

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08G 61/12  
C08G 73/08



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01807067.1

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1219806C

[22] 申请日 2001.3.29 [21] 申请号 01807067.1

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 11 [33] US [31] 09/546,512

[86] 国际申请 PCT/US2001/010026 2001.3.29

[87] 国际公布 WO2001/077203 英 2001.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.23

[71] 专利权人 杜邦显示器股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 王海量 俞 钢 G·斯罗丹诺夫

审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

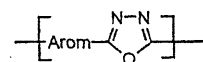
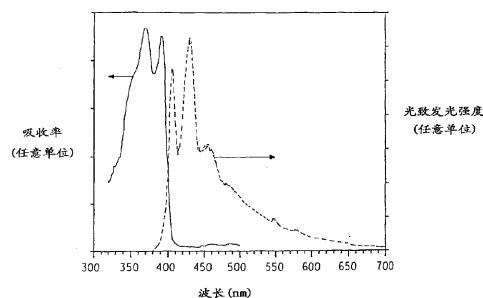
代理人 朱黎明

权利要求书 4 页 说明书 32 页 附图 11 页

[54] 发明名称 可溶性聚(芴-噁二唑)共轭聚合物

[57] 摘要

本发明公开一类可溶性聚(亚芳基-噁二唑)聚合物和共聚物,它包括 3-300 个各自相同或不同的重复单元,所述重复单元可式(I)表示,其中 Arom 可以是芴基、芳烃环或 C<sub>2+</sub>芳香杂环、或者两个由单键、烯键或炔键连接的芳环。提供由二元羧酸和胍盐反应制备聚合物和共聚物的方法。该聚合物用于场致发光元件、光电池和二极管。

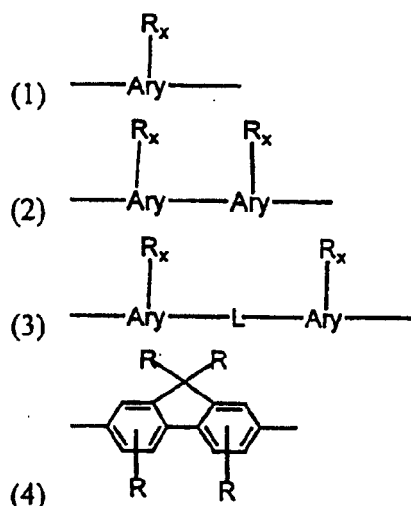


ISSN 1008-4274

1. 一种包括 20-300 个各自相同或不同的重复单元的共轭聚合物，所述重复单元可由下式表示：



其中，所述 Arom 是选自下式 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的部分：



其中 Ary=芳基，各个芳基可相同或不同，选自芳烃环和  $C_{2+}$  芳香杂环；

L 选自乙炔基和取代或未取代的乙烯基；

10 各个 R 可相同或不同，可以是未取代的或者被选自氰基、硝基和卤素的取代基所取代，它选自氢、芳基、烷芳基、芳烷基和烷基，其中烷基的  $-CH_2-$  单元中没有或者有一个或多个被选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $C_{2-14}$  芳基和  $-NR'$  的基团所代替，其中各个  $R'$  可相同或不同，包括  $C_{1-100}$  饱和非环状烷基；

各个 x 是芳基中能被 R 取代的氢原子数；

15 所述聚合物至少含有一种 Arom 是式 (4) 的重复单元。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于各个 R 包括 1-100 个碳原子。

3. 如权利要求 2 所述的聚合物，其特征在于各个 R 包括 1-20 个碳原子。

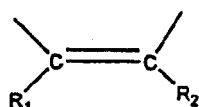
4. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于各个  $R'$  包括 1-20 个碳原子。

5. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于所述芳烃环选自苯基、苄基、  
20 联苯基、三联苯基、四联苯基、萘基、蒽基、苝基和菲基。

6. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于所述芳族  $C_{2+}$  杂环选自噻吩基、

吡咯基、呋喃基、咪唑基、三唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、呋自基、吡啶基、联吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、四嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、异吲唑基、苯并咪唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、喹啉基、异喹啉基、肉啉基、喹唑啉基、1,5-二氮杂萘基、2,3-二氮杂萘基、苯并三嗪基、苯并四嗪基、呋唑基、氧芴基、硫芴基、吡啶基和吩嗪基。

7. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于 Arom 由式(3)表示，所述乙烯基团具有下列通式：



其中  $R_1$  和  $R_2$  可相同或不同，各自选自氢、氰基、硝基、卤素、 $C_{1-20}$  烷基和  $C_{2-10}$  芳基。

8. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于所述聚合物包含具有一个或多个式(1)、(2)、(3)的 Arom 的重复单元和 Arom 为式(4)的重复单元。

9. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于所有重复单元中 Arom 均由式(4)表示。

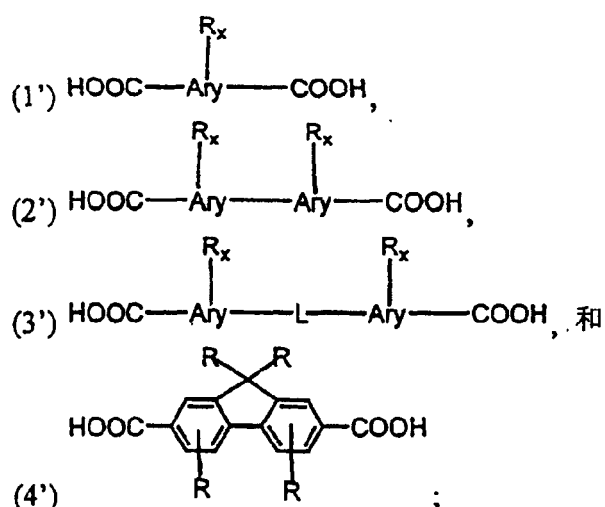
10. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于所述聚合物包含具有一个或多个式(1)、(2)、(3)的 Arom 的重复单元与 Arom 为式(4)的重复单元，一个或多个式(1)、(2)、(3)的 Arom 的重复单元与 Arom 为式(4)的重复单元之比为 0.1:1-10:1。

11. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于它包括酰肼端基，该端基用苯甲酸封端。

12. 如权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于它包括羧基端基，该端基用苯并酰肼封端。

13. 一种如权利要求 1-12 中任一项所述聚合物的制备方法，所述方法包括下列步骤：

(i) 提供含有肼盐、酸性反应介质和二元羧酸的反应混合物，其中所述二元羧酸可相同或不同，由下列通式(1')、(2')、(3')、和(4')之一表示：



其中 Ary=芳基，各个芳基可相同或不同，选自芳烃环和 C<sub>2</sub> 芳香杂环；

L 选自乙炔基和取代或未取代的乙烯基；

- 各个 R 可相同或不同，可以是未取代的或者被选自氰基、硝基和卤素的取代基所取代，它选自氢、芳基、烷芳基、芳烷基和烷基，其中烷基的 -CH<sub>2</sub>- 单元中没有一个或者有一个或多个被选自 -O-、-S-、C<sub>2-14</sub> 芳基和 -NR' 的基团所代替，其中各个 R' 可相同或不同，包括 C<sub>1-100</sub> 饱和非环状烷基；

各个 x 是芳基中能被 R 取代的氢原子数

至少有一个二元羧酸由式 (4') 表示；

- 10 (ii) 使所述二元羧酸与所述胍盐聚合；

(iii) 回收共轭聚合物。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述胍盐选自盐酸胍、硫酸胍、及其混合物。

15. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述酸性反应介质选自有机酸、无机酸及其混合物。

16. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述酸性反应介质包括发烟硫酸。

17. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述酸性反应介质包括甲基硫酸和至少 4 重量%五氧化二磷的溶液。

- 20 18. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述二元羧酸和胍盐的摩尔比至少为 1: 1。

19. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述聚合步骤持续小于 12 小时。

20. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述聚合步骤在低于 110°C 的温度下进行。

21. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于在反应混合物中所述二元羧酸的浓度为 20-150mm/l。

5        22. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述二元羧酸包括至少一种式(4')二元羧酸和至少一种式(1')、(2')和(3')二元羧酸的混合物。

23. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述式(4')二元羧酸与式(1')、(2')和(3')二元羧酸的摩尔比为 0.1:1-10:1。

24. 一种二极管, 它包括权利要求 1-12 中任何一项或多项所述的聚合物。

10       25. 一种光电池, 它包括权利要求 1-12 中任何一项或多项所述的聚合物。

26. 一种光敏元件, 它包括权利要求 1-12 中任何一项或多项所述的聚合物。

27. 一种场致发光元件, 它包括权利要求 1-12 中任何一项或多项所述的聚合物。

## 可溶性聚(芴-噻二唑)共轭聚合物

## 5 发明的领域

本发明公开了场至发光的可溶性共轭聚(芴-噻二唑)均聚物和无规共聚物及其制备方法。所述聚合物是由一种或多种二元羧酸与胍盐聚合制得的。该聚合物可用作场致发光元件、二极管、光电池等。

## 10 发明的背景

自二十世纪九十年代初期以来就已研究将半导体(共轭)聚合物作为场致发光材料用于发光显示器。这种发光聚合物显示器具有许多优点,包括在低工作电压下的高亮度、重量轻、外形薄和功耗低。使用可溶性半导体聚合物带来的相对简单的加工提供低成本、大量制造的途径。

## 15 对用于高效稳定的发光元件的共轭聚合物的要求包括高光致发光(PL)效率、良好的成膜性、良好的热稳定性和载流子注入和传输平衡。

高光致发光(PL)效率:在有效的发光聚合物介质中,辐射再化合比非辐射再化合更有利。光致发光效率宜高于10%,光致发光效率较好高于25%,光致发光效率更好超过50%。

## 20 良好的成膜性:发光聚合物应具有高分子量;较好是能由溶液加工流延(例如旋转流延)成高质量的无针孔薄膜的聚合物。可向该共轭聚合物的主链上引入柔性侧链(例如烷基或烷氧基)来获得溶液加工性能。应选择聚合化学方法以获得高分子量。

25 良好的热稳定性:为了确保良好的热稳定性,应指定该聚合物具有高玻璃化温度( $T_g$ )。

载流子注入和传输平衡:高效发光二极管(LED)要求载流子注入和传输平衡。理想的是,在阳极注入的空穴和在阴极注入的电子应相等,并且在聚合物中电子和空穴的传输迁移率相等。对于这些要实现的条件,应向聚合物中引入某些吸电子基团(和/或给电子基团)来改进电子(和/或空穴)注入。

## 30 现有技术已公开了几类发光聚合物。它们包括,例如聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)(即PPV)(J. H. Burroughs、D. D. C. Bradley、A. R. Brown、R. N. Marks、

- K. Mackay、R. H. Friend、P. L. Burns 和 A. B. Holmes, 自然 347, 539(1990)); PPV的可溶性衍生物,例如(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-PPV(即MEH-PPV)(美国专利 5,189,136);芳基取代的PPV(WO 98/27136);和PPV共聚物(EP 544795、WO 98/04610、H. Becker、H. Spreitzer、Y. Cao, Adv. Mater. 12(1), 42(2000))。
- 5 本领域还已知聚噻吩的可溶性衍生物,例如聚(3-烷基噻吩)(D. Braun、G. Gustafsson、D. Mcbranch, J. Appl. Phys. 72, 564(1992))。这些聚合物的光致发光光谱通常落在可见光谱区,颜色由绿至红。在这些材料用于发光显示器方面已取得了显著的进步,显示器的寿命已足以用于商业产品(美国专利 5,798,170; I. Park、Y. Cao 和 C. Y. Yang, J. Appl. Phys. 85(4), 2441(1999))。
- 10 对于全色显示器用途,需要发蓝光材料。目前正在寻找一种具有长场致发光寿命的有效的发蓝光场致发光(EL)聚合物。在已经设计并合成的完全共轭和部分共轭的聚合物中,仅有有限几种聚合物有希望用于稳定蓝色场致发光发射。已有多家公司公开了烷基取代的芴的聚合物和低聚物。Fukuda 等人用远远过量的氧化金属盐(例如氯化铁)处理单体制得 9-烷基化的聚芴(Fukuda 等, Japanese J. Appl. Phys. 28, 1433-1435(1989))。在聚合过程中这种方法会产生交联和误键合反应,形成高多分散性的低分子量聚合物。Pei 等人公开了使用二溴芴作为单体得到的含极性烷基取代基的聚芴(U. S. 5,900,327)。不幸的是用这种方法获得的聚合物的分子量是低的。E. P Woo 等人使用 Suzuki 偶联反应以获得烷基取代的芴的聚合物和低聚物(美国专利 5,777,070 和
- 20 5,708,130)。尽管获得相对高的场致发光效率用于绿色和红色聚芴基 LED 元件并达到有希望的寿命,但是未提到蓝色的 LED 可具有相同的结果(W. Wu 等, Meeting of the Society for Information Display, 1999, San Diego, CA)。
- 作为 1,3,4-噁二唑环的吸电子特征的结果,某些低分子量芳族 1,3,4-噁二唑有助于电子的注入和传输。这些噁二唑衍生物已用于由蒸气沉积法制得的
- 25 有机 LED 元件(C. Adachi、T. Tsutsui 和 T. Saito, Appl. Phys. Lett. 56, 799(1990); C. Adachi、T. Tsutsui 和 T. Saito, Appl. Phys. Lett. 57, 531(1990); 美国专利 5,656,401)。但是,这些液晶噁二唑呈现差的热稳定性。将该元件置于升温下会导致重结晶或聚集,因此缩短元件的寿命(K. Naito、A. Miura, J. Phys. Chem. 97, 6240(1993))。
- 30 还将噁二唑基团加在各种聚合物的主链上(Q. Pei、Y. Yang, Chem Mater 7, 1586(1995); B. Schulz、Y. Kaminorz、L. Brehmer, Synth. Met. 84(1-3),

449(1997); 和 Z. H. Peng、Z. N. Bao、M. E. Galvin, Adv. Mater. 10(9), 680-684(1998))。报道的这组聚合物要么仅仅是部分共轭的, 要么当完全共轭时具有低分子量。当使用这些聚合物中的一种作为元件的发射层时, 其场致发光的量子效率是差的。

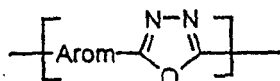
- 5 带噁二唑基团作为侧基的聚合物也具有同样的问题 (M. Greczmiel、P. Posch、H. -W. Schmidt、P. Stroehriegl, Macromol. Symp. 102, 371(1996); Z. Bao、Z. Peng、M. E. Galvin 和 E. A. Chandross, Chem. Mater. 10(5), 1201(1998))。

因此, 需要一种发蓝光的共轭聚合物, 更通常地说是发可见光的聚合物, 它呈现高的光致发光效率、良好的成膜性能、良好的热稳定性, 并且其电子结构  
10 与载流子注入和传输的平衡相容。

