

發明專利說明書

200520614

(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：92135114

※申請日期：92.12.12

※IPC 分類：H05B33/20

壹、發明名稱：(中文/英文)

有機電激發光高分子化合物

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

代表人：(中文/英文)

張俊彥

住居所或營業所地址：(中文/英文)

300 新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 許千樹
2. 黎安國
3. 謝炳榮
4. 李興銓

住居所地址：(中文/英文)

1. 新竹市民享街 162 巷 11 號
2. 桃園縣楊梅鎮長青東街 78 號 3 樓
3. 沙鹿鎮中正街 43 號
4. 桃園市正光街 143 巷 32 號

國 籍：(中文/英文) (均同) 中華民國

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書
或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月
日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主
張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數
順序註記】

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號
碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日
期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

本發明係揭露一種以聚芳香烴乙烯(PPV)為主體之有機電激發光高分子，可解決習知因高分子溶解度不佳，造成加工製程上的不便，本發明係導入不同之烷氧類及環烷類或其基團，不僅可增加其高分子的溶解度，且因其所合成之聚芳香烴乙烯本身周圍的取代基團立體阻礙小，可聚合出具較高分子量之化合物，並具有足夠的成膜性以及高固態螢光量子效率，對於有機電激發光元件之應用上具有更高的實用價值。

陸、英文發明摘要：

柒、指定代表圖：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

玖、發明說明：

一、【發明所屬之技術領域】：

本發明係有關一種有機電激發光高分子化合物，特別是關於一種以具良好溶解性之聚芳香烴乙烯 (poly-phenylene vinylene, PPV) 聚合物為主之有機電激發光材料。

二、【先前技術】：

按，近年來關於有機電激發光元件 (Organic Electroluminescence Decice, OLED) 的研究不斷的被創新，尤其在光電產業上如平面顯示器的應用更是相當重要的技術，有機電激發光元件依材料的不同主要可區分為兩大類別，以共軛螢光高分子材料為主的稱為高分子發光二極體 (polymer light-emitting diode, PLED)，以及以染料小分子材料為主的有機發光二極體 (organic light-emitting diode, OLED)。高分子發光二極體具有成膜性佳、可撓曲特性及可大面積化等優點，且元件所發出的光色可經由化學方法改質高分子材料之結構以及選擇不同取代基來調節，因此可涵蓋整個可見光區。而有機發光二極體之發光及傳遞材料均為低分子量之化合物，具有螢光效率高、易純化及易製備等優點，但小分子有易碎及再結晶的問題，容易造成元件的損壞。

一般單層高分子發光二極體之發光元件結構如第 1 圖所示，係由介於一陰極 2 與一陽極 6 間一層具有發光特

性的有機半導體 4 所構成，陽極 6 通常是由導體氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO) 以塗佈的方式將發光層成膜於陽極 6 基材上，再熱蒸鍍上低工作函數的金屬如鋁、鈣等當作陰極，並將整個元件製作於透明基板 8 上。當外加正向偏壓後，在電場存在下電洞與電子分別從陽極 6、陰極 2 注入，電子由陰極 2 注入發光層的最低佔據分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 中，形成負的偏極子 (polaron)；電洞則由陽極注入發光層的最高佔據分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 中，形成正的偏極子，正負偏極子在發光層相遇而形成激子 (exciton)，當激子以輻射的方式由激發狀態衰退回基態就會放出光來。

大部分有機電激發光分子薄膜對於傳遞電子、電洞的速率並不同，若電子的速率較快，它們再結合 (recombination) 的區域靠近陽極；若電洞的速率較快，則再結合的區域則靠近陰極。然而靠近電極的再結合會發生淬息 (quench) 的現象，減少量子產率，因此，在 1983 年，由科達 (Kodak) 公司進一步發表雙層元件結構，該概略結構係如第 2 圖所示，圖中 12 為陰極 (MgAg)、14 為電子傳導層 (Alq_3)，是主要的發光層、16 為電洞傳導層 (hole transport layer, HTL)，材料係主要為二胺 (Diamine)、18 為陽極之氧化銦錫、20 為透明基板，藉由電洞傳導層 16 不具有或只有很小的電子傳輸能力，由陰極 12 所注入的電子會被阻擋在電子傳導層 14 與電洞傳

導層 16 的異質介面間。另一方面，由陽極 18 注入的電洞也被阻擋在此異質介面，因此其再結合發生的區域會在此異質介面附近，遠離了會造成淬息的電極區域。此結構大幅降低 OEL 的驅動電壓至 10 伏特以下，更使外部量子效率達到 1%，為此後有機電激發光元件的發展帶來曙光。

高分子發光二極體，由於具有可經由結構的修飾，發出不同波長的光，且可容易以傳統溶液塗佈方式製程，因此愈來愈受重視，而以使用的高分子材料結構來區分，一類為聚芳香烴乙烯，另一類為聚芴基 (Polyfluorene, PF)，由於聚芴基材料在合成上需使用較特殊的聚合方法，因此合成較難，不易得到高分子量，因此在材料使用上，聚芳香烴乙烯是較常被選用的有機電激發光高分子材料。

目前聚芳香烴乙烯的聚合方法最常採用 US 5558904 中所提出之改進的 Glich route 法，此法係將聚芳香烴乙烯的化學結構加以改良，在其主鏈之苯環上導入雙苯環取代基及一不對稱之烷氧基，形成具雙苯環取代基之芳香烴乙烯聚合物 (DP-PPV)，一方面可增加聚芳香烴乙烯之溶解度，所得之高分子在熱安定性及成膜性亦具有不錯之表現，且平均分子量 (Mn) 可達 10^5 等級以上，因此是較常使用的方法。但就一理想有機電激發光高分子材料應具備高分子量、高熱安定性、容易合成、溶解性佳、成膜性好與良好固態螢光效率等特點而言，此種具雙苯

環取代基之芳香烴乙烯聚合物仍有其缺失，首先其多數高分子的溶解度並不十分良好，並且容易有堆疊現象 (aggregation) 產生，因此容易造成螢光驟熄 (PL quenching) 現象，以致於其固態螢光量子效率不高。

對於一般聚芳香烴乙烯等發光材料而言，若其分子溶解度不佳，無法溶於一般有機溶劑，則在加工上通常需利用前驅物法或是氣相沉積等方式進行高分子成膜，造成製程上、加工處理上的麻煩。

為解決以目前之方法所製備之具雙苯環取代基之芳香烴乙烯聚合物具有溶解度不佳且其固態螢光量子效率不高之缺失，本發明係針對目前具雙苯環取代之芳香烴乙烯聚合物加以研究，於苯環取代基上導入含碳之烷氧基團及環烷基團，一方面可更增加其高分子的溶解度，另一方面因所合成之聚芳香烴乙烯本身之溶解度高，可聚合出具較高的分子量之化合物，並具有足夠的成膜性以及高固態螢光量子效率，對於在有機電激發光元件上，將更具加工性及應用性。

