

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95170817

※ 申請日期：95.8.22

※IPC 分類：C09K11/06

H01L51/50

H0533/14

一、發明名稱：(中文/英文)

電激發光高分子材料/ELECTROLUMINESCENCE POLYMER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學/NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)(簽章)張俊彥/ CHANG CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

No. 1001 Dasyue Road, Hsinchu, Taiwan, R.O.C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國/TW

三、發明人：(共 人)

姓 名：(中文/英文)

韋光華/WEI KUNG HWA

周嘉宏/CHOU CHIA HUNG

國 籍：(中文/英文)

中華民國/TW

中華民國/TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種電激發光高分子，其高分子主鏈的側鏈上含有高立體障礙結構之無機化物多面體聚矽氧烷(POSS)，於高分子主鏈之間形成自由體積以避免分子間的堆疊，並增加高分子的發光效率與熱穩定度。

六、英文發明摘要：

One type of electroluminescence polymer that include at least one side-chain-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane that will form self-assanbled structure and may build a free volume among the polymers to prevent the polymers from stacking and enhance luminescence efficiency and thermal stability.

七、指定代表圖：

(一)、本案代表圖為：第 2 圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

10 主鏈部分

12 側鏈

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種電激發光高分子材料，特別是一種紅光發光高分子材料。

【先前技術】

大部份的電激發光高分子，由於天生有著豐富的 π 電子，因此電洞注入特性和傳輸電洞的能力遠比電子注入特性和傳輸電子的能力來的有效率。因此，為了增加元件的效率，合成高效率的電子傳輸高分子是必要的。聚奎林高分子 (Polyquinoline) 及其衍生物是最近發表可以應用在二極體上的電子傳輸層的高分子，因為它們有高熱穩定性、高抗氧化能力、傑出的機械性質和良好的成膜能力。然而，卻存有溶解度不佳之缺失。

芴 (Fluorene) 的衍生物由於包含一剛性且共平面的雙苯環結構，所以表現出特殊的物理和化學性質，再加上在芴上 C₉ 的位置接上不同的取代基可以增加溶解度且不會明顯的增加高分子骨幹間的立體作用力。且芴的高量子效率和優良的熱穩定度，與芴共聚合的高分子變成了最吸引人的藍光發光材料。然而，聚芴高分子 (PFs) 主要的缺點是會形成激發雙體 (excimer) 和在加熱及電流通過時會有堆疊的情況產生。此外，PFs 系列由於在芴上 C₉ 的位置容易產生氧化現象 (keto defect)，也會改變元件原有的發光光色。同時，在針對以 PFs 為基礎的衍生物，如何調整光色也是另一個研究的重點。其中之一是將綠光和紅光發光材料摻雜到 PFs 中。另外一個方法是將 PFs 與低能階差的單體進行共聚合反應。將 PFs 與少量低能階差的單體 (5 mol %) 進行共聚合，可以有效的將光色從藍光調整到黃光和綠光。基本上，只要將低能階差的單體導入 PFs 中，都可以有效的調整光色。到目前為止，只

有少部份的報告是關於將光色從藍光調整到紅光，大部份都是黃光和綠光。

根據上述，電激發光高分子的發展，在發光光色、發光效率、量產製備、耐熱度與使用壽命上皆有改善與成長的空間。舉例來說，第 1 圖所示為習知利用多面體聚矽氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)改質高分子的示意圖。習知導入 POSS 112 進入高分子時，係將 POSS 112 導入高分子主鏈 110 中，如此的結構可以提高機械強度與耐熱度，但由於 POSS 112 存在於高分子主鏈 110 中，因此自由度有限，因此無法有效解決高分子堆疊的情形，亦無法有效降低介電常數。

【發明內容】

為了提高電激發光高分子的耐熱性，本發明的目的之一在於提供一種電激發光高分子材料，將無機材置於高分子主鏈(main chain)的側鏈上以增加發光效率、熱穩定度與耐熱性。

其次，本發明的目的之一在於提供一種紅光電激發光高分子材料，將具有立體障礙結構的孔洞材置於高分子的側鏈上以避免製備時高分子鏈過度接近造成分子堆疊並增加溶解度。

再者，本發明目的之一係提供一種高分子奈米複合材料，將多面體聚矽氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)高分子主幹的側鏈上以增加量子效率。