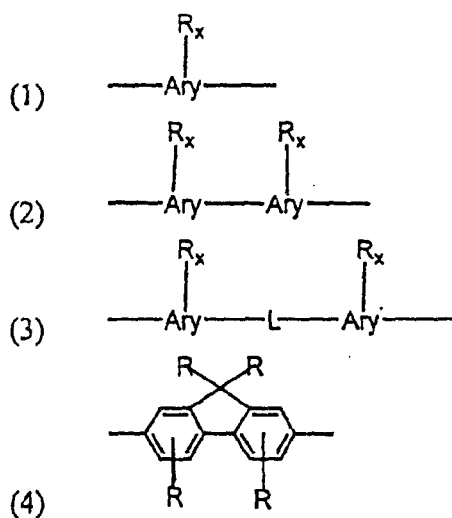
### 发明的概述

本发明克服了现有技术发蓝光共轭聚合物的缺点, 提供一种发蓝光和发可见光的聚合物, 它呈现高的光致发光效率、良好的成膜性能、良好的热稳定性  
15 性, 并且其电子结构与载流子注入和传输的平衡相容。

在本发明的一个较好的实例中, 提供一种包括 20-300 个各自相同或不同的重复单元的共轭聚合物, 所述重复单元可由下式表示:



其中, 所述 Arom 是选自下式 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的部分, 并且至少一个 Arom  
20 选自式 (4):





其中 Ary=芳基, 各个芳基可相同或不同, 选自芳烃环和 C<sub>2+</sub>芳香杂环; L 选自乙炔基和取代或未取代的乙烯基; 各个 R 可相同或不同, 可以是未取代的或者被选自氰基、硝基和卤素的取代基所取代, 它选自氢、芳基、烷芳基、芳烷基和烷基, 其中烷基的-CH<sub>2</sub>-单元中没有一个或者有一个或多个被选自-O-、-S-、  
5 C<sub>2-14</sub>芳基和-NR'- (其中各个 R' 可相同或不同, 包括 C<sub>1-100</sub>饱和非环状烷基)的基团所代替; 各个 x 是芳基中能被 R 取代的氢原子数。本方法的其余步骤包括使所述二元羧酸与胍盐聚合, 并回收共轭聚合物。

在本方法的另一个实例中, 所述胍盐选自盐酸胍、硫酸胍、及其混合物。所述酸性反应介质可选自有机酸、无机酸及其混合物。所述酸性反应介质可包括发烟硫酸或甲基硫酸和至少约 4 重量%五氧化二磷的溶液。二元羧酸和胍盐  
10 的摩尔比可以至少约 1: 1。聚合步骤可持续小于约 12 小时或者在低于约 110 °C 的温度下进行。在反应混合物中二元羧酸的浓度可约为 20-150mm/1。二元羧酸可包括至少一种式(4')二元羧酸和至少一种式(1')、(2')和(3')二元羧酸的混合物。式(4')二元羧酸与式(1')、(2')和(3')二元羧酸的摩尔比可约为  
15 0.1:1-10:1。

在本发明的另一个实例中, 提供一种场致发光元件, 它包括一层阳极层、一层阴极层和一层上述聚合物层。所述阳极层可包括功函数高于约 4.5eV 的导电材料或者选自金、银、镍、铜、硒、导电性聚苯胺、导电性聚吡咯和导电性聚(亚乙二氧基噻吩(ethylenedioxythiophene))。所述阳极层可包括一种氧化  
20 物(例如铟-锡氧化物)。阴极层可包括功函数低于约 4.5eV 的材料或者选自铝、钙、锂、铯、铊、铷、铯、钇、镁、钇、钡或氧化钡。

在本发明的另一个实例中, 聚合物层的厚度低于约 1000nm, 较好低于约 200nm。阳极层的厚度可约为 20-200nm。阴极层的厚度可约为 20-200nm。所述元件还可包括空穴传输层, 该空穴传输层位于阳极层和聚合物层之间。所述空  
25 穴传输层可包括芳胺或聚乙烯基吡啶。空穴传输层的厚度可低于约 100nm。所述场致发光元件还可包括刚性或挠性形式的载体层例如玻璃或有机聚合物(例如聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚烯烃和聚对苯二甲酸乙二醇酯)。

在另一个较好的实例中, 所述阳极层包括第一阳极层和第二阳极层, 所述第二阳极层位于第一阳极层和聚合物层之间, 所述第二阳极层包括与第一阳极  
30 层不同的材料。第二阳极层的厚度可约为 50-300nm。第一阳极层可包括铟-锡氧化物, 第二阳极层可选自导电性苯胺、导电性聚吡咯和导电性聚(亚乙二氧

基噻吩)。阴极层可包括第一阴极层和第二阴极层,其中所述第二阴极层位于第一阴极层和聚合物层之间,所述第二阴极层包括与第一阴极层不同的材料。第二阴极层可选自金属、合金和化合物(例如氟化锂、氧化锂和氧化钡)。第二阴极层的厚度可约为1-500nm。第一阴极层可选自铝和银,第二阴极层可选自铯和钡。

在本发明另一个实例中,提供一种含有上述聚合物的二极管、电气开关元件、薄膜金属/聚合物/金属元件、电子元件、光学元件和光电元件。

在本发明另一个实例中,提供一种含有上述聚合物的场致发光元件。该元件还包括含有功函数低于约4.5eV的金属或金属合金的阴极层。该元件可具有一层含所述聚合物的聚合物层以及一层薄的缓冲层,该缓冲层位于聚合物层和阴极层之间,选自碱金属氟化物、碱土金属氟化物、碱金属氧化物和碱土金属氧化物。

在本发明另一个实例中,提供一种含上述聚合物的光电池。该电池可包括含有功函数低于约4.5eV的金属或金属合金的正极层。该电池可具有一层含所述聚合物的聚合物层以及一层位于聚合物层和正极层之间的薄缓冲层,所述缓冲层选自碱金属氟化物、碱土金属氟化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物。

在本发明另一个实例中,提供一种含上述聚合物的光敏元件。该元件可包括含有功函数低于约4.5eV的金属或金属合金的阴极层。该元件可具有一层含所述聚合物的聚合物层以及一层位于聚合物层和阴极层之间的薄缓冲层,所述缓冲层选自碱金属氟化物、碱土金属氟化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物。

在本发明的另一个实例中,提供一种场致发光元件的制备方法。该方法包括提供一种上述聚合物、制备该聚合物在有机溶剂中的溶液、将该溶液流延在基片上,在基片上形成聚合物层。所述有机溶剂选自四氢呋喃、甲苯、二甲苯、四氯乙烷及其混合物。溶解步骤包括将聚合物加入溶剂、搅拌该混合物直至获得透明的溶液并过滤该溶液。该溶解步骤可在室温进行。流延步骤可包括选自旋转流延、浸涂流延、下滴流延、薄膜流延和喷墨打印。流延步骤可包括在约400-5000rpm的转速下将聚合物溶液旋转流延在基片上。聚合物层的厚度可约为300-5000埃。

### 30 附图简述

图1:(a)实施例7的聚(芴-噻二唑)膜的吸收率(实线)和光致发光谱(虚

线); (b) 实施例 18 的聚(亚苯基-噁二唑)膜的吸收(虚线)和光致发光谱(实线);

图 2: 实施例 7 的聚(芴-噁二唑)制得的聚合物发光元件的场致发光光谱;

图 3: (a) 一组不同厚度的发光元件的电流-电压关系; (b) 一组不同厚度的发光元件的亮度-电压关系; (c) 一组不同厚度的发光元件外部量子效率与驱动电流的关系;

图 4: 用钙作为阴极、铝作为阳极制得的聚(芴-噁二唑)发光元件的外部量子效率与驱动电流的关系;

图 5: 聚(芴-噁二唑)发光元件的外部量子效率与驱动电流的关系, 该元件带有 Ba/Al 阴极, 在场致发光聚合物和铟锡氧化物阳极之间具有聚乙烯基吡啶和聚(亚乙二氧基噻吩)缓冲层;

图 6: 在含有实施例 7 的聚(芴-噁二唑)的元件中光电流与偏压的关系;

图 7: 在聚(芴-噁二唑)膜制得的光电二极管中感光灵敏度与波长的关系;

图 8: 用实施例 29 所述方法制得的元件的场致发光光谱。

15

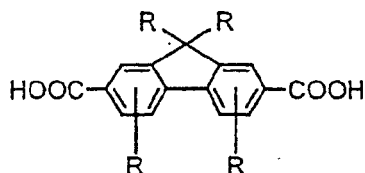
### 较好实例的详细描述

下面的描述和实施例详细地描述本发明较好的实例。本领域的普通技术人员可以理解包括在本发明范围内对本发明的许多变化和改进。因此, 较好实例的描述不应视为对本发明范围的限定。

20

### 制备芴二羧酸

可用于制备聚(芴-噁二唑)(聚(芳基-噁二唑)的一个较好实例)的芴二羧酸的分子结构如下所示:



25

在一个较好的实例中, R 可相同或不同, 各自选自氢、烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。所述烷基、芳基、芳烷基和烷芳基基团可被一个或多个氰基、硝基或卤素基团所取代。烷基可以是直链的、支链的、环状的或其组合。烷基较好含有 1-100 个碳原子, 更好 1-20 个碳原子。烷基中的一个或多个 -CH<sub>2</sub>- 基团

可被另一个含有-O-、-S-、-NR'-和 C<sub>2-14</sub> 芳基的基团所代替, 其中 R' 是 C<sub>1-100</sub> 饱和的非环状烷基。

为了合成茱二羧酸, 较好使用约 200 摩尔%或更多的镁先将二溴茱转化成格氏试剂。将镁置于烧瓶中并预热(温度较好为 70-100°C)。该方法较好在没有氧气和水分的情况下进行, 更好在惰性气氛(例如干燥的氮气或氩气)下进行。在反应混合物中存在痕量的碘(较好小于约 10mg)作为催化剂。碘先于二溴茱加入。

在干燥的极性非质子溶剂(较好为四氢呋喃)中的二溴茱(较好约 30-60 重量%, 更好 50 重量%)分两份加入。加入第一份溶液引发反应(由溶液中碘的颜色消失指示)。随后向混合物中滴加剩余的二溴茱溶液。一般来说, 需要至少 1 小时, 较好 2 小时回流以便将二溴茱完全转化成格氏试剂。

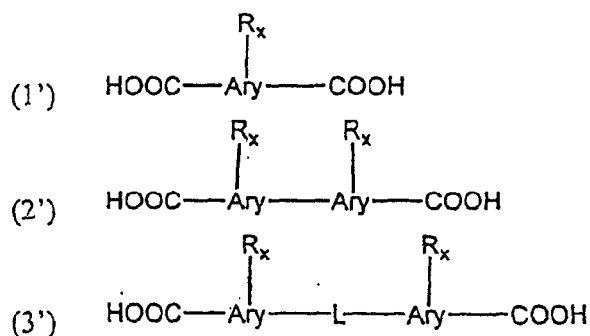
为了制备茱二羧酸, 将二溴茱的格氏试剂冷却至室温并加入过量干冰(较好约 5000 摩尔%)。将混合物振摇至干冰与反应混合物很好地混合。在蒸发过量干冰以后, 向残余物中加入约 5000 摩尔%盐酸。随后用有机溶剂(较好乙酸乙酯)将酸化的残余物至少萃取三次。合并有机层, 水洗并用硫酸镁干燥。蒸去溶剂以后, 加入己烷, 产物沉淀为白色固体, 将其过滤分离。

对茱二羧酸进行纯化是重要的以获得高的分子量和纯的聚合物。这种纯化可例如通过在有机溶剂(较好是甲醇)中重结晶来进行。

可采用上述方法制得的合适的茱二羧酸包括 9,9-二(2-乙基己基)茱二羧酸和 9,9-二(3,5,5-三甲基己基)茱二羧酸。

### 制备非茱芳基二羧酸

除了聚(茱-噁二唑)均聚物以外, 还可以是与其它聚(芳基-噁二唑)的共聚物, 它来自茱二羧酸和非茱芳基二羧酸的混合物。其它合适的芳基二羧酸的分子结构包括式(1')、(2')和(3')的分子结构:

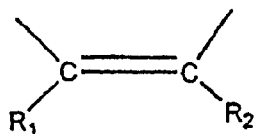


其中 Ary=芳基。

在较好的实例中，R可相同或不同，各自选自氢、烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。所述烷基、芳基、芳烷基和烷芳基基团可被一个或多个氰基、硝基或卤素基团所取代。烷基可以是直链的、支链的、环状的或其组合。烷基较好含有 1-100 个碳原子，更好 1-20 个碳原子。烷基中的一个或多个-CH<sub>2</sub>-基团可被另一个含有-O-、-S-、-NR'-和 C<sub>2-14</sub>芳基的基团所代替，其中 R' 是 C<sub>1-100</sub>饱和的非环状烷基。下标 x 等于芳基上能被 R 取代的氢原子数。

在一个较好的实例中，芳基包括芳香烃基团或芳香杂环基团。合适的芳香烃基团包括苯基、苄基、联苯基、三联苯基、四联苯基、萘基、蒽基、茚基和菲基。合适的芳香杂环基团包括噻吩基、吡咯基、呋喃基、咪唑基、三唑基、异噻唑基、噁唑基、噁二唑基、呋自基、吡啶基、联吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、四嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、异吲唑基、苯并咪唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、喹啉基、异喹啉基、肉脞基(cinnolyl)、喹啉基、1,5-二氮杂萘基、2,3-二氮杂萘基、苯并三嗪基、苯并四嗪基、咔唑基、氧苄基、硫苄基、吡啶基和吩嗪基。

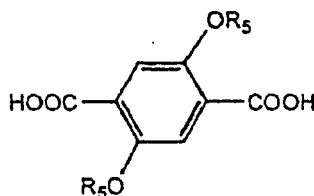
连接基团 L 可包括乙烯基或乙炔基。乙烯基可具有下列通式：



其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 可相同或不同，选自氢、氰基、硝基、卤素、C<sub>1-20</sub>烷基和 C<sub>2+</sub>芳基。

上述芳基二羧酸可从市场上购得，或者可根据本领域众所周知的合成方法制得。合适的芳基二羧酸的几个例子包括对苯二甲酸、2,5-二烷氧基对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸和 2,5-噻吩二羧酸。

在一个较好的实例中，2,5-二烷氧基对苯二甲酸可用于制备某些聚(芳基-噁二唑)。2,5-二烷氧基对苯二甲酸的通式如下：



在该通式中，R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 是直链 C<sub>1-100</sub>烷基、支链 C<sub>1-100</sub>烷基、C<sub>1-100</sub>环烷基、和 C<sub>2-14</sub>芳基。该 C<sub>1-100</sub>烷基的一个或多个-CH<sub>2</sub>-基团可被另一个选自-O-、-S-、-NR'

和 C<sub>2-14</sub> 芳基的基团所取代, 其中 R' 是直链 C<sub>1-100</sub> 烷基、支链 C<sub>1-100</sub> 烷基、或 C<sub>1-100</sub> 环烷基。该 C<sub>1-100</sub> 烷基的一个或多个氢原子可被 C<sub>2-14</sub> 烷基或 C<sub>2-14</sub> 芳基所取代。较好的是, 该 C<sub>1-100</sub> 烷基包括 C<sub>1-20</sub> 烷基。

