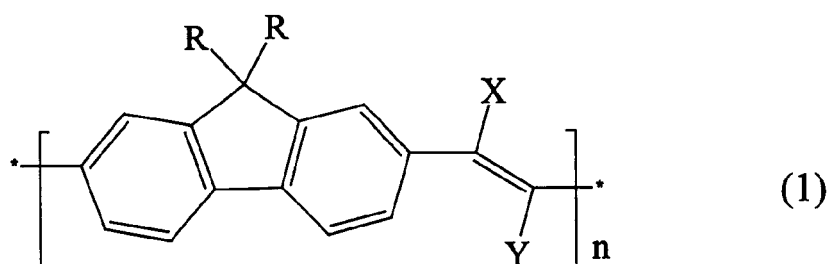
可溶解的高分子聚芴撑是一种很具潜力的发光材料而受到人们的重视。

### 发明内容

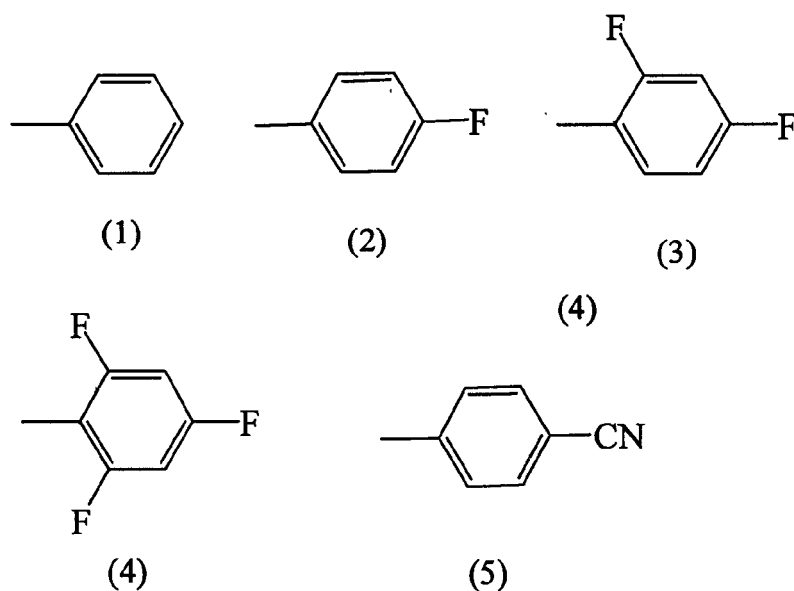
本发明的目的在于提出一种具有载流子平衡注入和传输的聚芴撑电致发光材料及其制备方法。

