



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013132639/04, 16.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.07.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2015 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 2327734, A1, 01.06.2011. US 2009/
0230362, A1, 17.09.2009. CN 102850528, A,
02.01.2013

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
Академика Семенова, 1, ИПХФ РАН,
Директору ИПХФ РАН, академику С.М.
Алдошину

(72) Автор(ы):

Аккуратов Александр Витальевич (RU),
Сусарова Диана Каримовна (RU),
Трошин Павел Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

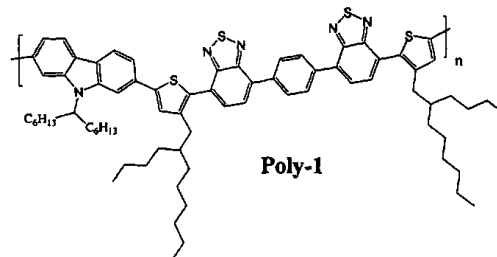
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики российской академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) СОПРЯЖЕННЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛА, БЕНЗОТИАДИАЗОЛА, БЕНЗОЛА
И ТИОФЕНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА
В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органической электроники, а именно к сопряженному полимеру на основе карбазола, бензотиадиазола, бензола и тиофена формулы (Poly-1), где $n=5-200$. Сопряженный полимер применяют в качестве электролюминесцентного материала в органических светоизлучающих диодах, используемых для создания дисплеев и осветительных панелей. Изобретение позволяет получить сопряженный полимер с максимумом люминесценции в диапазоне 600-630 нм,

обладающий улучшенной химической и термической стабильностью. 2 н.п. ф-лы, 5 ил., 1 табл., 2 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 560 554** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013132639/04, 16.07.2013

(24) Effective date for property rights:
16.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: 16.07.2013

(43) Application published: 27.01.2015 Bull. № 3

(45) Date of publication: 20.08.2015 Bull. № 23

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, IPKhF RAN, Direktor
IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Akkuratov Aleksandr Vital'evich (RU),
Susarova Diana Karimovna (RU),
Troshin Pavel Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

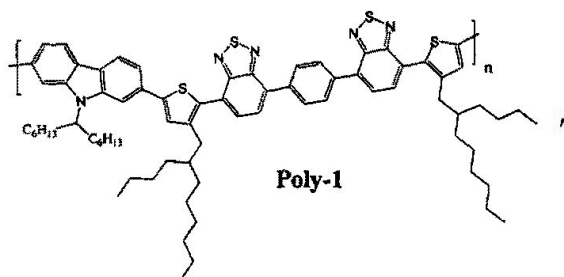
**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU)**

(54) CONJUGATED COPOLYMER BASED ON CARBAZOLE, BENZOTHIADIAZOLE, BENZENE AND THIOPHENE AND ITS APPLICATION AS ELECTROLUMINESCENT MATERIAL IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to field of organic electrical technology, namely to conjugated copolymer based on carbazole, benzothiadiazole, benzene and thiophene of formula



where $n = 5-200$. Conjugated copolymer is applied as electroluminescent material in organic light-emitting diodes, applied for creation of displays and illuminating panels.

EFFECT: invention makes it possible to obtain conjugated copolymer with maximum luminescence in range 600-630 nm, possessing improved chemical and thermal stability.

2 cl, 5 dwg, 1 tbl, 2 ex

Изобретение относится к области органической электроники, а именно к органическим светоизлучающим диодам. Органические светоизлучающие диоды интенсивно используют для создания дисплеев и осветительных панелей. В последнем случае особенно важно обеспечить низкую стоимость конечного продукта, что требует использования самых современных технологий и дешевых функциональных и конструкционных материалов.

Органические светоизлучающие диоды на основе полимерных материалов известны очень давно. Тем не менее, интенсивные исследования в этой области продолжаются и на сегодняшний день [1 - N.T. Kalyani, S.J. Dhoble, Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology-A review. Renewable and sustainable energy reviews, 2012, 16, 2696; 2-T. Yamada, Y. Tsubata, Recent Progress and Future Perspectives of Light Emitting Polymers for Full-color Display, J. Synth. Org. Chem. Jap. 2012, 70, 473; 3 - M.S. AlSalhi, J. Alam. L.A.; Dass, M. Raja, Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. Int. J. Mol. Sci. 2011, 12, 2036; 4 - C.M. Zhong, C.H. Duan, F. Huang. H.B. Wu, Y. Cao, Chem. Mater. 2011, 23, 326].

В патенте EP 2327734 A1 была раскрыта формула полимера P1, содержащего комбинацию флуореновых, тиюфеновых и бензотиadiaзольных фрагментов (Фиг.1). В скобках указаны молярные доли каждого структурного блока в полимерной цепи.

