



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102263205 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201110208324. 0

(22) 申请日 2011. 07. 25

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 黄飞 仲成美 刘升建 曹镛

(51) Int. Cl.

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

C08G 61/02 (2006. 01)

审查员 黄翀

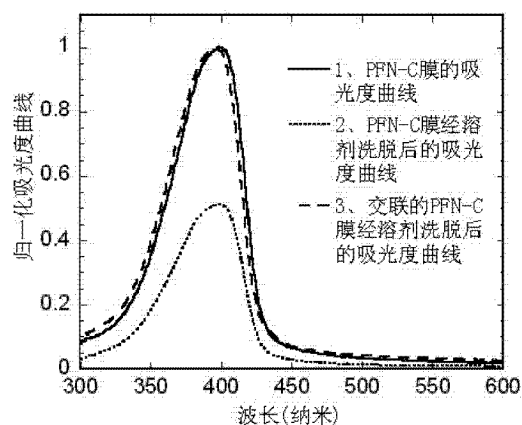
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

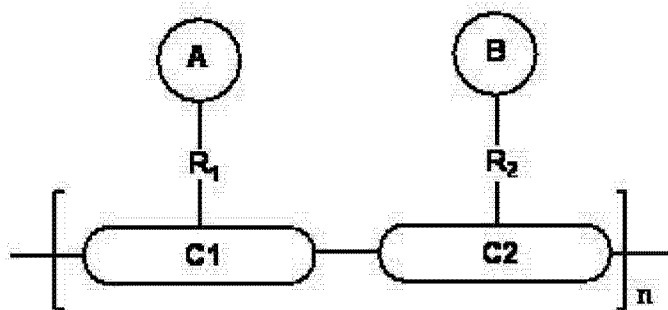
可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用

(57) 摘要

本发明提供可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用。所述共轭聚合物材料具有共轭的主链及功能化的侧链基团,其中功能化的侧链基团包括可交联的取代基团及具有水醇溶性的强极性基团。在光照或者加热的条件下,该共轭聚合物材料可用强极性溶剂加工成不溶不熔的互穿网络聚合物,在构筑多层器件时,可以克服层与层之间的界面混溶现象,作为电子注入层或电子传输层材料制备倒装有机电致发光器件或倒装有机太阳能电池器件,实现直接从高功函数透明电极注入或抽取电子。本发明可以简化倒装有机电致发光器件和倒装有机太阳能电池器件的加工,实现用低成本工艺制备高效率有机光电器件的目标。



1. 可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用,其特征在于在光照或加热条件下,将所述可交联共轭聚合物材料用强极性溶剂加工成不溶不熔的互穿网络聚合物,作为透明电极的电子注入层或电子传输层应用在倒装有机电子器件中,所述可交联共轭聚合物结构式如下:



其中, n 为 $1 \sim 10000$ 的自然数, A 为含有乙烯基的交联基团或含有环状烷氧基的交联基团, B 为具有水醇溶性的强极性基团, $C1$ 和 $C2$ 为相同或者不同的苯环衍生物或者含有碳碳双键、碳碳三键、碳氮键的共轭单元, R_1 、 R_2 分别为 A 与 C_1 、 B 与 C_2 之间的连接单元, R_1 、 R_2 为相同或者不同的 $C1 \sim C20$ 的烷基链,或者 R_1 、 R_2 为相同或者不同的 $C1 \sim C20$ 的烷基,其中烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代,氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代;所述烷基链为直链烷基链、支链烷基链或者环状烷基链;所述 $C1$ 和 $C2$ 为相同或者不同的苯环衍生物,所述苯环衍生物为苯环、茚、呋喃或硅茚衍生物的一种以上;所述含有环状烷氧基的交联基团为含有三元环烷氧基或者四元环烷氧基的交联基团。

2. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征在于所述可交联共轭聚合物材料作为电子注入层制备倒装有机电致发光器件的步骤如下:

在透明衬底上形成高功函数透明电极;再在透明电极上用可交联共轭聚合物材料加工形成电子注入层;在电子注入层上用共轭聚合物加工形成发光层;在发光层上形成高功函数的空穴注入层;最后再在空穴注入层上形成金属阳极电极。

3. 根据权利要求 2 所述的应用,其特征在于所述透明衬底为玻璃、聚对苯二甲酸乙二酯或有机玻璃;所述透明电极为氧化铟锡、氟掺杂氧化锡、石墨烯或碳纳米管;所述空穴注入层的材料为三氧化钼、三氧化钨、五氧化二钒、聚(3,4-二氧乙烯噻吩)、聚(苯乙烯磺酸)或聚苯胺;所述金属阳极电极的材料为金、铝、铜、银、铟、镍、铅、钡、钙、镁和锡中的一种以上。

4. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征在于所述可交联共轭聚合物材料作为电子传输层制备倒装有机太阳能电池器件的步骤如下:

在透明衬底上形成高功函数透明电极;再在透明电极上用可交联共轭聚合物材料加工形成电子传输层;在电子传输层上用共轭聚合物加工形成活性层;在活性层上形成高功函数的空穴传输层;最后再在空穴传输层上形成金属阳极电极。

5. 根据权利要求 4 所述的应用,其特征在于所述透明衬底为玻璃、聚对苯二甲酸乙二酯或有机玻璃;所述透明电极为氧化铟锡、氟掺杂氧化锡、石墨烯或碳纳米管;所述空穴传输层为三氧化钼、三氧化钨、五氧化二钒、聚(3,4-二氧乙烯噻吩)、聚(苯乙烯磺酸)或聚苯胺;所述金属阳极电极的材料为金、铝、铜、银、铟、镍、铅、钡、钙、镁和锡中的一种以上。

可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及共轭聚合物及其在有机光电领域的应用,特别涉及可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用。

背景技术

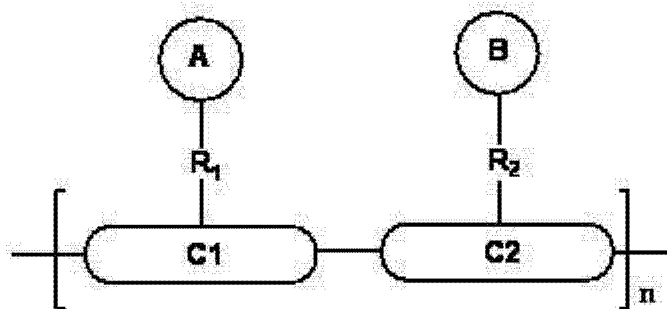
[0002] 有机电致发光器件(Organic Light-emitting diodes, OLED, [US 4539507]、[WO 90/13148]、[WO 99/21935])和有机太阳电池器件(Organic Solar Cells, OSC, [WO 94/05045-A]、[US 5331183-A]、[WO 2002/101838-A])由于材料设计灵活多变,可以使用大规模、低成本溶液加工工艺制备器件而具有广泛的应用前景。传统的有机发光以及太阳电池器件结构按加工顺序从下到上分别是透明电极、空穴注入/传输层、发光层或活性层、电子注入/传输层和阴极。由于阴极需要使用在空气中不稳定的低功函数材料,传统器件结构将阴极暴露在最上面与空气接触对于器件的使用寿命有不利影响,即使使用封装技术也无法彻底解决这一问题。近年来越来越受到关注的倒装器件结构设计([US 2008/0280162 A1])可以有效解决有机光电器件的寿命问题。倒装器件结构按加工顺序从下到上分别是透明电极、电子注入/传输层、发光层或活性层、空穴注入/传输层和阳极。由于改为稳定的高功函数阳极材料暴露在最上面,使得器件不需要封装也可以在空气中有很长的使用寿命。