- 5 为了合成 2,5-二烷氧基对苯二甲酸, 先用卤代烷(例如溴代烷或氯代烷)在极性非质子溶剂(例如 DMSO)中对 2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯进行烷基化。将 2,5-二烷氧基对苯二甲酸、卤代烷和碳酸钾在 DMSO 中的混合物在惰性气氛(例如干燥的氮气或氩气)中加热。卤代烷和碳酸钾的含量较好为 200 摩尔%或更多。该反应较好在 80-110℃ 的温度下进行。较好的是, 将反应混合物加热 20 小时或更长以完成烷基化反应。
- 10 随后将反应混合物倒入水中, 并用有机溶剂(较好乙酸乙酯)萃取至少三次。合并有机层, 用氢氧化钾水溶液(5 重量%或更低)洗涤, 随后用硫酸镁干燥。蒸去溶剂后得到 2,5-二烷氧基对苯二甲酸二乙酯的粗产物。

- 15 无需纯化就可将粗的 2,5-二烷氧基对苯二甲酸二乙酯转化成 2,5-二烷氧基对苯二甲酸。为此, 先将其溶解在乙醇(用量较好为 1000 重量%)中, 随后向溶液中加入 100 重量%的氢氧化钾。将该混合物至少回流 2 小时, 随后与水混合, 反应混合物的含量较好为 200 重量%。

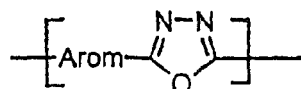
将水溶液过滤后, 用 8M 盐酸酸化, 可通过过滤分离形成的 2,5-二烷氧基对苯二甲酸粗产物沉淀。

- 20 可在有机溶剂(例如乙酸乙酯或乙酸乙烯与己烷的混合物)中进行重结晶来纯化 2,5-二烷氧基对苯二甲酸。

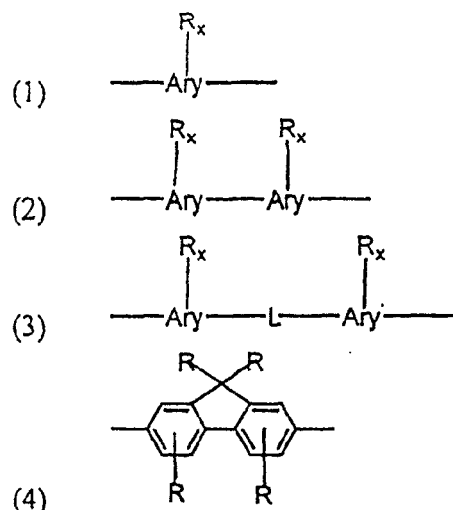
本方法可用于制备各种 2,5-二烷氧基对苯二甲酸。

### 制备聚合物

- 25 本发明聚合物和共聚物具有 20-300 个重复单元, 各个单元可相同或不同, 由下式表示:



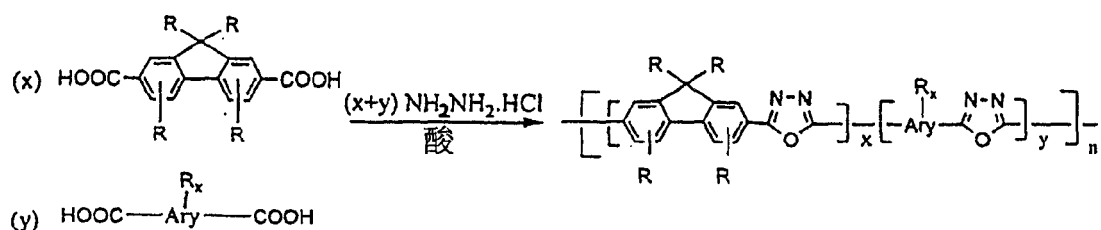
其中, Arom 可相同或不同, 各自为下式(1)、(2)、(3)和(4)之一表示的部分, 其中至少一个 Arom 是式(4)基团:



其中 Ary=芳基，各个芳基、R 和 x 如上面所述。

基于上述通式的不同重复单元组合会产生不同的均聚物和共聚物。当重复单元仅包括式(4)时，则会形成芴-噁二唑均聚物。还可制得芴-噁二唑和非芴芳基-噁二唑的无规共聚物。较好的是，在这种无规共聚物中芴-噁二唑与非芴芳基-噁二唑的单体比约为 0.1: 1-10: 1。一般来说，如果芳基单体不带取代基的话，则高的芴-噁二唑对非芴芳基-噁二唑之比会增加聚合物的溶解度。如果所述芳基是噻吩或者其它低带隙单体，则高的芴-噁二唑对非芴芳基-噁二唑比例会发更蓝的光。

10 下列反应式说明本发明聚(芳基-噁二唑)聚合物和共聚物的合成方法，它描述了形成芴-噁二唑和相当于上式(1')的非芴芳基噁二唑的无规共聚物。



其中，Ary=芳基。

15 为制备聚(芳基-噁二唑)均聚物，芳基二羧酸和肼盐在反应混合物中的含量较好为等摩尔百分数。所述肼盐较好是盐酸肼。

为制备聚(芴-噁二唑)均聚物，在反应混合物中芴二羧酸和肼盐的含量较好为等摩尔百分数。所述肼盐较好是盐酸肼。

为制备芴-噁二唑和芳基噁二唑的共聚物，使芴二羧酸和芳基二羧酸的混合物与肼盐反应。在一个较好的实例中，所有二元羧酸的总摩尔百分数较好等

于胍盐的摩尔百分数，所述胍盐较好是盐酸胍。

适用于本方法的反应溶剂包括能溶解干燥试剂并能形成聚(苜基-噁二唑)聚合物的有机或无机酸。合适的溶剂包括发烟硫酸，较好是含至少 4%  $P_2O_5$  的甲基硫酸。在室温溶剂中原料的溶解度对反应不是关键的。当加热反应混合物的悬浮液时，形成能使反应完成的均匀溶液。

可采用多种方法得到甲基硫酸和  $P_2O_5$  的混合物。例如，可加热使特定量的  $P_2O_5$  溶解在甲基硫酸中。或者并且较好的是，可通过真空蒸馏 Eaton's 试剂(购自 Aldrich)得到甲基硫酸和  $P_2O_5$  的混合物。

确保反应溶剂中二羧酸单体不分解是重要的。为了试验二元羧酸单体的分解，将 5mg 二元羧酸单体置于 1ml 蒸馏的 Eaton's 试剂中并用加热枪加热该悬浮液。悬浮液应保持无色或浅黄色。如果在加热过程中混合物的颜色变暗，则该单体不适合该聚合反应。

较好的是，该用于该反应的温度上限约为  $130^{\circ}C$ ，更好约  $110^{\circ}C$ 。

在反应混合物中二元羧酸或盐酸胍的单体浓度较好约 20-150mmol/l，更好约 50-100mmol/l，最好约 80mmol/l。

该聚合反应快速进行。较好的是，反应时间在约 1-24 小时之间。更好在约 2-16 小时之间，最好约 5 小时。

如此制得的聚合物的端基是羧基或者酰胍基团。在一个较好的实例中，该端基是封端的。可使用苯甲酸封端酰胍端基，可使用苯并酰胍封端羧基端基。

可将聚合反应混合物冷却至室温，随后边搅拌边将其倒入约 20 倍过量的去离子水中来纯化聚合物。此时聚合物纤维从水中沉淀，分离之，接着用水和甲醇将其交替洗涤至中性。在约  $60^{\circ}C$  将形成的聚合物产物真空干燥约 12 小时。

随后将粗的聚合物溶解在有机溶剂中(较好四氢呋喃)形成浓溶液。该浓溶液较好含有约 1-10 重量%，更好约 5 重量%的聚合物。使该溶液通过 5 微米的过滤器，随后边搅拌边将其倒入约 20 倍过量的甲醇中。聚合物沉淀、分离随后用水和甲醇交替洗涤。较好的是，将本方法至少重复两次，随后最后在真空中干燥该聚合物。

### 30 含聚(苜-噁二唑)的光致发光元件

上述聚(苜-噁二唑)(PFO)均聚物和共聚物可用于

各种光学、电子和光电元件，包括但不限于场致发光元件、二极管、光电池、光敏元件、电气开关元件、各种薄膜金属/聚合物/金属元件等。

5 由于这些聚合物可溶解在普通的有机溶剂(例如四氢呋喃(THF)、甲苯、二甲苯或四氯乙烷)中，因此通过旋转流延、浸涂流延、下滴流延、喷墨打印或其它由溶液流延固体薄膜的方法在刚性或挠性基片(例如玻璃、塑料和硅)上形成光学质量的无针孔薄膜。合适的塑料基片的非限定性例子包括聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

10 在一个较好的实例中，该聚合物溶解在甲苯或四氯乙烷中，更好溶解在甲苯中。对于薄膜流延，溶液的浓度较好约 1-15mg/ml，更好约 10mg/ml。一般来说，该聚合物可在室温溶解在溶剂中。但是，在某些条件下需要加热溶剂以提高聚合物的溶解速度。

15 为制备聚合物溶液，在室温将聚合物在选定的溶剂中搅拌数小时。在得到透明溶液以后，通过 1 微米过滤器过滤之。在室温通过旋转流延该溶液可得到无针孔的均匀薄膜。较好的是，流延速度约在 400-5000rpm 的范围内。通过改变旋转速度和溶液浓度可获得厚度约 300-5000 埃的高质量薄膜。通过浸涂流延或下滴流延可制得大面积和厚度约 0.03-20 微米的薄膜。聚(芴-噁二唑)膜对可见光是透明的，吸收边缘在约 400nm。这种膜呈现蓝色光致发光性，量子效率约 30%—60%。

20 通过适当地选择不同的芳族基团(通式(1)、(2)和(3)中的“芳基”)，可从溶液中形成具有不同光学特性、在可见光谱区具有各种发射颜色的薄膜。共轭聚合物的发射颜色取决于最高占据的分子轨道-最低未占据的分子轨道(HOMO-LUMO)的带隙，即聚合物的带隙  $E_g$ ，据信它是由多个因素决定的：与键长更替相关的能量  $E^{\delta r}$ ，平面性的平均偏差  $E^{\theta}$ ，芳香环的共振能  $E^{res}$ 、取代的诱导电子效应  $E^{sub}$ ，和在固体状态分子间或链之间的偶合  $E^{int}$ (Jean Roncali, Chem. Rev. 97, 173-205(1997))。

$$E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{res} + E^{sub} + E^{int}$$

在聚(芴-噁二唑)中， $E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{res}$  使带隙落在蓝色区域。芴的 9-位上的取代基对带隙很少具有影响，因为它们与主链不共轭。在固体状态，聚(芴-噁二唑)由于链间的偶合而发白光和蓝光。

30 为了形成具有低带隙的共聚物，选择合适的芳基二羧酸单体，以便降低一种或多种能量贡献。

在设计低带隙的共轭聚合物时，较好使用一种或多种噻吩、取代的噻吩、异硫茛、取代的异硫茛、稠合的噻吩和并噻吩基。例如，当芳基基团“芳基”是噻吩(见下面实施例 14)时，与聚(茱-噁二唑)均聚物(见下面实施例 20)相比，发射颜色向红迁移 70nm。

与聚(茱-噁二唑)相比，聚(烷氧基亚苯基噁二唑)发射蓝绿色光线(见下面实施例 17 和 18，以及如图 1b 所示)，因为它的带隙比聚(茱-噁二唑)的带隙窄。主要的能量贡献降低来自苯环上的烷氧基侧链。一种因素是烷氧基基团的电子给体特性。另一种因素是 C-O 键的键长大于 C-H 键的键长，使 C-O 键具有更低的立体位阻，使聚(烷氧基亚苯基-噁二唑)的平面性好于聚(茱-噁二唑)的平面性。

本发明公开的聚合物材料可用于制备本领域众所周知的阳极-半导体-阴极夹层结构的薄膜元件(参见例如 J. H. Burroughs、D. D. C. Bradley、A. R. Brown、R. N. Marks、K. Mackay、R. H. Friend、P. L. Burns 和 A. B. Holmes, 自然 247, 539(1990); D. Braun 和 A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58, 1982(1991); 美国专利 5, 869, 350)。当所述阳极和阴极具有不同的功函数时，这些薄膜元件起二极管的作用，具有整流特性。这种二极管可用于电气开关用途、并可起发光二极管的作用(例如，作为测光二极管和作为光电池)(I. D. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1656(1994); G. Yu Synthetic Metals 80, 143(1996))。在这些元件中可使用功函数高于 4.5eV 的金属材料(例如金、银、镍、铜、硒和聚苯胺(PANI)作为阳极电极。为了用这种金属形成半透明的阳极，层的厚度应小于约 100nm。如果无需阳极是透明的，则可使用较厚的电极以载带电流，减少电极的电阻。较好将在玻璃基材上的铟-锡氧化物(ITO)或铝-锡氧化物涂层作为透明阳极。当使用铟-锡氧化物或其它金属氧化物作为阳极层时，较好的层厚约为 20-200nm。

聚(亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)和 PANI 是导电聚合物，在薄膜状态为半透明的(参见例如美国专利 5, 470, 505)。导电聚吡咯也可用作阳极。对于某些用途，使用包括 ITO/PEDOT 或 ITO/PANI 的双层电极作为透明阳极(G. Gustafsson、Y. Cao、G. M. Treacy、F. Klavetter、N. Colaneri 和 A. J. Heeger 自然 357, 477(1992)); Y. Yang 和 A. J. Heeger Appl. Phys. Lett. 64, 1245(1994); 美国专利 5, 726, 873; Y. Yang、E. Westerweele、C. Zhang、P. Smith 和 A. J. Heeger

J. Appl. Phys. 77, 694(1995); J. Gao、A. J. Heeger、J. Y. Lee 和 C. Y. Kim Synth. Met. 82, 221(1996); Y. Gao、G. Yu、C. Zhang、R. Menon 和 A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 70, 3191(1997))。如果一种导电聚合物(例如掺杂的 PEDOT、聚吡咯或 PANI)的导电性与 ITO 接近, 则它可取代 ITO 作为阳极。在聚合物的导电性不是很重要的情况下, 则聚合物可起平整元件表面和改进元件寿命的作用。在具有阳极和阴极的双层电极的情况下, 则远离场致发光聚合物的层用于改进导电性并载带电流, 而靠近场致发光聚合物的层则优化电荷注入和表面性能。在 ITO/PANI 双层电极的一个较好实例中, ITO 层的典型厚度约为 140nm, PANI 层的典型厚度约为 200nm。在这种实例中 PANI 层可用于弄平 ITO 表面的粗糙部分并改变功函数以改进载流子注入。

在一个较好的实例中, 在元件中较好使用有相对低功函数(低于约 4.5eV)的金属材料(例如 Ba、Li、Ce、Cs、Eu、Rb、Y、Mg 和 Sm)作为阴极材料(I. D. Parker J. Appl. Phys. 75, 1656(1994))。如果要求阴极是半透明的, 则层厚应小于约 100nm。如果无需阴极是透明的, 则可使用较厚的电极以载带电流, 从而减少电极的电阻。为了发光, 使用钙(或者较好是钡)作为阴极电极。也可使用超薄金属氧化物层(例如 BaO)作为阴极以便电子注入(参见美国专利申请 09/173, 157)。其它合适的金属氧化物包括 LiF 和 Li<sub>2</sub>O。