本发明从共轭高分子材料载流子(电子和空穴)注入和传输性质不平衡的观点出发，在聚芴撑的双键位置引入不同的官能团，从而使得高分子聚芴撑在提高载流子注入的基础上

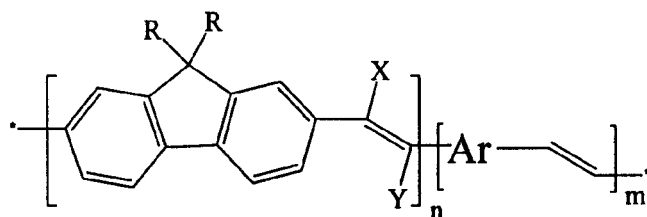
达到平衡，从而获得一种新的聚芴撑电致发光材料。该材料的分子结构通式如下：



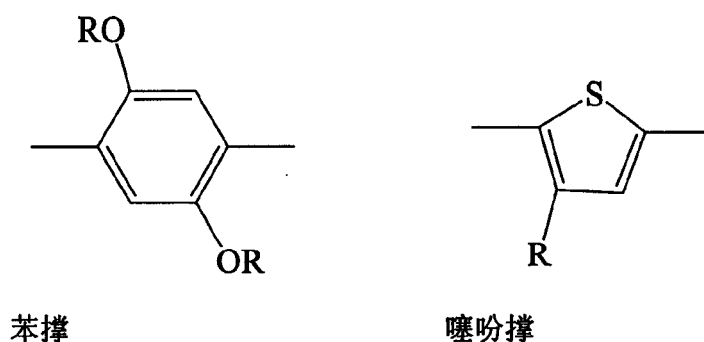
其中，R 基团为烷基，例如  $C_6H_{13}$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_8H_{17}$ 、 $C_{12}H_{25}$  等，R 的引入主要是提高聚合物的可加工性；n 为聚合度，一般 n 在 10—15 之间，可使得所设计的分子能体现高分子和半导体的性质；X 和 Y 是能够改变聚芴撑载流子（电子和空穴）注入和传输性质的基团，二者可以相同，也可以不同。它们可以分别选用以下基团：（1）苯基，（2）氟代苯基，（3）2, 4--二氟代苯基，（4）2, 4, 6—三氟代苯基，（5）腈代苯基。其结构式如下列式子所示：



本发明可对上述聚芴撑引入苯撑或噻吩撑，共聚形成共扼高分子。引入聚苯撑共聚体系在于调节发光的颜色。其结构式如下所示：



其中 Ar 为下式所示的芳香类基团：



m 为聚合度，m 为 1-30。

上述聚苜撑高分子材料可溶解于一般溶剂，如四氢呋喃，二氯甲烷、苯等。

上述聚苜撑材料的合成方法如下：

制备 2, 7-二溴苜上烷基，方法是把将 2, 7-二溴苜和催化剂放入双颈瓶中，密封，无水无氧处理。然后注射入 DMSO（二甲亚砜），加热搅拌。后注射入 50% 的氢氧化钠水溶液，加热到 60°C 左右。搅拌 5 分钟后，注射入 1-溴己烷。保持混合物回流过夜。冷却至室温，加入盐酸调节 PH 值至中性。待反应完全后，加入乙醚萃取，用饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥过夜，萃取，干燥。表征产物。

把上述产物中的溴转化成醛。把上一步获得的原料（9, 9-二己基-2, 7-二溴苜）溶解于适量的无水四氢呋喃中，保持温度为-60 度以下，搅拌条件下加入正丁基锂，10 分钟后加无水的 DMF（N, N-二甲基甲酰胺），2 小时后缓慢升至室温，搅拌放置过夜。滴加稀盐酸终止反应。旋蒸除去 THF 后洗涤，萃取，干燥，用重结晶的方式分离。

引入侧基团。在-70°C 的条件下，把正丁基锂滴加到溴苜苯的 THF 溶液里，反应体系保持半小时，加入上一步获得的原料（溶解在无水的 DMF）的溶液，升温至 50 度，反应 2 小时，用盐酸停止反应。然后萃取，干燥、分离。

引入卤素基团。把上面原料和  $\text{SOCl}_2$  在一起汇流 2 小时，过量的  $\text{SOCl}_2$  用蒸馏的方法除去，获得的油状物用水清洗后萃取，干燥。

聚合过程。聚合反应在氮气保护下进行，叔丁醇钾在搅拌条件下加入上一步获得的原料（含卤素基团）的二氧杂环乙烷溶液。反应体系保持室温 24 小时再回流 1 小时。聚合物用二氯甲烷然后用甲醇沉淀，过滤，反复清洗和沉淀，过滤。烘干，得目标聚合物。

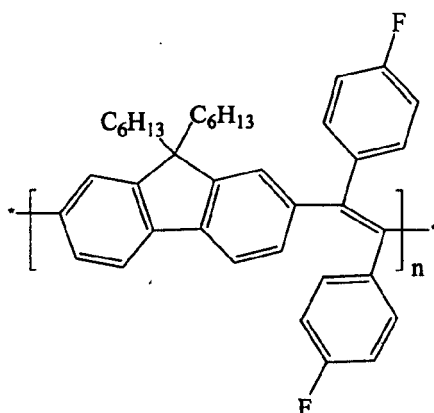
由本发明获得的聚苜撑的载流子注入和传输平衡，由此材料制备的高分子半导体材料，可以简化器件结构，提高器件效率，延长器件寿命。

