



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013139993/05, 29.08.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.08.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.08.2013

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2015 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 20.11.2015 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2419648 C2, 27.05.2011. US 2012305853 A1, 06.12. 2012. RU 2311428 C2, 27.11. 2007. RU 2011152999 A, 10.07.2013. Y. WANG et al. Conjugated Silole and Carbazole Copolymers: Synthesis, Characterization, Single-Layer Light-Emitting Diode, and Field Effect Carrier Mobility. Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, p. 2190-2198. F. MORIN et al. (см. прод.)

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),
Никитенко Сергей Леонидович (RU),
Каплунов Михаил Гершович (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 И ЦИКЛОПЕНТАДИТИОФЕНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым сопряженным полимерам, которые могут быть использованы в качестве электролюминесцентного материала в органических светоизлучающих диодах. Предлагается сопряженный полимер на основе карбазола и циклопентадитиофена и его применение в качестве электролюминесцентного

материала в органических светоизлучающих диодах. Предложенный сопряженный полимер имеет максимум люминесценции в диапазоне 510-570 нм, обладает повышенной стабильностью и улучшенными зарядово-транспортными свойствами. 2 н.п. ф-лы, 9 ил., 2 пр.

(56) (продолжение):

2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission. Macromolecules.- 2002, v.35, p.8413-8417.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 568 489** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08G 75/00 (2006.01)

C08G 75/32 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013139993/05, 29.08.2013

(24) Effective date for property rights:
29.08.2013

Priority:

(22) Date of filing: 29.08.2013

(43) Application published: 10.03.2015 Bull. № 7

(45) Date of publication: 20.11.2015 Bull. № 32

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

Akkuratov Aleksandr Vital'evich (RU),
Nikitenko Sergej Leonidovich (RU),
Kaplunov Mikhail Gershovich (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) COUPLED CARBAZOLE- AND CYCLOPENTADITHIOPHEN-BASED POLYMER AND ITS APPLICATION AS ELECTROLUMINESCENT MATERIAL IN ORGANIC LEDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to new coupled polymers to be used as electroluminescent material in organic LEDs. It discloses the coupled polymer based on carbazole and cyclopentadithiophen and its

application as electroluminescent material in organic LEDs.

EFFECT: maximum luminescence in the range of 510-570 nm, higher stability and charging capacity.

2 cl, 9 dwg, 2 ex

R U 2 5 6 8 4 8 9 C 2

R U 2 5 6 8 4 8 9 C 2

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.; Pass, 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].

Человеческий глаз наиболее чувствителен к зеленому свету. Поэтому зеленые органические светоизлучающие диоды перспективны для использования в сигнальной технике (предупреждающие надписи, знаки, указатели, табло и т.п.) и в декоративной светотехнике. Особый интерес представляют дешевые органические светоизлучающие диоды на основе растворимых полимерных материалов. Проблема, которая решается в данном изобретении, - это создание простых и дешевых полимеров с зеленой люминесценцией для использования их в качестве электролюминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах. Термин электролюминесцентный материал является общеупотребимым в области электроники и обозначает материал, способный образовывать экситоны и излучать свет при прохождении через него электрического тока.

Ранее была раскрыта формула полимера P1, содержащего комбинацию карбазольных и хиноксалиновых звеньев, и обладающего зеленой фотолюминесценцией в растворе (Фиг. 1) [5 - J. - F. Morin, M. Leclerc, 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission. Macromolecules 2002, 35, 8413-8417]. Однако исследование полимера P1 как электролюминесцентного материала в органических светоизлучающих диодах выполнено не было.