场致发光聚合物层的厚度较好小于约 1000nm, 更好小于约 100nm(美国专利申请 08/872, 657)。

在一个较好的实例中, 采用两层阴极层。第一层阴极层包括功函数约 4.5-4.6eV 的金属(例如铝或银)。第二层阴极层(它可包括金属、合金或化合物)可位于所述第一阴极层和所述聚合物层之间。用于第二阴极层的合适的化合物可包括, 例如 BaO、LiF 和 Li<sub>2</sub>O。

通过在结构中插入空穴传输层可改进聚(芴-噻二唑)制得的发光元件(LED)的效率。这种层最好包括芳胺、更好是聚乙烯基咔唑(PVK), 并位于阳极层和聚(芴-噻二唑)层之间。这种元件的结构如下: ITO/PEDOT (80nm)/PVK(30nm)/PFO(100nm)/Ba(5nm)/Al(100nm)。括号中的数字是相应层的标称厚度。

如实施例证明的那样, 基于 PFO 的 LED 可获得外部量子效率超过 1%ph/el 的蓝光发射。蓝光发射的 CIE(国际照明委员会)色坐标为 x=0.18、y=0.15, 接近彩色显示器用途推荐的值。这些场致发光元件可在低偏压下工作。通常在超

过 4V 时观察到光发射, 在约 8V 时达到约  $100\text{cd/m}^2$ , 在 10V 时达到高于  $10^3\text{cd/m}^2$ 。这些数值与现有的最佳蓝色聚合物 LED 相当。

还可使用稳定金属作为阴极制得具有相对高效场致发光发射的聚合物 LED。一种这种元件结构是玻璃/ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/PFO(100nm)/阴极。可使用各种金属作为阴极材料, 包括 Ba、Sm、Ca 和 Al。为了评价不同阴极金属的功函数对元件性能的影响, 选用 Ca 和 Al 作为阴极材料进行比较。这两种金属的功函数分别为 2.9eV 和 4.2eV。在 Al 阴极制得的元件中可获得约 0.15%-0.2%ph/e1 数量级的相对高的场致发光量子效率(EQE)。Ca 元件的 EQE 与 Al 元件的 EQE 之比约为 5。这与使用其它方法(参见美国专利 5,900,327)合成的其它发蓝光聚合物制得的元件观察到的通常约  $10^2$ - $10^3$  的 EQE 之比形成鲜明的对比。在实际使用中这种差异可能是重要的, 因为 Al 是空气中稳定的材料。AgMg 合金也是本领域已知的另一种稳定的阴极材料。

通过改进聚(芴-噻二唑)层的空穴注入也可获得高场致发光效率。使用 PVK(功函数为 5.5eV)和 PEDOT(功函数为 5.2eV)形成的元件之间的场致发光效率的明显差异表明 PFO 的最高占据的分子轨道接近约 5.5eV 或更高。

包括上述聚合物的材料可在高感光灵敏度的光电池和光探测器中作为光活性层(美国专利 5,331,183 和 5,454,880)。通过选用吸收边缘约在 400nm 或更短的材料, 可制得不响应可见光(visible-blind)的 UV 探测器。

在包括场致发光、光电池或光敏器件的用途中, 在活性聚合物和阴极层之间需要包括一层缓冲薄层。用作缓冲层的合适材料包括, 例如碱金属氟化物、碱土金属氟化物、碱金属氧化物和碱土金属氧化物。在包括场致发光器件的用途中, 需要使用功函数低于约 4.5eV 的金属或金属合金作为阴极。

可使用包括 PFO 作为基质(host)和发绿光或红光的物质作为添加物(guest)的掺混物作为场致发光材料, 产生有较长波长发射的光线。在这种材料中, 电子和空穴分别注入基质 PFO 的  $\pi^*$ 和 $\pi$ 带, 激发转移至添加物中之后发生较长波长发射(M. D. McGehee、T. Bergstedt、C. Zhang、A. P. Saab、M. O' Regan、G. Bazan、V. Srdabov 和 A. J. Heeger Adv. Mater. 11, 1349(1999))。

## 实施例

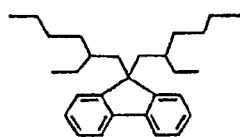
### 实施例 1

合成 9,9-二(2-乙基己基)芴

在氮气下在干冰/丙酮浴中冷却 40g 芴在 200ml THF 中的溶液。用注射器向该溶液中滴加正丁基锂 (2.5M 在己烷中, 2.1 芴当量)。形成黄色的芴的锂盐, 并在溶液中沉淀。搅拌 1 小时后, 反应混合物的温度回复至室温。随后将反应混合物放入冰/水浴中。在 1.5 小时内向反应混合物中滴加 104g 2-乙基己基溴在 100ml THF 中的溶液。加料完成后, 在氮气下在室温将反应混合物搅拌过夜。

将反应混合物倒入 600ml 水中, 并用乙酸乙酯 (3×300ml) 萃取。合并有机层并用硫酸镁干燥之。蒸去有机溶剂后得到粗产物, 通过真空蒸馏对其进行纯化。产物的产率为 67g (74%)。

质子 NMR 证实下列结构:



10

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.68 (d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 7.36 (m, 2H, 芴环), 7.30 (t,  $J=8\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 7.24 (t,  $J=7\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 1.97 (m, 4H, H-烷基), 0.64-0.95 (m, 22H, H-烷基), 0.45-0.54 (m, 8H, H-烷基)。

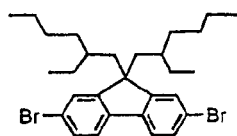
## 15 实施例 2

合成 2,7-二溴-9,9-二(2-乙基己基)芴

在冰/水浴中冷却 99g 9,9-二(2-乙基己基)芴在 500ml 氯仿中的溶液。在黑暗中向该溶液中滴加 90g 溴。加入溴以后, 将反应混合物搅拌 1 小时, 随后倒入 500ml 碳酸钠饱和水溶液中, 再向该混合物中加入碳酸钠直至有机层变成无色。随后分离有机层, 用氯仿对水层萃取两次 (2×200ml)。合并有机层, 用 5% 氢氧化钠溶液, 然后用水对其进行洗涤, 随后用硫酸镁干燥。蒸发溶剂得到粗产物。使该粗产物通过一根短的硅胶柱, 用己烷洗脱剂对其进行纯化。产物的产率为 114g (90%)。

25

质子 NMR 证实下列结构:



$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.51 (d,  $J=8.5\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 7.48 (d, 2H,  $J=5\text{Hz}$ , 芴环), 7.44 (d,  $J=8\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 1.94 (m, 4H, H-烷基), 0.64-0.98 (m, 22H, H-烷基)

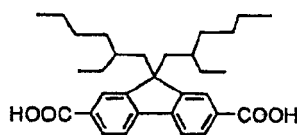
基), 0.45-0.56(m, 8H, H-烷基)。

### 实施例 3

合成 9,9-二(2-乙基己基)芴-2,7-二羧酸

5 将 7g 镁置于一个 500ml 烧瓶中, 在干燥的氮气下将其预热至 100℃。加入 5mg 碘, 接着加入第一部分 50g 2,7-二溴-9,9-二(2-乙基己基)芴在 100ml 干燥 THF 中的溶液(20ml)。引发反应(由溶液的颜色消失指示)后, 用注射器滴加剩余的溶液。加料完成后, 将反应混合物回流 1 小时, 再加入 100ml 干燥 THF。随后将反应混合物冷却至室温。向反应混合物中加入 500g 干冰, 摇动烧瓶直至干冰很好地混合。蒸发过量干冰以后, 向残余物中加入 800ml 18%盐酸。用乙酸乙酯对该酸化的残余物萃取三次(3×200ml)。合并有机层, 用 400ml 水洗涤之, 随后用硫酸镁干燥。蒸去溶剂以后, 加入 200ml 己烷。过滤分离沉淀的白色固体产物。在甲醇中对其重结晶进一步纯化之, 得到 25g 白色固体产物。产率为 57%。

15 质子 NMR 证实下列结构:



$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $D_6$ )  $\delta$ ppm: 8.17(t,  $J=6.5\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 8.06(d, 2H,  $J=8\text{Hz}$ , 芴环), 7.89(d,  $J=8\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 2.13(d,  $J=5\text{Hz}$ , 4H, H-烷基), 0.65-0.95(m, 22H, H-烷基), 0.45-0.54(m, 8H, H-烷基)。

20

### 实施例 4

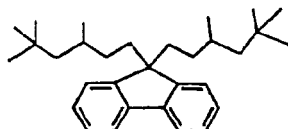
合成 9,9-二(3,5,5-三甲基己基)芴

在氮气下在干冰/丙酮浴中冷却 40g 芴在 200ml THF 中的溶液。用注射器向该溶液中滴加正丁基锂(200ml, 2.5M 在己烷中)。形成黄色的芴的锂盐, 并在溶液中沉淀。搅拌 1 小时后, 反应混合物的温度回复至室温。随后将反应混合物放入冰/水浴中。在 1.5 小时内向反应混合物中滴加 82g 3,5,5-三甲基己基氯在 100ml THF 中的溶液。加料完成后, 在氮气下在室温将反应混合物搅拌过夜。

将反应混合物倒入 600ml 水中, 并用乙酸乙酯(3×300ml)萃取。合并有机

层并用硫酸镁干燥之。蒸去有机溶剂后得到粗产物，通过真空蒸馏对其进行纯化。产物的产率为 90g (90%)。

质子 NMR 证实下列结构：



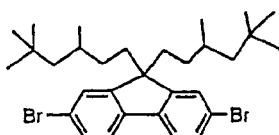
- 5  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.68 (dd, 2H,  $J=6\text{Hz}$ ,  $J=1\text{Hz}$ , 芴环), 7.25-7.35 (m, 6H, 芴环), 1.90-2.04 (m, 4H, H-烷基), 1.14-1.22 (m, 2H, H-烷基), 0.92-0.98 (dd, 2H, H-烷基), 0.7-0.85 (m, 26H, H-烷基), 0.5-0.6 (m, 2H, H-烷基), 0.4-0.5 (m, 2H, H-烷基)。

## 10 实施例 5

合成 2,7-二溴-9,9-二(3,5,5-三甲基己基)芴

- 在冰/水浴中冷却 70g 9,9-二(3,5,5-三甲基己基)芴在 400ml 氯仿中的溶液。在黑暗中向该溶液中滴加 67g 溴。加入溴以后，将反应混合物搅拌 1 小时，随后倒入 500ml 碳酸钠饱和水溶液中，再向该混合物中加入碳酸钠直至有机层变成无色。随后分离有机层，用氯仿对水层萃取两次 ( $2 \times 200\text{ml}$ )。合并有机层，用 5% 氢氧化钠溶液，然后用水对其进行洗涤，随后用硫酸镁干燥。蒸发溶剂得到粗产物。使该粗产物通过一根短的硅胶柱，用己烷洗脱剂对其进行纯化。产物的产率为 83g (90%)。

质子 NMR 证实下列结构：



- 20  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.51 (d, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ , 芴环), 7.42-7.47 (m, 4H, 芴环), 1.8-2.0 (m, 4H, H-烷基), 1.14-1.24 (m, 2H, H-烷基), 0.90-0.98 (m, 2H, H-烷基), 0.7-0.86 (m, 26H, H-烷基) 0.5-0.6 (m, 2H, 烷基), 0.38-0.48 (m, 2H, H-烷基)。

25

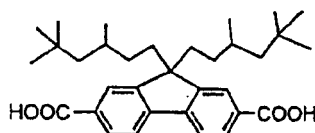
## 实施例 6

合成 9,9-二(3,5,5-三甲基己基)芴-2,7-二羧酸

将 3.0g 镁置于一个 500ml 烧瓶中，在干燥的氮气下将其预热至 100℃。加入 5mg 碘，接着加入第一部分 30g 2,7-二溴-9,9-二(3,5,5-三甲基己基)芴在 60ml 干燥 THF 中的溶液(10ml)。引发反应(由溶液的颜色消失指示)后，用注射器滴加剩余的溶液。加料完成后，将反应混合物回流 1 小时，再加入 100ml 干燥 THF。

随后将反应混合物冷却至室温。向反应混合物中加入过量干冰，摇动烧瓶直至干冰与反应混合物很好地混合。蒸发过量干冰以后，向残余物中加入 500ml 18% 盐酸。用乙酸乙酯对该酸化的残余物萃取三次(3×200ml)。合并有机层，用 400ml 水洗涤之，随后用硫酸镁干燥。蒸去溶剂以后，加入 200ml 己烷。过滤分离沉淀的白色固体产物。在硅胶柱中进一步纯化之，用 4:1 的乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂，得到 11g 白色固体产物。产率为 41%。

质子 NMR 证实下列结构：



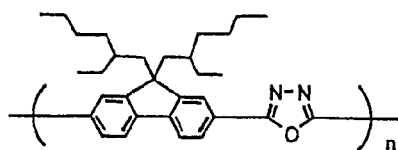
$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $d_6$ )  $\delta$ ppm: 8.10 (d, 2H,  $J=0.5\text{Hz}$ , 芴环), 8.05 (dd, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ ,  $J=1.5\text{Hz}$ , 芴环), 7.88 (d, 2H,  $J=8\text{Hz}$ , 芴环), 2.05-2.2 (m, 4H, H-烷基), 1.16-1.26 (m, 2H, H-烷基), 0.94-1.01 (dd,  $J=14\text{Hz}$ ,  $J=5\text{Hz}$ , 2H, H-烷基), 0.66-0.84 (m, 26H, H-烷基), 0.50-0.62 (m, 2H, H-烷基), 0.40-0.50 (m, 2H, H-烷基)。

## 20 实施例 7

### 合成聚(9,9-二(2-乙基己基)芴-噁二唑)

在氮气保护下在 110℃ 油加热浴中边搅拌边将 3.0g 五氧化二磷溶解在 50ml 甲基硫酸中。向该溶液中加入 2.0g 9,9-二(2-乙基己基)芴-2,7-二羧酸和 286mg 盐酸胍的混合物。将该悬浮液搅拌 5 小时以上，形成均匀的粘性溶液。将该溶液冷却至室温以后，将其倒入 500ml 水中。聚合物为白色纤维状沉淀，过滤分离之。依次用碳酸钠水溶液、水和甲醇洗涤该粗的聚合物，在室温真空干燥之。将该粗的聚合物溶解在 25ml THF 中。用 5 微米过滤器过滤之，随后在水中沉淀聚合物。分离聚合物，依次用水和甲醇洗涤，在室温真空干燥之。将该纯化方法重复三次，得到白色纤维状的聚合物。产物的产率为 1.5g(78%)。

质子 NMR 确认下列结构：



$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $d_6$ )  $\delta$ ppm: 8.42 (s, 2H, 芴环), 8.26 (d, 2H, 芴环), 8.13 (d,  $J=8\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 2.2-2.5 (br, 4H, H-烷基), 0.8-1.1 (br, 16H, H-烷基), 0.59-0.65 (br, 14H, H-烷基)。

### 实施例 8

合成聚(9,9-二(2-乙基己基)芴-噁二唑)

