



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102153546 A

(43) 申请公布日 2011.08.17

(21) 申请号 201110041812.7

(22) 申请日 2011.02.22

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 3888 号

(72) 发明人 曲松楠 刘星元

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

C07D 413/04 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

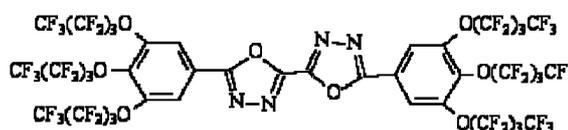
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

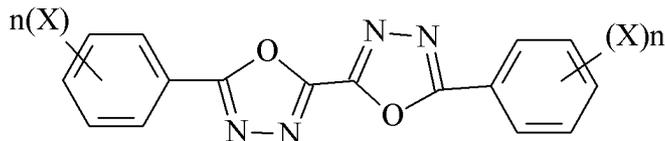
一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物及使用该化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法

(57) 摘要

一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物及使用该化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法,涉及光电材料与应用技术领域,它解决现有有机材料的光泵浦激光阈值较高且载流子迁移率较低的问题,其结构通式为右下,所述 X 代表 H、C1-C30 的烷基、氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷基或者氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷氧基。采用该化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法为:将基片垂直悬挂在溶液中,所述溶液的深度大于基片插入溶液的深度的 6 倍;对溶液的浓度、温度和挥发速率进行控制,获得具有极低激光阈值的材料。本发明可应用于有机平板显示、染料激光器、有机光泵浦/电泵浦激光、有机场效应管和化学与生物传感等有机电子领域。



1. 一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物,其特征是,所述该化合物的结构通式为:



所述 X 为 H、C1-C30 的烷基、氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷基或者氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷氧基中的一种,所述 n 表示取代基的个数, n 为小于 5 的正整数。

2. 根据权利要求 1 所述的一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物,其特征是,所述 X 为羟基、羧基、醛基、氰基、卤原子、酯基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的 C6-C30 的芳基或者取代或未取代的 C2-C30 的杂芳基中的一种。

3. 一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法,其特征是,该方法由以下步骤实现:

步骤一、将基片垂直悬挂在溶液中,所述溶液的深度大于基片插入溶液的深度的 6 倍;

步骤二、对步骤一所述溶液的浓度、温度和挥发速率进行控制,获得具有极低激光阈值的材料。

4. 根据权利要求 3 所述的一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法,其特征是,步骤一所述的基片与基片间的距离大于 0.5cm。

5. 根据权利要求 3 所述的一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法,其特征是,步骤一所述的溶液为环己烷、氯仿、四氢呋喃或者二甲基甲酰胺中的一种或两种混合溶液。

6. 根据权利要求 3 所述的一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法,其特征是,步骤二所述的溶液的浓度、温度和挥发速率决定薄膜的厚度和质量。

7. 根据权利要求 3 或 6 所述的一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法,其特征是,所述溶液的挥发速率控制在每 48 小时溶液液面下降 0.5-4mm,溶液浓度在 1×10^{-4} mol/L 至 5×10^{-4} mol/L,获得具有均一取向的微米纤维;溶液浓度在 8×10^{-4} mol/L 至 5×10^{-3} mol/L,获得有序化薄膜。

一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物及使用该化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料与应用技术领域,具体涉及一类含联 1,3,4-噁二唑基团的有机激光材料并提供一种基于该类化合物的同时具有极低激光阈值和高载流子迁移率的有序化薄膜和均一取向的微米纤维。

背景技术

[0002] 激光广泛用于现代科学技术中。近年来广泛发展的有机激光器件被认为是新型的可见光激光器件,在显示、光存储和光通信等领域有广泛应用。其中,最引人关注的是如何实现电泵浦有机激光。这是由于电泵浦有机激光器件可开创一类结构紧凑、成本低廉、可覆盖整个可见区等众多优越特性的激光器件,其在医疗检测和传感领域具有重要的应用价值。

[0003] 有机材料的激光在光泵浦下较容易获得,但是在电泵浦下实现激光却十分困难。其中一个主要原因是有机材料的光泵浦激光阈值较高,这意味着在电泵浦条件下有机激光器件的阈值电流密度 (I_{th}) 很大。通常有机激光材料载流子迁移率较低,不能满足电泵浦激光器件的需要。