Была раскрыта также формула карбазолсодержащего полимера P2 (Фиг. 1), который показал приемлемые характеристики в органических светоизлучающих диодах: яркость 333 кд/м² при 10.1 В, эффективность 0.77% [6 - Y. Wang, L. Hou, K. Yang, J. Chen, F. Wang, Y. Cao, Conjugated Silole and Carbazole Copolymers: Synthesis, Characterization, Single-Layer Light-Emitting Diode, and Field Effect Carrier Mobility. Macromol. Chem. Phys. 2005. 206, 2190-2198]. Указанные оптимальные характеристики были достигнуты для полимера с содержанием силольного блока около 20%. Недостатком полимера P2 является низкая дырочная подвижность ($4 \cdot 10^{-6}$ см²/В·с) и неспособность к транспорту отрицательных носителей зарядов-электронов. Низкая подвижность положительных носителей зарядов может быть связана как с нелинейным строением цепи полимера P2 за счет замещения в положениях 3 и 6 карбазольного цикла, так и с присутствием непланарного дифенилсилольного фрагмента в качестве структурного блока. Кроме того, получение полимера P2 является сложной синтетической задачей.

В связи с вышесказанным, актуальной является задача разработки сопряженных полимеров с максимумом люминесценции в диапазоне 520-570 нм, обладающих улучшенными зарядово-транспортными свойствами.

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

5 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 9960 г/моль, а коэффициент полидисперсности - 1.65. ГПХ-хроматограмма для полимера Poly-1 представлена на Фиг. 4. В общем случае, для

10 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

15 светоизлучающих диодов [7 - 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 и улучшенные зарядово-транспортные свойства. Дырочная подвижность в пленках полимера Poly-1, измеренная методом регистрации тока

20 ограниченного объемным зарядом (SCLC), составила $4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Таким образом, полимер Poly-1 превосходит полимер P2, известный из предшествующего уровня техники, по своим электрическим свойствам на 3 порядка. Столь выраженные различия могут быть связаны с тем, что полимер Poly-1, в отличие от прототипа P2, имеет оптимальное молекулярное строение, выражающееся, в частности, в планарной структуре основной

25 цепи и высокой степени ее линейности, обусловленной замещением карбазольного фрагмента по положениям 2 и 7, а не 3 и 6, как в P2.
Важнейшей особенностью полимера Poly-1 является его сбалансированный спектр люминесценции. В спектре фотолюминесценции наблюдается два максимума: при 550 и 584 нм, что соответствует зеленой цветности свечения (Фиг 5., спектр

30 фотолюминесценции полимера Poly-1). Материалы с подобными характеристиками являются оптимальными для использования в зеленых органических светоизлучающих диодах.
Конструкция органического светоизлучающего диода на основе полимера Poly-1 представлена на Фиг. 6. В одном из возможных вариантов она состоит из прозрачной

35 электропроводящей подложки на основе оксида олова, допированного индием (ИТО) 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.
40 Возможны упрощенные варианты конструкции органического светоизлучающего диода, в соответствии с которыми в обозначенной на Фиг. 6 последовательности слоев могут отсутствовать вторичный дырочно-транспортный слой 3, или первичный дырочно-транспортный слой 2, или дырочно-инжектирующий слой 1, или электрон-транспортный

45 В самом простом варианте могут отсутствовать сразу 3 слоя: 2, 3 и 5. В этом случае органический светоизлучающий диод будет состоять из прозрачной электропроводящей подложки на основе оксида олова, допированного индием (ИТО), дырочно-инжектирующего слоя, электролюминесцентного слоя, представленного пленкой

полимера Poly-1 и металлического катода.

Дырочно-инжектирующие слои представлены, как правило, комплексом поли(этилендиокситиофена) с полистиролсульфоновой кислотой (PEDOT:PSS) и оксидами ряда металлов в высших степенях окисления: MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , NiO , CuO .

5 Дырочно-транспортный слой представлен, как правило, производными ароматических полиаминов. В частности, могут использоваться различные полимерные формы трифениламина.

10 Электрон-транспортный слой представлен, как правило, органическим полупроводником с проводимостью n-типа. Это может быть соединение на основе конденсированных азот-содержащих гетероциклов, например батокупроин или батофенантролин, производные триазина, бензотиадиазола, бензооксадиазола и др. Электрон-транспортный слой может быть представлен оксидами металлов, например TiO_2 и ZnO .