使用不同的反应时间重复实施例 7 的实验。在本实施例中，将反应混合物的悬浮液搅拌 16 小时。用于制备和纯化产物的其余步骤与实施例 7 相同。当用作发光二极管元件的材料时，用两种不同的方法(实施例 7 和实施例 8)制得的聚合物呈现相似的性能。收集质子 NMR 数据，结果与实施例 7 相同。

### 实施例 9

合成聚(9,9-二(2-乙基己基)芴-噁二唑)

使用不同的溶剂重复实施例 7 的实验。在本实施例中，使用 Eaton's 试剂(购自 Aldrich)作为反应溶剂，在用于反应前通过真空蒸馏对其纯化。其余步骤与实施例 7 相同。收集质子 NMR 数据，结果与实施例 7 相同。

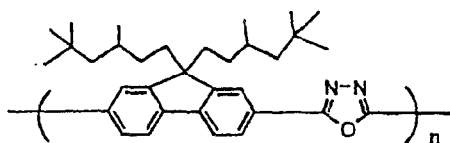
### 实施例 10

合成聚(9,9-二(3,5,5-三甲基己基)芴-噁二唑)

在氮气保护下在 110℃ 油加热浴中边搅拌边将 3.0g 五氧化二磷溶解在 40ml 甲基硫酸中。向该溶液中加入 2.0g 9,9-二(3,5,5-三甲基己基)芴-2,7-二羧酸和 270mg 盐酸肼的混合物。将该悬浮液搅拌 5 小时以上，形成均匀的粘性溶液。将该溶液冷却至室温以后，将其倒入 500ml 水中。聚合物为白色纤维状沉淀，过滤分离之。依次用碳酸钠水溶液、水和甲醇洗涤该粗的聚合物，在室温真空干燥之。将该粗的聚合物溶解在 50ml THF 中。用 5 微米过滤器过滤该溶液，随后在水中沉淀聚合物。分离聚合物，依次用水和甲醇洗涤，在室温真空干燥之。将该纯化方法重复二次，得到白色纤维状的聚合物。产物的产率

为 1.4g (73%)。

质子 NMR 确认下列结构:



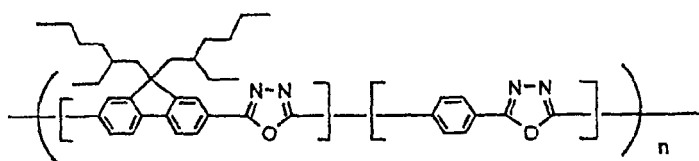
$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $d_6$ )  $\delta$ ppm: 8.36 (s, 2H, 芴环), 8.25 (宽峰, 2H, 芴环), 8.11 (d, 2H, J=8Hz, 芴环), 2.2-2.5 (br, 4H, H-烷基), 1.26-1.38 (br, 2H, H-烷基), 1.02-1.10 (br, 2H, H-烷基), 0.68-0.90 (br, 28H, H-烷基), 0.48-0.66 (br, 2H, H-烷基)。

### 实施例 11

10 合成聚(9,9-二(2-乙基己基)芴-噁二唑-亚苯基)无规共聚物

向 1g 9,9-二(2-乙基己基)芴-2,7-二羧酸、347mg 对苯二甲酸和 286mg 盐酸胍的混合物中加入 50ml Eaton's 试剂(购自 Aldrich)。该 Eaton's 试剂在用于反应前先真空蒸馏纯化。在 110°C 在氮气下将混合物搅拌 5 小时,随后将其冷却至室温并将其倒入 1000ml 水中。在水中沉淀白色纤维状的粗聚合物,将其过滤分离,依次用水和甲醇洗涤,真空干燥。将该粗的聚合物溶解在 40ml 亚硫酸氯中。用 5 微米过滤器过滤该溶液,并将溶液倒入 1000ml 水中。过滤分离沉淀的白色聚合物纤维。依次用大量水、碳酸钠水溶液、水和甲醇洗涤该聚合物,真空干燥。产物的产率为 82%。

15 质子 NMR 确认下列结构:



20

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ )  $\delta$ ppm: 8.4 (s, 2H, 芴环), 8.17-8.31 (d, 2H, 芴环, 4H, 亚苯基环), 8.01 (d, J=6Hz, 2H, 芴环), 2.10-2.37 (br, 4H, H-烷基), 0.71-1.1 (br, 16H, H-烷基), 0.45-0.70 (br, 14H, H-烷基)。

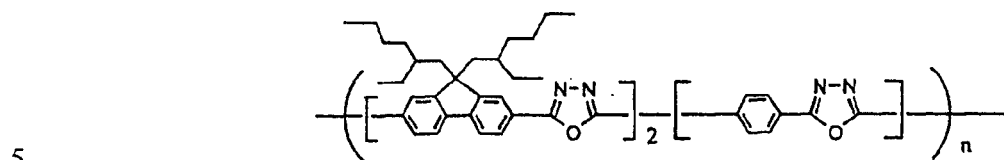
25

### 实施例 12

合成聚(9,9-二(2-乙基己基)芴-噁二唑-亚苯基)无规共聚物

向 1g 9,9-二(2-乙基己基)芴-2,7-二羧酸、173mg 对苯二甲酸和 214mg 盐酸胍的混合物中加入 40ml Eaton's 试剂。其余的制造和纯化产物的步骤与实施例 11 相同。产物的产率为 80%。

质子 NMR 确认下列共聚物结构：



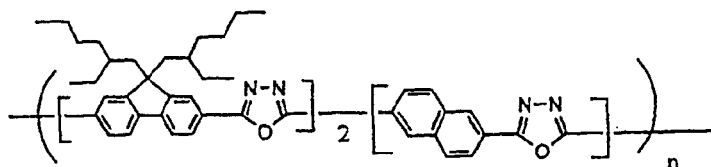
$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $d_6$ )  $\delta$ ppm: 8.44 (s, 4H, 苯环), 8.42 (s, 4H, 芴环), 8.26 (d,  $J=8\text{Hz}$ , 4H, 芴环), 8.13 (d,  $J=8\text{Hz}$ , 4H, 芴环), 2.25-2.45 (宽峰, 8H, H-烷基), 0.75-1.1 (br, 32H, H-烷基), 0.50-0.70 (br, 28H, H-烷基)。

#### 10 实施例 13

合成聚(9,9-二(2-乙基己基)芴-噁二唑-亚苯基)无规共聚物

向 1g 9,9-二(2-乙基己基)芴-2,7-二羧酸、226mg 2,6-萘二羧酸和 214mg 盐酸胍的混合物中加入 50ml Eaton's 试剂。在 100℃ 在氮气下将混合物加热 5 小时。其余的制造和纯化产物的步骤与实施例 11 相同。产物的产率为 85%。

15 质子 NMR 确认下列共聚物结构：



$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $d_6$ )  $\delta$ ppm: 8.90 (d, 2H, 萘环), 8.45 (br, 2H, 萘环), 8.42 (br, 4H, 芴环), 8.32 (t,  $J=8\text{Hz}$ , 2H, 萘环), 8.26 (br, 4H, 芴环), 8.13 (br, 4H, 芴环), 2.2-2.5 (br, 8H, H-烷基), 0.75-1.1 (br, 32H, H-烷基), 0.50-0.70 (br, 28H, H-烷基)。

20 烷基)。

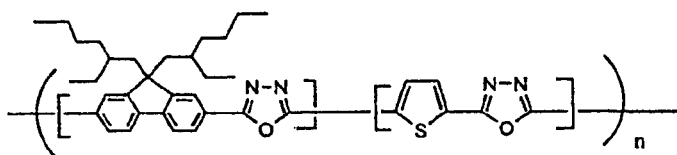
#### 实施例 14

合成聚(9,9-二(2-乙基己基)芴-噁二唑-噻吩)无规共聚物

25 向 1g 9,9-二(2-乙基己基)芴-2,7-二羧酸、359mg 噻吩 2,5-二羧酸和 286mg 盐酸胍的混合物中加入 50ml Eaton's 试剂。在 100℃ 在氮气下将混合物加热 5 小时。其余的制造和纯化产物的步骤与实施例 11 相同。产物的产率为

80%。

质子 NMR 确认下列共聚物结构：



$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $d_6$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 8.40 (d,  $J=9\text{Hz}$ , 芴环), 8.25 (d,  $J=8\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 8.13 (d,  $J=5\text{Hz}$ , 2H, 芴环), 8.06 (s, 2H, 噻吩环), 2.32 (br, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.75-1.1 (宽峰, 16H, H-烷基), 0.5-0.7 (br, 14H, H-烷基)。

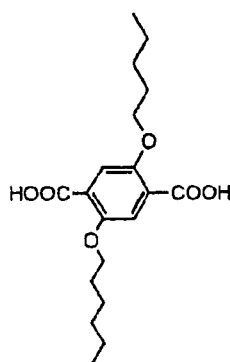
### 实施例 15

合成 2,5-二己氧基对苯二甲酸

10 在氮气下将 20g 2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯、30g 正己基溴和 27g 碳酸钾的混合物在 250ml DMSO 中在 100℃ 加热 20 小时。混合物冷却后，将其倒入 500ml 5% 氢氧化钾水溶液中并用乙酸乙酯萃取三次 ( $3 \times 200\text{ml}$ )。合并有机层并用水洗涤，随后用硫酸镁干燥。蒸去溶剂后得到 2,5-二己氧基对苯二甲酸二乙酯深色粗产物。

15 将该未经纯化的粗产物与 200ml 乙醇和 20g 氢氧化钾混合。将形成的混合物回流 2 小时。将混合物冷却后，加入 300ml 8M 盐酸。过滤分离沉淀的 2,5-二己氧基对苯二甲酸，用水洗涤之。在乙酸乙酯中重结晶两次，得到纯 2,5-二己氧基对苯二甲酸。产物的产率为 15g (52%)。

质子 NMR 证实下列结构：



20

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, THF- $d_6$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 11.2 (b, 2H,  $-\text{COOH}$ ), 7.34 (s, 2H, 苯环), 3.92 (t,  $J=8\text{Hz}$ , 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 1.65 (m, 4H, H-烷基), 1.38 (m, 4H, H-烷基), 1.22 (m, 8H, H-烷基), 0.77 (t,  $J=8\text{Hz}$ , 6H)。

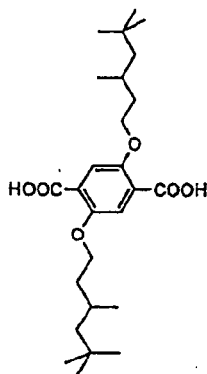
实施例 16

合成 2,5-二(3,5,5-三甲基己氧基)对苯二甲酸

在氮气下将 20g 2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯、30g 3,5,5-三甲基己基氯和 27g 碳酸钾的混合物在 250ml DMSO 中的混合物在 100℃ 加热 20 小时。混合物冷却后，将其倒入 500ml 5% 氢氧化钠水溶液中并用乙酸乙酯萃取三次 (3 × 200ml)。合并有机层并用水洗涤，随后用硫酸镁干燥。蒸去溶剂后得到 2,5-二(3,5,5-三甲基己氧基)对苯二甲酸二乙酯深色粗产物。

将该未经纯化的粗产物与 200ml 乙醇和 40g 氢氧化钾混合。将形成的混合物回流 1 小时。将混合物冷却后，加入 300ml 8M 盐酸。过滤分离沉淀的 2,5-二(3,5,5-三甲基己氧基)对苯二甲酸，用水洗涤之。在乙酸乙酯/己烷中重结晶两次，随后用硅胶柱过滤，使用 1:2 的乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂，产物的产率为 17g (52%)。

质子 NMR 证实下列结构：



15

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm: 7.88 (s, 2H, 苯环), 4.31 (t, J=7Hz, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 1.93 (q, J=7Hz, 2H, H-烷基), 1.74 (m, 4H, H-烷基), 1.27 (dd, 2H, J=14Hz, J=3Hz, H-烷基), 1.18 (dd, J=11Hz, J=6Hz, 2H, H-烷基), 1.03 (s, 6H, H-烷基), 1.02 (s, 6H, H-烷基), 0.91 (s, 18H, H-烷基)。

20

实施例 17 (比较例)

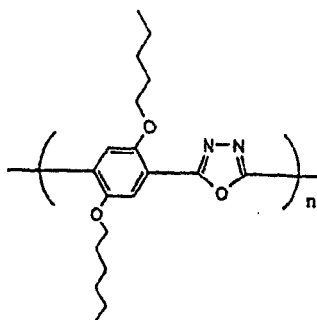
合成聚(2,5-二己氧基亚苯基-噁二唑)

向 1.0g 2,5-二己氧基对苯二甲酸和 187mg 盐酸胍的混合物中加入 10ml Eaton's 试剂。在 65℃ 在氮气下搅拌该混合物。30 分钟后，加入 10ml Eaton's 试剂。将混合物搅拌 3 小时，随后将其冷却至室温并将其倒入 500ml 水中。过

滤分离沉淀的聚合物。交替用水和甲醇洗涤粗的聚合物直至中性为止。随后真空干燥之。

将该干燥的粗聚合物与 40ml  $\text{SOCl}_2$  一起加热 0.5 小时。使均匀的溶液通过 5 微米的过滤器，随后在 500ml 水中形成沉淀。过滤分离固体，交替用水和甲  
5 醇洗涤至中性。真空干燥聚合物。

质子 NMR 确认下列结构：



$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.65-7.90 (br, 2H, 苯环), 4.18 (br, 4H,  $\text{O-CH}_2$ ), 1.89 (br, 4H, H-烷基), 1.48 (br, 4H, H-烷基), 1.29 (br, 8H, H-烷基), 0.84 (t,  $J=8\text{Hz}$ , 6H)。  
10

#### 实施例 18 (比较例)

合成聚(2,5-二(3,5,5-三甲基己氧基)亚苯基-噁二唑)

向预热至  $60^\circ\text{C}$  的 1.8g  $\text{P}_2\text{O}_5$  和 30ml  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  的混合物中加入 1.5g 2,5-二  
15 (3,5,5-三甲基己氧基)对苯二甲酸和 228mg 盐酸胍的混合物。将该混合物在  $60^\circ\text{C}$  在氮气下搅拌 20 小时。在混合物冷却至室温后，将其倒入 500ml 水中。过滤分离聚合物沉淀。交替用水和甲醇将粗的聚合物洗涤至中性，随后真空干燥。

将干燥的粗聚合物与 40ml  $\text{SOCl}_2$  一起加热 0.5 小时。使均匀的溶液通过一个 5 微米的过滤器，随后在 500ml 水中沉淀。过滤分离固体，交替用水和甲醇  
20 洗涤至中性。真空干燥聚合物。

质子 NMR 确认下列结构：



于固体薄膜效率为 10-30%，对于在 THF 中的溶液效率为 30-60%。数据列于下表：

表 1

5

聚合物的光致发光效率

实施例的 聚合物	光致发光峰 $\lambda$ (nm)	光致发光效率	
		$\eta_{\text{溶液}}$	$\eta_{\text{薄膜}}$
8	432	49%	13%
9	432	49%	13%
10	430	36%	8%
11	430	47%	15%
12	430	39%	11%
13	430	47%	16%
14	500	61%	30%
17	454	10%	-
18	455	10%	-