為了達到上述目的，本發明之一實施例提供一種紅光發光高分子材料，高分子主鏈搭配具有立體結構的無機化物側鏈，可以形成自我聚集的結構(self-assembly structure)。

【實施方式】

第 2 圖所示為根據本發明之一實施例，說明具有多面體聚矽氧烷(POSS)之共聚物的結構示意圖。於一實施例中，每一高分子共聚物具

有一主鏈部分 10 與一側鏈 12，其中主鏈部分 10 為發光高分子，例如共軛高分子，側鏈 12 則由具有高度立體障礙的無機材料所構成，例如具有籠狀(caged)的多面體聚矽氧烷(POSS)。相較於多面體聚矽氧烷(POSS)結合於主鏈末端的習知技術，懸盪(dangling)於側鏈的多面體聚矽氧烷(POSS)具有較大的自由度，可於其他主鏈之側鏈上的多面體聚矽氧烷(POSS)形成微小的作用力而相互接近，但由於多面體聚矽氧烷(POSS)的立體結構，亦使得任兩條高分子共聚物之間保持距離，因此形成一種聚集體(aggregate)或稱為自我聚集的結構(self-assembly structure)。根據上述，當高分子共聚物之間自由體積(free volume)時，空隙的體積亦增加，因此具有多面體聚矽氧烷(POSS)的高分子共聚物之介電常數可以降低。此外，不同於在主鏈本身或主鏈兩末端加入聚矽氧烷的先前技術，本發明之精神將多面體聚矽氧烷(POSS)導入側鏈上，故高分子共聚物亦具有較佳的機械性質、熱穩定度與耐熱特性，並可增加發光效率，如此的高分子可應用於不同的高分子光電元件，例如電激發光二極體平面顯示器、平面發光源、太陽能電池、塑膠 IC 或感測元件等等。

第 3 圖所示為根據本發明之一實施例製作交替型共聚物的反應示意圖。於室溫下攪拌 2,5-二甲基酚(2,5-Dimethylphenol)(238mg, 1.95mmol)與碳酸鉀(K₂CO₃)(4.58mg, 33.18mmol)、具有碘化鉀(KI)(1.57g, 9.48mmol)的 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)(30ml)以及四氫呋喃(THF)(15ml)一小時。之後加入 Chlorobenzylcyclopentyl-POSS 並將混合物加溫至 70°C 維持 3 小時，再經過萃取、乾燥與純化後即可得到 POSS-CH₃。其次，混合 POSS-CH₃(600mg, 0.510mmol)、N-溴代丁二亞胺(NBS)(198.6mg, 1.02mmol)以及偶氮二異丁腈(AIBN)(8.0mg)加熱回流、過濾、純化後得到 POSS-CH₂Br。之後利用 Gilch 的途徑共聚合以形成交替型共聚物：多面體聚矽氧烷-聚苯基乙烯-共軛高分子(POSS-PPV(p-phenylenevinylene)-co-MEHPPV(2-methoxy-5-[2-ethylhexyloxy]-1,4-phenylenevinylene))。

第 4 圖所示為根據本發明之一實施例，說明將具有高度立體障礙無機材結合高分子材料之物性比較圖。於本圖中，以原材料 MEHPPV 與加入不等量 POSS-PPV 的共聚物作比較，吸收與發光波長於 THF 中量測，括弧內的數據為肩部(shoulder)與次波峰高(subpeaks)的波長，光激光(Photoluminescence, PL)量子效率的量測，則以 Rhodamine 6G ($\Phi_{FL}=0.95$)作為標準品。由圖上可以觀察到，POSS-PPV10-co-MEHPPV 結構的量子效率最高可達 0.87，此外，放射半波高寬也相當的窄(小於 100nm)，如此對光色上的純度有很佳的助益。