[0003] 倒装结构的有机光电器件需结合溶液加工工艺才能完全发挥其相比于无机半导体光电器件的低成本的优势,但是倒装有机光电器件的溶液加工方法有不足之处,特别是电子注入/传输层的设计。目前的倒装有机发光器件以及太阳电池器件使用氧化锌或氧化钛作为电子注入/传输层材料,通过溶胶/凝胶法实现溶液加工,需要 200°C~300 °C 加热才能将前驱体部分转化为金属氧化物,如此高温加热与大规模溶液加工工艺不兼容。另外,金属氧化物与有机活性层界面的电荷传输仍不够理想,有相关专利利用有机物在金属氧化物上形成自组装单分子层改善其电子注入/传输性能([US 2009/0188558-A1]),但是这样无疑增加了工艺的复杂程度。可溶液加工的有机材料与氧化锌和氧化钛相比有加工简单的优势,但是目前没有作为单独的电子传输/注入层在倒装结构器件使用,其原因是它们成膜后仍能溶解于常用有机溶剂,导致下一层加工时会被溶剂侵蚀甚至完全洗脱,无法发挥应有的功能。

发明内容

[0004] 为解决现有相关技术的不足和缺陷,本发明提供可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用。这类聚合物材料为含有光交联或热交联基团的水醇溶型共轭聚合物,其结构通式如下:

[0005]



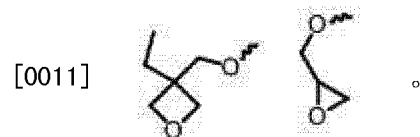
[0006] 其中, n 为 $1 \sim 10000$ 的自然数, A 为含有乙烯基的交联基团或含有环状烷氧基的交联基团, B 为具有水醇溶性的强极性基团, $C1$ 和 $C2$ 为相同或者不同的苯环衍生物或者含有碳碳双键、碳碳三键、碳氮键的共轭单元, R_1 、 R_2 分别为 A 与 C_1 、 B 与 C_2 之间的连接单元, R_1 、 R_2 为相同或者不同的 $C1 \sim C20$ 的烷基链, 或者 R_1 、 R_2 为相同或者不同的 $C1 \sim C20$ 的烷基, 其中烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代, 氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代。

[0007] 上述强极性基团为胺基、季铵盐基团、磷酸根、磷酸酯基、磺酸根、羧基和羟基中的一种以上。

[0008] 所述交联基团在光照或者加热条件下能发生自由基反应、协同反应、亲电反应或亲核反应。

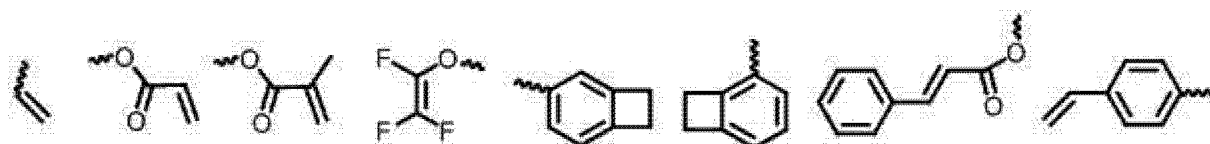
[0009] 作为优选的, 所述苯环衍生物为苯环、茚、呋喃或硅茚衍生物的一种以上。

[0010] 所述含有环状烷氧基的交联基团其环状烷氧基为三元环、四元环烷氧基, 具有以下结构的一种以上:



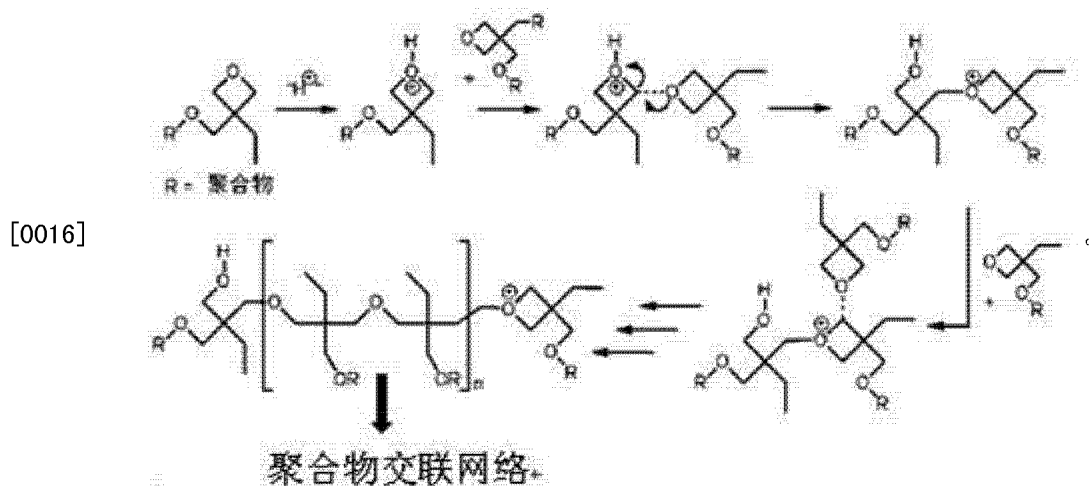
[0012] 所述含有乙烯基的交联基团具有以下结构的一种以上:

[0013]

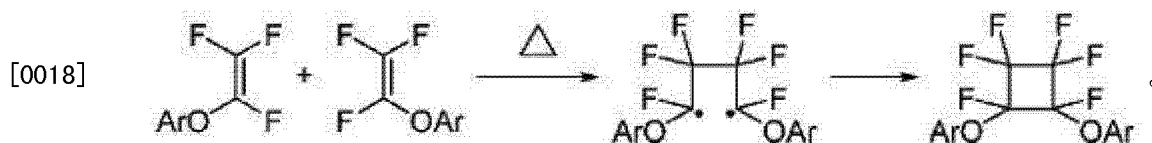


[0014] 所述烷基为直链烷基、支链烷基或者环状烷基。

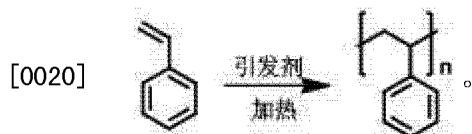
[0015] 上述环状烷氧基交联基团在光照、加热条件下能够发生交联, 其交联机理主要是光酸在光照条件下产生酸氢离子, 这种酸在加热的条件下使得环状烷氧基交联基团发生阳离子开环聚合, 形成具有抗溶剂性能 of 交联网状结构。以四元环烷氧基单元为例, 其交联机理如下所示 (R 为聚合物):



[0017] 上述含乙烯基的交联基团在光照、加热条件下能够发生交联,其交联机理主要是交联基团在加热或者光照条件下,发生自由基聚合,或者协同反应(环化二聚),以苯基三氟乙烯基醚为例,其环化二聚机理如下所示:



[0019] 以苯乙烯为例,其自由基聚合机理如下所示:



[0021] 实际应用中,先将上述可交联共轭聚合物材料用常用有机溶剂加工成薄膜,然后在光照或加热条件下交联形成不溶不熔的互穿网络聚合物薄膜,作为透明电极的电子注入层或电子传输层应用在倒装有机电子器件中。

[0022] 上述可交联共轭聚合物材料作为电子注入层的倒装有机电致发光器件的具体结构如下:

[0023] 透明衬底上形成高功函数透明电极;再在透明电极上用可交联共轭聚合物材料加工形成电子注入层;在电子注入层上用共轭聚合物加工形成发光层;在发光层上形成高功函数的空穴注入层;最后再在空穴注入层上形成金属阳极电极。

[0024] 上述可交联性共轭聚合物材料作为电子传输层制备倒装有机太阳能电池器件的具体步骤如下:

[0025] 透明衬底上形成高功函数透明电极;再在透明电极上用可交联共轭聚合物材料加工形成电子传输层;在电子传输层上用共轭聚合物加工形成活性层;在活性层上形成高功函数的空穴传输层;最后再在空穴传输层上形成金属阳极电极。

[0026] 上述两种结构的倒装有机光电器件的透明衬底为玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯或有机玻璃;透明电极为氧化铟锡、氟掺杂氧化锡、石墨烯或碳纳米管;所述空穴传输层为三氧化钼、三氧化钨、五氧化二钒、聚(3,4-二氧乙烯噻吩)、聚(苯乙烯磺酸)或聚苯胺;所述金属阳极电极的材料为金、铝、铜、银、钼、镍、铅、钡、钙、镁和锡中的一种以上。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0028] (1) 本发明所提供的可交联共轭聚合物材料作为单独的电子注入层或电子传输层应用在倒装的有机光电器件中,不受下一层溶液加工的影响,可以完全取代加工方法较复杂的氧化锌或氧化钛;

[0029] (2) 本发明提供的聚合物材料在一般的有机溶剂中有良好的溶解性,但是通过光照或者加热后,可以形成不溶不熔的互穿网络聚合物薄膜,因此在构筑多层器件时,可以克服层与层之间的界面混溶现象,可以应用在溶液加工的倒装结构或者更加复杂的多层有机光电器件当中;

[0030] (3) 本发明提供的聚合物材料能够溶解在环境友好的极性溶剂中,可以通过溶液加工的方法制备高效率、低成本的有机发光器件以及太阳电池器件;

[0031] (4) 本发明提供的聚合物溶液可通过旋涂、印刷、喷墨打印的方式在 ITO 电极上涂敷一薄层,且倒装结构无需额外封装,器件制备工艺简单;

[0032] (5) 本发明的可交联聚合物材料有很好的热稳定性及电化学稳定性;器件本身的稳定性由于是高功函数的空穴注入/传输层以及金属阳极暴露大气,所以相比传统结构器件有大幅提高,在有机光电器件中有潜在的应用价值。

[0033] 附图说明

[0034] 图 1 为实施例 1 的可交联共轭聚合物 PFN-C、未经交联的 PFN-C 薄膜以及未经清洗的 PFN-C 薄膜的吸收光谱图;

[0035] 图 2 为分别以实施例 1 制备的可交联共轭聚合物 PFN-C、实施例 2 制备的可交联共轭聚合物 PFN-S、不可交联聚合物电子传输材料 PF-NR₂ 作为电子注入层的发绿光的倒装有机电致发光器件以及没有电子注入层的有机电致发光器件及传统有机电致发光器件的电流效率-电流密度曲线图。

[0036] 图 3 为分别以实施例 1 制备的可交联共轭聚合物 PFN-C、实施例 2 制备的可交联共轭聚合物 PFN-S、不可交联聚合物电子传输材料 PF-NR₂ 作为电子注入层的发橙红光的倒装有机电致发光器件以及没有电子注入层的有机电致发光器件及传统有机电致发光器件的电流效率-电流密度曲线图;

[0037] 图 4 为分别以实施例 1 制备的可交联共轭聚合物 PFN-C 作为电子传输层的倒装有机电致发光器件与正装有机电致发光器件的归一化电致发光光谱对照图;

[0038] 图 5 为分别以实施例 1 制备的可交联共轭聚合物 PFN-C 作为电子传输层的倒装有机太阳电池器件、以氧化锌作为电子传输层的倒装有机太阳电池器件、以不可交联聚合物电子传输材料 PF-NR₂ 作为电子传输层的倒装有机太阳电池器件以及没有电子传输层的倒装有机太阳电池器件在光照下的电压-电流密度曲线图。

[0039] 具体实施方式

[0040] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明,其目的在于帮助更好的理解本发明的内容,具体包括材料合成、表征与器件制备,但这些具体实施方案不以任何方式限制本发明的保护范围。

[0041] 所述可交联共轭聚合物通用合成方法是先合成带有功能化基团的单体,通过过渡金属催化偶联的方法得到所述聚合物,通过控制反应时间、反应温度可以控制聚合物的分子量以及分散系数,合成路线如下所示:

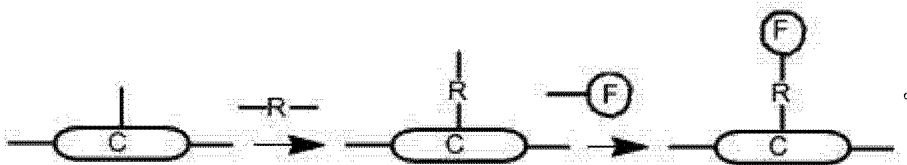
[0042]



[0043] 带有功能化基团的单体合成主要采用以下两种路线：

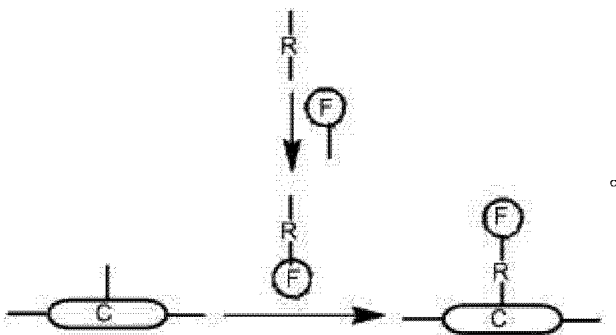
[0044] 路线一，合成路线如下所示，共轭单元的反应位点与卤代烃、醇、酚通过亲核、威廉姆森反应、加成反应或酯化反应将 C1-C20 烷基、烷氧基通过共价键与共轭单元相连，进而与功能化基团反应得到功能化的单体，实施例 1 的单体 3 采用此路线合成的：

[0045]



[0046] 路线二，合成路线如下所示，卤代烃、醇、酚和功能化基团单元通过亲核、威廉姆森反应、加成反应或酯化反应得到功能化的 C1-C20 烷基、烷氧基，这些功能化的烷基、烷氧基进一步与共轭单元的反应位点反应即可得到功能化的单体，实施例 1 的单体 1 采用此路线合成的：