15 Органический светоизлучающий диод на основе полимера Poly-1 показал следующие характеристики:

Яркость составила 240 кд/м^2 при напряжении 7 В;

Эффективность по току 0.2 кд/А;

Порог появления света около 2.5 В;

20 Положение максимумов в спектре электролюминесценции 550 и 587 нм.

Вольт-амперная и вольт-яркостная кривые для светодиода на основе полимера Poly-1 представлены на Фиг. 7 и Фиг. 8, спектр электролюминесценции представлен на Фиг. 9.

Данное изобретение иллюстрируется следующими примерами.

25 Пример 1. Синтез полимера Poly-1

В двугорлую колбу на 25 мл поместили 649.5 мг мономера M1, 616.6 мг мономера M2, 0.9 мл 2М водного 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 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ и 1 каплю аликвата

30 336 (aliquat 336), после чего дегазацию проводили еще два раза. Полученную смесь нагревали на масляной бане при 110°C в течение 3 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 (2 35 часа), гексаном (2 часа) и, наконец, толуолом (5 часов). Толуольную фракцию концентрировали до объема 50 мл и прибавляли метанол. Осажденный полимер отделяли фильтрованием и сушили в вакууме. Выход полимера составил 44%. Анализ полимера проводили на ГПХ колонке в сравнении с серией полистирольных стандартов. Средневесовая молекулярная масса составила $M_w=9960 \text{ г/моль}$, $\text{PDI}=1.65$.

40 Пример 2. Изготовление органического светоизлучающего диода

Органический светоизлучающий диод имел конструкцию, представленную на Фиг. 6. При этом не использовались дырочно-транспортные слои 2 и 3, а также электрон-транспортный слой 5. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером $2.5 \times 2.5 \text{ см}$, одна сторона которых покрыта электропроводящим 45 слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение дырочно-инжектирующего слоя MoO_3 осуществляли методом испарения в вакууме. Слой полимера Poly-1 наносили из раствора в хлорбензоле (концентрация 10 мг/мл) при скоростях вращения подложки 1500 об/мин. Поверх в вакууме напыляли сплав алюминия с кальцием в качестве катода. Площадь

светящейся поверхности около 50 мм^2 .

Органический светоизлучающий диод на основе полимера Poly-1 показал следующие характеристики

Яркость составила 240 кд/м^2 при напряжении 7 В.

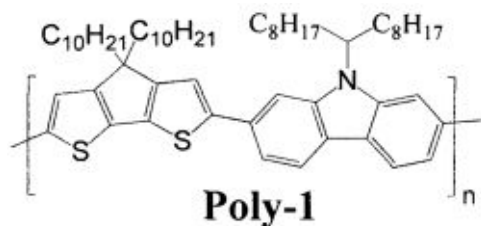
Эффективность по току 0.2 кд/А .

Порог появления света около 2.5 В.

Положение максимумов в спектре электролюминесценции 550 и 587 нм.

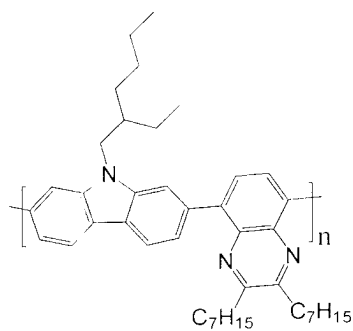
Формула изобретения

1. Сопряженный полимер на основе карбазола и цикlopentадитиофена, имеющий следующее строение:

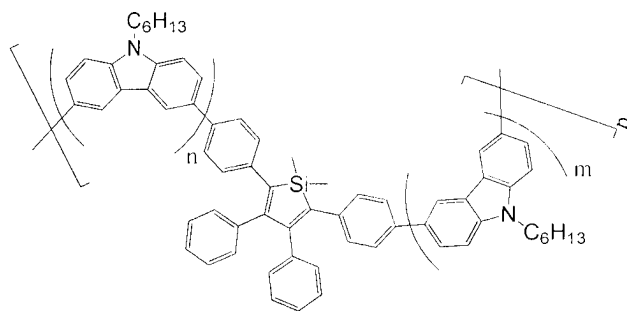


где $n=5-200$.