第 5 圖所示為根據本發明之一實施例之共軛高分子 MEHPPV 與 POSS-PPV10-co-MEHPPV 的特性比較圖。對於雙層結構之發光二極體元件之實施例，其結構為 ITO/ PEDOT (Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene): PSS/高分子/鈣/鋁。由圖上可以觀察到固態光激光變化情形，當元件於 150°C 下退火 2 小時後，導入 POSS 於側鏈的 PPV，其熱性質明顯提升。參照第 6 圖則為各高分子的發光情形。由圖上觀察到，共軛高分子 MEHPPV 的電激光 (electroluminescence, EL)放光為橘紅光(590nm)，經由導入 POSS 後，半波高寬(Full Width at Half Maximum, FWHM)明顯驟減，自 110nm 降低至 75nm，其原因是側鏈所存在的 POSS 能夠抑制激發雙體(excimer)的生成，因而提高原本光色的純度。第 7 圖所示為根據本發明之一實施例比較各共聚物應用於發光元件中之電壓與亮度(luminescence)的情形，由圖上可以觀察到，隨著導入側鏈的 POSS 增加，元件的發光效率有明顯的提升，對於共軛高分子 MEHPPV 而言，亮度僅有約 473 cd/m²，另一方面，具有 POSS-PPV 10% 共聚物的元件，其亮度可達約 2196 cd/m²，為原材料的四倍以上。再者，如第 8 圖所示，當導入側鏈的 POSS 增加時，元件可承載的電流值亦明顯提升，例如具有 POSS-PPV 10% 共聚物的元件，其承載的電流值將近為具有共軛高分子 MEHPPV 之元件的電流值之二倍。

以上所述之實施例僅係為說明本發明之技術思想及特點，其目的

在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖所示為習知利用 POSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)改質高分子的結構示意圖。