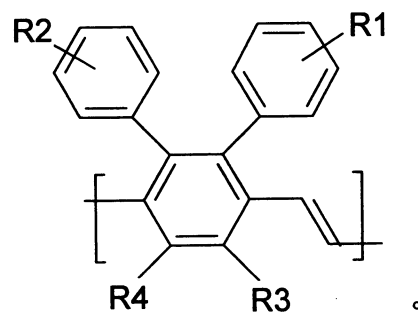
三、【發明內容】：

本發明之主要目的係在提供一種有機電激發光高分子化合物，其係導入含碳之烷氧基團及環烷基團於苯環取代基上，可有效提聚芳香烴乙烯的溶解性，解決習知技術在製作有機電激發光元件時所受之限制。

本發明之另一目的係在提供一種容易製備之聚芳香

烴乙烯聚合物，此些聚合物不僅具有足夠的高分子量，且具有高熱安定性、良好成膜性與高固態螢光量子效率之優點，並且為一種具高溶解性的材料，更適於有機電激發光元件之製造。

本發明之再一目的係揭露一種有機電激發光高分子化合物，該化合物係具有下列式(I)之結構：

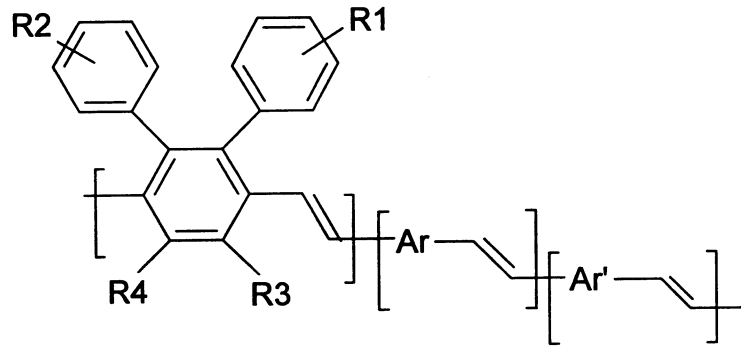


(I)

其中，R1、R2之結構係可相同或不同，可為碳數 1-24 之直鏈狀烷類、碳數 1-24 之分枝狀烷類、環烷類或烷氧類，亦可與苯環形成 fused ring 結構。

R3、R4之結構同樣可相同或不同，可為飽和碳氫結構、芳香環之碳氫結構、碳數 1-24 之直鏈狀烷類、環烷類、烷氧類或分枝狀基團，亦可是與苯環形成 fused ring 結構。

本發明之又一目的係揭露一種有機電激發光高分子化合物，該化合物係可包括下列式(II)之結構：



(II)

其中，R1、R2 之結構係可相同或不同，可為碳數 1-24 之碳的直鏈狀、碳數 1-24 之碳的分枝狀、環烷類或烷氧類，亦可與苯環形成合環(fused ring)結構。

R3、R4 之結構同樣可相同或不同，可為飽和碳氫結構、芳香環之碳氫結構、碳數 1-24 之直鏈狀烷類、環烷類、烷氧類或分枝狀烷類基團，亦可是與苯環形成合環結構。

而 Ar、Ar' 係可為芳香環或雜芳香環所構成之 fused ring 結構、含 1-40 個碳取代之芳香環或是無取代之芳香環。

底下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

四、【實施方式】：

本發明揭示一種以 DP-PPV 為主之有機電激發光化合物，其係利用不同基團的取代，使化合物之高分子具有良好溶解度，化合物之整體結構如式(I)及式(II)所

示，在基團之取代上，其中 R1、R2 係可以碳數 1-24 之直鏈狀烷類、碳數 1-24 之分枝狀烷類、環烷類或烷氧類來取代，亦可與苯環形成 fused ring 結構，R3、R4 則可以飽和碳氫結構、芳香環之碳氫結構、碳數 1-24 之直鏈狀烷類、環烷類、烷氧類或分枝狀基團來取代，或是與苯環形成合環結構，而 Ar、Ar' 係可為芳香環或雜芳香環所構成之合環結構、含 1-40 個碳取代之芳香環或是無取代之芳香環。利用這樣的取代基團立體阻礙較小，可聚合出具較高分子量之化合物，並具有足夠的成膜性以及高固態螢光量子效率，對於有機電激發光元件更具應用價值。

在本發明之聚合過程中，需先合成用以進行取代反應之單體化合物，該單體化合物之一較佳合成實施例如下所述：

單體化合物 A：

4-甲氧基雙苯基乙炔(1-甲氧基-4-(2-苯基-1-2-炔)苯)

4-Methoxytolane (1-methoxy-4-(2-phenyl-1-ethynyl) benzene)

取 16 克，68.3mmol 之 4-碘苯甲醚(4-iodoanisole)、1.43 克，5.46mmol 之聚乙醇醇(PPh₃)、7.3 克、71.7mmol 之苯基乙炔(phenylacetylene)，0.54 克、287mmol 之碘化銅以及 0.48 克，0.683 mmol 之雙(三苯基磷)二氯化鈀 PdCl₂(PPh₃)₂，置於 500 ml 雙頸瓶中，並加入三乙基銨(Et₃N) 350 毫升，以 85°C 加熱迴流 12 小時後，冷卻至室

溫，過濾掉所有固體後以大量正己烷(hexane)沖洗之，濾液濃縮後以甲醇(methanol)作再結晶，可得白色固體，測出之產率約為 12.08 克，產率 85%，熔點為 54℃。

核磁共振光譜分析之氫譜(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm)
 δ : 3.81 (s, 3H, OCH₃), 6.86 (t, 2H, aromatic protons),
 7.29-7.32 (m, 3H, aromatic protons), 7.43-7.50 (m, 4H, aromatic protons)。

單體化合物 B：

4-甲氧基聯苯甲醯(4-Methoxybenzil)

取 40 克，0.192 mol 之單體化合物 A 置於 4 升大錐形瓶內，加入工業級丙酮(Acetone) 2000 毫升以及蒸餾水 700 毫升後，置入大磁石攪拌。分成多次加入 152 克，0.962 mol 之高錳酸鉀(KMnO₄)以避免大量放熱使溶液沸騰，攪拌 4 小時後，過濾掉所有二氧化錳(MnO₂)固體，並將溶液中的大部分丙酮抽乾後，以 500 毫升的乙酸乙酯(ethyl acetate)萃取，收集有機層，濃縮後得深黃棕色液體，靜置後結為黃棕色晶體共 37.8 克；測出之產率為 90%，熔點為 56℃。

核磁共振光譜分析之氫譜(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm):
 3.85(d, 3H, OCH₃), 6.9-7.2 (m, 2H, aromatic protons),
 7.46-7.51(m, 2H, aromatic protons), 7.60-7.65 (m, 1H, aromatic protons), 7.65-7.8(m, 4H, aromatic protons)。

單體化合物 C：

2,5-雙羧基-3-(對-甲氧基苯基)-4-苯基環戊酮
 (2,5-Dicarbothoxy-3-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl

cyclopentanone)