2. Применение сопряженного полимера на основе карбазола и цикlopentадитиофена по п. 1 в качестве электролюминесцентного материала в органических светоизлучающих диодах.



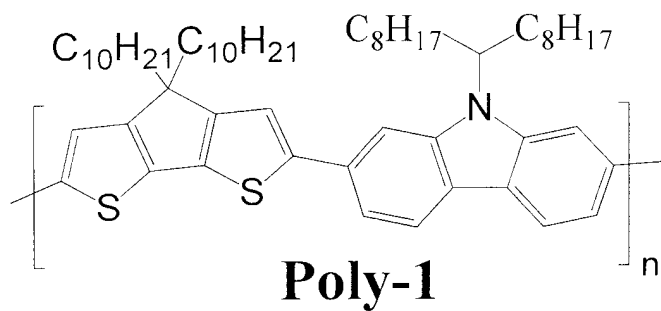
P1



P2

Молекулярные формулы полимеров P1 и P2, известных из предшествующего уровня техники

Фиг. 1



Poly-1

Молекулярная формула полимера Poly-1

Фиг. 2

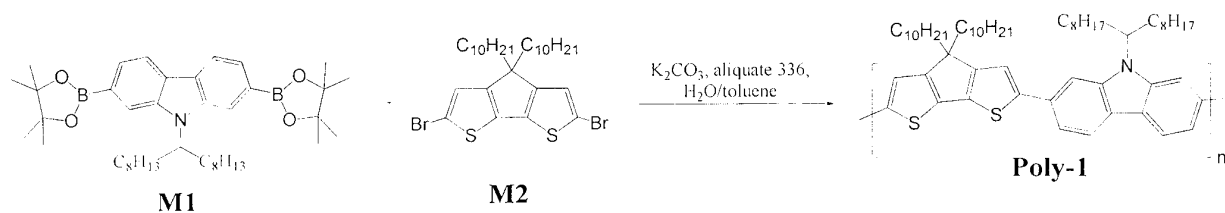
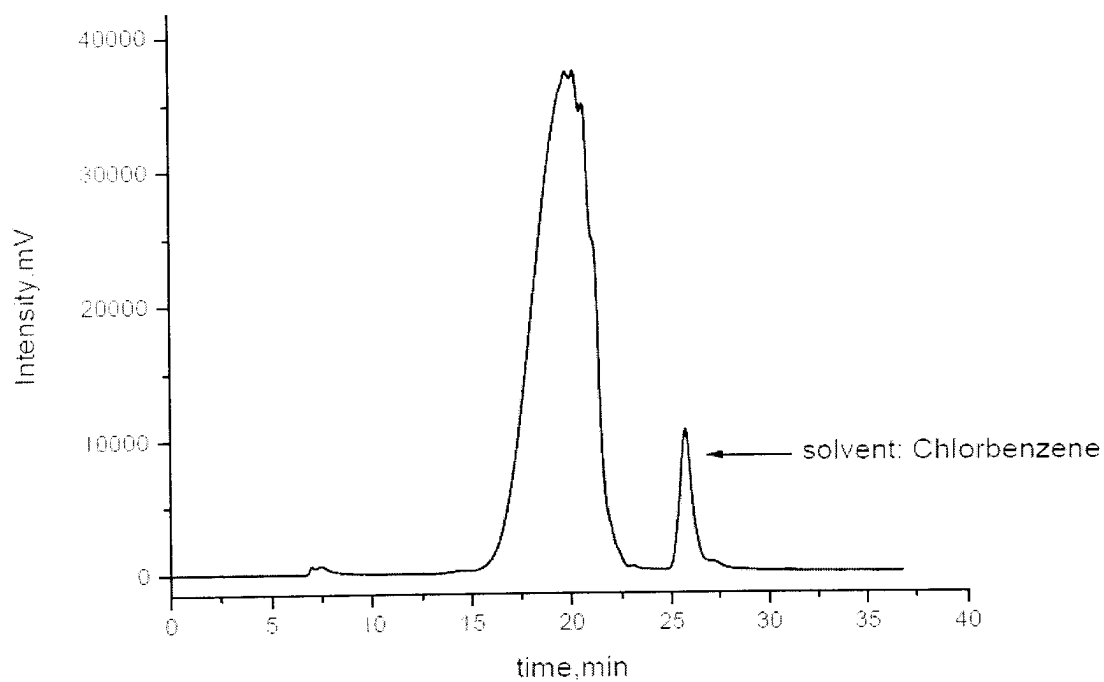