Данный полимер обладает сравнительно слабой люминесценцией в длинноволновой области спектра (максимум при 713 нм, глубокое красное свечение). В патенте EP 2327734 A1 полимер P1 был использован в качестве электролюминесцентного материала для органических светоизлучающих диодов. Термин электролюминесцентный материал является общеупотребимым в области электроники и обозначает материал, способный образовывать экситоны и излучать свет при прохождении через него электрического тока. Органические светоизлучающие диоды на основе полимера P1 показали напряжение включения 5.21 В и яркость 1000 кд/м² при 7.97 В. Яркость свечения упала на 10% спустя 15 минут при мощностной нагрузке 4 мВт/см².

Основным недостатком полимера P1 является его несбалансированный спектр люминесценции. Чувствительность человеческого глаза максимальна при ~520-550 нм, а в области >700 нм она весьма низка. В связи с этим, оптимальные материалы для красных светоизлучающих диодов имеют максимум свечения при 600-630 нм. Кроме того, важно обеспечить высокую стабильность полимеров, используя для их построения химически инертные структурные блоки. Быстрое снижение эффективности работы светодиода на основе полимера P1, описанное в EP 2327734 A1, свидетельствует о том, что его молекулярное строение не является оптимальным.

В связи с вышесказанным, актуальной является задача разработки сопряженных полимеров с максимумом люминесценции в диапазоне 600-630 нм и обладающих улучшенной химической и термической стабильностью.

Поставленная задача решается в данном изобретении с помощью сопряженного полимера на основе карбазола, бензотиadiaзола, бензола и тиюфена, молекулярное строение которого представлено на Фиг.2. (молекулярное строение полимера Poly-1) и применением его в качестве электролюминесцентного материала в органических светоизлучающих диодах.

Полимер Poly-1 был получен по стандартной реакции поликонденсации Сузуки в соответствии со схемой, представленной на Фиг.3. Средневесовая молекулярная масса полимера составила 49000 г/моль, а коэффициент полидисперсности - 2.43. В общем случае для использования в органических электронных устройствах пригодны полимеры со степенью полимеризации n от 5 до 200.

Реакция поликонденсации Сузуки широко используется для синтеза материалов для органической электроники, в частности сопряженных полимеров для органических светоизлучающих диодов [5 - Y. Hoshi; S. Funyu, Preparation of Polymers for Organic Light-emitting Diodes Using Suzuki-Miyaura Coupling Reaction and Improvements of their Properties J. Synth. Org. Chem. Jap. 2012, 70, 442].

Полимер Poly-1 обладает оптимальной молекулярной структурой, обуславливающей его высокую стабильность. Во-первых, он не содержит диалкилфулореновых фрагментов, склонных к окислению и формированию флуореновых звеньев. N-алкилзамещенный карбазольный, бензотиадиазольный и фениленовый фрагменты являются наиболее стабильными блоками для построения органических полупроводниковых материалов и придают химическую и термическую стабильность структуре Poly-1. Таким образом, полимер Poly-1, в отличие от прототипа (полимером P1, раскрытым в ЕР 2327734 А1), имеет оптимальное молекулярное строение, обуславливающее его улучшенную стабильность. Этот вывод подтверждается также испытанием Poly-1 в структуре органического светоизлучающего диода (см. описание ниже), интенсивность свечения которого не упала даже на 5% за 3 часа работы при мощностной нагрузке 4 мВт/см^2 . Для сравнения, устройства на основе прототипа (полимера P1 согласно ЕР 2327734 А1) теряют 10% световой мощности уже за 15 минут.

Важнейшим преимуществом полимера Poly-1 в сравнении с указанным прототипом является его сбалансированный спектр люминесценции. В спектре фотолюминесценции наблюдается два максимума: при 592 и 629 нм, что соответствует красной цветности свечения (Фиг.4., спектр фотолюминесценции полимера Poly-1).

Материалы с подобными характеристиками являются оптимальными для использования в красных органических светоизлучающих диодах. Можно предположить, что улучшение спектральных свойств полимера Poly-1 по сравнению с прототипом связано с заменой тиофенового фрагмента между двумя бензотиадиазольными звеньями на фениленовый.

Конструкция органического светоизлучающего диода на основе полимера Poly-1 представлена на Фиг.5. В одном из возможных вариантов она состоит из прозрачной электропроводящей подложки на основе оксида олова, допированного индием (ITO) 0, дырочно-инжектирующего слоя 1, первичного дырочно-транспортного слоя 2, вторичного дырочно-транспортного слоя 3, электролюминесцентного слоя 4, представленного пленкой полимера Poly-1, электрон-транспортного слоя 5 и металлического катода 6.