取 40 克, 0.167 mol 之單體化合物 B 與 33.67 克, 0.167 mol 之雙乙基 1,3-丙酮雙酯 (diethyl 1,3-acetonedicarboxylate) 溶於 300 毫升之乙醇(ethanol)中, 攪拌至固體完全溶解。另取 11.2 克, 0.2mol 之氫氧化鉀(KOH) 溶於 70 毫升乙醇中, 緩慢滴入上述溶液中, 於室溫下攪拌 24 小時。反應結束後過濾得黃色固體, 以真空幫浦抽乾溶劑。將此黃色固體溶於 100 毫升醋酸酐中(固體與醋酸酐約 1 克: 2 毫升), 再緩慢滴入濃硫酸並攪拌之, 直到溶液完全變為深紅色。繼續攪拌 30 分鐘後, 緩慢加入 50 克冰塊, 待冰塊溶解後, 並用大量的水與醋酸乙酯(ethyl acetate)做萃取, 收集深紅色有機層, 除水濃縮後得深紅色液體 44 克, 測出之產率約 65%。

核磁共振光譜分析之氫譜 (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm): 1.13-0.250(m, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.8(s, 3H, OCH_3), 4.17- 4.24(m, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.74(d, 2H, aromatic protons), 6.97(q, 5H, aromatic protons), 7.26-7.42(m, 3H, aromatic protons)。

單體化合物 D:

雙乙基 -2-(對 - 甲氧基苯基)-3 苯基對苯二甲酯 (Diethyl-2-(p-methoxy phenyl)-3-phenyl terephthalate)

取 35 克, 86.2mmol 之單體化合物 C 與 31.8 克, 0.345mol 之原冰二烯(norbornadiene), 置於 1000 毫升圓底瓶內, 並加入 500 毫升甲苯(toluene)加熱至 120°C 迴流 12 小時, 待反應停止後, 減壓濃縮掉甲苯後以甲醇作再結晶, 得白色固體約 25 克, 測出之產率 70%, 熔點為 95°C 。

核磁共振光譜分析之氫譜(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 0.83-0.96(m, 6H, CO₂CH₂CH₃), 3.72(d, 3H, OCH₃), 3.94-4.01(m, 4H, CO₂CH₂CH₃), 6.65(t, 2H, aromatic protons) 6.90 (t, 2H, aromatic protons) 6.96 (q, 2H, aromatic protons) 7.02 (t, 3H, aromatic protons) 7.73 (d, 2H, aromatic protons)。

單體化合物 E:

1,4-雙(溴甲基)-2-(對-甲氧基苯基)-3-苯基苯

(1,4-Bis(bromomethyl)-2-(p-methoxy phenyl)-3-phenyl benzene)

取 7.128 克, 0.198 mol 之氫化鋁鋰(LiAlH₄)置於 250 毫升之雙頸瓶內, 一端接迴流管並通氮氣, 一端接上加液漏斗, 冰浴下由加液漏斗處緩緩加入無水四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF) 100 毫升, 攪拌 5 分鐘後, 加入 10 克, 24.7 mmol 之單體化合物 D 與 30 毫升無水四氫呋喃配成的溶液到加液漏斗裡, 緩慢的滴入反應瓶, 待滴完後, 移去冰浴, 換上油浴加熱迴流 4 小時, 待反應完畢, 移除油浴, 換上冰浴, 由加液漏斗處緩慢滴入飽和硫酸鈉溶液來消耗掉未反應氫化鋁鋰, 接著抽濾白色黏稠固體後, 用少量醋酸乙酯(ethyl acetate)沖洗固體, 加入少量水萃取收集有機層, 並用硫酸鎂除水, 上真空幫浦濃縮後得到白色固體約 7.8 g, 測出之產率 98%, 熔點為 139°C。

核磁共振光譜分析之氫譜(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 3.72(s, 3H, OCH₃) 4.44 (d, 4H, CH₂OH) 6.82 (t, 2H, aromatic protons) 6.90 (t, 2H, aromatic protons) 6.96 (q, 2H, aromatic protons) 7.01 (t, 3H, aromatic protons) 7.57(s, 2H, aromatic protons)

單體化合物 F：

1,4- 雙 (溴 甲 基)-2- 苯 氧 基 -3- 苯 基 苯
(1,4-bis(bromomethyl)-2-phenoxy-3-phenyl benzene)

取 8 克，25mmol 單體化合物 E 加入 50 毫升二氯甲烷(dichloromethane)於 250 毫升之雙頸瓶內，一面通氮氣，一端接加液漏斗，冰浴下由加液漏斗處緩緩滴入 112.5 毫升的 1M 三溴化硼(BBr₃)的二氯甲烷溶液 (0.112 mol)，任其攪拌隔夜至自然回溫，待反應終止，由加液漏斗處緩慢滴入少量水來消耗未反應三溴化硼後，取少量水做萃取，並收集有機層，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯:正己烷(hexane)=1:10 為沖提液)做純化，可得黑灰色固體，利用正己烷做再結晶後可得純白色固體約 6.8 克，測得之產率約 62.96 %，熔點為 128℃

核磁共振光譜分析之氫譜(300MHz,CDCl₃,TMS,ppm):
4.24 (d,2H, CH₂Br) 6.58 (q, 2H, aromatic protons) 6.87 (q, 2H, aromatic protons) 6.99-7.03 (m, 2H, aromatic protons) 7.11-7.16 (m,3H ,aromatic protons) 7.51 (s ,2H , aromatic protons)

單體化合物 G：

1,4-雙(溴甲基)-2〔對-(3,7-雙甲基辛烷氧基)苯基〕-3-苯基苯
(1,4-Bis(bromomethyl)-2-[-p-(3,7-dimethyloctoxy)phenyl]
-3-phenyl benzene)

將 3 克，6.94mmol 之單體化合物 F 與 1.46 克，
9.00mmol 之 3,7-雙甲基辛醇(3,7-dimethyloctanol)與 2.42

克，9.00 mmol 之三苯基磷(PPh_3)置於 100 毫升雙頸瓶內，一端接迴流管並通氮氣，一端接加液漏斗並接上血心塞，將反應瓶置於至少 -20°C 的甲醇液態氮混合液裡，低溫下打入無水二氯甲烷(dichloromethane) 54 毫升，攪拌 20 分鐘後，將 1.55 克，9.00 mmol 之偶氮二甲酸二乙酯(diethyl azodicarboxylate)與 10 毫升無水二氯甲烷的混合液，打入加液漏斗裡，一滴一滴的緩慢滴入，維持至少 -20°C 低溫直到滴完後的一個小時，攪拌隔夜讓其自然回溫，待反應終止，用少量水做萃取，收集有機層，硫酸鎂除水後，濃縮以管柱層析法以乙酸乙酯:正己烷 =1:20 為沖提液純化後，得到透明液體，靜置隔夜結為白色結晶約 1.56g，測得之產率 39%，熔點為 44°C 。