### 具体实施方式

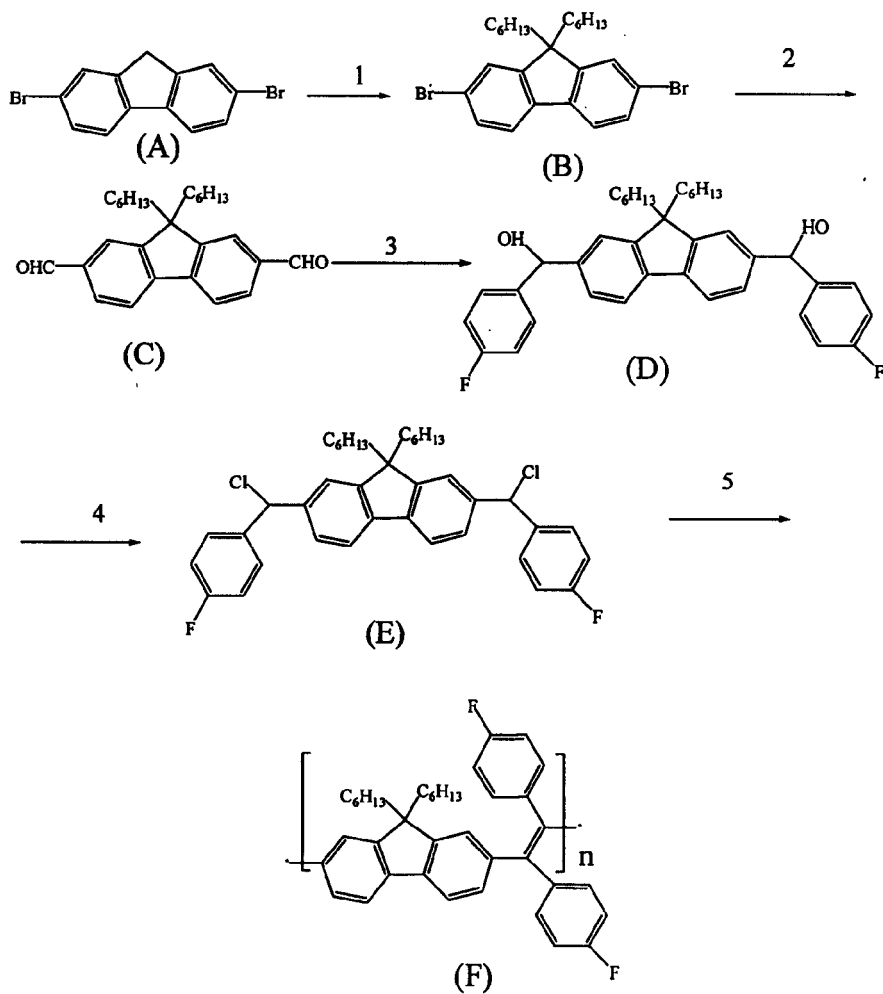
以下通过实施例对本发明进行进一步说明，而不是限制本发明的范围。

### 实施例 1

聚苝撑在含主链的双键位置的两侧引入单氟苯，其结构式如下式所示：



上面聚苝撑具体的合成路线如下：



具体合成步骤如下：

原料 B (9, 9-二己基-2, 7-二溴苝) 的合成过程。将 0.1 摩尔原料 A (2, 7-二溴苝)