Возможны упрощенные варианты конструкции органического светоизлучающего диода, в соответствии с которыми в обозначенной на Фиг.3 (схема синтеза полимера Poly-1) последовательности слоев могут отсутствовать вторичный дырочно-транспортный слой 3, или первичный дырочно-транспортный слой 2 или дырочно-инжектирующий слой 1 или электрон-транспортный слой 5. Может отсутствовать сразу два слоя, например слои 1 и 2, 2 и 3, 1 и 5, 2 и 5, 3 и 5. В самом простом варианте могут отсутствовать сразу три слоя: 2, 3 и 5. В этом случае органический светоизлучающий диод будет состоять из прозрачной электропроводящей подложки на основе оксида олова, допированного индием (ITO), дырочно-инжектирующего слоя, электролюминесцентного слоя, представленного пленкой полимера Poly-1 и металлического катода.

Характеристики органического светоизлучающего диода на основе полимера Poly-1 представлены в таблице 1.

Данное изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Синтез полимера Poly-1

В двугорлую колбу на 25 мл поместили 601.5 мг мономера M1, 1005.1 мг мономера M2, 0.9 мл 2М раствора K_2CO_3 и 15 мл свежеперегнанного толуола. Реакционную смесь тщательно дегазировали (многократная заморозка, вакуумирование и разморозка) и в токе аргона добавляли 5 мг катализатора $Pd[PPh_3]_4$, после чего дегазацию проводили еще два раза. Полученную смесь нагревали на масляной бане при $110^\circ C$ в течение 6 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 100 мл толуола и прибавляли 600 мл метанола. Осажденный полимер переносили в целлюлозную гильзу, которую помещали в экстрактор Сокслета. Далее проводили последовательную экстракцию ацетоном (4 часа), гексаном (4 часа) и, наконец, толуолом (8 часов). Толуольную фракцию концентрировали до объема 50 мл и прибавляли метанол. Осажденный полимер отделяли фильтрованием и сушили в вакууме. Выход полимера составил 64%. Анализ полимера проводили на ГПХ колонке в сравнении с серией полистирольных стандартов. Средневесовая молекулярная масса составила $M_w=49000$ г/моль, $PDI=2.43$.

Пример 2. Изготовление органического светоизлучающего диода

Органический светоизлучающий диод имел конструкцию, представленную на Фиг.5. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение дырочно-инжектирующего слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревались при $150^\circ C$ в течение 15 минут.

Дырочно-транспортные слои 2-TNATA (30 нм) и NPB (20 нм) наносили последовательным напылением в вакуумной камере, встроенной в перчаточный бокс с инертной атмосферой при давлении 10^{-6} мм рт.ст. Скорость напыления материалов составляла 5 нм/мин.

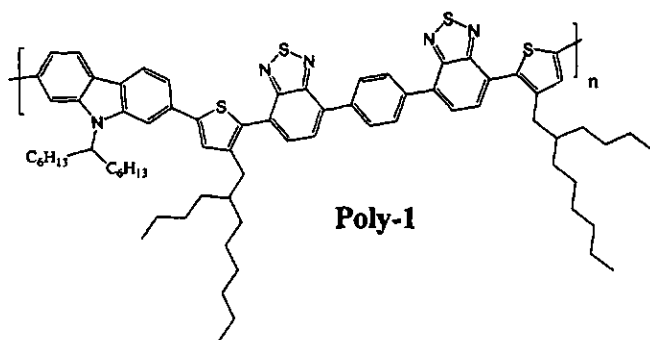
Слой полимера Poly-1 наносили из раствора в хлороформе (концентрация 5 мг/мл) при скоростях вращения подложки 4500 об/мин. Поверх в вакууме напыляли электрон-транспортный слой батофенантролина BPhen толщиной 25 нм, а затем кальций (20 нм) и серебро (100 нм).

Характеристики полученного устройства представлены в таблице 1.

Таблица 1	
Дырочно-инжектирующий слой 1	PEDOT:PSS, 60 нм
Первичный дырочно-транспортный слой 2	2-TNATA, 30 нм
Вторичный дырочно-транспортный слой 3	NPB, 20 нм
Электролюминесцентный слой 4	Poly - 1,45 нм
Электрон-транспортный слой 5	BPhen, 25 нм
Металлический катод	20 нм Ca + 100 нм Ag
Напряжение включения	4.7 В
Яркость при 7.5 В	1500 кд/м ²
Максимальная яркость	9500 кд/м ²