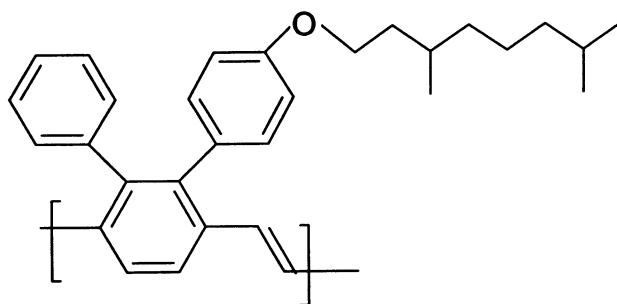
核磁共振光譜分析之氫譜(300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm): 0.83 (q, 9H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10-1.30 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75-1.85(m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.86(s, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.24 (d, 2H, CH_2Br), 6.646- 6.673 (d, 2H, aromatic protons) 6.9 (d, 2H, aromatic protons) 7.01 (q, 2H, aromatic protons) 7.17 (t, 3H, aromatic protons) 7.51(s, 2H, aromatic protons)

依上述合成所需之單體化合物 G 後，得進行本發明之有機電激發光聚合物之合成，為使本發明之目的與特徵能更容易瞭解，以下特舉出其較佳之實施例以詳細說明。

實施例一

聚合物一(DPOC10-PPV)

秤取 0.3 克，0.52mmol 之單體化合物 G 置於 50 毫升雙頸瓶中，在氮氣環境下用針筒打入 17 毫升無水四氫呋喃並加磁石攪拌，另外秤取 0.71 克，6.24mmol 之第三丁醇鉀(Potassium t-butoxide)溶於 4 毫升無水四氫呋喃中，用針筒快速注射入上述反應瓶中，在室溫下攪拌 24 小時後，打入過量之 2,6-二第三丁基酚(2,6-di-tert-butylphenol)作為末端基(end cap)終止反應，再攪拌 6 小時後，將反應瓶內溶液逐滴滴入約為 10 倍量的甲醇作再沈澱，收集固體後反覆再沈澱數次，過濾抽乾固體得綠色固體約為 0.111 克，其化學結構如式(III)所示，產率約為 52%。



(III)

分析所得之重量平均分子量(Mw)為 427200，數量平均分子量(Mn)為 278000，分子量分佈指數(Mw/Mn)為 1.54，熱性質之玻璃轉移溫度(Tg)為 145.3℃，熱裂解溫度(Td)為 423℃。由於此聚合物是由單體化合物經 Gilch route 所聚合而形成，其較小的立體阻礙使能擁有良好的溶解度與成膜性，且可以達到高的分子量，由於單體化合物 G 的離去

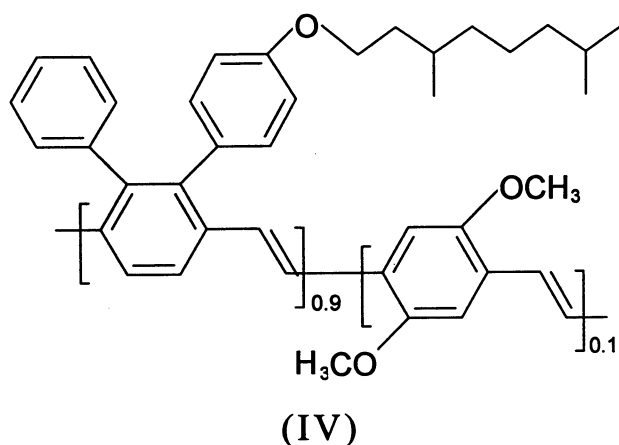
基為 Br 而非離去效果較差的 Cl 所以反應性良好，另其 UV 及 PL 光譜分析如第 3 圖所示，在分子量 $M_w=400000$ 附近已擁有足夠的共軛長度，吸收放射位置並不會在受分子量變化而有太大改變，在 430nm 附近有最大吸收，而最大放射位置出現在綠光區 498~492 之間，形成薄膜後最大放射位置沒有明顯的紅位移。而在元件光電性質之檢測上，如第 4A 圖與第 4B 圖所示，此聚合物為單體化合物 G 之均一聚合物(homopolymer)，所得之最大放射波長 504nm 與 PL 最大放射位置 498nm 相近，CIE 座標是在 $X=0.271, Y=0.592$ 的位置，屬於藍綠光範圍，驅動電壓 6V，最大效率為 0.69 Cd/A，最大亮度為 256 Cd/m²，相較於 DPn-PPV 的最大亮度及效率，皆有不少進步，經 X-ray 結構鑑定結果，發現並無特定規則的排列情況，意指本聚合物為無定形(amorphous)結構，證明把長碳鏈的位置移到側鏈的苯環上，能夠避免 DPn-PPV 的螺旋狀六角柱堆積(hexagonal packing)，對元件的應用有很大的幫助。

實施例二

聚合物二(DPOC10-PPV : DMeO-PPV=90:10)

秤取 0.3 克，5.24mmol 之單體化合物 G 與 0.019 克，0.06mmol 之 1,4- 雙 (溴 甲 基)2,5- 雙 甲 氧 基 苯 (1,4-bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzene)置於 50 毫升雙頸瓶中，在氮氣環境下用針筒打入 19 毫升之無水四氫呋喃並加磁石攪拌，另秤取 0.78 克，6.99mmol 之第三丁醇鉀溶於 4.3 毫升無水四氫呋喃中，並以針筒快速注射入上述反應瓶中，在室溫下攪拌 24 小時後，打入過量之 2,6-

雙第三丁基酚(2,6-di-tert-butylphenol)作為末端基終止反應，再攪拌 6 小時後，將反應瓶內溶液逐滴滴入約為 10 倍量的甲醇作再沈澱，收集固體反覆再沈澱數次，過濾抽乾固體得黃色固體約為 0.12 克，其結構如式(IV)所示，產率約為 54%。



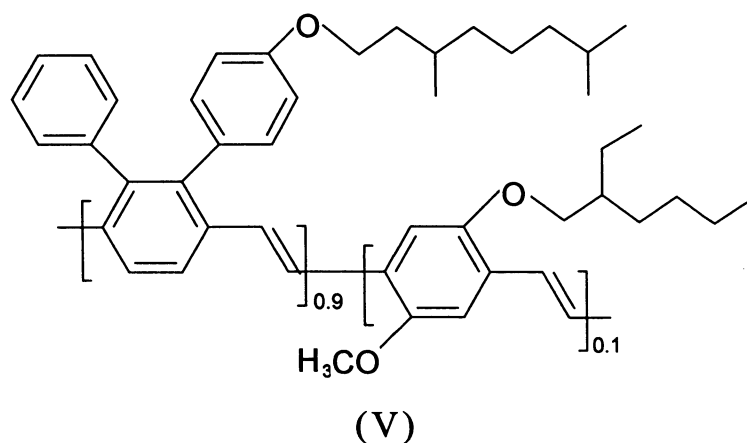
分析所得之平均分子量為 397215，數量平均分子量為 209423，分子量分佈指數為 1.89，玻璃轉移溫度為 144.5℃，熱裂解溫度為 429℃。此聚合物是以單體化合物 G 為主體，與一定比例之 1,4-雙(溴甲基)2,5-雙甲氧基苯(DMeO-PPV 單體)做共聚，在導入適當比例之 DMeO-PPV 單體下，可成功的提高元件性質。另其 UV 及 PL 光譜分析如第 5 圖所示，其最大吸收位置約在 440nm 而最大放射位置則是薄膜 545 nm，溶液 520 nm。另其元件光電性質檢測分別如第 6A 圖與第 6B 圖所示，由於導入了 DMeO-PPV，最大放射光色由 P4 的藍綠光 500nm 轉移到了黃綠光 540nm，CIE 座標值為 X=0.389,Y=0.579，驅動電壓為 4V，最大亮度達 14390cd/m²，最大效率也達到