第 2 圖所示為根據本發明之一實施例，說明具有 POSS 之共聚物的結構示意圖。

第 3 圖所示為根據本發明之一實施例製作交替型共聚物的反應示意圖。

第 4 圖所示為根據本發明之一實施例，說明將具有高度立體障礙無機材結合高分子材料之物性比較圖。

第 5 圖所示為根據本發明之一實施例之原材料 MEHPPV 與 POSS10-PPV-co-MEHPPV 的特性比較圖。

第 6 圖所示為根據本發明之一實施例之各高分子的發光情形。

第 7 圖所示為根據本發明之一實施例比較各共聚物應用於發光元件中之電壓與亮度的情形。

第 8 圖所示為根據本發明之一實施例比較各共聚物應用於發光元件中之承載電流的情形。

【主要元件符號說明】

110 高分子主鏈

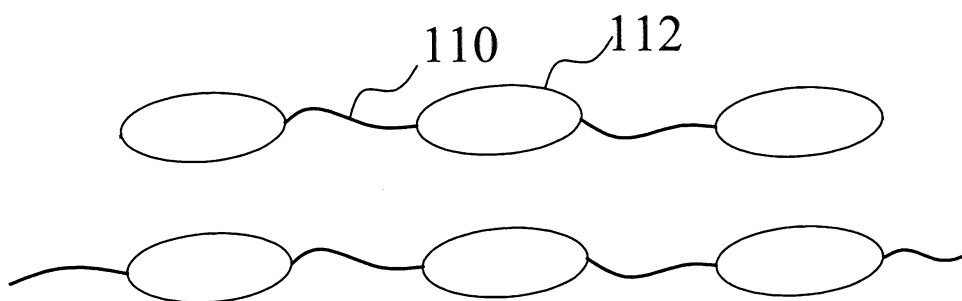
112 POSS

10 主鏈部分

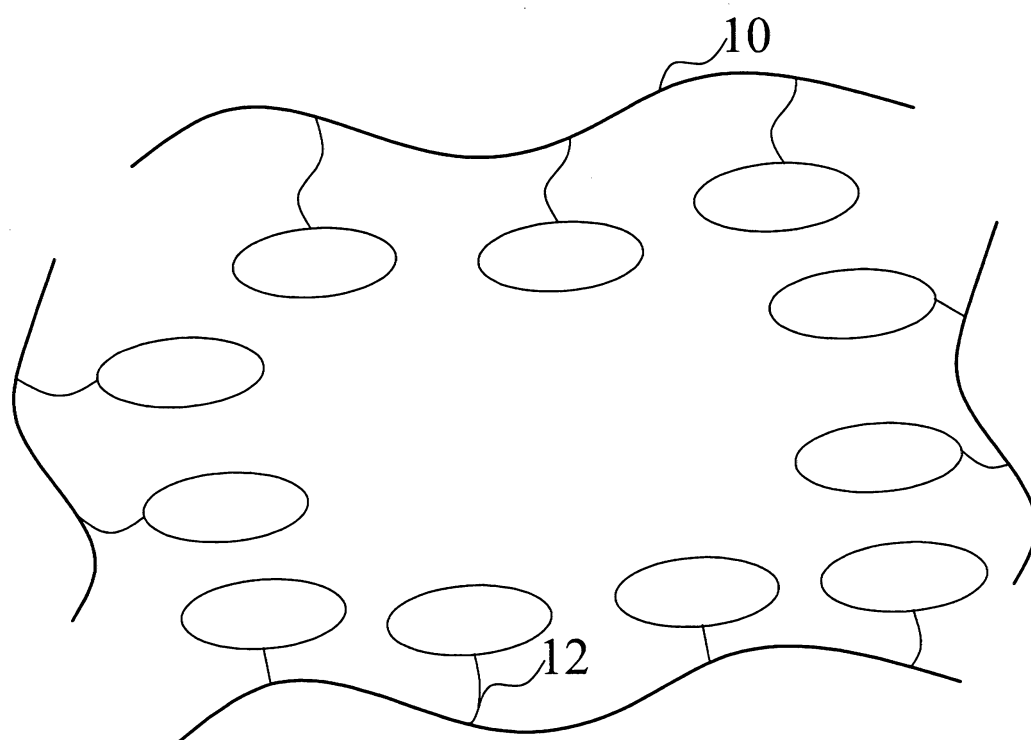
12 側鏈

十、申請專利範圍：

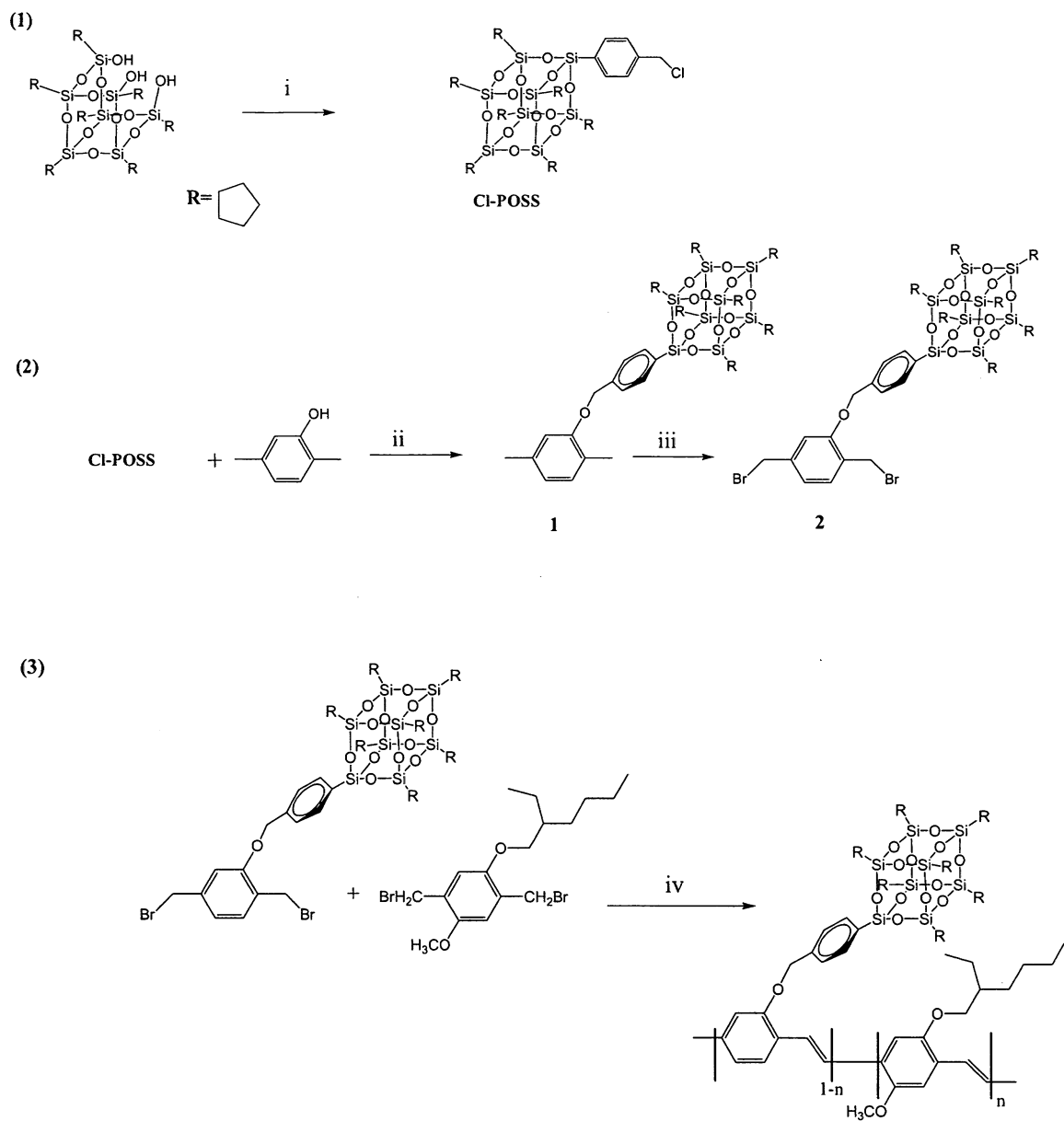