[0004] 放大自发辐射 (ASE) 是材料在没有谐振腔时的受激发射现象。低激光阈值首先需要有机材料具有低的 ASE 阈值。例如理想的有机增益材料要求“低 ASE 阈值 ($200\text{W}/\text{cm}^2$ 以下) 和高载流子迁移率 ($10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上)”。但是,常规方法制备的有机薄膜一般处于无定形态或多晶态,表现为低载流子迁移率和高 ASE 阈值的特点。降低有机材料 ASE 阈值的一种方法是引入主/客体掺杂体系,利用能量传递机制降低材料的自吸收,进而降低材料的 ASE 阈值。该方法的缺点是:需要精准的材料配比,而且共混材料的稳定性不好,时间久会产生微相分离导致材料失效。目前报道的最低 ASE 阈值的有机材料是基于主/客体掺杂体系,且不具备高载流子迁移率的特性;参考文献 1:“Extremely Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission of 9,9'-Spirobifluorene Derivatives and Electroluminescence from Field-Effect Transistor Structure”, Adv. Funct. Mater. 2007 年,17 卷,2328 页,作者:Hajime Nakanotani,Seiji Akiyama,Dai Ohnishi,Masato Moriwake,Masayuki Yahiro,Toshitada Yoshihara,Seiji Tobita,and Chihaya Adachi。ASE 阈值 $220\text{W}/\text{cm}^2$;空穴迁移率 $2.7 \times 10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)。具有有序的、大的分子间共轭程度的有机薄膜与其无定形或多晶薄膜相比,载流子迁移率可成数量级的提高。目前报道的高的载流子迁移率均在有机有序化薄膜或单晶微/纳米纤维中获得。已报道的高载流子迁移率的有机材料一般不具备 ASE 现象或激光特性。因此,如何获得同时具有低激光(或 ASE)阈值和高载流子迁移率性能的有机材料是有机激光领域有待解决的主要难题之一。

[0005] 高的荧光量子效率是有机材料可以作为高效率激光材料的前提条件之一。有机分子成膜以后通常处在聚集状态,常常发生聚集引起的荧光猝灭现象。常规的解决方法是引

入空间位阻或将材料掺杂到聚合物基质中克服发光分子的聚集。这种方法降低了材料分子间的共轭程度,不利于获得高的载流子迁移率,不利于实现电泵浦有机激光。

[0006] 将有机薄膜从无定形态或多晶态调整为有序化薄膜或单晶状态将极大地提高材料的载流子迁移率。常规方法制备有机晶体为热升华结晶或挥发溶液结晶的方法。该方法很难控制晶体的尺寸、维度,很难得到大面积的、高质量的有序化薄膜。此外,生长出的微/纳米纤维常缠绕在一起,挑选、分离及晶体与基底的结合工艺要求较高。

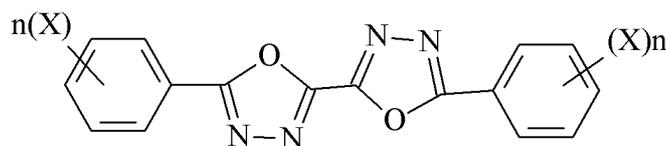
[0007] 1,3,4-噁二唑类化合物是被最广泛应用的电子传输和发光材料之一。如 2,5-二((1-萘基)-1,3,4-噁二唑 (BND) 和 2-联苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD)。由于它们的缺电子性、高荧光量子效率、较好的热稳定性和化学稳定性,广泛用于有机电致发光器件中。Berggren 等人报道了 PBD 薄膜在 392nm 的 ASE 现象,表明其可作为有机激光材料;参考文献 2:“Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer”, Nature 1997 年,389 卷,466,作者:M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao,但是该类薄膜的光泵 ASE 阈值高达 $10\text{kW}/\text{cm}^2$ 以上,无法成为理想的同时具有低激光阈值和高载流子迁移率性能的电泵有机激光材料。Tokuhisa 等人报道了具有液晶性的 1,3,4-噁二唑衍生物 (HOBP-OXD),其在高有序的液晶相下表现出较高的电子迁移率 ($10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$);参考文献 3:“Novel Liquid Crystalline Oxadiazole with High Electron Mobility”, Adv. Mater. 1998 年,10 卷,404 页,作者:Hiroaki Tokuhisa, Masanao Era, Tetsuo Tsutsui。目前,没有同时具备低 ASE 阈值和高载流子迁移率特性的 1,3,4-噁二唑衍生物的报道。

发明内容

[0008] 本发明为解决现有有机材料的光泵浦激光阈值较高且载流子迁移率较低的问题,提供一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物及使用该化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法。