3.5cd/A，表示 DMeO-PPV 的導入，可使電子的移動率上升，當電子與電洞的移動率接近時，元件的效率便會有極大的改善。

實施例三

聚合物三(DPOC10-PPV：MEH-PPV=90:10)

秤取 0.18 克，0.31mmol 之單體化合物 G 與 0.014 克，0.03mmol 之 1,4-雙(溴甲基)-2-(2-乙基己烷氧基)-5-甲氧基苯[1,4-bis(bromomethyl)-2-(2-ethylhexoxy)-5-methoxybenzene (MEH-PPV)]置於 50 毫升雙頸瓶中，在氮氣環境下用針筒打入 11 毫升之無水四氫呋喃並加磁石攪拌，另秤取 0.47 克，4.18mmol 之第三丁醇鉀溶於 3 毫升之無水四氫呋喃中，並以針筒快速注射入上述反應瓶中，在室溫下攪拌 24 小時後，打入過量之 2,6-雙第三丁基酚作為末端基終止反應，再攪拌 6 小時後，將反應瓶內溶液逐滴滴入約為 10 倍量的甲醇作再沈澱，收集固體反覆再沈澱數次，過濾抽乾固體得黃色固體約為 0.075 克，其結構如式(V)所示，產率約為 56%。



經分析所得之重量平均分子量為 477809，數量平均分子量為 288947，分子量分佈指數為 1.65，玻璃轉移溫度為 146.5℃，熱裂解溫度為 432.5℃。而其 UV 及 PL 光譜分析請見第 7 圖，由於此聚合物是以單體化合物 G 為主體，再與一定比例之 MEH-PPV 做共聚，可有效改善溶解度的問題，隨著 MEH-PPV 所帶來的因烷氧基之推電子效應，使得其最大放射與均一聚合物相比其紅位移的情況較為增加其最大吸收位置約在 444nm 而最大放射位置則是薄膜 541 nm，溶液 520 nm。另其元件光電性質檢測分別如第 8A 圖與第 8B 圖所示，其係導入 MEH-PPV 做共聚，使其元件的光電效率超過 6cd/A，其驅動電壓在 5V，EL 的最大放射分別在 $P_{13}=548\text{nm}$ ，CIE 座標值為 $X=0.431, Y=0.555$ 。

本發明係提出一種具良好特性之有機電激發光材料，利用對於聚芳香烴乙烯導入不同之含碳烷氧基團及環烷基團，可有效提高聚芳香烴乙烯的加工性與溶解性，不僅製備容易，分子量高，更同時兼顧成膜性、溶解性、故態螢光量子效率等優點。

惟以上所述者，僅為本創作之較佳實施例而已，並非用來限定本創作實施之範圍。故即凡依本創作申請範圍所述之形狀、構造、特徵及精神所為之均等變化或修飾，均應包括於本創作之申請專利範圍內。

五、【圖式簡單說明】：

圖式說明：

第 1 圖為表示一單層結構 OLED 元件之概略結構圖。

第 2 圖為表示一雙層結構 OLED 元件之概略結構圖。

第 3 圖為本發明實施例一之 UV 及 PL 光譜分析曲線圖。

第 4A 圖至第 4B 圖為本發明實施例一之元件光電性質檢測曲線圖。

第 5 圖為本發明實施例二之 UV 及 PL 光譜分析曲線圖。

第 6A 圖至第 6B 圖為本發明實施例二之元件光電性質檢測曲線圖。

第 7 圖為本發明實施例三之 UV 及 PL 光譜分析曲線圖。

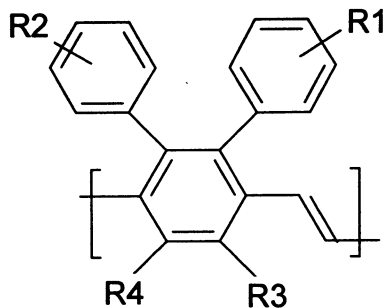
第 8A 圖至第 8B 圖為本發明實施例三之元件光電性質檢測曲線圖。

圖號說明：

- | | |
|----------|----------|
| 2 陰極 | 4 有機半導體 |
| 6 陽極 | 8 透明基板 |
| 12 陰極 | 14 電子傳導層 |
| 16 電洞傳導層 | 18 陽極 |
| 20 透明基板 | |

拾、申請專利範圍：

- 1、一種有機電激發光化合物，該化合物之化學式係包含：



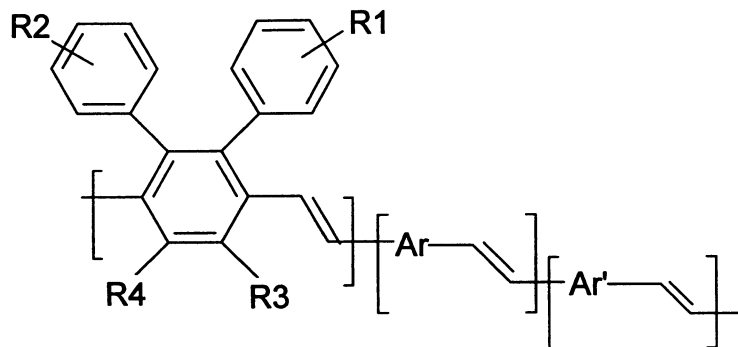
其中，

- R_1 與 R_2 係選自碳數 1-24 之直鏈狀烷類、碳數 1-24 之分枝狀烷類、環烷類、烷氧類及其組合所組成之族群；以及
- R_3 與 R_4 係選自飽和碳氫結構、芳香環碳氫結構、碳數 1-24 之直鏈狀環烷類、環烷類、烷氧類、分枝狀烷類基團及其組合所組成之族群。
- 2、如申請專利範圍第 1 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_1 與 R_2 係可與苯環形成合環結構。
- 3、如申請專利範圍第 1 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_3 與 R_4 係可與苯環形成合環結構。
- 4、如申請專利範圍第 2 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_1 、 R_2 係可為相同結構。
- 5、如申請專利範圍第 2 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_1 、 R_2 係可為不相同結構。
- 6、如申請專利範圍第 2 項所述之有機電激發光化合物，

其中 R_3 、 R_4 係可為相同結構。

7、如申請專利範圍第 2 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_3 、 R_4 係可為不相同結構。