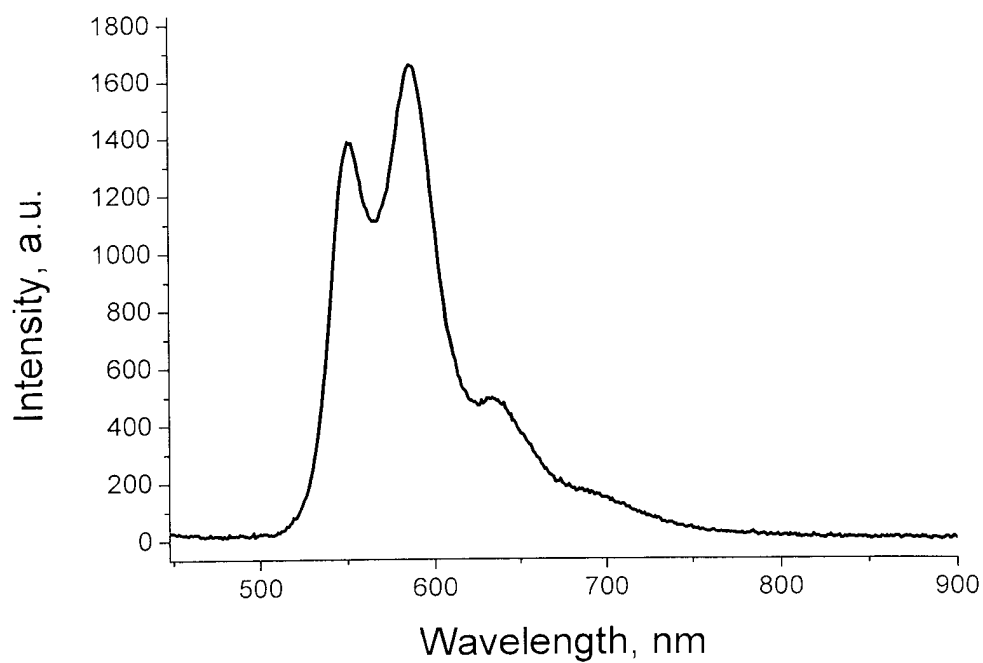


Схема синтеза полимера Poly-1

Фиг. 3



Гель-хроматограмма полимера Poly-1
Фиг. 4



Спектр фотолюминесценции полимера Poly-1
Фиг. 5

6
5
4
3
2
1
0

Общая схема структуры органического светоизлучающего диода

0 – проводящая подложка со слоем ITO;

1 – дырочно-инжектирующий слой;

2 – первичный дырочно-транспортный слой;

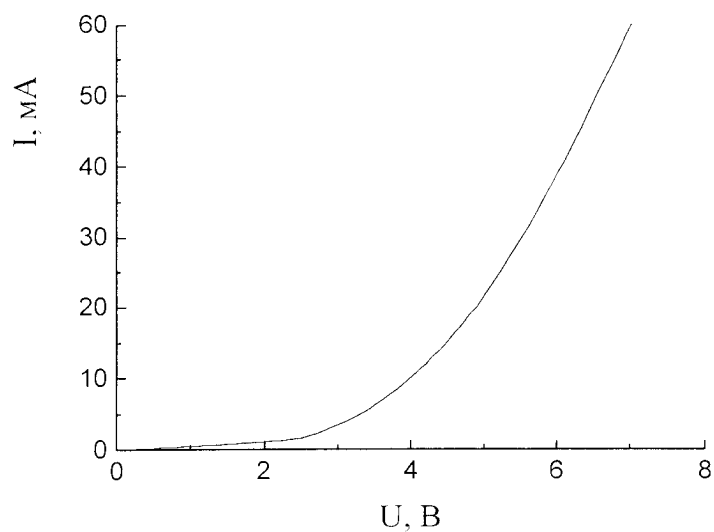
3 – вторичный дырочно-транспортный слой;