[0009] 一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物,其结构通式为:

[0010]



[0011] 所述 X 代表 H、C1-C30 的烷基、氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷基或者氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷氧基。

[0012] 一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备具有极低激光阈值的材料的方法,该方法由以下步骤实现:

[0013] 步骤一、将基片垂直悬挂在溶液中,所述溶液的深度大于基片插入溶液的深度的 6 倍;

[0014] 步骤二、对步骤一所述溶液的浓度、温度和挥发速率进行控制,获得具有极低激光阈值的材料。

[0015] 本发明的有益效果:一、本发明通过调节含联 1,3,4-噁二唑的化合物的尾端取代基的种类,获得该化合物在非极性溶液中可表现出高的荧光量子效率(荧光量子效率 >

90%)，在紫外和深蓝光波段可实现高效的光泵浦激光，可提供一类在紫外和深蓝波段高效的有机激光染料；二、本发明通过溶液可控定向生长的方法，基于本发明的化合物可制备有序化薄膜和均一取向的微米纤维。本发明提供的溶液可控定向生长的方法不限定基底种类，可同时放置多个基片，同时制备多个有序化薄膜或均一取向的微米纤维，溶质材料可循环利用，所制备的有序化薄膜或均一取向的微米纤维与基底结合牢固，具有操作方便，节约能源，成本较低，成膜质量高等优点；三、基于本发明的化合物所制备的有序化薄膜和均一取向的微米纤维具有高效率蓝光发射、偏振荧光、波导特性、极低的 ASE 阈值、极低的激光阈值和高载流子迁移率。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明所述的一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物中氟取代的 C4 的烷氧基获得的目标化合物的分子结构图；

[0017] 图 2 中 (a) 为图 1 所述的化合物在环己烷溶液中不同光泵浦强度下的归一化的 ASE 光谱图；(b) 为图 1 所述的化合物在环己烷溶液中 ASE 峰值强度和半峰宽与光泵浦强度的关系曲线示意图；

[0018] 图 3 为图 1 所述化合物基于溶液方法制备的具有波导结构的微米纤维的荧光效果图；

[0019] 图 4 为图 1 所述的化合物基于溶液可控定向生长方法制备的有序化薄膜的 (a, b) 偏光效果图和 (c, d) 偏振荧光效果图；其中白色箭头为偏振片方向，红色箭头为有序化薄膜定向生长的方向；

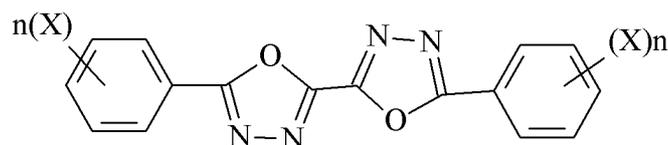
[0020] 图 5 中 (a)、(b) 为图 1 所述的化合物基于溶液可控定向生长方法制备的均一取向的微米纤维的偏光效果图，(c)、(d) 图 1 所述的化合物基于溶液可控定向生长方法制备的均一取向的微米纤维的偏振荧光效果图；其中白色箭头为偏振片方向，红色箭头为微米纤维的定向生长方向；

[0021] 图 6 中 (a) 为图 1 所述的化合物基于溶液可控定向生长方法制备的有序化薄膜在不同泵浦强度下的归一化的 ASE 光谱；(b) 为图 1 所述的化合物基于溶液可控定向生长方法制备的有序化薄膜的 ASE 峰值强度和半峰宽与泵浦强度的关系曲线示意图。

具体实施方式

[0022] 具体实施方式一、结合图 1 说明本实施方式，一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物，所述该化合物的结构通式为：

[0023]



[0024] 所述 X 为 H、C1-C30 的烷基、氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷基或者氟取代或部分氟取代的 C1-C30 的烷氧基中的一种，所述 n 表示取代基的个数，n 为小于 5 的正整数。

[0025] 本实施方式所述的 X 为羟基、羧基、醛基、氰基、卤原子、酯基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的 C6-C30 的芳基或者取代或未取代的 C2-C30 的杂芳基中的一种。

[0026] 具体实施方式二、一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备的具有极低激光阈值材料的方法,其特征是,该方法由以下步骤实现:

[0027] 步骤一、将基片通过基片夹垂直悬挂在溶液中,所述溶液的深度大于基片插入溶液的深度的 6 倍;

