



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1599964 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 02813614.4

C09K 11/06(2006.01)

(22) 申请日 2002.07.10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/304,336 2001.07.10 US

WO 00/55927 A1, 2000.09.21, 说明书第4页
倒数第8行—第10页倒数第3行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.01.06

WO 99/54385 A1, 1999.10.28, 说明书第7页
第21行—第10页第15行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2002/022308 2002.07.10

US 5621131 A, 1997.04.15, 说明书第2栏—
第7栏.

(87) PCT申请的公布数据

W003/007395 EN 2003.01.23

US 5708130 A, 1998.01.13, 全文.

US 5962631 A, 1999.10.05, 全文.

US 6169163 B1, 2001.01.02, 全文.

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

WO 00/46321 A1, 2000.08.10, 说明书中第2
页第6行—第8页第7行, 第10页第1行—第11
页第28行.

(72) 发明人 W·吴 M·因巴塞卡兰

M·T·伯尼尤斯 J·J·奥布赖恩

US 5777070 A, 1998.07.07, 全文.

审查员 智月

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

H01L 51/20(2006.01)

H01L 51/30(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

电活性聚合物和用其制备的器件

(57) 摘要

用于电致发光聚合物器件(或用于聚合物场效应晶体管)的有机嵌段聚合物,该嵌段聚合物包括沿发射性聚合物嵌段主链一致共轭的发射性聚合物嵌段(如2,7-连接的9,9-二辛基芴和4,7-连接的2,1,3-苯并噻二唑的共聚物);和沿正电荷载体聚合物嵌段主链一致共轭的正电荷载体聚合物嵌段(如2,7-连接的9,9-二辛基芴和4N,4N'-连接的N,N'-二(3-羧基甲氧基苯基)联苯胺的共聚物),正电荷载体聚合物嵌段用于传送正电荷载体到发射性聚合物嵌段,使得正电荷载体可与负电荷载体结合以产生光。

1. 一种用于电致发光聚合物器件的有机嵌段聚合物,其包括:
 - (a) 发射性聚合物嵌段,该嵌段沿发射性聚合物嵌段的主链一致地共轭;和至少一种如下嵌段:
 - (b) 正电荷载体聚合物嵌段,该嵌段沿正电荷载体聚合物嵌段的主链一致地共轭,用于将正电荷载体传送到发射性聚合物嵌段,使得正电荷载体可与负电荷载体结合以产生光,
 - (c) 负电荷载体聚合物嵌段,该嵌段沿负电荷载体聚合物嵌段的主链一致地共轭,用于将负电荷载体传送到发射性聚合物嵌段,使得负电荷载体可与正电荷载体结合以产生光,和
 - (d) 主体聚合物嵌段,该嵌段沿主体聚合物嵌段的主链一致地共轭,用于提供发射体的基体,发射体提供 Forster 能量传递和浓度猝灭效应的最小化。
2. 根据权利要求 1 所述的有机嵌段聚合物,其中所述发射性聚合物嵌段包括第一单体,第一单体包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。
3. 根据权利要求 2 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第一单体包括取代或未取代的苄基团。
4. 根据权利要求 3 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第一单体包括 2,7-连接的二烷基苄基团。
5. 根据权利要求 4 所述的有机嵌段聚合物,其中所述 2,7-连接的二烷基苄基团选自 9,9 二辛基苄基团和 9,9 二己基苄基团。
6. 权利要求 2-5 所述的有机嵌段聚合物,其中所述发射性聚合物嵌段包括第二单体,第二单体包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。
7. 根据权利要求 6 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第二单体包括取代或未取代的多环芳族基团。
8. 根据权利要求 7 所述的有机嵌段聚合物,其中所述取代或未取代的多环芳族基团是萘或蒽。
9. 根据权利要求 6 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第二单体包括稠合到苯或噻吩基团上的芳族或杂芳族二噻基团。
10. 根据权利要求 9 所述的有机嵌段聚合物,其中所述稠合到苯或噻吩基团上的芳族或杂芳族二噻基团是 2,7-连接的 2,1,3-苯并噻二唑。
11. 根据权利要求 1-5 所述的有机嵌段聚合物,其中存在正电荷载体聚合物嵌段,该嵌段包括第三单体,第三单体包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。
12. 根据权利要求 11 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第三单体包括取代或未取代的苄基团。
13. 根据权利要求 12 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第三单体包括 2,7-连接的二烷基苄基团。
14. 根据权利要求 13 所述的有机嵌段聚合物,其中所述 2,7-连接的二烷基苄基团选自 9,9 二辛基苄基团和 9,9 二己基苄基团。
15. 根据权利要求 11 所述的有机嵌段聚合物,其中所述正电荷载体聚合物嵌段包括第四单体,第四单体包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。
16. 根据权利要求 15 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第四单体选自没有吸电子取代