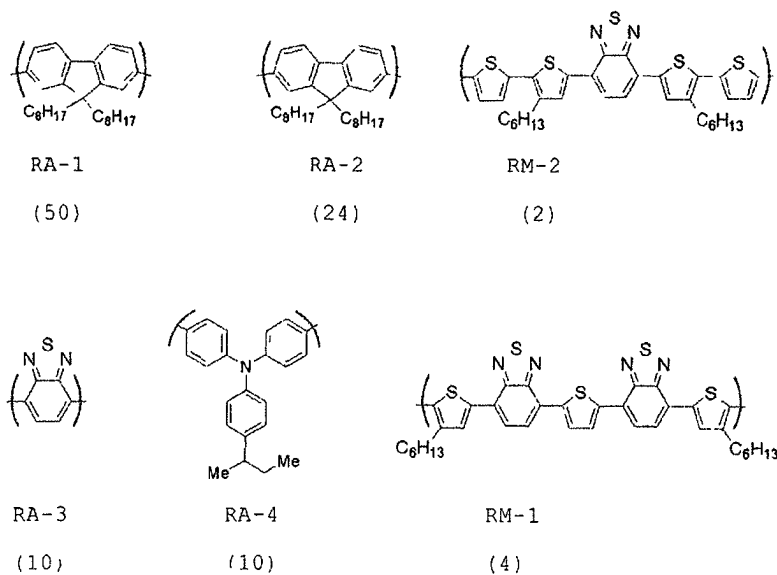
Формула изобретения

1. Сопряженный полимер на основе карбазола, бензотиадиазола, бензола и тиофена Poly-1, имеющий следующее строение:

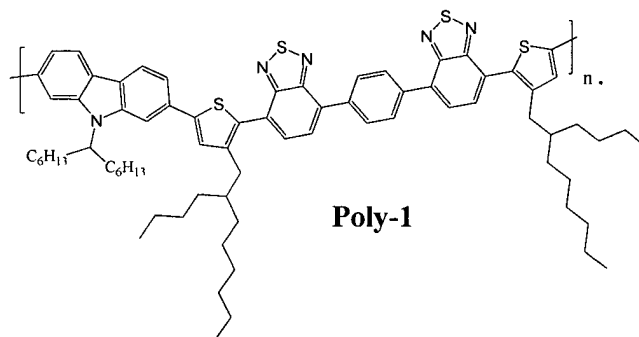


где $n=5-200$.

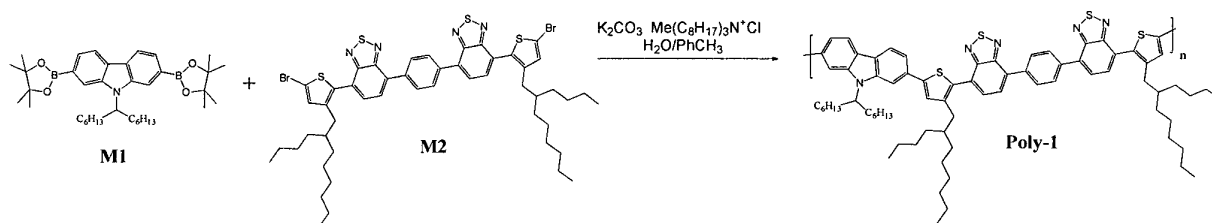
2. Применение сопряженного полимера на основе карбазола, бензотиадиазола, бензола и тиофена по п. 1 в качестве электролюминесцентного материала в органических светоизлучающих диодах.



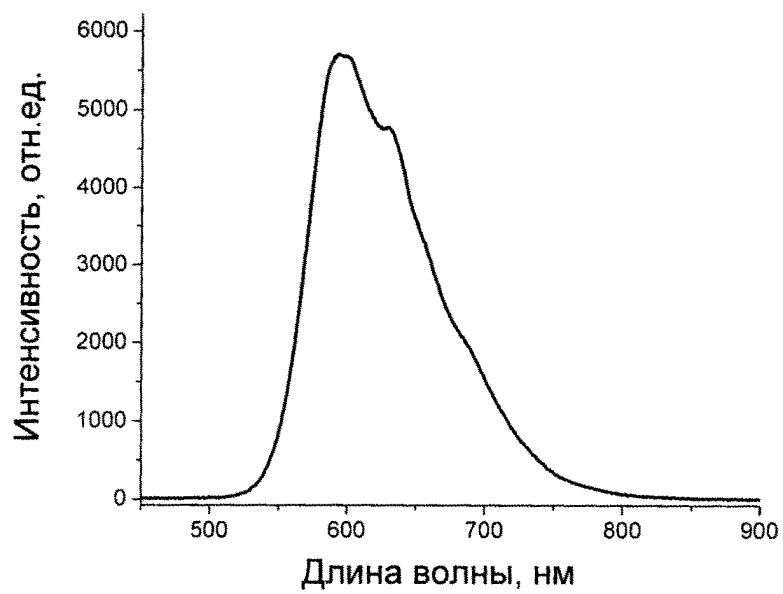
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

6
5
4
3
2
1
0

Фиг. 5