1. 一種電激發光高分子材料，包含一高分子主鏈部分與至少一側鏈鍵結於該高分子主鏈部分上，其中該側鏈包含一無機化合物具有一立體障礙結構。
2. 如請求項 1 所述之電激發光高分子材料，其中該高分子主鏈部分為一交替型共聚高分子。
3. 如請求項 2 所述之電激發光高分子材料，其中該交替型共聚高分子為聚苯基乙烯(PPV)與共軛高分子(MEHPPV)交替共聚而成。
4. 如請求項 1 所述之電激發光高分子材料，其中該側鏈為一多面體聚矽氧烷(POSS)。
5. 如請求項 1 所述之電激發光高分子材料，其中該側鏈為該多面體聚矽氧烷鍵結於包含聚苯基乙烯之該高分子主鏈上。
6. 一種紅光發光高分子材料，包含一高分子主鏈部分與至少一側鏈鍵結於該高分子主鏈部分上，其中該側鏈為一多面體聚矽氧烷(POSS)。
7. 如請求項 6 所述之紅光發光高分子材料，其中該高分子主鏈部分為聚苯基乙烯(PPV)與共軛高分子(MEHPPV)交替共聚而成。
8. 如請求項 6 所述之紅光發光高分子材料，其中該多面體聚矽氧烷鍵結於該聚苯基乙烯上。



第1圖(習知技術)