基的芪、没有吸电子取代基的 1,4-二烯烃、没有吸电子取代基的叔胺、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基-1,4-二氨基苯、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基联苯胺、没有吸电子取代基的 N-取代的咪唑、没有吸电子取代基的二芳基硅烷、或没有吸电子取代基的噻吩 / 呋喃 / 吡咯。

17. 根据权利要求 16 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第四单体由选自如下的取代基取代: C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基和非必要地由 C_{1-6} 烷氧基和 C_{6-12} 芳氧基取代的烷基芳基。

18. 根据权利要求 15 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第四单体包括通式为 $-Ar_3N-$ 的三芳基胺基团,其中每个 Ar 相同或不同并包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。

19. 根据权利要求 18 所述的有机嵌段聚合物,其中所述三芳基胺基团是 N,N'-二(3-甲氧羰基苯基)联苯胺。

20. 根据权利要求 18 所述的有机嵌段聚合物,其中所述三芳基胺基团是 N,N'-二(3-氧甲氧基苯基)联苯胺。

21. 根据权利要求 1-5 所述的有机嵌段聚合物,其进一步包括主体聚合物嵌段,该嵌段沿主体聚合物嵌段的主链一致地共轭。

22. 根据权利要求 21 所述的有机嵌段聚合物,其中所述主体聚合物嵌段包括第五单体,第五单体包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。

23. 根据权利要求 22 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第五单体包括 2,7-连接的二烷基苄基基团。

24. 根据权利要求 23 所述的有机嵌段聚合物,其中所述 2,7-连接的二烷基苄基基团选自 9,9-二辛基苄基基团和 9,9-二己基苄基基团。

25. 根据权利要求 21 所述的有机嵌段聚合物,其中所述主体聚合物嵌段包括第六单体,第六单体包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。

26. 根据权利要求 25 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第六单体选自没有吸电子取代基的芪、没有吸电子取代基的 1,4-二烯烃、没有吸电子取代基的叔胺、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基-1,4-二氨基苯、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基联苯胺、没有吸电子取代基的 N-取代的咪唑、没有吸电子取代基的二芳基硅烷、或没有吸电子取代基的噻吩 / 呋喃 / 吡咯。

27. 根据权利要求 26 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第六单体由选自如下的取代基取代: C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基和非必要地由 C_{1-6} 烷氧基和 C_{6-12} 芳氧基取代的烷基芳基。

28. 根据权利要求 26 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第六单体包括通式为 $-Ar_3N-$ 的三芳基胺基团,其中每个 Ar 相同或不同并包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。

29. 根据权利要求 28 所述的有机嵌段聚合物,其中所述三芳基胺基团是 N,N'-二(3-甲酯基苯基)联苯胺。

30. 根据权利要求 28 所述的有机嵌段聚合物,其中所述三芳基胺基团是 N,N'-二(4-甲氧基苯基)苯二胺。

31. 根据权利要求 25 所述的有机嵌段聚合物,其中所述第六单体由吸电子基团取代。

32. 根据权利要求 31 所述的有机嵌段聚合物,其中所述吸电子基团选自 F、氰基、磺酰基、羧基;包含亚胺连接的部分、稠合多环芳族物质,以及包含亚胺连接的五元杂环,该五元杂环包括唑 / 异噁唑、N-取代咪唑 / 吡唑、噻唑 / 异噻唑、噁二唑、和 N-取代三唑和包含亚