和催化量氯代三乙基苯甲铵放入双颈瓶中，密封，进行无水无氧处理。然后用针筒注射入 80 毫升 DMSO（二甲亚砜），加热搅拌。后注射入 50% 的氢氧化钠水溶液，加热到 55-65°C。搅拌 5 分钟后，注射入 0.25 摩尔 1-溴己烷。保持混合物 55-65°C 回流过夜。冷却至室温，加入盐酸调节 PH 值至中性。待反应完全后，加入乙醚萃取，用饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥过夜。经过滤，旋转蒸发除去溶剂后，经硅胶柱层析分离（洗脱液为石油醚）后得原料 B（9，9-二己基-2，7-二溴芴）。

原料 C（9，9-二己基-芴-2，7-二醛）的合成过程。把原料（9，9-二己基-2，7-二溴芴）溶解于适量的无水四氢呋喃中，保持温度为-60 度以下搅拌条件下加入正丁基锂，10 分钟后加无水的 DMF（N,N-二甲基甲酰胺），2 小时后缓慢升之室温。搅拌放置过夜。滴加稀盐酸终止反应。旋蒸除去 THF 后洗涤，萃取，干燥，用重结晶的方式分离，溶剂是乙醇，产率为 79%。

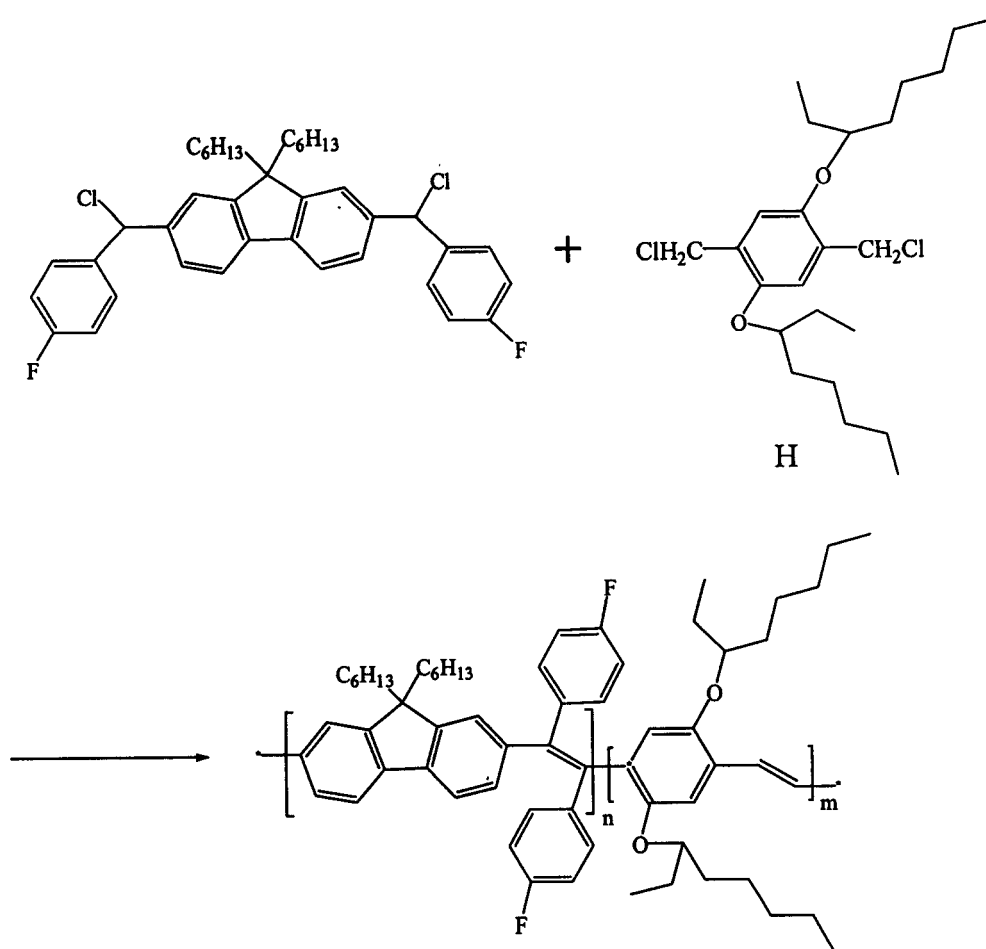
原料 D 的合成过程。在-70°C 的条件下，把正丁基锂滴加到 4-溴-氟苯的 THF 溶液里，反应体系保持半小时，加入 9，9-二己基-芴-2，7-二醛（溶解在无水的 DMF）的溶液，升温至 40-45 度，反应 2 小时，用盐酸停止反应。然后萃取，干燥、分离。得原料 D。产率为 67%