### 实施例 21

制备夹层结构的薄膜元件，其各层的次序如下：阳极/聚(芴-噻二唑)/阴极。使用在玻璃基片上的 ITO 作为透明阳极。对于某些元件，使用 ITO/PEDOT 10 双层电极作为透明阳极。PEDOT 是一种透明的导电聚合物薄膜，体积电阻率在  $1\Omega\text{cm}$  数量级。本实施例使用的聚(芴-噻二唑)材料如实施例 7 所述。使用钙作为阴极电极。聚合物层的厚度约为 100nm。活性区约为  $0.15\text{cm}^2$ ，它是由两个电极的重叠区限定的。

元件的电流-电压(I-V)特性表明具有整流性能，当偏向正向(较高的电压 15 施加在阳极)时观察到大的电流。整流比(即在给定电压下正向电流与反向电流之比)通常大于  $10^2$ 。类似的结果可在实施例 8-14 聚合物制得的元件上观察到。

还使用 Au、Ag、Ni、Cu、Se 和 PANI 作为阳极电极，产生类似的结果。还使用 Ba、Li、Ce、Cs、Eu、Rb、Sm Al 和 In 作为阴极电极，观察到相似的 I-V 特性。

20

### 实施例 22

使用实施例 7 的聚(芴-噻二唑)制备发光元件。这些元件具有下列层叠结构：

ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/聚(芴-噻二唑)(100nm)/Ba(5nm)/  
 5 Al(100nm)。括号中的数字表示相应层的标称厚度。将一层薄的 PVK 层插入  
 PEDOT 和聚(芴-噻二唑)层之间以改进空穴注入聚合物的性能并有效阻断电子  
 从聚(芴-噻二唑)层流出。得到外部量子效率超过 1%ph/e1 的蓝光发射。图 2  
 显示这种元件的场致发光发射。CIE 色坐标为  $x=0.18$ ,  $y=0.15$ , 接近 CIE 推荐  
 的用于彩色显示器用途的数据。图 3 提供厚度为 600-1000 埃的不同厚度元件  
 10 的数据总结。数据包括 I-V 特性、发射-电压(L-V)关系、和 EQE 与驱动电流的  
 关系。该数据表明使用实施例 7 的聚合物可制得高效的蓝色 LED。在宽的电流  
 范围内外部量子效率保持在约 1%ph/e1, 这在蓝色聚合物 LED 中是很少见的。  
 这些元件在低偏压下工作。在 4V 以上通常可观察到发光, 在约 8V 达到约  
 100cd/m<sup>2</sup>, 在 10V 达到 10<sup>3</sup>cd/m<sup>2</sup> 以上。这些数据在已获得的最佳蓝色聚合物 LED  
 15 的范围内。

### 实施例 23

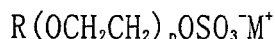
还使用实施例 7 所述的聚合物制得聚合物 LED。该元件结构如下：

玻璃/ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/聚(芴-噻二唑)(100nm)/阴极。使用数  
 20 种金属作为阴极材料, 包括 Ba、Sm、Ca、Y、In 和 Al。图 4 比较 Ca 和 Al 元件  
 中 EQE 与驱动电流的关系。这两种金属的功函数分别为 2.9eV 和 4.2eV。在 Al  
 作为阴极的元件中观察到相对高的 EQE(0.15-0.2%ph/e1)。对于图 4 所示的数  
 据, Ca 元件和 Al 元件之间的 EQE 之比约为 5, 这与用不同方法合成的其它蓝  
 色聚合物制得的元件通常观察到的 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> 的比例形成鲜明对比。

25

### 实施例 24

制得与实施例 23 所述相似结构的元件。在聚(芴-噻二唑)和阴极金属触点  
 之间加入一层 BaO 化合物薄缓冲层(如美国专利申请 09/173,157 所述)。还使  
 用有机化合物(例如阴离子表面活性剂)作为薄缓冲层。醚硫酸盐阴离子表面活  
 30 性剂具有下列普通结构：



其中，各个 R 分别是烷基或烷芳基，M<sup>+</sup>表示氢、金属或铵平衡离子，n 表示氧化乙烯的摩尔数，通常 n=2-40。使用这种阴离子表面活性剂作为添加剂改进聚合物发光二极管的性能可参见美国专利申请 08/888,316。

通过在聚(芴-噻二唑)和功函数超过 4eV 的空气稳定金属(如 Al)阴极之间加入薄缓冲层(厚度通常为 0.3-10nm)，可降低工作电压，并使发射效率改进至与相应的碱土金属相似的水平。

#### 实施例 25

将实施例 24 使用的阴离子表面活性剂与实施例 7 的聚(芴-噻二唑)相混合，表面活性剂与聚合物的重量比为 1:5。制得下列形式的发光元件：ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/聚(芴-噻二唑)掺混物(100nm)/Al。外部量子效率约为 0.8%ph/e1，与 Ca 阴极制得的元件所观察到的量子效率相似。

#### 实施例 26

制得两种下列形式的发光元件：

(a) ITO/PEDOT(80nm)/聚(芴-噻二唑)(100nm)/Ba(3nm)/Al(100nm)；

(b) ITO/PVK(30nm)/聚(芴-噻二唑)(100nm)/Ba(3nm)/Al(100nm)

两种元件的差异在于 ITO 触点和发光聚(芴-噻二唑)层之间的缓冲层(PEDOT 或 PVK)。PEDOT 层的有效功函数约为 5.2eV，PVK 的功函数约为 5.5eV。元件的场致发光效率与驱动电流的关系的比较见图 5。元件(b)的场致发光效率接近 1%ph/e1，比元件(a)的场致发光效率高约 10<sup>3</sup> 倍。

#### 实施例 27

制得下列结构的薄膜元件：ITO/PEDOT(80nm)/聚(芴-噻二唑)(100nm)/Ba(3nm)/Al(100nm)。测定白灯照明下的电流-电压特性，结果如图 6 所示(图中给出光电流大小与偏压的关系)。在零偏压下短路电流约为 1.5 微安/cm<sup>2</sup>。在紫外光谱区(在聚合物的吸收带内)的辐射强度约为 200μW/cm<sup>2</sup>。因此元件的感光灵敏度约为 7.5mA/W。在反向偏压下感光灵敏度在-2V 偏压下改进至 24mA/W。

开路电压(如图 6 中最小点所示那样)约为 1.0V。远小于由聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)的衍生物制得的元件观察到的开路电压(G. Yu 等 Appl. Phys.

Lett. 68, 1540(1994)), 认为实施例 7 聚(茱-噁二唑)的最低未占据分子轨道(LUMO)远低于 Ba 的功函数(2.5eV)。由于在本实施例中开路电压是由聚合物的 LUMO 和 ITO 的功函数(约 4.5-47eV)之间的能量差决定的, 因此聚(茱-噁二唑)的 LUMO 可推出约为 3.5eV, 远低于用其它路径(美国专利 5,777,070 和 5,708,130)合成的聚茱类的 LUMO。将本实施例推出的 LUMO 能量与实施例 26 获得的最高占据的分子轨道(HOMO)能量相结合, 可推出聚合物的电子结构如下: HOMO 接近约  $6\pm 0.5\text{eV}$ , LUMO 接近约  $3.5\pm 0.5\text{eV}$ 。这些数据与图 1 所示的光学带隙相一致。

#### 10 实施例 28

通过选择吸收边缘在 400nm 或更短的聚(茱-噁二唑), 可获得不响应可见光的紫外探测器。图 7 显示这种材料制得的光探测器的光谱响应。该数据是在零偏压(即光电模式)下获得的。该元件的结构与实施例 27 的结构相似。

光电导响应的起始点约为 400nm, 与同一材料的吸收谱相似。这种元件可用于不响应可见光的紫外光探测。在 380nm 的光响应与 450nm 的光响应之比大于  $1:10^4$ 。

#### 实施例 29

如下制得发光元件。在部分带有图案的 ITO 上以 1000rpm 的速度旋转流延聚亚乙二氧基噻吩(PEDOT)在水中的悬浮液 120 秒。在 85°C 在真空下将该层干燥 15 小时, 形成的薄膜厚约 600 埃。在惰性气氛下, 将 1% (wt/vol) PVK 的 1,1,2,2-四氯乙烷溶液以 5000rpm 的转速旋转流延 60 秒(PVK 购自 Aldrich, 使用时未经处理), 在钝化层上形成一层 300 埃的 PVK。在 60°C 下干燥 1 小时后, 由实施例 7 的聚合物的溶液(浓度 8mg/ml)形成一层 600 埃的聚合物层。一层三(苯甲酰丙酮酸根)(单菲咯啉)铕(II) (80:20 重量比)以 5300rpm 的转速旋转流延在 PVK 层表面上, 流延 60 秒。在环境温度下在真空中将该层干燥 1 小时。如美国专利 08/872,657 所述沉积双层阴极。