[0028] 步骤二、对步骤一所述溶液的浓度、温度和挥发速率进行控制,获得具有极低激光阈值的材料。

[0029] 本实施方式中步骤一所述的基片与基片间的距离大于 0.5cm,所述基片可以为光学玻璃基片或者硅基片。

[0030] 本实施方式中步骤一所述的溶液为环己烷、氯仿、四氢呋喃或者二甲基甲酰胺中的一种或两种的混合溶液。

[0031] 本实施方式中步骤二所述的溶液的浓度、温度和挥发速率决定薄膜的厚度和质量,溶液的挥发速率控制在每 48 小时溶液液面下降 0.5-4mm,溶液浓度在 1×10^{-4} mol/L 至 5×10^{-4} mol/L,获得具有均一取向的微米纤维;溶液浓度在 8×10^{-3} mol/L 到 5×10^{-3} mol/L,获得有序化薄膜。

[0032] 本实施方式中所述的溶液的温度由插入液面的温度计读出,溶液的高度大于基片插入溶液的深度的 2 倍;可保证溶液挥发过程中,基片所接触的溶液浓度基本不变,所述溶液的挥发速率可以通过调节容器密封盖上挥发速率调节口的开口的大小,控制溶液的挥发速率,同时可以调控有序化薄膜的厚度和成膜质量。

[0033] 本发明通过改变通式尾端取代基的种类和个数,调节溶液浓度、溶剂极性、温度和激光反射镜的反射波长,可实现波长可调谐光泵浦激光。结合图 1、图 2 和图 3,本发明所述的含联 1,3,4-噁二唑的化合物在较高浓度的环己烷溶液中,在紫外波段表现出强的 ASE 现象,表明该类材料可作为有效的激光染料应用到液体染料激光器。

[0034] 具体实施方式三、结合图 3 至图 6 说明本实施方式,本实施方式为具体实施方式二的实施例:

[0035] 含联 1,3,4-噁二唑的化合物通过缓慢挥发溶剂的方法,可制备纳米或微米尺寸的纤维。所制得的纤维具有高的荧光量子效率和波导结构,结合图 3;通过溶液可控定向生长的方法,将基片垂直放入含联 1,3,4-噁二唑的化合物的氯仿和二甲基甲酰胺的混合溶液中,所述氯仿与二甲基甲酰胺的体积比为 1 : 5,温度控制在 20℃时控制溶液的浓度和挥发速率,当液面下降速率在每 48 小时下降 1-2mm 时,可制得具有均一取向的微米纤维,所述具有均一取向的微米纤维的溶液浓度在 1×10^{-4} mol/L 至 5×10^{-4} mol/L,溶液浓度在 8×10^{-3} mol/L 到 5×10^{-3} mol/L,获得有序化薄膜,将有序化薄膜和均一取向的微米纤维在偏光显微镜下,随物台旋转,表现为明暗均一变化,结合图 4a,4b,图 5a,5b。此外,该有序化薄膜或均一取向的微米纤维表现出偏振荧光的特性,结合图 4c,4d,图 5c,5d。通过该方法制得的有序化薄膜与基底结合牢固,表现出极低的 ASE 阈值和较高的电子载流子迁移率;所述阈值为 $40\text{W}/\text{cm}^2$,电子载流子迁移率为 $3 \times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。将本发明所述的有序化薄膜引入到具有激光反射镜的谐振腔结构中,其激光阈值可降低到 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下。表明通过本发明的方法以含联 1,3,4-噁二唑的化合物制备的有序化薄膜可作为理想的电泵浦有机激光材料。结合表 1,比较了不同方法制备的含联 1,3,4-噁二唑的化合物的薄膜的性能。

[0036] 表 1

[0037]

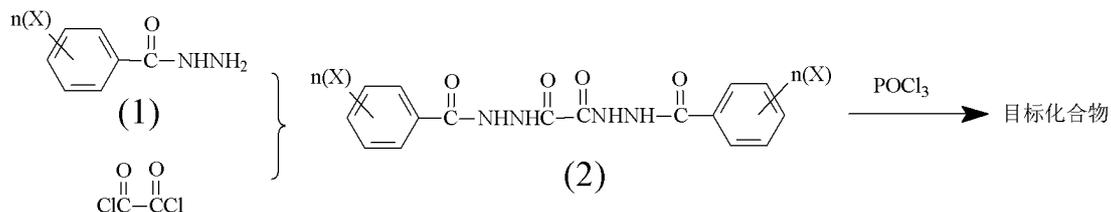
制备方法		电子载流子迁移率 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	光泵浦 ASE 阈值 (W/cm^2)	光泵浦激光阈 值 (W/cm^2)
常规 方法	真空热蒸发薄 膜	8×10^{-6}	3×10^5	5×10^4
	旋涂薄膜	5×10^{-6}	5×10^5	8×10^4
本发明 的方法	溶液可控定向 生长的有序化 薄膜	3×10^{-3}	40	0.1