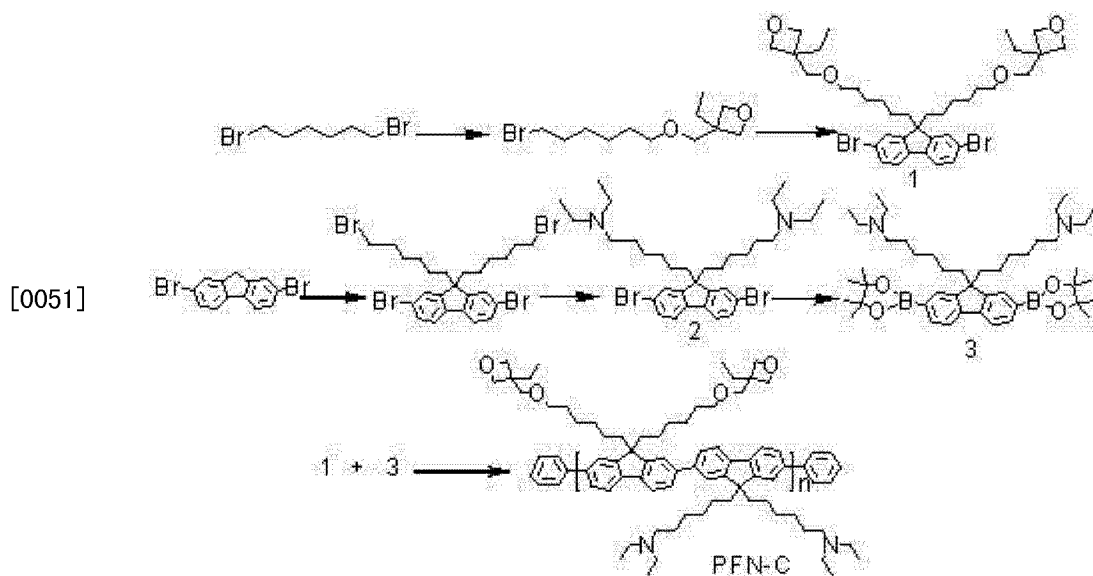
[0047]



[0048] 实施例 1

[0049] 可交联共轭聚合物聚 {2,7-[9,9'-二(3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷)苸]-共-2,7-[9,9'-二(6-N,N-二乙基胺基-己基)苸]} (简称为 PFN-C) 的制备

[0050] 合成路线如下：



[0052] (1) 单体 1 [2,7-二溴-9,9'-二(3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷)芴] 是按照文献 [J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2007, 3, 388] 公开的方法制备, 单体 3 [2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(6-N,N-二乙基胺基-己基)芴] 是按照“先进材料” [Adv. Mater., 2011, 23, 1665] 公开的方法制备。

[0053] (2) 聚 {2,7-[9,9'-二(3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷)芴]-共-2,7-[9,9'-二(6-N,N-二乙基胺基-己基)芴]} 的制备 (简称 PFN-C)

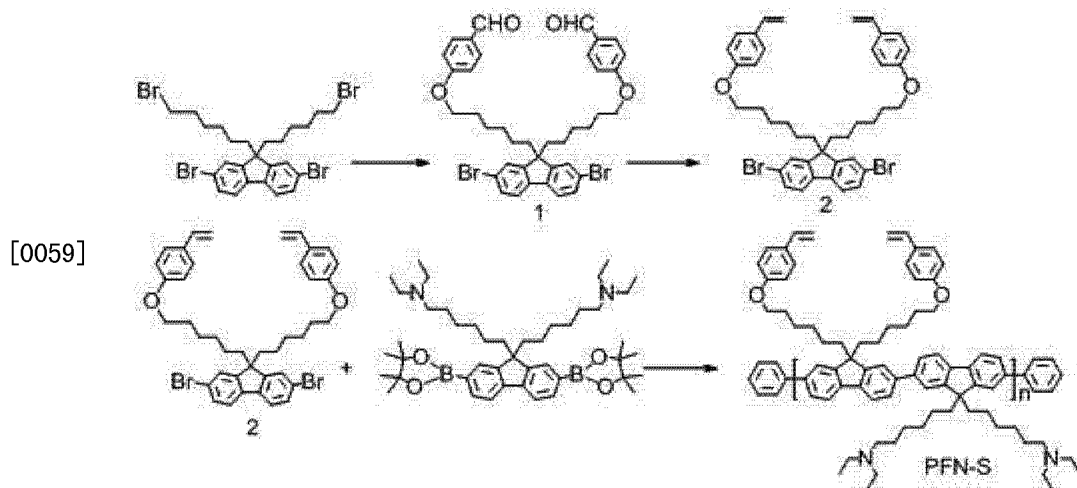
[0054] 将单体 2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(6-N,N-二乙基胺基-己基)芴 (728mg, 1mmol)、单体 2,7-二溴-9,9'-二(3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷)芴 (720mg, 1mmol) 和 10mg 四合三苯基磷钯催化剂溶于 10ml 甲苯和 5ml 四氢呋喃的混合溶剂中, 加入 4ml 2mol/L 的碳酸钠水溶液, 在氩气的保护下, 回流反应 48 小时, 然后冷却到室温, 将反应液在甲醇中沉淀得到粗品, 将粗品溶于四氢呋喃中, 过 0.45 μm 的有机滤膜, 浓缩, 将浓缩后的溶液在甲醇中沉淀得到聚合物颗粒, 用丙酮索氏提取器除去聚合物颗粒中的小分子物质后, 最后将抽提得到的滤饼在真空烘箱中 45℃ 下干燥 24 小时, 得到 832mg 固体, 即聚 {2,7-[9,9'-二(3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷)芴]-共-2,7-[9,9'-二(6-N,N-二乙基胺基-己基)芴]} (简称 PFN-C), 其产率为 70%。

[0055] 所得固体的核磁数据如下: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.95-7.75 (d, 4H), 7.75-7.60 (s, 8H), 4.50 and 4.33 (dd, 8H, four $-\text{CH}_2-$ in the oxetane ring), 3.45 (s, 4H), 3.32 (t, 4H), 2.51-2.44 (q, 8H), 2.30-2.28 (t, 4H), 2.04-1.80 (m, 8H), 1.70 (q, 4H), 1.41 (m, 4H), 1.30-0.90 (m, 28H), 0.84-0.53 (m, 8H)。

[0056] 实施例 2

[0057] 聚 {2,7-[9,9'-二(3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷)芴]-共-2,7-[9,9'-二(6-N,N-二乙基胺基-己基)芴]} (简称为 PFN-S) 的制备

[0058] 合成路线如下:



[0060] (1) 单体 1 [2,7-二溴-9,9'-二(6-对醛基酚氧己基)芴] 的制备

[0061] 将原料 2,7-二溴-9,9'-(6-溴己基)芴(32.5g, 50mmol)加入至反应瓶中,加入 300ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)使原料溶解,然后再加入对羟基苯甲醛(15.3g, 125mmol)和碳酸钾 2g,在氩气保护下加热回流 12 小时,冷却后将反应液倒入冰水中,经二氯甲烷萃取、浓缩后对浓缩物进行过柱,得到产物 29.2g,产率为 80%。