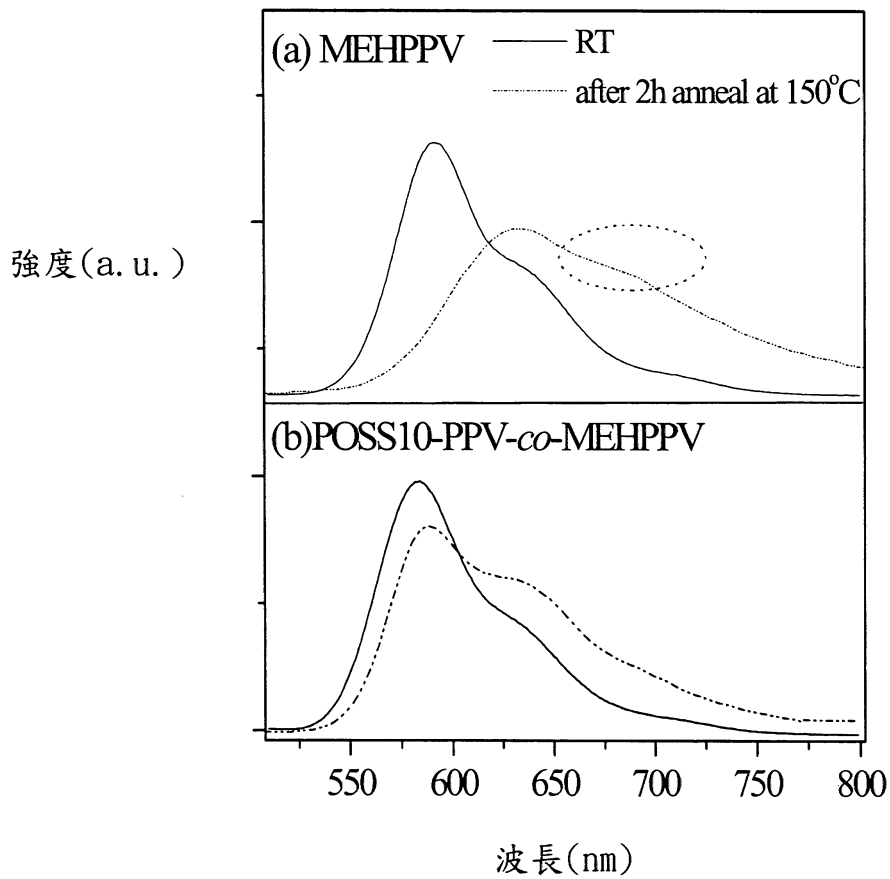
第2圖



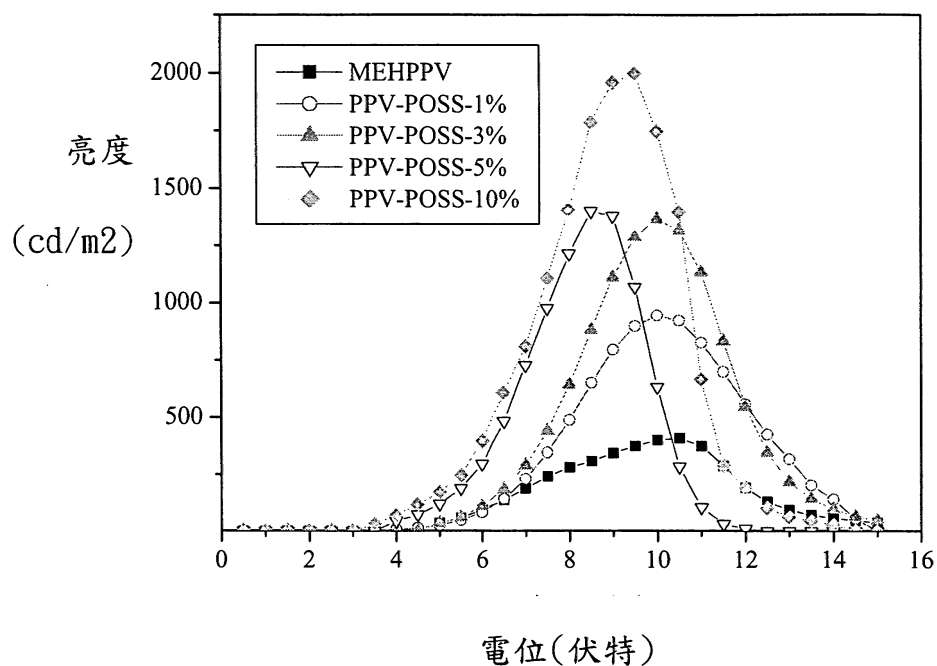
第 3 圖

	最大波長(UV, nm)		最大波長(PL, nm)		Q. Y.
	溶液	薄膜	溶液	薄膜	薄膜
MEHPPV	499	517	553(592)	591(634)	0.19
POSS-PPV1-co-MEHPPV	499	512	552(591)	588(633)	0.43
POSS-PPV3-co-MEHPPV	498	512	552(591)	586(632)	0.62
POSS-PPV5-co-MEHPPV	497	511	552(591)	585(631)	0.84
POSS-PPV10-co-MEHPPV	494	505	551(590)	584(631)	0.87