[0038] 其中,真空热蒸发方法所采用的设备是沈阳真空技术研究所的有机多功能真空镀膜机。镀膜时真空度为 5×10^{-4} Pa,材料的蒸发速率为 0.5nm/s。旋涂方法采用的设备是上海凯美特公司的 KW-4A 型匀胶机。光泵浦 ASE 及激光测试过程中采用的激光光源为三倍频(波长 355nm,脉宽 8ns)的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 脉冲调 Q 固体激光器,激光功率计型号为美国 Newport 2936C,光谱仪为美国 Ocean Optics 的 Maya2000Pro 光纤光谱仪。材料的载流子迁移率通过飞行时间法(Time of Flight, TOF)确定。通过本方法制备的有序化薄膜电子载流子迁移率成指数级大幅提高,光泵浦 ASE 阈值和光泵浦激光阈值成指数级大幅降低。

[0039] 本发明所述的化合物在有机电子领域中的应用。该类材料在溶液状态表现高的荧光量子效率和强的 ASE 现象。经定向有序化处理(溶液可控定向生长等方法)制得的有序化薄膜和均一取向的微米纤维可同时表现出高荧光量子效率、偏振荧光、波导特性、极低的 ASE 阈值、极低的激光阈值和高的载流子迁移率的性能,因此可作为有机电致发光材料、光泵浦/电泵浦激光材料、载流子传输材料、荧光标记材料等广泛应用到多种有机光电子领域。

[0040] 本发明提供的含联 1,3,4-噁二唑基团的有机激光材料的合成路线如下所示:

[0041]



[0042] 草酰氯与(1)所示化合物按1:2摩尔比滴加到(1)所示化合物的四氢呋喃溶液,室温搅拌2小时,得(2)所示化合物。将(2)所示化合物溶于三氯氧磷(POCl_3)中,加热回流40小时。反应结束后,残留物缓慢倒入冰水中,抽滤,干燥,重结晶,或经柱层析,得到目标化合物。

[0043] 本发明提供一种含联 1,3,4-噁二唑的化合物及使用该化合物制备的具有极低激光阈值材料的方法,理论计算与单晶结果表明该化合物的刚性骨架中四个芳环几乎全共面,具有全共轭结构(该种分子构象有利于材料在聚集态下表现出高的载流子迁移率)。激发态与基态相比共轭程度增加,为四能级体系,表明该类材料是一类理想的激光材料和载

流子传输材料。此外,该材料聚集过程采取 J 型聚集,避免聚集诱导荧光猝灭效应。该类材料可在单分子状态和聚集态均表现出高的荧光量子效率,并可作为有效的超分子构筑基元,制备多种具有优良光电特性的有序的 π 共轭结构。以常规方法,如蒸镀或旋涂,以该类材料制备的有机薄膜为无定形态或多晶态,且无法获得低阈值的 ASE (或激光) 和高载流子迁移率。通过溶液可控定向生长的方法,基于该类材料,可制备具有极低 ASE 阈值和高载流子迁移率的有序化薄膜和均一取向的微米纤维,可成为理想的电泵浦有机激光材料。