胺连接的六元杂环,以及包含亚胺连接的苯并稠合杂环,该苯并稠合杂环包括苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、2,3-二氮杂萘、苯并噻二唑、苯并三嗪、吩嗪、菲啶、和吡啶。

33. 根据权利要求 32 所述的有机嵌段聚合物,其中所述稠合多环芳族物质为二氢茈、菲、蒽、荧蒽、芘、茈、红荧烯或蒽。

34. 根据权利要求 32 所述的有机嵌段聚合物,其中所述包含亚胺连接的六元杂环为吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪或四氮烯。

35. 根据权利要求 1-5 所述的有机嵌段聚合物,其中所述发射性聚合物嵌段的单体基团不包括如下基团:没有吸电子取代基的茈、没有吸电子取代基的 1,4-二烯炔、没有吸电子取代基的叔胺、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基-1,4-二氨基苯、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基联苯胺、没有吸电子取代基的 N-取代的咪唑、没有吸电子取代基的二芳基硅烷、或没有吸电子取代基的噻吩/呋喃/吡咯。

36. 根据权利要求 1-5 所述的有机嵌段聚合物,其中所述发射性聚合物嵌段的单体基团不包括如下基团:通式为 $-Ar_3N-$ 的三芳基胺基团,其中 Ar 相同或不同并包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。

37. 根据权利要求 21 所述的有机嵌段聚合物,其中所述发射性聚合物嵌段的单体基团不包括如下基团:没有吸电子取代基的茈、没有吸电子取代基的 1,4-二烯炔、没有吸电子取代基的叔胺、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基-1,4-二氨基苯、没有吸电子取代基的 N,N,N',N'-四芳基联苯胺、没有吸电子取代基的 N-取代的咪唑、没有吸电子取代基的二芳基硅烷、或没有吸电子取代基的噻吩/呋喃/吡咯。

38. 根据权利要求 21 所述的有机嵌段聚合物,其中所述发射性聚合物嵌段的单体基团不包括如下基团:通式为 $-Ar_3N-$ 的三芳基胺基团,其中 Ar 相同或不同并包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。

39. 一种电致发光聚合物器件,其包括阳极,阴极和布置在所述阳极和阴极之间的如权利要求 1-5 所述的电致发光聚合物。

40. 一种聚合物场效应晶体管,其包括布置在漏极和源极之间并与漏极和源极电接触的半导体聚合物,其中所述半导体聚合物包括沿它的主链一致共轭的嵌段共聚物。

41. 一种通过如下方式制备权利要求 1 所述的嵌段聚合物的方法:反应从属的单体以分别建立起单个嵌段和然后结合并反应单个嵌段以形成单一组分嵌段聚合物。

42. 一种通过如下方式制备权利要求 1 所述的嵌段聚合物的方法:反应第一组单体以形成第一嵌段,随后顺序加入并反应用于每个随后嵌段的另外组单体,以形成单一组分,嵌段聚合物。

电活性聚合物和用其制备的器件

发明领域

[0001] 本发明涉及电活性聚合物,特别地电致发光聚合物,该聚合物是嵌段聚合物,和涉及这样嵌段聚合物的制备方法。

[0002] 发明背景

[0003] 已经教导高度共轭的聚合物材料用作半导体,参见如 U. S. 专利 6,204,515。Burroughes 等人发现某些共轭聚合物材料,特别地聚亚苯基亚乙烯基 (PPV) 是电致发光的和因此可用于发光二极管。Burroughes 等人,“基于共轭聚合物的发光二极管”(Light-emitting diodes ased onconjugated polymers)Nature, vol. 347, 539-541 页, 1990 年 10 月。