[0062] 产物的核磁数据如下:¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.86 (s, 2H), 7.82-7.78 (d, 4H), 7.77-7.51 (d, 2H), 7.50-7.44 (dd, 4H), 6.95-6.90 (d, 4H), 3.94-3.48 (t, 4H), 1.97-1.41 (m, 4H), 1.67-1.65 (m, 4H), 1.29-1.19 (m, 8H), 0.66-0.56 (m, 4H)。¹³C NMR (75MHz, CDCl₃), δ (ppm): 190.72, 164.15, 152.23, 139.09, 131.93, 130.32, 129.79, 126.10, 121.55, 121.22, 114.71, 68.20, 55.09, 40.09, 29.48, 28.86, 25.58, 23.57。Anal. calcd for C₃₉H₄₀Br₂O₂: C 63.94, H 5.50, Br 21.82, O 8.74; found: C 63.85, H 5.36, Br 21.75, O 9.04。

[0063] (2) 单体 2 [2,7-二溴-9,9'-二(6-乙烯基酚氧己基)芴] 的制备

[0064] 将 witting 试剂碘化甲基三苯基磷(7g, 25mmol)和叔丁醇钠(2.4g, 30mmol)加入至反应瓶中,加入 100ml 干燥的四氢呋喃,冰浴下反应 30 分钟。之后往反应液中加入 2,7-二溴-9,9'-二(6-对醛基酚氧己基)芴(7.3g, 10mmol),让其在室温下反应 2 小时。将反应液倒入冰水中,二氯甲烷萃取、浓缩后进行过柱,经甲醇重结晶后得到产物 6.17g,产率为 85%。

[0065] 产物的核磁数据如下:¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.53-7.52 (d, 2H), 7.50-7.49 (d, 4H), 7.46-7.29 (d, 4H), 7.25-6.77 (d, 4H), 6.68-6.59 (m, 2H), 6.68-6.59 (d, 2H), 5.61-5.55 (d, 2H), 5.11-5.08 (d, 2H), 3.85-3.81 (t, 4H), 1.95-1.90 (m, 4H), 1.61-1.54 (m, 4H), 1.25-1.12 (m, 8H), 0.63-0.59 (m, 4H)。¹³C NMR (75MHz, CDCl₃), δ (ppm): 158.87, 152.32, 139.08, 136.28, 130.28, 130.24, 127.32, 126.13, 121.54, 121.20, 114.47, 111.38, 67.83, 55.61, 40.10, 29.69, 29.09, 25.66, 23.61。Anal. calcd for C₄₁H₄₄Br₂O₂: C 67.59, H 6.09, Br 21.93, O 4.39; found: C 67.85, H 5.46, Br 21.75, O 4.94。

[0066] (3) 聚{2,7-[9,9'-二(3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷)芴]-共-2,7-[9,9'-二(6-乙烯基酚氧己基)]芴} (简称为 PFN-S)

[0067] 将实施例 1 中制备的单体 2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(6-N,N-二乙基胺

基-己基) 苄(728mg, 1mmol)、单体 2,7-二溴-9,9'-二(6-乙烯基酚氧己基) 苄(728mg, 1mmol) 和 10mg 四合三苯基磷钨催化剂溶于 10ml 甲苯和 5ml 四氢呋喃的混合溶剂中, 加入 4ml 2mol/L 的碳酸钠水溶液, 在氩气的保护下, 回流反应 48 小时, 然后冷却到室温, 将冷却后的反应液在甲醇中沉淀得到粗品, 将粗品溶于四氢呋喃中过 100 目的硅胶柱, 之后过 0.45 μm 的有机滤膜, 浓缩, 将浓缩后的溶液在甲醇中沉淀得到聚合物颗粒, 用丙酮索氏提取器除去聚合物颗粒中的小分子物质后, 将所得的滤饼于真空烘箱中 45 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 小时, 得到 832mg 固体, 产率为 70%。

[0068] 所得固体的核磁数据如下: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.55-7.52 (d, 2H), 7.50-7.49 (d, 4H), 7.48-7.47 (d, 4H), 7.46-7.29 (d, 4H), 7.25-6.77 (d, 4H), 6.68-6.59 (m, 2H), 6.68-6.59 (d, 2H), 5.61-5.55 (d, 2H), 5.11-5.08 (d, 2H), 3.85-3.81 (t, 4H), 2.51-2.44 (q, 8H), 2.30-2.28 (t, 4H), 1.95-1.90 (m, 8H), 1.61-1.54 (m, 4H), 1.30-1.26 (m, 4H), 1.25-1.12 (m, 8H), 1.09-1.08 (m, 8H), 1.07-0.96 (t, 12H), 0.63-0.59 (m, 8H)。

[0069] 实施例 3

[0070] 以聚合物 PFN-C 为例说明此类聚合物交联处理后具有抗溶剂洗脱的性能

[0071] 将实施例 1 中合成的聚合物 PFN-C 在对二甲苯中溶解, 再加入质量分数为 1vol% 的光酸 [2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪], 其中光酸的作用是在紫外光照射下提供氢离子, 使氧杂环氧丁烷发生阳离子开环聚合。溶液以 0.45 微米滤膜过滤, 在普通玻璃片上旋涂成膜, 厚度大约为 20 纳米。用惠普公司生产的 UV 测试仪 (HP 8453 spectrophotometer) 测 PFN-C 成膜后的吸光度, 对应于图 1 中的曲线 1。之后将 PFN-C 薄膜在波长为 365 纳米的紫外光下照射 1 分钟后, 于加热板上加热使交联基团氧杂环氧丁烷发生开环聚合形成不溶的交联网状薄膜。用四氢呋喃 (THF) 纯溶剂在 PFN-C 薄膜上旋涂以清洗交联完成的聚合物薄膜。

[0072] 通过 UV 测试测得可交联共轭聚合物薄膜 PFN-C 被 THF 清洗后的吸光度, 对应于图 1 中的曲线 3, 由此可看出薄膜的交联程度。吸光度下降越多, 表明越多未交联的聚合物被 THF 洗掉, 也即是交联度低; 吸光度下降越少, 则说明越多聚合物不能被 THF 洗脱掉, 即交联度高。图 1 同时列出了未交联的 PFN-C 薄膜经 THF 清洗后的吸光曲线作为对照, 对应于图 1 中的曲线 2。通过对图 1 分析可知, 未交联时, 用 THF 溶剂洗过后, PFN-C 薄膜的吸光度下降 40%, 而交联以后再用 THF 溶剂清洗后, PFN-C 膜的吸光度几乎不下降, 100% 保持原有的吸光度。这说明 PFN-C 薄膜经紫外照射和加热后交联效率很高, 且交联后具有优良的抗溶剂洗脱性能。

[0073] 实施例 4

[0074] 可交联共轭聚合物薄膜 PFN-C 和 PFN-S 作为电子注入材料在倒装结构有机发光器件中的应用

[0075] 以下实例将对本发明所提出的具体工艺过程进行说明, 但本发明不限于所列之例。

[0076] 同批号 ITO 衬底若干, 规格为 15 毫米 $\times$ 15 毫米, 方块电阻约为 20 欧姆 / $\square$, 依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声处理 10 分钟清洁 ITO 衬底表面, 随后放入恒温烘箱中 80 摄氏度下静置 4 小时烘干。烘干后的 ITO 衬底用氧等离子体蚀刻