图 8 显示形成的元件(10 和 20 重量%的 Eu(II)配合物)的场致发光光谱。注意从铕离子未观察到发蓝光, 仅观察到在 613nm 发红光。

30 上面的描述和实施例公开了本发明的几种方法和材料。可对本发明方法和材料进行改进并对制造方法和设备进行变化。在阅读了本文公开的内容和本发

---

明不限于本文公开的具体实例，它包括所附权利要求书限定的本发明精神和范围内的所有改进和变化。

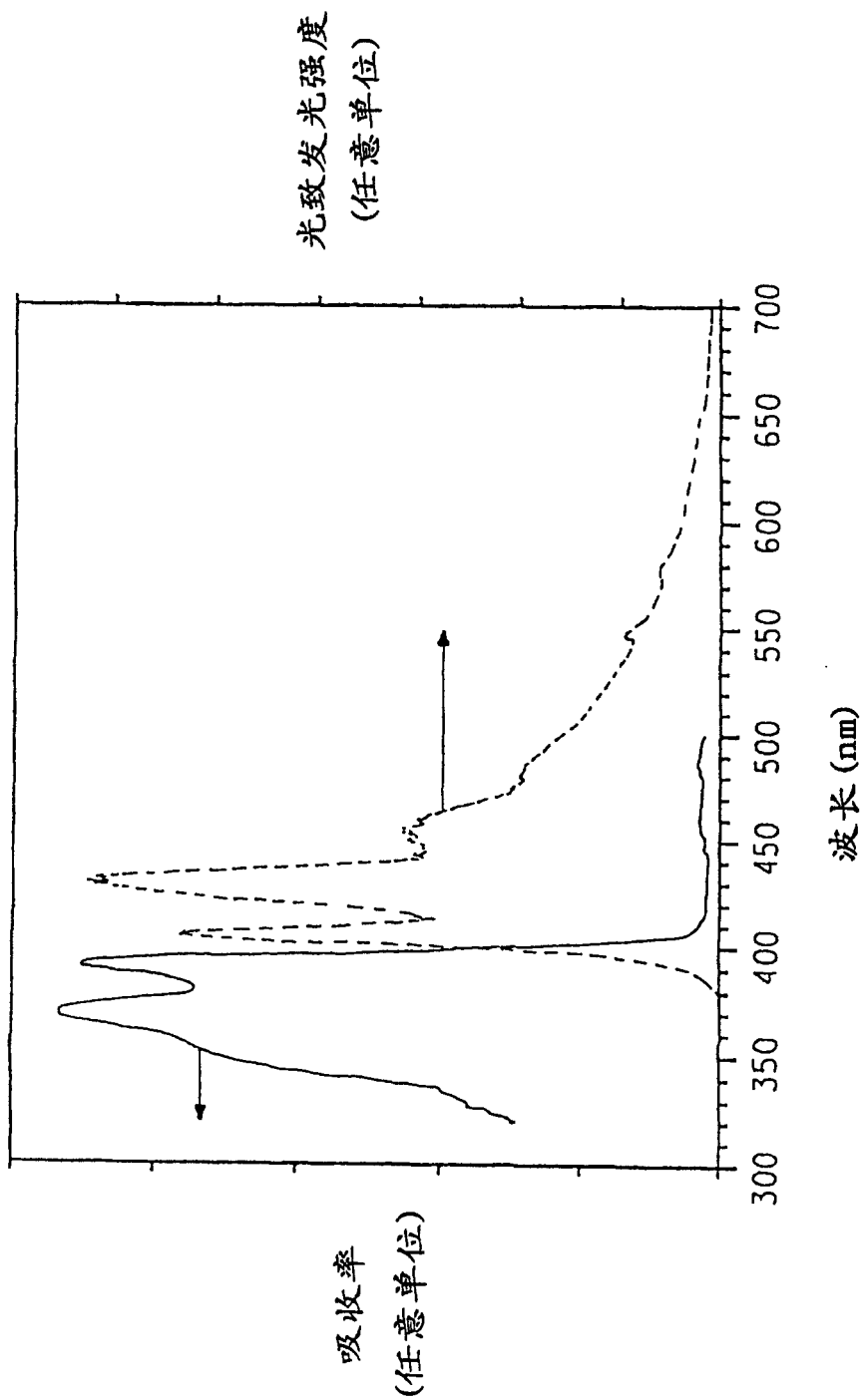


图 1a

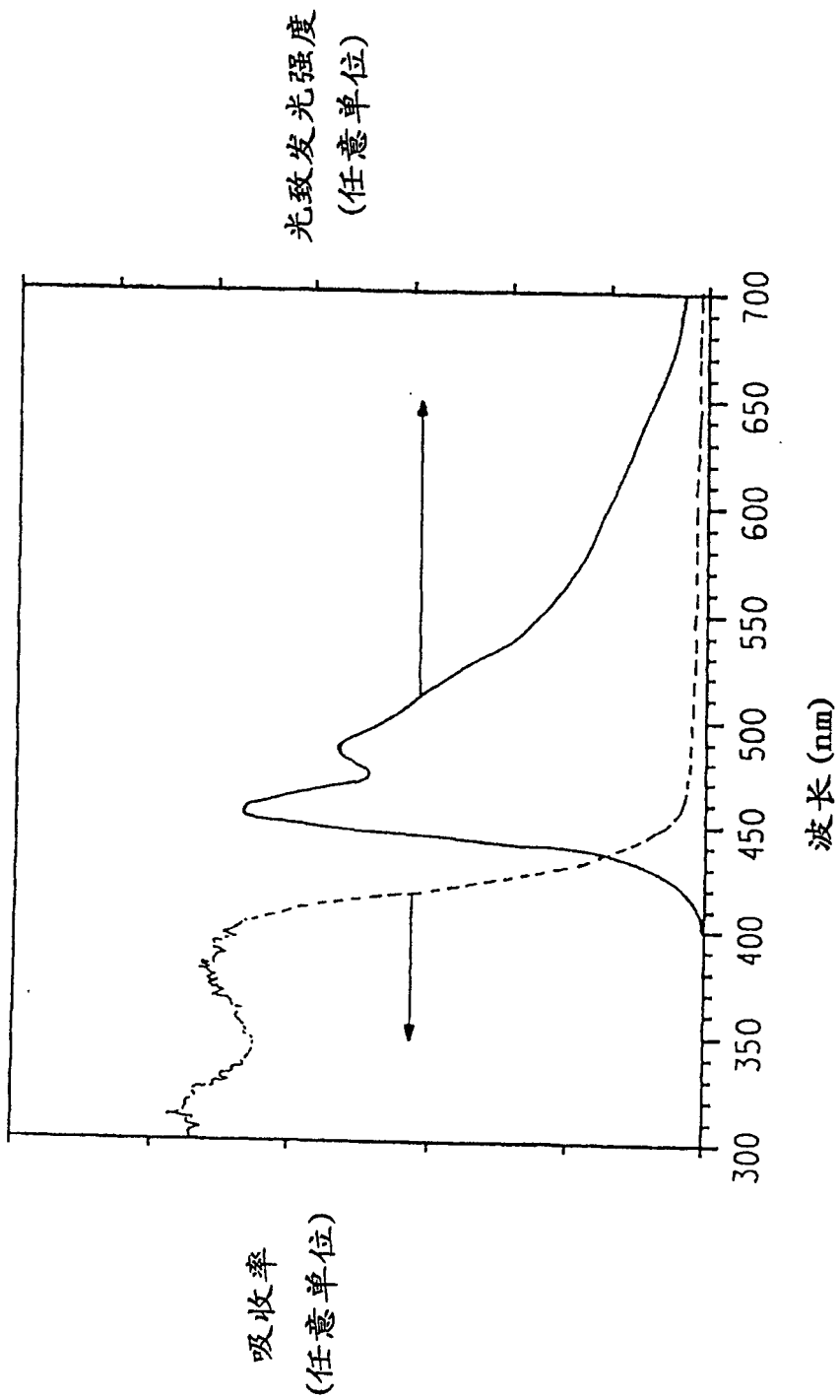


图 1b

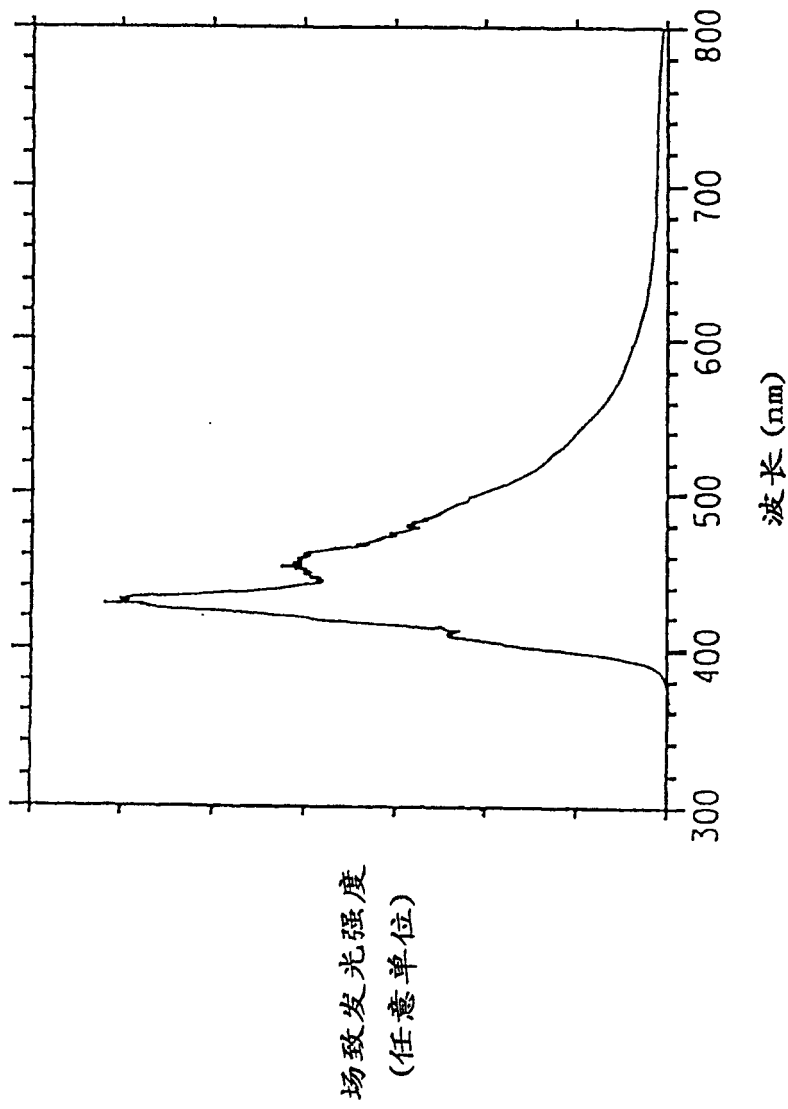


图 2

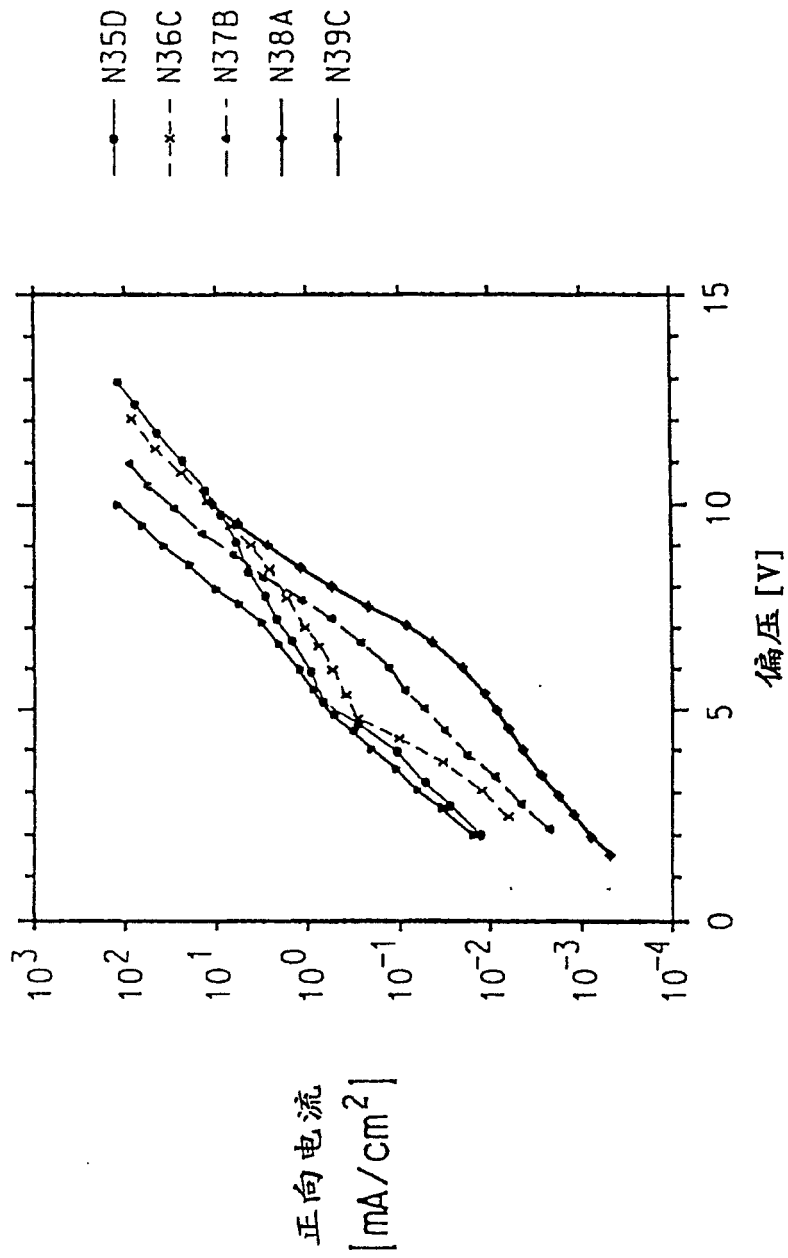


图 3a

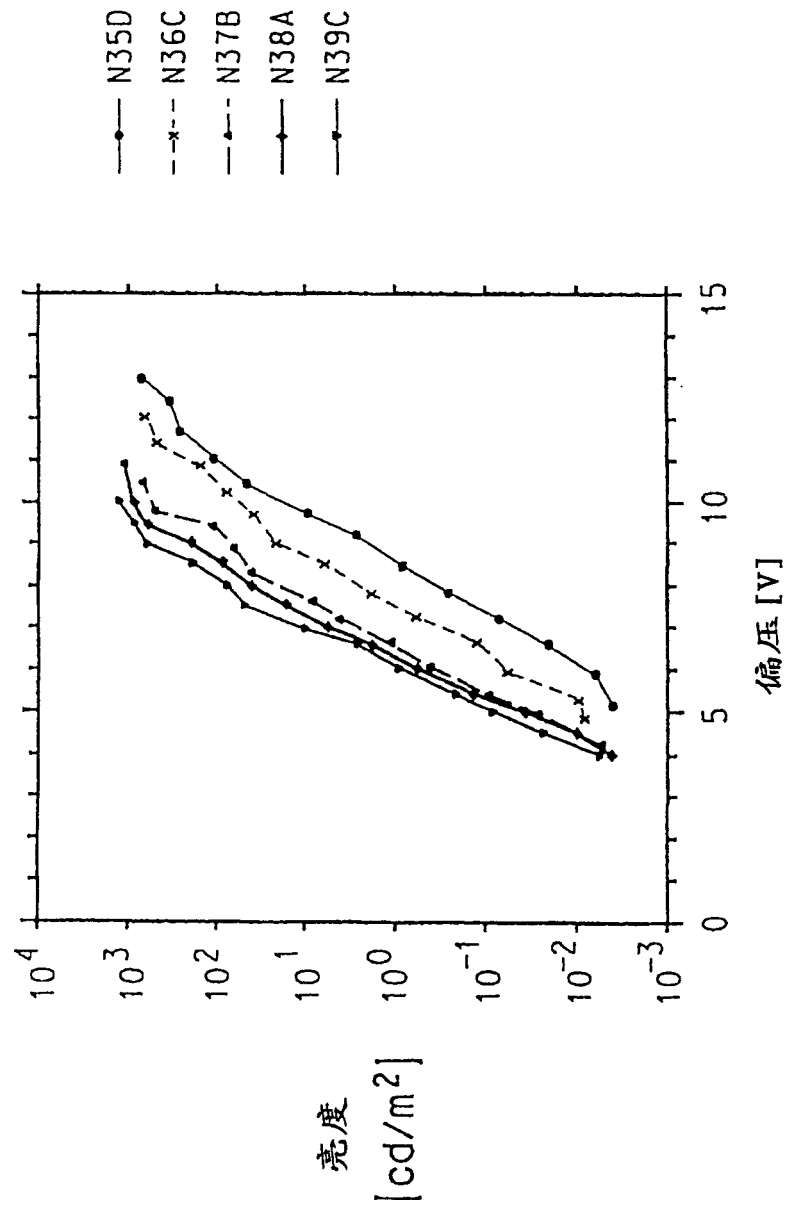


图 3b

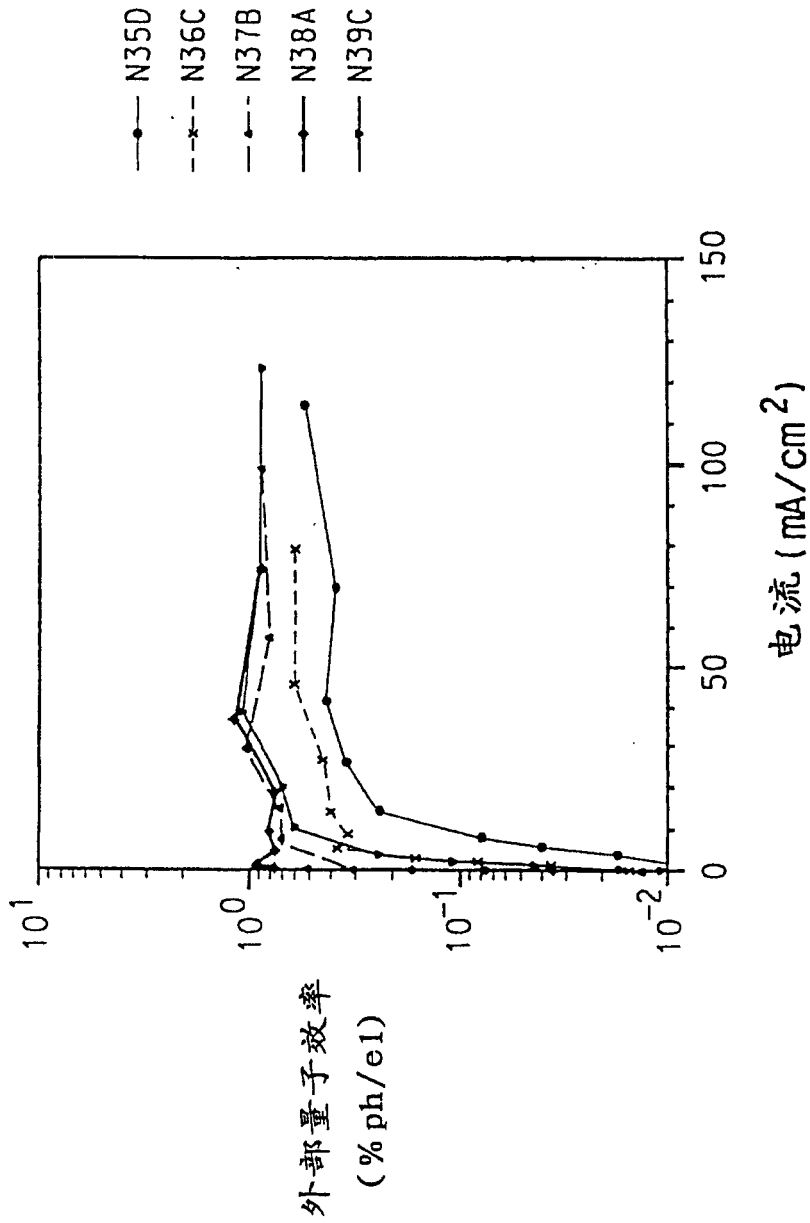


图 3C

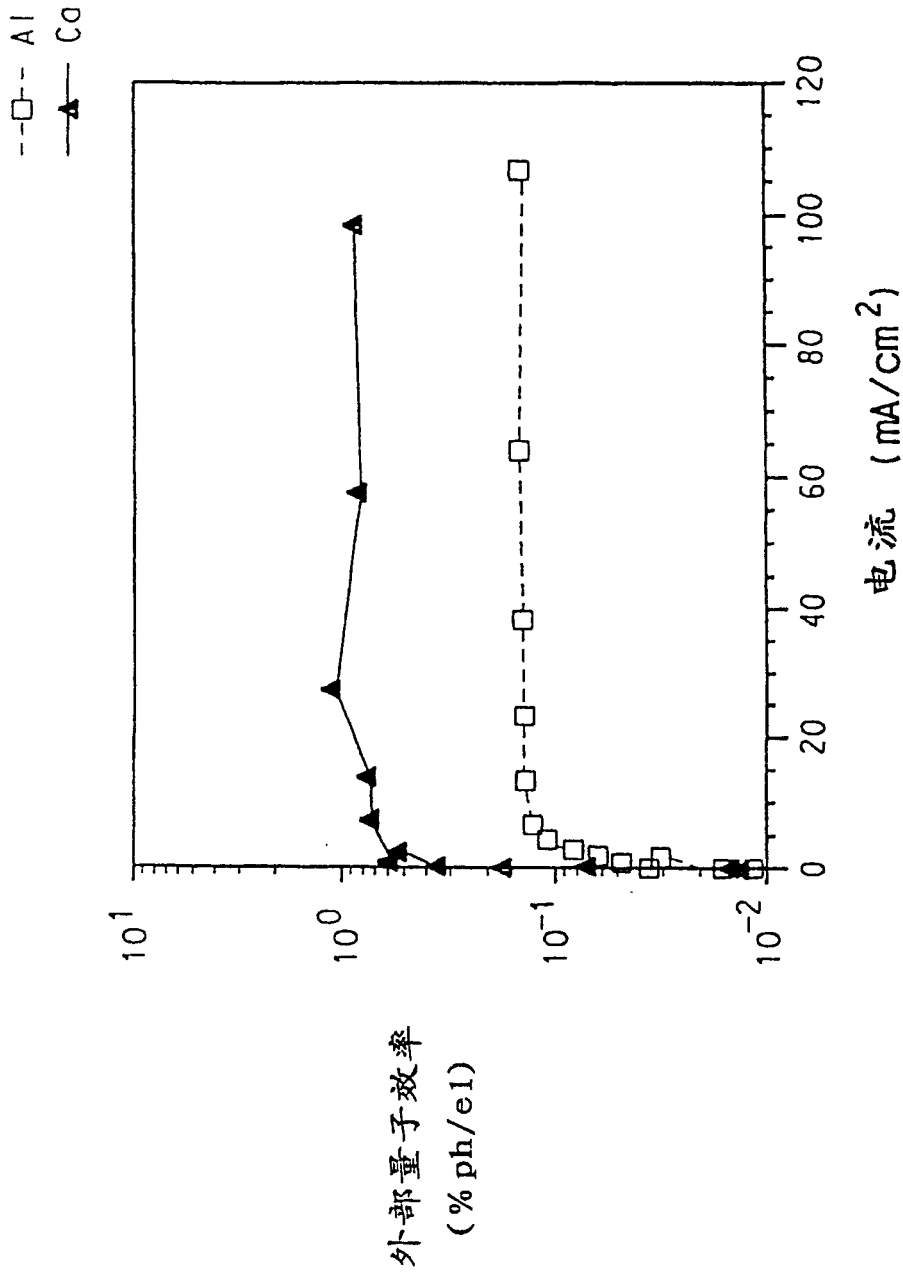


图 4

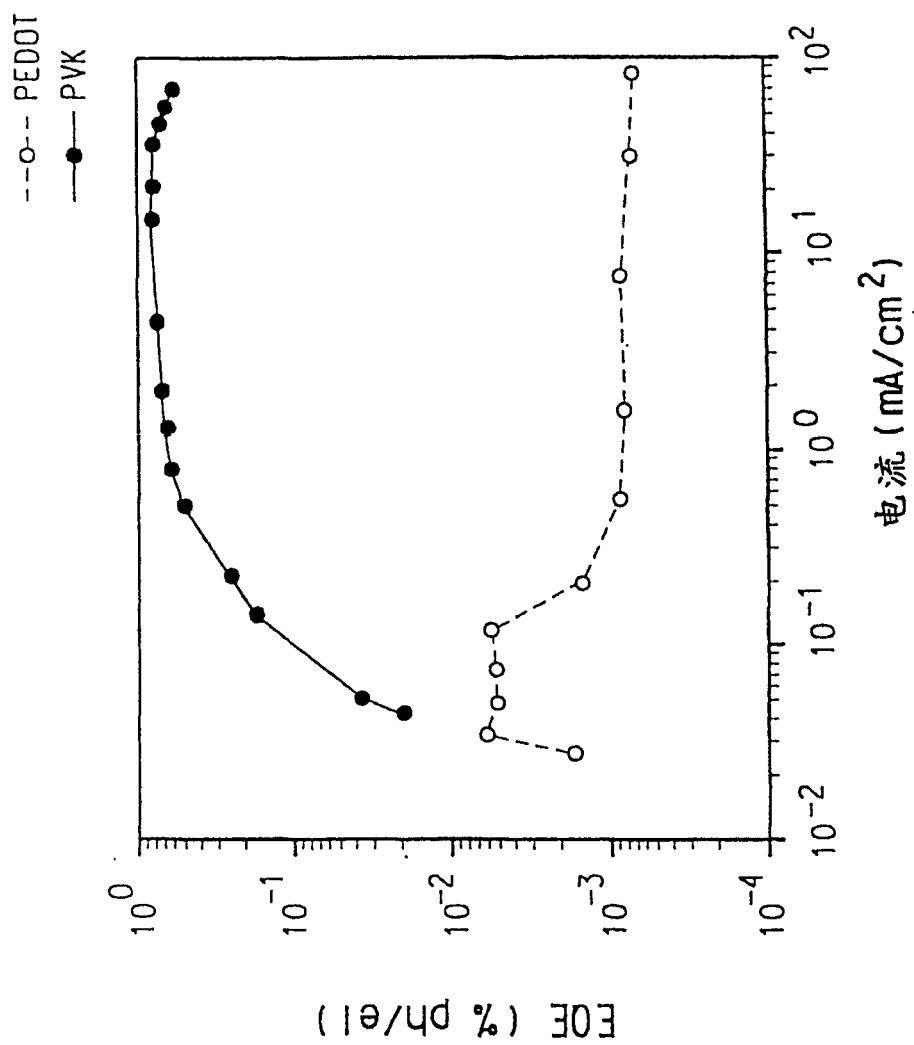


图 5

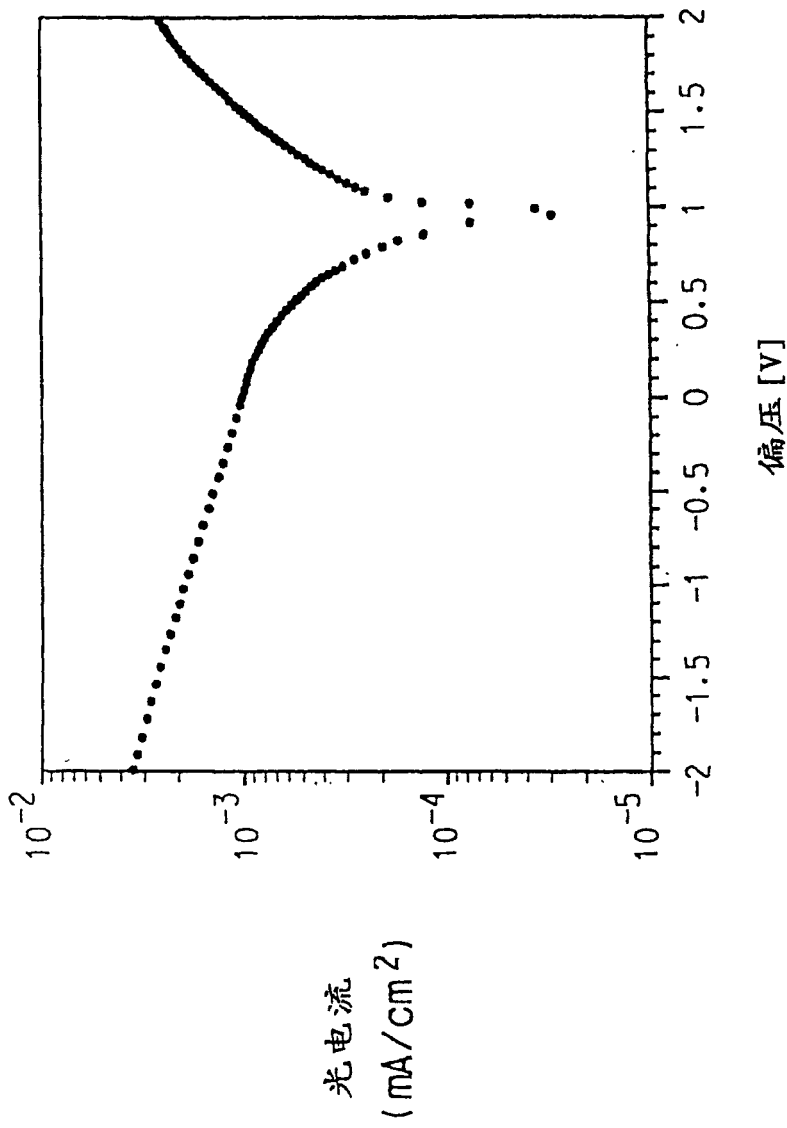


图 6

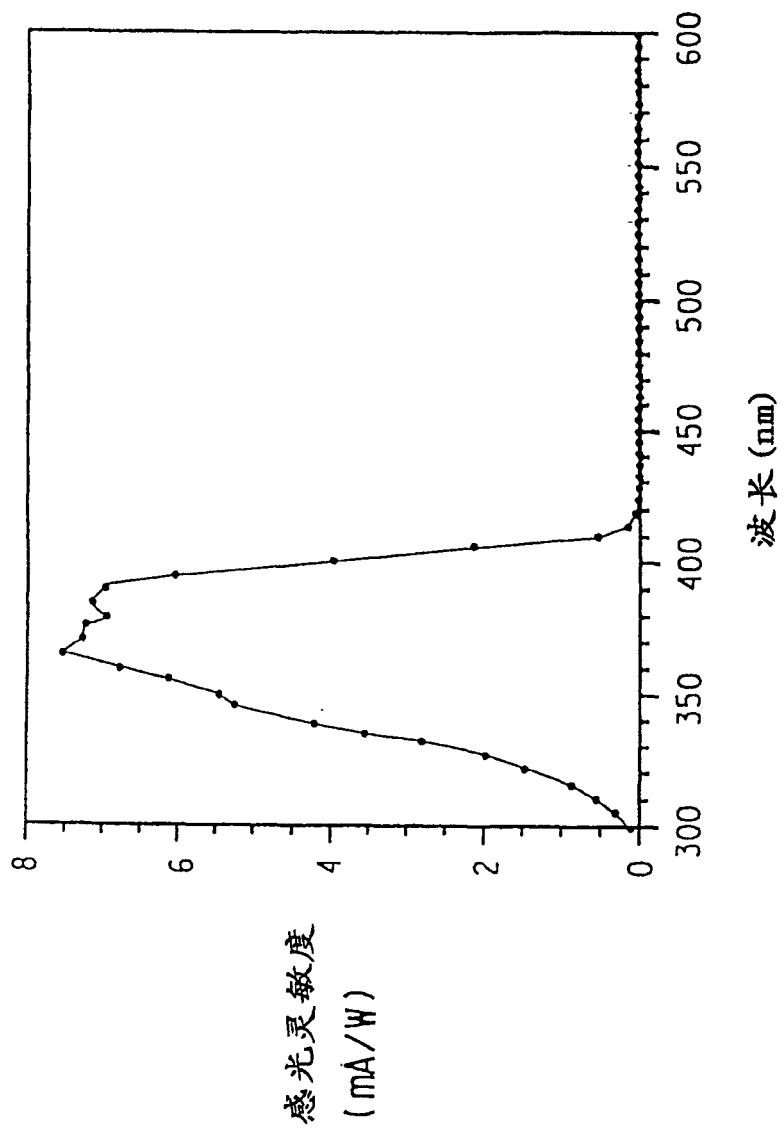


图 7

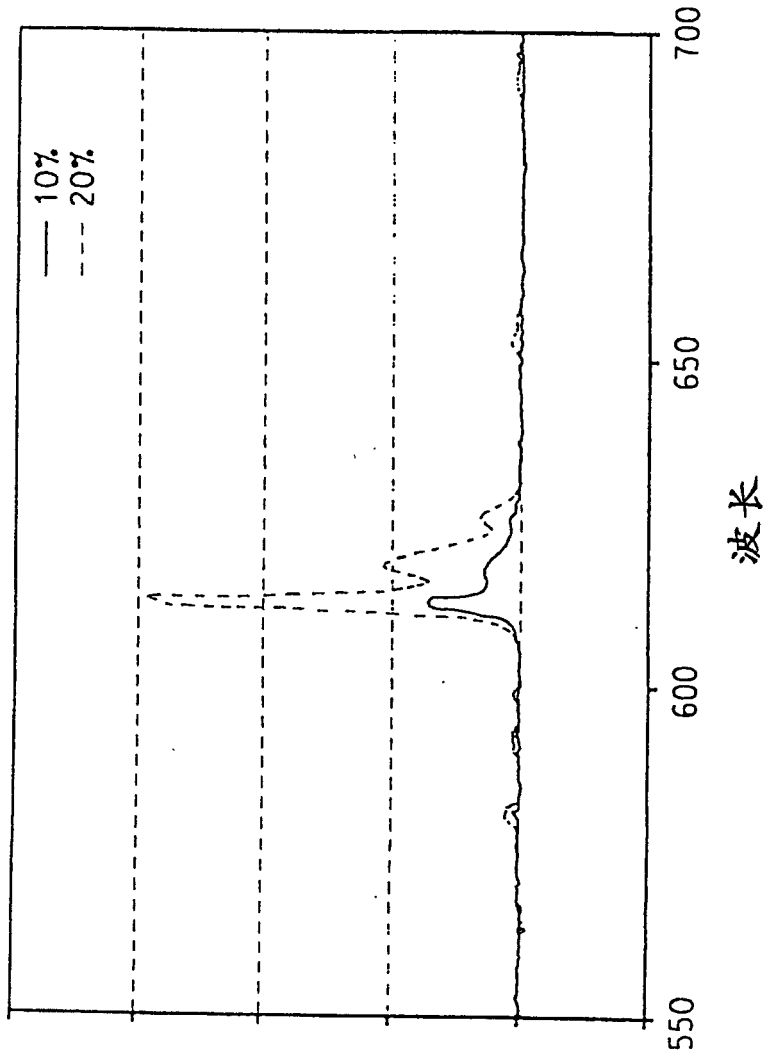


图 8

专利名称(译)	可溶性聚(苄-噁二唑)共轭聚合物		
公开(公告)号	<a href="#">CN1219806C</a>	公开(公告)日	2005-09-21
申请号	CN01807067.1	申请日	2001-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	杜邦显示器股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	杜邦显示器股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	杜邦显示器股份有限公司		
[标]发明人	王海量 俞钢 G·斯罗丹诺夫		
发明人	王海量 俞钢 G·斯罗丹诺夫		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C08G73/08 C09K11/06		
CPC分类号	Y10S428/917 C08G73/08 C08G61/12 C08G61/125		
代理人(译)	朱黎明		
优先权	09/546512 2000-04-11 US		
其他公开文献	CN1419575A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开一类可溶性聚(亚芳基-噁二唑)聚合物和共聚物，它包括3-300个各自相同或不同的重复单元，所述重复单元可式(I)表示，其中Arom可以是苄基、芳烃环或C2+芳香杂环、或者两个由单键、烯键或炔键连接的芳环。提供由二元羧酸和胍盐反应制备聚合物和共聚物的方法。该聚合物用于场致发光元件、光电池和二极管。