8、一種有機電激發光之共聚化合物，該化合物之化學式係包含：



其中，

R_1 與 R_2 係選自碳數 1-24 之直鏈狀烷類、碳數 1-24 之分枝狀烷類、環烷類、烷氧類及其組合所組成之族群；

R_3 與 R_4 係選自飽和碳氫結構、芳香環碳氫結構、碳數 1-24 之直鏈狀環烷類、環烷類、烷氧類、分枝狀烷類基團及其組合所組成之族群；以及

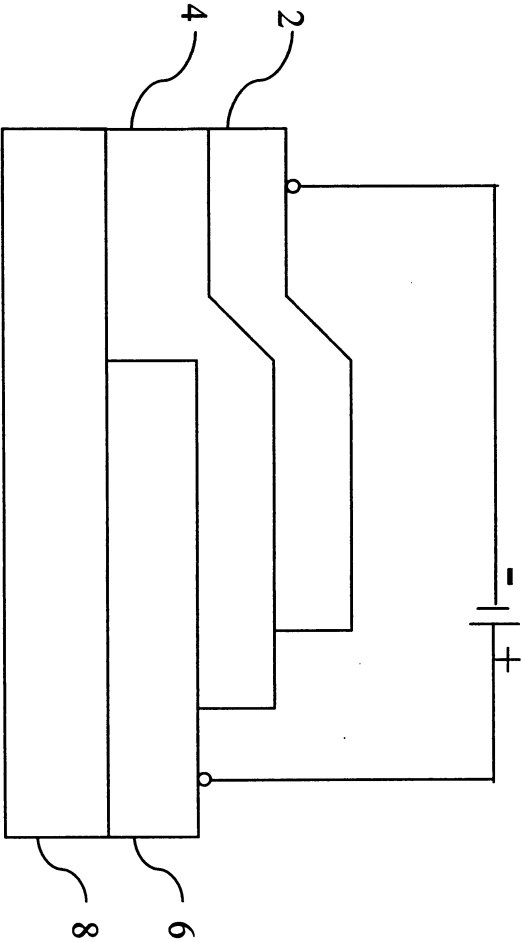
Ar 、 Ar' 係選自芳香環或雜芳香環所構成之合環結構。

9、如申請專利範圍第 8 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_1 與 R_2 係可與苯環形成合環結構。

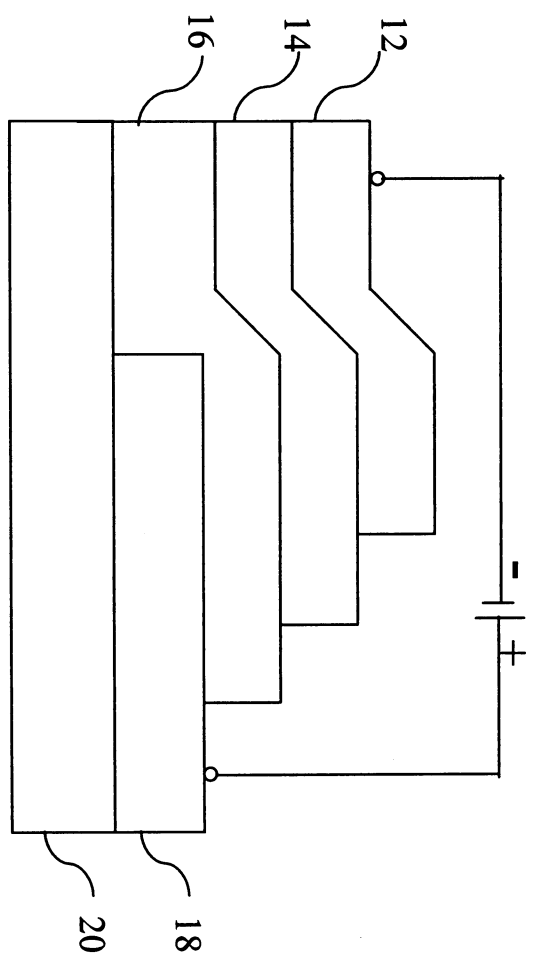
10、如申請專利範圍第 8 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_3 與 R_4 係可與苯環形成合環結構。

11、如申請專利範圍第 9 項所述之有機電激發光化合物，其中 R_1 、 R_2 係可為相同結構。

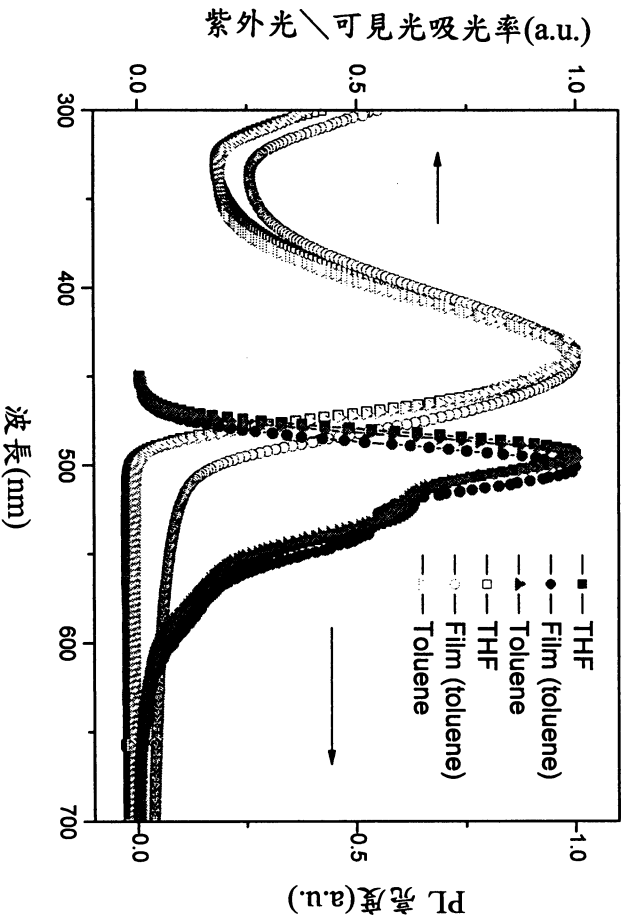
- 12、如申請專利範圍第 9 項所述之有機電激發光化合物，
其中 R_1 、 R_2 係可為不相同結構。
- 13、如申請專利範圍第 10 項所述之有機電激發光化合物，
其中 R_3 、 R_4 係可為相同結構。
- 14、如申請專利範圍第 10 項所述之有機電激發光化合物，
其中 R_3 、 R_4 係可為不相同結構。
- 15、如申請專利範圍第 8 項所述之有機電激發光化合物，
其中 Ar 、 Ar' 係可為含 1-40 個碳取代之芳香環。
- 16、如申請專利範圍第 8 項所述之有機電激發光化合物，
其中 Ar 、 Ar' 係可為無碳取代之芳香環。