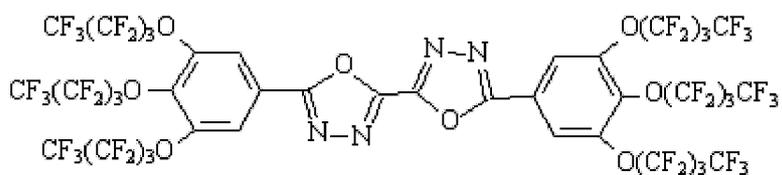


图 1

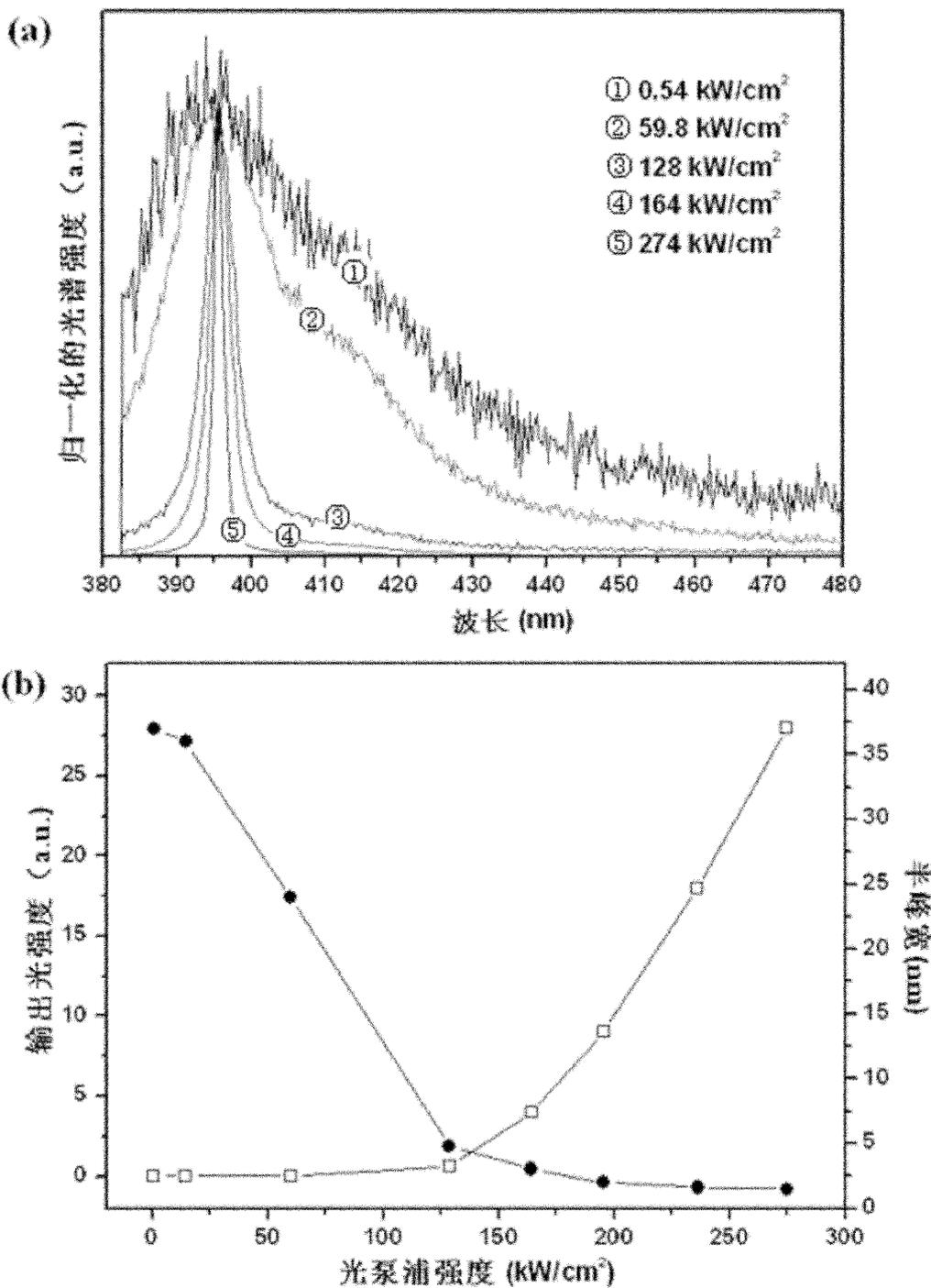


图 2