4 – электролюминесцентный слой на основе пленки полимера Poly-1

5 – электрон-транспортный слой

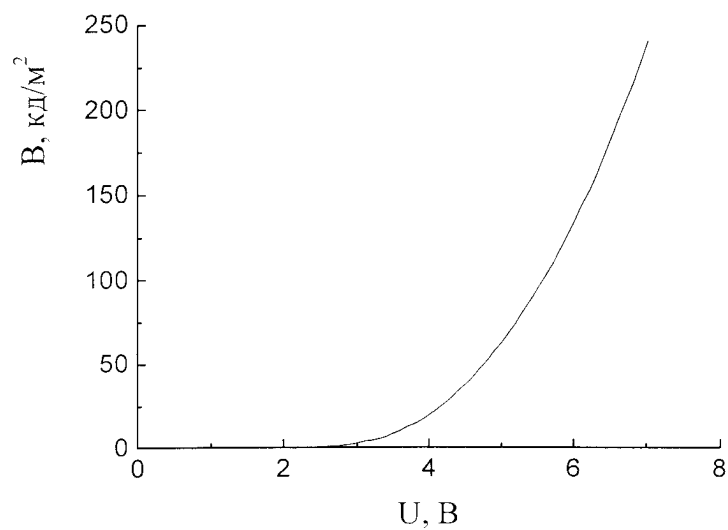
6 – металлический катод

Фиг. 6



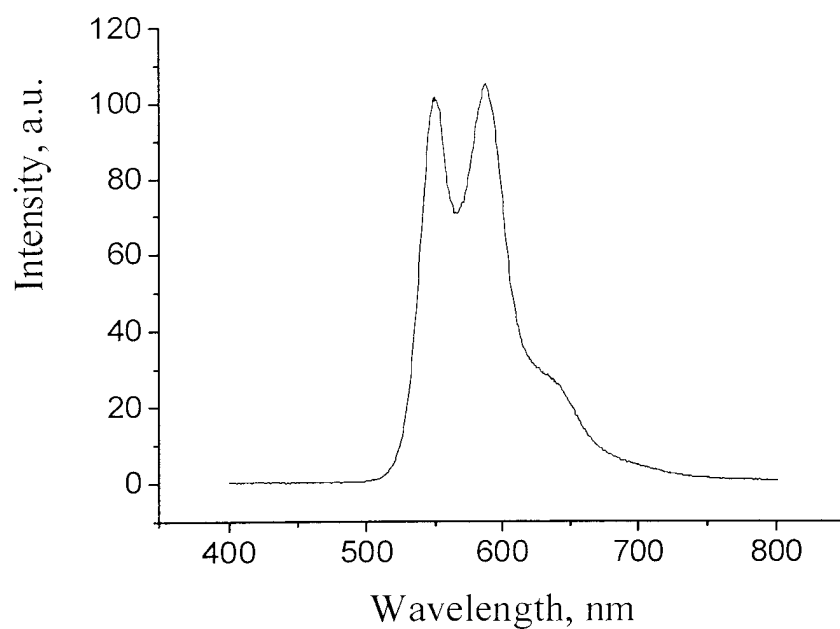
Вольтамперная кривая для органического светоизлучающего диода на основе Poly-1

Фиг. 7



Вольт-яркостная кривая для органического светоизлучающего диода на основе Poly-1

Фиг. 8



Спектр электролюминесценции органического светоизлучающего диода на основе полимера Poly-1

Фиг. 9