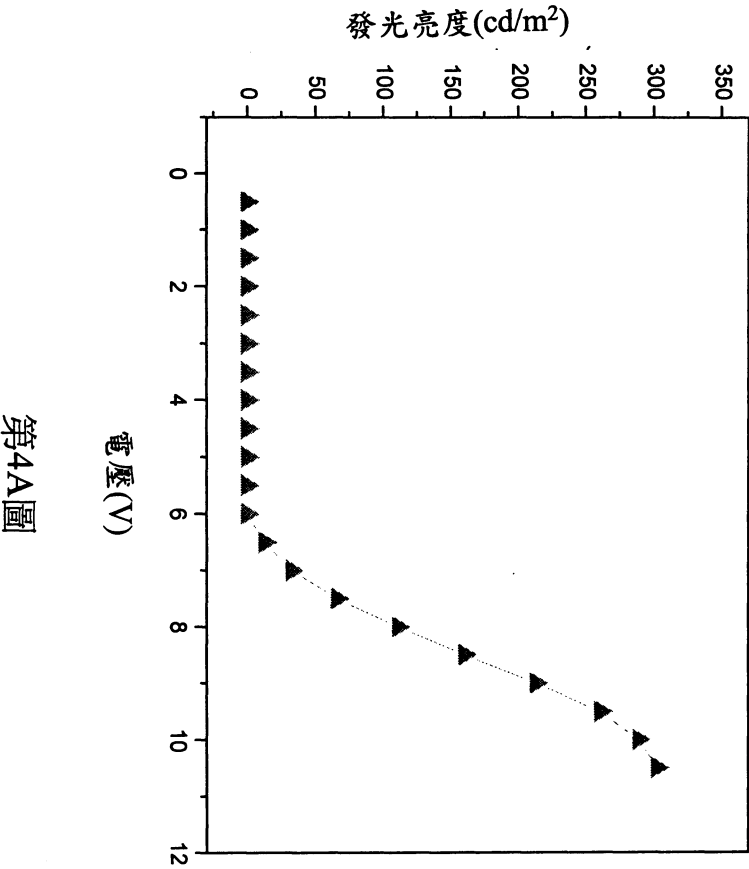
第1圖



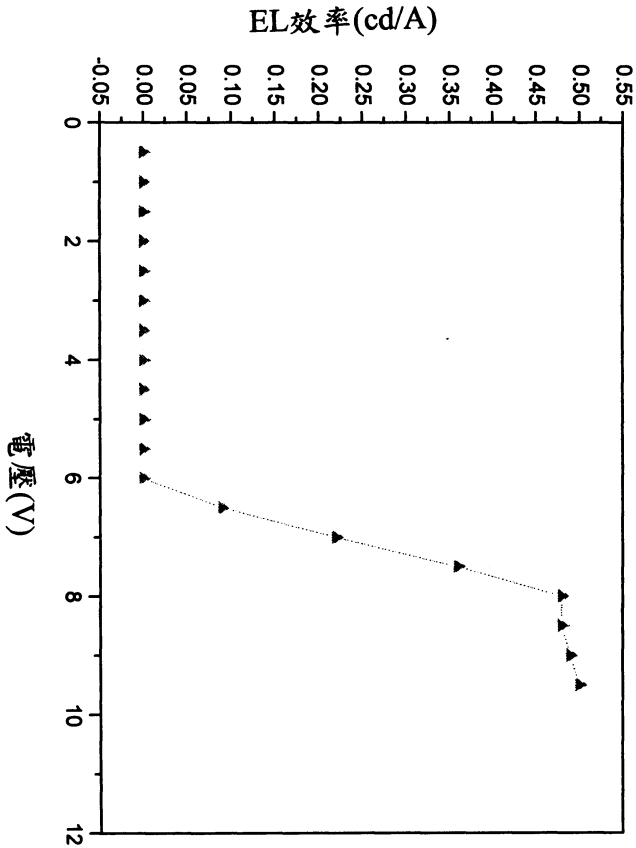
第2圖



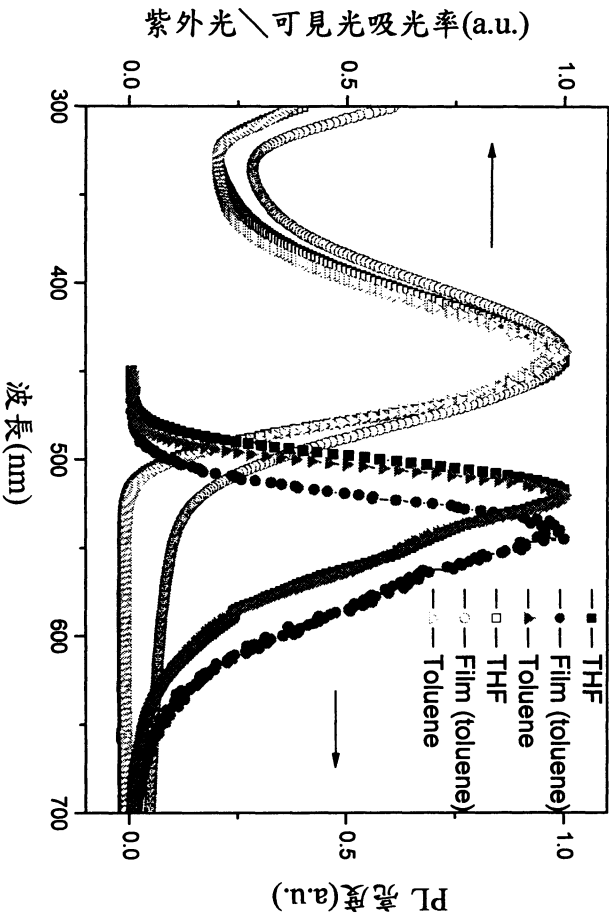
第3圖



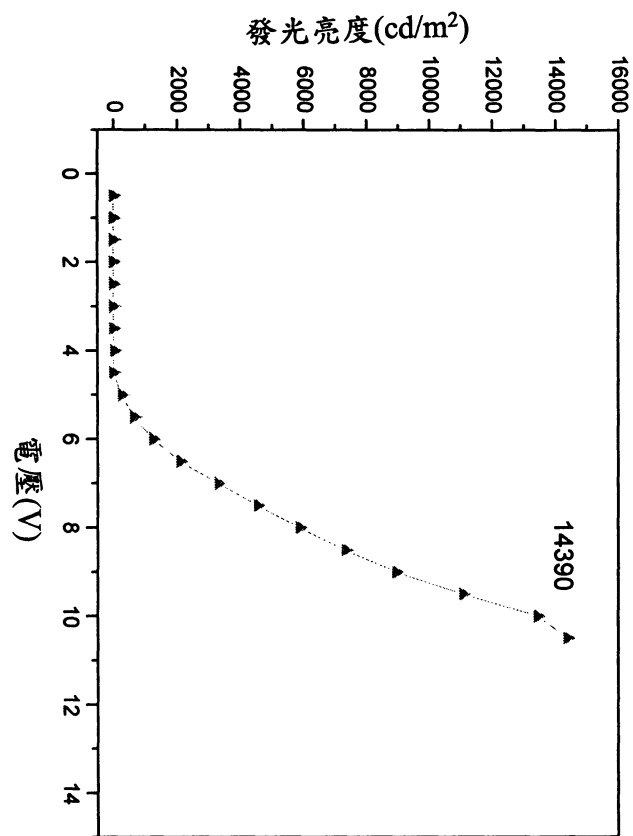
第4A圖