原料 E 的合成过程。把 SOCl<sub>2</sub> 的溶液和原料 D 在回流条件下反应 2 小时，过量的 SOCl<sub>2</sub> 用蒸馏的方法除去，获得的油状物用水清洗后萃取，干燥，硅胶色谱柱分离。

合成目标芴撑聚合物。反应在氮气保护下进行。叔丁醇钾在搅拌条件下加入原料 D 的二氧杂环乙烷溶液。反应体系保持室温 24 小时再回流 1 小时。聚合物用二氯甲烷然后用甲醇沉淀，过滤，反复清洗和沉淀，过滤。烘干，得目标聚合物 F。

用荧光光谱仪测定该目标聚合物的溶液最大吸收在 418 纳米，最大发射是 462 纳米。用旋涂成膜的最大发射是 508 纳米。

## 实施例 2

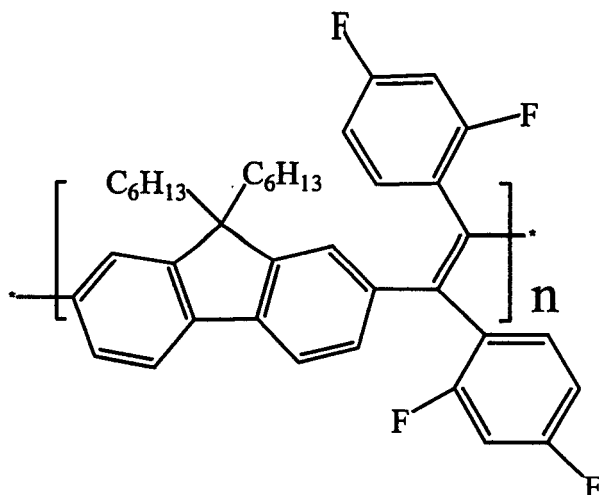


合成过程与实施例1相似，只是在最后一步聚合过程加入上式中的共聚单体1，4-二氯甲基-2,5-二-(1-乙基-己基)-苯。

用荧光光谱仪测定该目标聚合物的溶液最大吸收在416纳米，最大发射是463纳米。用旋涂成膜的最大发射是510纳米。

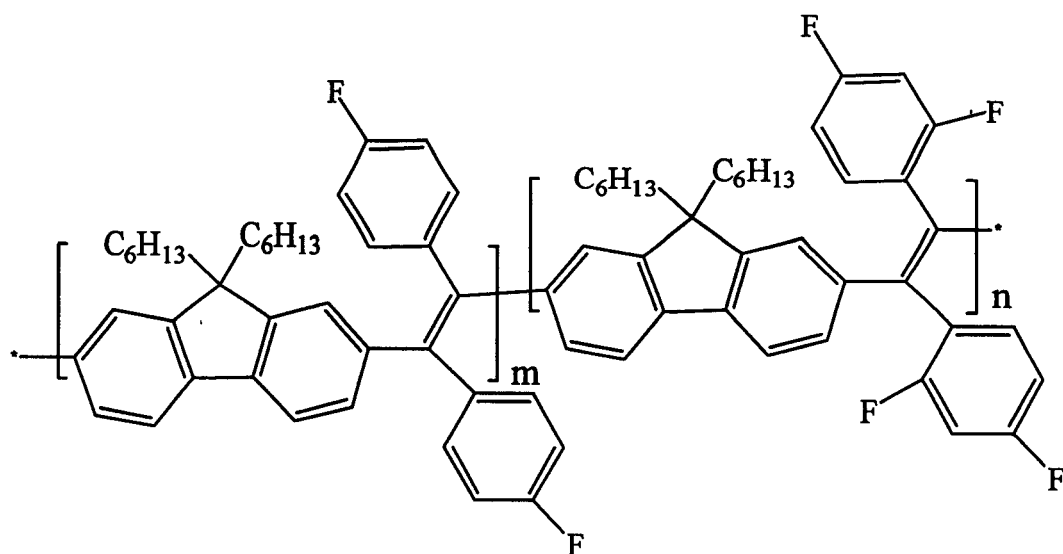
### 实施例 3

把实施例1中4-溴-氟苯改为2,4-二氟-溴苯，其它如实施例1，得到如下式所示的聚合物。用荧光光谱仪测定该目标聚合物的溶液最大吸收在419纳米，最大发射是460纳米。用旋涂成膜的最大发射是506纳米。



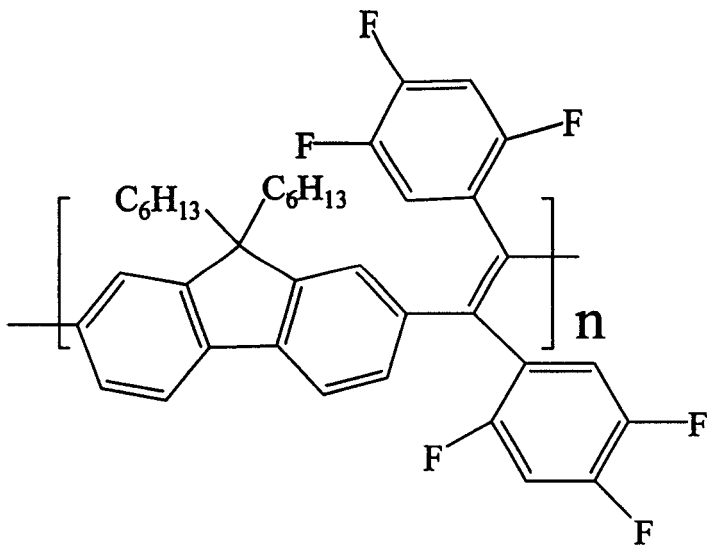
#### 实施例 4

把实施例 1 中 4-溴-氟苯 50%改为 2,4-二氟-溴苯, 其它如实施例 1。其结构式如下式所示。发光位置 506 纳米, 几乎和实施例 1 相同, 但发光亮度明显增强 30-50%。



#### 实施例 5

把实施例 1 中 4-溴-氟苯改为 2,4,6-三氟-溴苯, 得到如下式所示的聚合物, 其它如实施例 1。发光位置较实施例 1 的聚芴撑蓝移。



专利名称(译)	具有载流子平衡注入和传输的聚芴撑发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN1632047A</a>	公开(公告)日	2005-06-29
申请号	CN200410068051.4	申请日	2004-11-11
[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 王峰 张志坚		
发明人	黄维 王峰 张志坚		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	陆飞		
其他公开文献	CN1275998C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明属有机高分子电致发光材料技术领域，具体为一种具有载流子平衡注入和传输的聚芴撑发光材料及其制备方法。可溶解的高分子聚芴撑是一种很具有潜力的发光材料而倍受重视。本发明从共轭高分子材料由于载流子(电子和空穴)注入和传输性质的不平衡的观点出发，在聚芴撑的双键位置引入不同的官能团，而使得高分子聚芴撑在提高载流子注入的基础上达到平衡，从而获得一种新的聚芴撑发光材料。使用该材料可简化有机/高分子发光二极管结构，提高有机/高分子发光二极管器件的效率和寿命。