仪以等离子体轰击 10 分钟除去 ITO 衬底表面附着的有机杂质,然后将 ITO 衬底转移进氮气手套箱。

[0077] 将实施例 1 中的可交联共轭聚合物 PFN-C 溶于对二甲苯中,加入 1 vol% 的光酸,在 ITO 上旋涂 PFN-C 溶液,然后干燥、除去溶剂得厚度为 10 ~ 30 纳米之间的干燥薄膜。紫外光照射 1 分钟后,于 130 摄氏度的加热板上加热 15 分钟使其生成交联网状 PFN-C 薄膜。将实施例 2 中的可交联共轭聚合物 PFN-S 溶于甲醇:乙酸=100:1 的混合溶剂中。在 ITO 上旋涂 PFN-S 溶液,然后干燥得 20 纳米干燥薄膜,于 160 摄氏度的加热板上加热 30 分钟使其生成交联网状 PFN-S 薄膜。然后将荧光共轭聚合物聚苯基取代苯乙烯撑(P-PPV,绿光材料)或聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙烯撑](MEH-PPV,橙红光材料)的对二甲苯溶液在电子注入层上旋涂成膜,聚合物发光层最佳厚度为 70 ~ 90 纳米。膜厚用 Alpha-Tencor-500 表面轮廓仪测定。之后通过真空蒸镀的方法在发光层上形成 10 纳米的三氧化钼(MoO_3)作为空穴注入层,最后真空蒸镀 100 纳米的铝(Al)阳极。器件的发光区域有掩膜于 ITO 交互盖的区域确定为 0.16 平方厘米。所有制备过程除真空蒸镀三氧化钼和铝电极外均在提供氮气氛围的手套箱内进行。器件的电流-电压特性,发光强度和外量子效率由 Keithley 236 电流电压-测量系统 & 一个经校正的硅光二极管测得。为显示本发明所采用的电子传输层的效果,采用了传统器件作对比,除此之外还选用了两种其它电子注入材料作对比,即溶胶凝胶法制备的氧化锌(ZnO)薄膜,以及不含有可交联单元,与 PFN-C 结构相似的聚[9,9-二辛基芴-9,9-双(N,N-二甲基胺丙基)芴](PF-NR₂, [CN 200310117518.5])。倒装有机发光器件的测量结果如表 1 所示,里面详细对比了使用各种电子注入层或者不使用电子注入层的器件的性能。表 1 中的器件结构说明:I. 普通有机发光器件: ITO / 聚(3,4-二氧乙烯噻吩): 聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS) / 发光层(80-100nm) / Ba (4nm) / Al (~100nm);II. 倒装有机发光器件: ITO / 电子注入层(10-20nm) / 发光层(80-100nm) / MoO_3 (10nm) / Al;III. 没有电子注入层的倒装有机发光器件: ITO / 发光层(80-100nm) / MoO_3 (10nm) / Al。

[0078] 表 1

[0079]

发光层材料/器件结构	电子注入层材料	最大流明效率下数据			启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/A)
		流明效率 (cd/A)	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)		
P-PPV/I	-	13.6	7.0	18	2.6	24248
P-PPV/II	PF-NR2	2.6	16.2	66.7	5.2	2681
	PFN-C	14.2	7.0	6.2	3.8	6770
	PFN-S	11.6	7.8	6.05	3.6	10551
	ZnO	1.0	11.0	105	3.8	2509
P-PPV/III		1.8×10^{-3}	14.7	605	11.0	11
MEH-PPV/I	-	0.62	6.2	63.9	2.4	2413
MEH-PPV/II	PF-NR2	6.9×10^{-3}	16.4	284	9.0	20
	PFN-C	1.16	3.8	5.68	2.6	1654
	PFN-S	0.40	9.6	6.40	4.3	192
MEH-PPV/III		无法测得 EL 强度				

[0080] 通过对表 1 的分析可知,若 ITO 与发光层之间不加入任何电子传输材料,器件的性能很不理想,甚至检测不到电致发光。当将可交联共轭聚合物薄膜 PFN-C 作为电子传输材料应用在倒装器件中,绿光器件的最大电流效率达到 14.2 坎德拉 / 安培,与正装器件的电流效率很接近;橙红光器件的最大电流效率达到 1.16 坎德拉 / 安培,超过传统器件的电流效率。这说明本发明的可交联共轭聚合物薄膜 PFN-C 和 PFN-S 是很好的电子注入材料,能从高功函数的 ITO 有效的注入电子。若换做其它的材料(PF-NR₂, ZnO)作为电子传输材料,器件的性能不是很理想,PF-NR₂ 不可交联,甩活性层的时候,容易被二甲苯洗掉。ZnO 作为电子传输层时,电子的注入势垒比较大。

[0081] 图 2 为分别以实施例 1 的可交联共轭聚合物 PFN-C、实施例 2 的 PFN-S、不可交联聚合物电子传输材料 PF-NR₂ 作为电子注入层的发绿光的倒装有机电致发光器件、没有电子注入层的有机电致发光器件及传统有机电致发光器件的电流效率 - 电流密度曲线图。其中倒装有机电致发光器件统一为 ITO/ 电子注入层 /P-PPV /MoO₃/Al,正装有机电致发光器件为 ITO/PEDOT:PSS/P-PPV/Ba/Al。

[0082] 图 3 为以实施例 1 的可交联共轭聚合物 PFN-C、PFN-S、不可交联聚合物电子传输材料 PF-NR₂ 作为电子注入层的发橙红光的倒装有机电致发光器件、没有电子注入层的有机电致发光器件及传统有机电致发光器件的电流效率 - 电流密度曲线图。其中倒装有机电致发光器件统一为 ITO/ 电子注入层 /MEH-PPV/MoO₃/Al,正装有机电致发光器件为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Ba/Al。

[0083] 由图 2 和图 3 可知,以本发明的可交联性共轭聚合物材料 PFN-C 和 PFN-S 作为电子注入层的倒装有机电致发光器件与传统器件(ITO/PEDOT:PSS/ 发光层 /Ba/AL) 相比,具

有更好的电流效率,这说明本发明所述的聚合物材料具有很好的电子注入能力和电子传输效率。倒装器件最大的优势就是可以不使用低功函数金属,可以延长器件的使用寿命并省去复杂的封装工艺。

[0084] 图4为分别以实施例1的可交联共轭聚合物 PFN-C 作为电子传输层的倒装有机电致发光器件与正装有机电致发光器件的归一化电致发光光谱对照图。其中正装有机电致发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P-PPV 或 MEH-PPV/Ba/Al,倒装有机电致发光器件结构为 ITO/PFN-C/P-PPV 或 MEH-PPV/MoO₃/Al。从图中可以看出:可见发光层相同而器件结构不同的器件间电致发光光谱基本相同,说明由于 PFN-C 的高效电子注入,倒装有机电致发光器件中电子和空穴的复合区域很好地限制在发光层中。

[0085] 实施例 5

[0086] 可光交联聚合物 PFN-C 作为电子传输材料在倒装结构有机太阳能电池器件中的应用

[0087] ITO 衬底清洗以及可光交联聚合物 PFN-C 的加工和交联过程与实施例 4 相同,只是本实施例中 PFN-C 充当了电子传输层使得活性层的光生电子可以顺利被 ITO 抽取,且 PFN-C 薄膜的厚度改为 3-5 纳米之间。活性层使用的是聚合物聚[3-己基噻吩](P3HT)与碳 60 衍生物小分子[6,6]-苯基-C61-丁酸甲基酯(PCBM)共混形成的本体异质结薄膜,两者按 1:0.8 比例共混并溶解于氯苯然后旋涂形成 80 纳米厚的薄膜。之后的三氧化钼层以及铝电极蒸镀与实施例 2 相同。器件性能测试在 Oriol 91192 型 AM 1.5G 太阳光模拟灯的照射下进行,辐照度为 1000 瓦特/平方米,使用 Keithley 2400 型数字源表测量电流-电压曲线,从而获得能量转换效率等关键参数。为显示本发明所采用的 PFN-C 电子传输层的效果,与实施例 4 同样选用了 ZnO 和 PF-NR₂ 两种电子注入材料作对比,对比结果如表 2 所示。