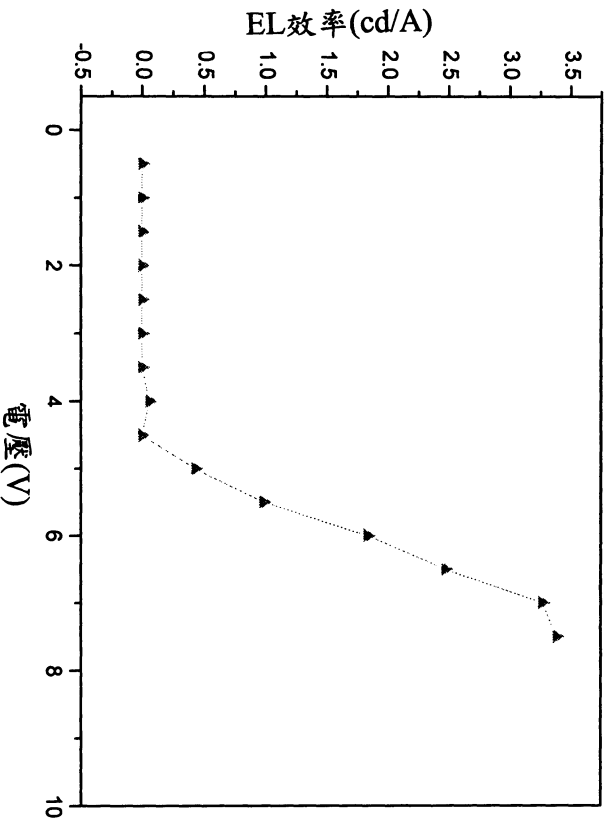
第4B圖



第5圖

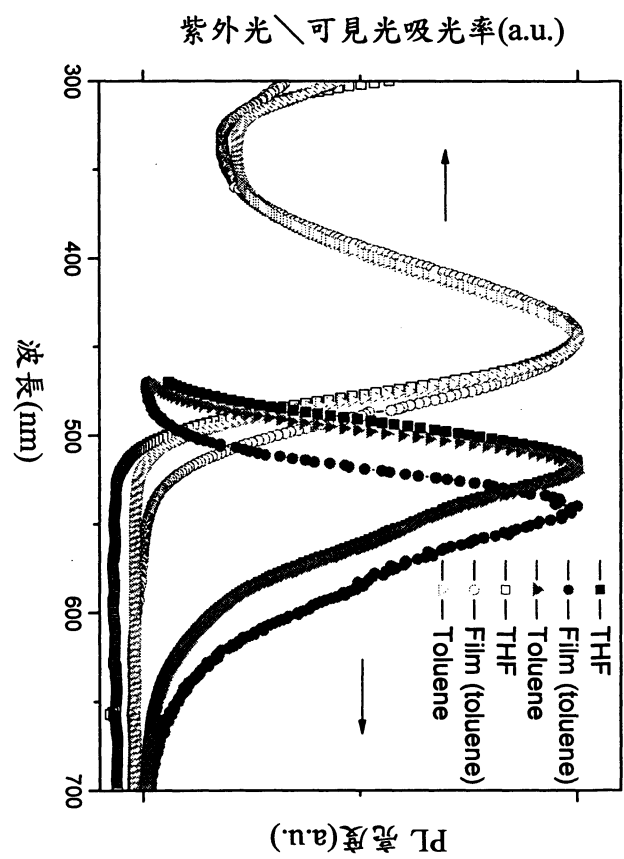


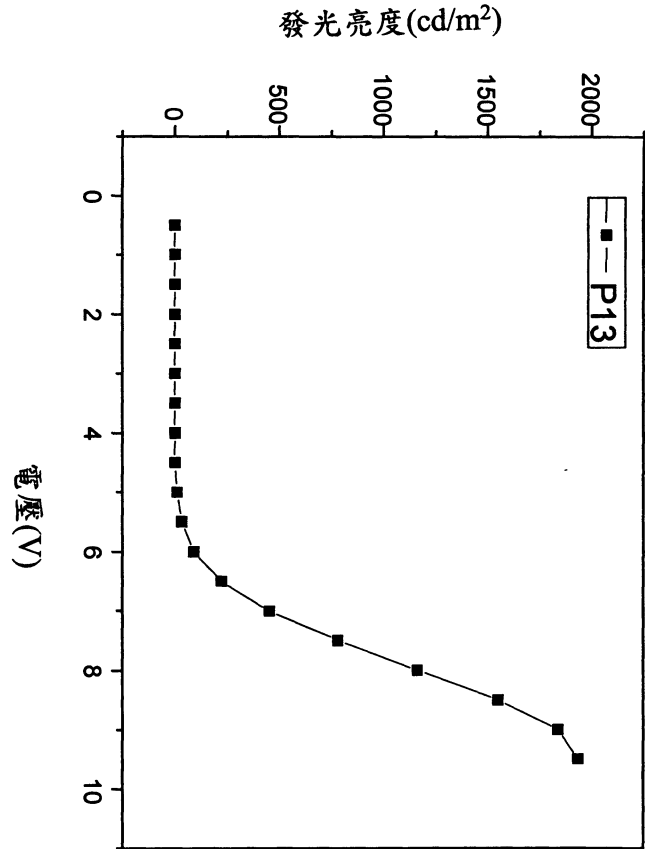
第6A圖



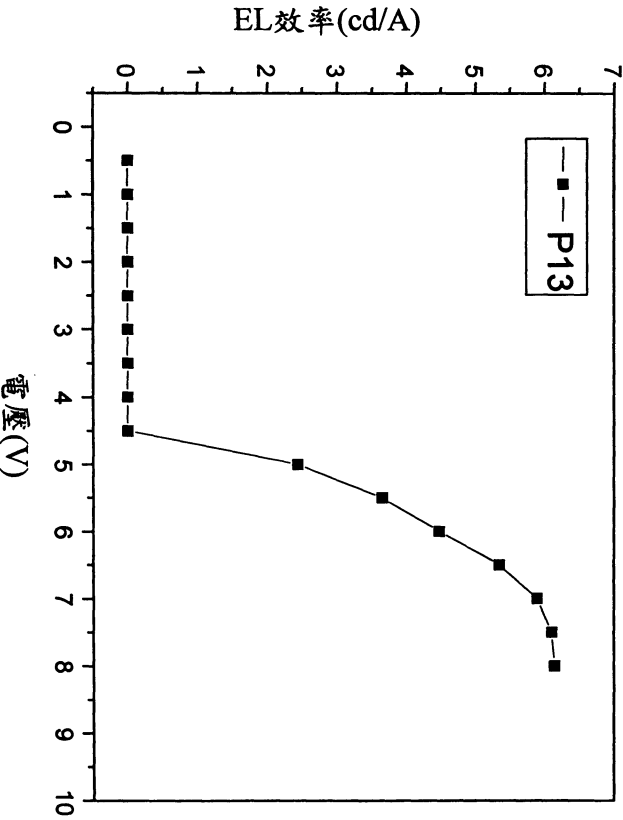
第6B圖

第7圖





第8A圖



第8B圖