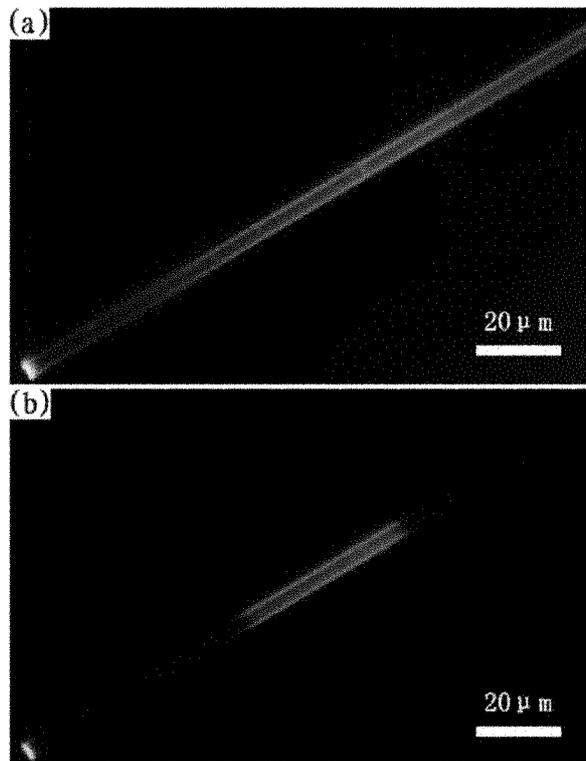


图 3

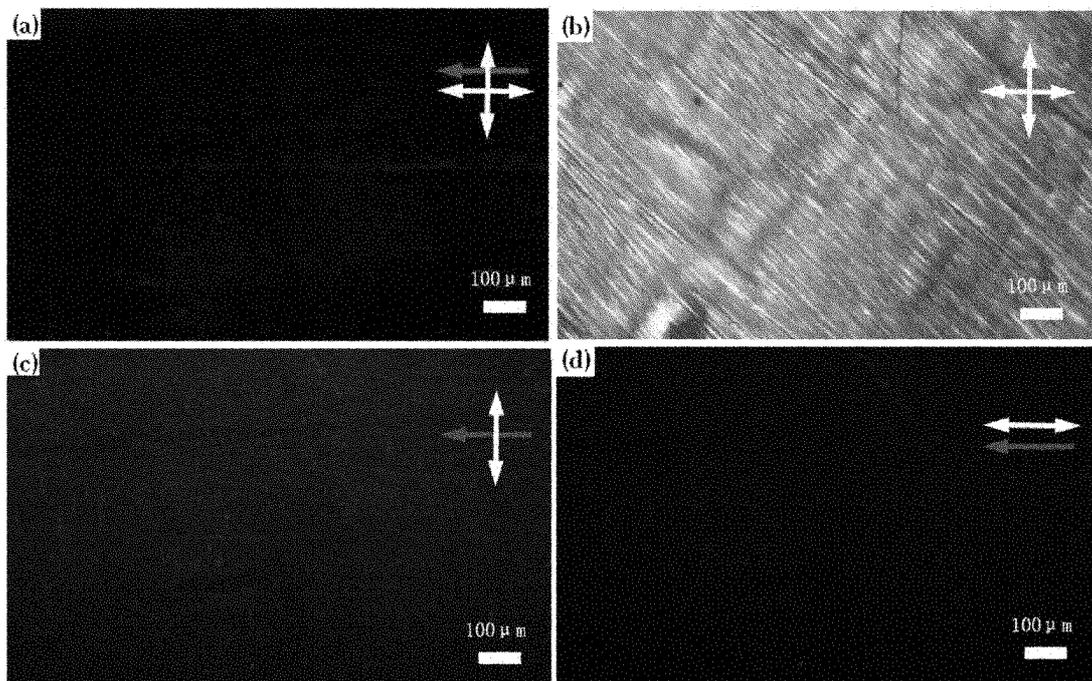


图 4