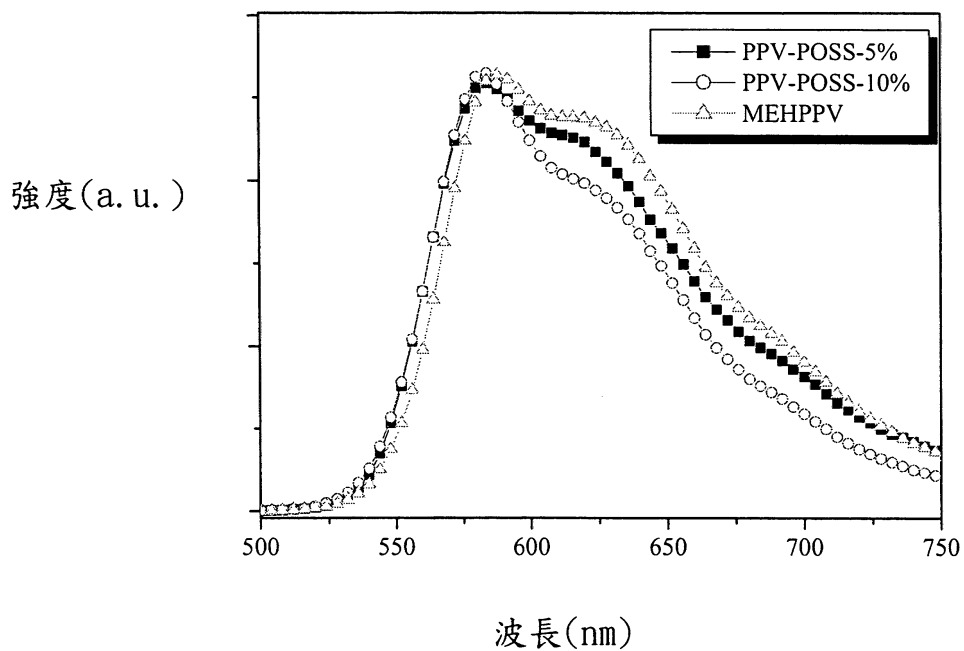
第 4 圖



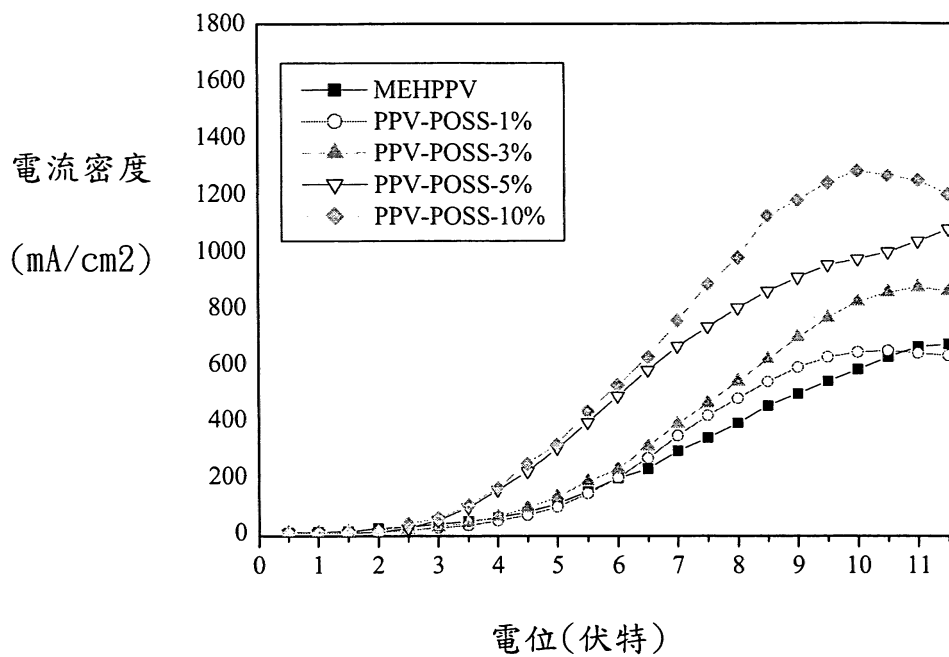
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