[0088] 表 2

[0089]

电子传输层	能量转换效率 (%)	填充因子 (%)	开路电压 (伏特)	短路电流 (毫安/平方厘米)
ZnO	2.46	63.7	0.55	7.02
PFN-C	2.23	39.2	0.55	10.34
PF-NR ₂	1.89	37.1	0.60	8.48
无	1.38	40.5	0.43	7.92

[0090] 图5为以实施例1的可交联共轭聚合物 PFN-C 作为电子传输层的倒装有机太阳能电池器件、分别以 ZnO 和不可交联聚合物电子传输材料 PF-NR₂ 作为电子传输层的倒装有机太阳能电池器件、没有电子传输层的倒装有机太阳能电池器件在光照下的电压-电流密度曲线图。

[0091] 由表 2 和图 5 可知交联的 PFN-C 薄膜作为电子传输层在倒装太阳能电池器件中的性能可以和目前研究的主流 ZnO 器件相比拟,而同比使用不可交联的 PF-NR₂ 的器件性能有明显提高。

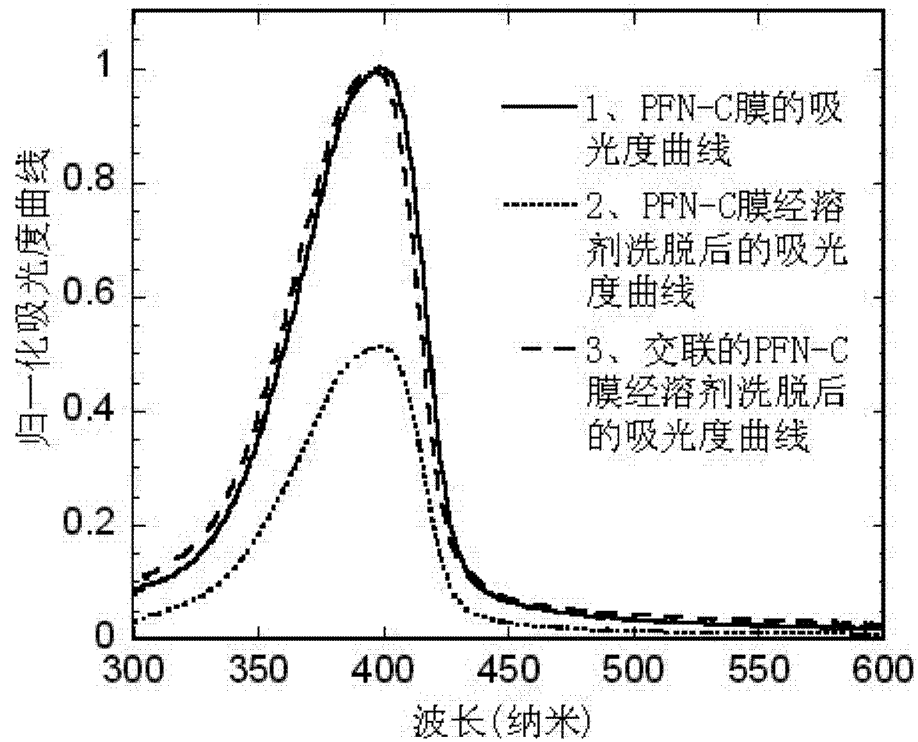


图 1

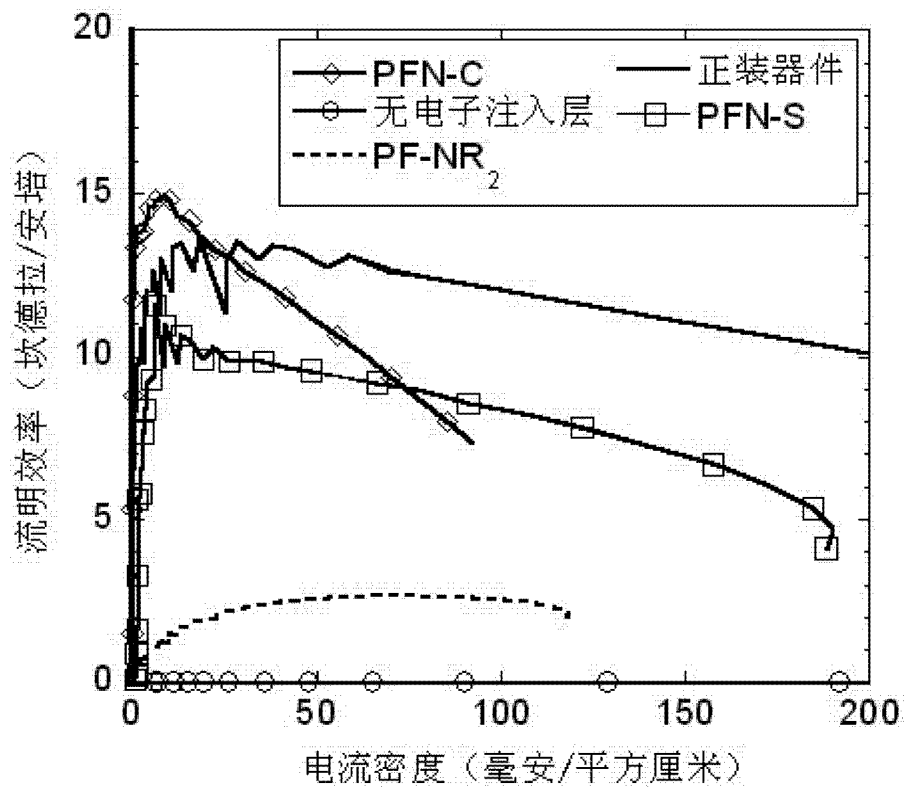


图 2

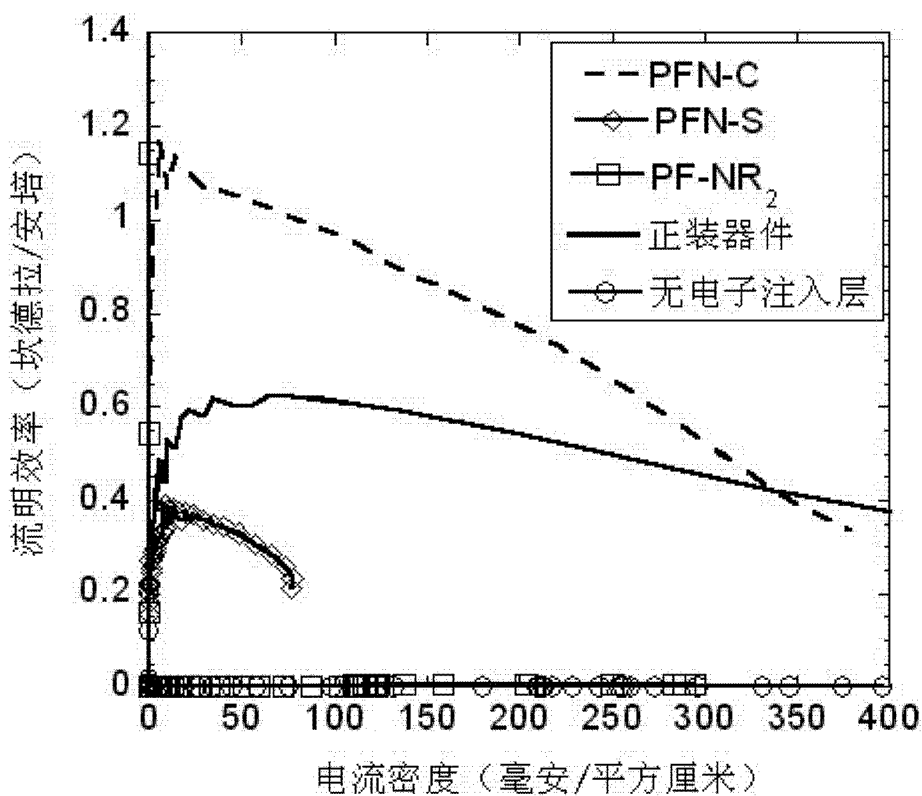


图 3

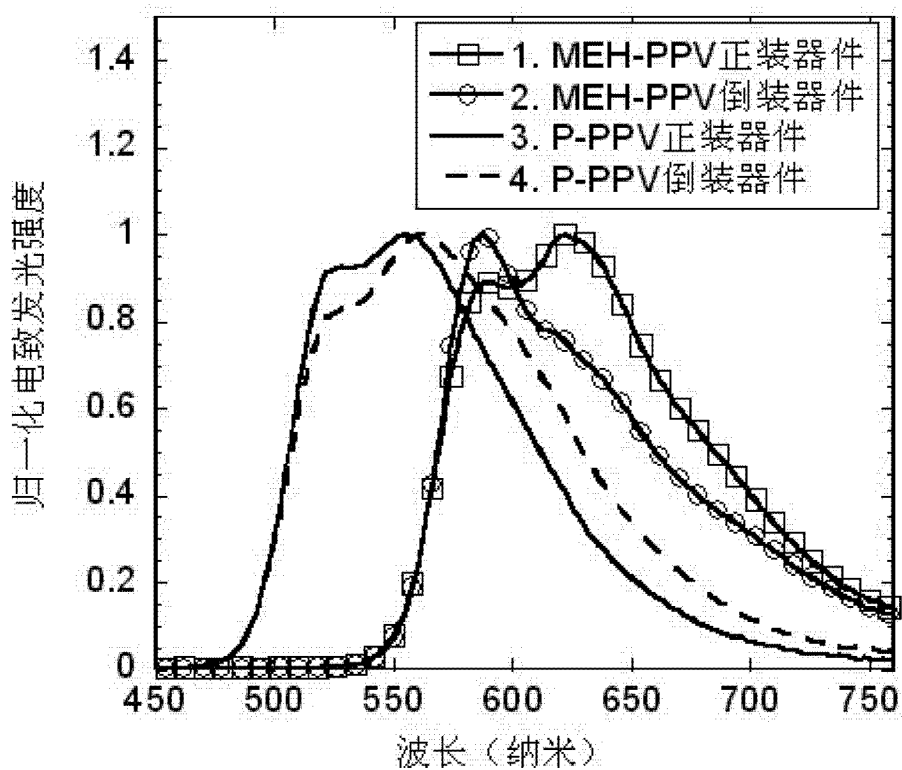


图 4

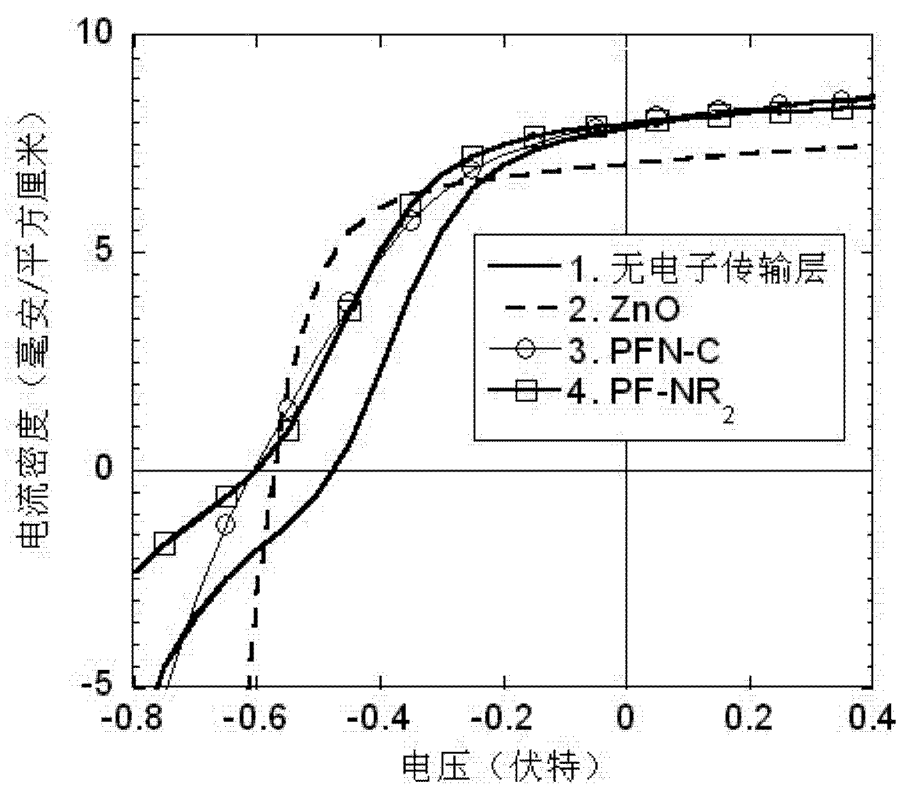


图 5

专利名称(译)	可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用		
公开(公告)号	CN102263205B	公开(公告)日	2013-08-28
申请号	CN201110208324.0	申请日	2011-07-25
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	黄飞 仲成美 刘升建 曹镛		
发明人	黄飞 仲成美 刘升建 曹镛		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/52 C08G61/02		
审查员(译)	黄翀		
其他公开文献	CN102263205A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供可交联共轭聚合物材料在倒装有机光电器件中的应用。所述共轭聚合物材料具有共轭的主链及功能化的侧链基团，其中功能化的侧链基团包括可交联的取代基团及具有水醇溶性的强极性基团。在光照或者加热的条件下，该共轭聚合物材料可用强极性溶剂加工成不溶不熔的互穿网络聚合物，在构筑多层器件时，可以克服层与层之间的界面混溶现象，作为电子注入层或电子传输层材料制备倒装有机电致发光器件或倒装有机太阳能电池器件，实现直接从高功函数透明电极注入或抽取电子。本发明可以简化倒装有机电致发光器件和倒装有机太阳能电池器件的加工，实现用低成本工艺制备高效率有机光电器件的目标。