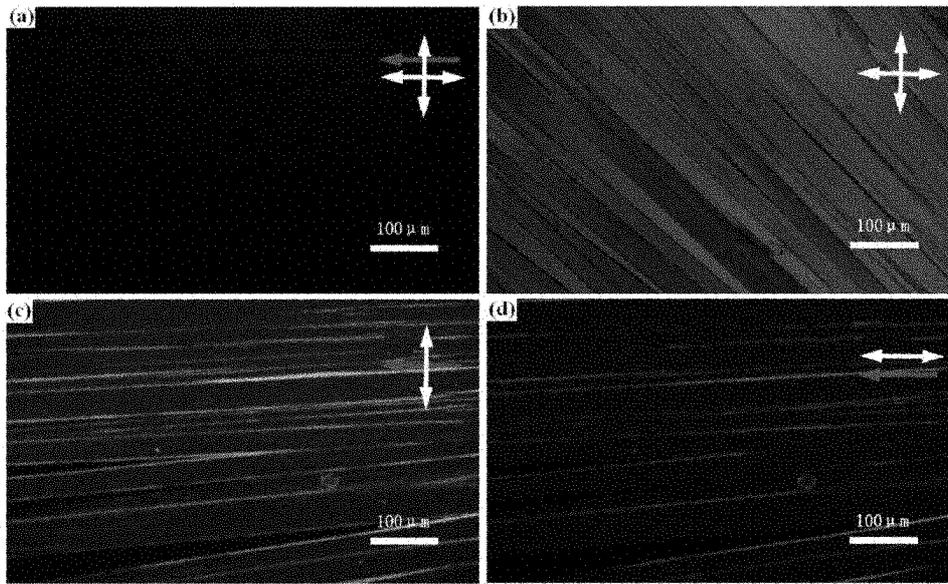


图 5

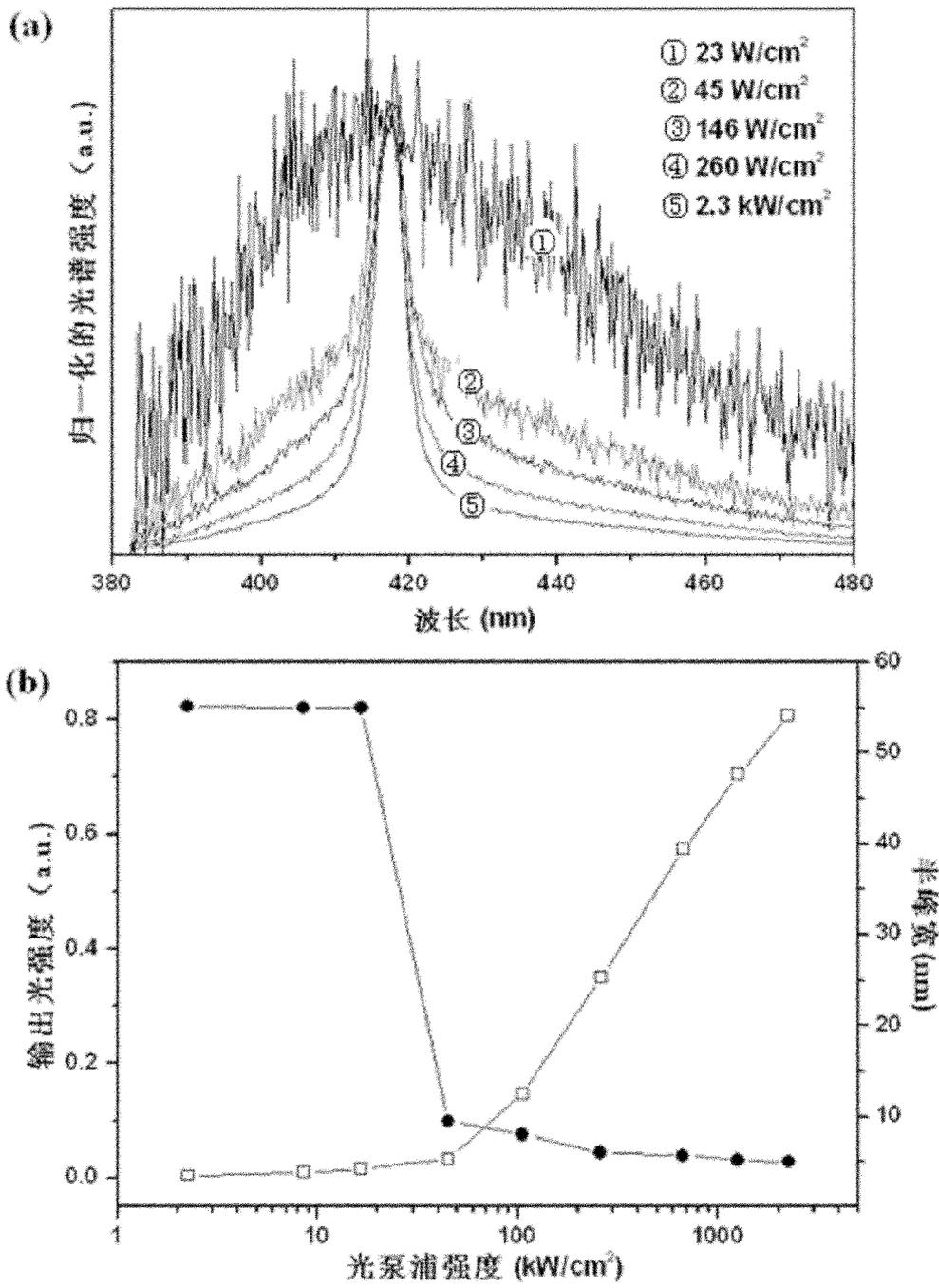


图 6