[0004] 从此初始发现以来进行了广泛的工作。此工作包括 PPV 变体以及其它类型共轭聚合物 - 如聚噻吩、聚芴的使用。参见如 Fukuda,“可熔和可溶导电聚芴衍生物的合成和它们的表征”(Synthesis of Fusible andSluble Conducting polyfluorene Derivatives and their Characteristics)J. ofPoly. Sci., vol. 31, 2465-2471 页, 1993, 和 U. S. 专利 5,708,130。也已经教导了包含多于一种类型单体单元的聚合物。参见如 W000/46321。最后,由于它们可允许总体组合物的调节以最大化各种所需性能,如发射波长,效率,寿命等,已经教导共轭聚合物的共混物是特别有效的。Yu 等人,“从半导体聚合物共混物的增强电致发光”(Enhancedelectroluminescence from semiconducting polymer blends), Syn, Met. 72(1995)249-252 页;Kim 等人,“交替共聚物和它的共混物的 LED 表征 (LED Characterization of an Alternating Copolymer and its Blends)”SPIE vol. 3148. 151-158 页;Tasch 等人,“由从蓝光发射共轭聚合物的激发能量转移实现的有效红光和橙色光发射二极管 (Efficient red-andorange-light emitting diodes realized by excitation energy transfer fromblue-light emitting conjugated polymers)”Physical Review B, TheAmerican Physical Society, vol. 56,, No. 8(1997)4479-4483 页;和 U. S. 专利 6,169,163。

[0005] 尽管已经使用嵌段共聚物进行一些工作,这些嵌段共聚物已经包括这样的嵌段,该嵌段不沿该聚合物的主链一致地共轭(由于至少一部分聚合物主链是饱和的)。参见如 Heischkel 等人,“用于发光二极管的 ABC- 三嵌段共聚物的合成 (Synthesis of ABC-triblock copolymers forlight emitting diodes”Macromol. Chem. Phys., 199, 869-880(1998) 和 Chen 等人,“通过在三嵌段共聚物中电荷传输组分的引入的发光二极管改进效率 (Improved efficiencies of light-emitting diodes throughincorporation of charge transporting components in tri-block polymers)”, Syn. Met. 107(1999)203-207 页和 U. S. 专利公开 2001/0024738A1。

[0006] 电致发光聚合物器件可以制备为层状系统。例如,可以将导电氧化铟锡的透明层沉积在玻璃格上作为器件的阳极。然后可以在阳极上形成,例如聚亚乙基二氧噻吩(以商标 Baytron P 购自 Bayer Corp.) 的“空穴注入”层。然后在空穴注入层顶部形成电致发光聚合物层,然后,可以在电致发光聚合物层的顶部上形成适当低功耗函数金属,如钙的层作为

器件的阴极。当在阴极和阳极之间施加电势时,将空穴或正电荷载体从空穴注入层注入电致发光聚合物层,同时电子或负电荷载体从阴极注入电致发光聚合物层。负电荷载体可以与正电荷载体在电致发光聚合物层中结合以产生光。

[0007] 如在 USP6, 204, 515 中公开的那样,该文献在此完全引入作为参考,可以通过在导电栅极层上形成电绝缘材料层,而制备半导体聚合物场效应晶体管。在电绝缘材料层上形成半导体聚合物的层,半导体聚合物的层与晶体管的源极和漏极电接触并在晶体管的源极和漏极之间。

[0008] Towns 等人, W000/55927, 该文献在此完全引入作为参考,教导了用于电致发光器件的共聚物,该共聚物包括沿聚合物主链长度方向的至少两个或多个区域。第一区域是用于传输负电荷载体。第二区域是用于传输正电荷载体。第三区域用于接收和结合正电荷载体和负电荷载体以产生光。尽管在第 4 页,第二段提及可以在主链、侧链中,以嵌段或无规共聚物形式结合各组分, Towns 仅教导了如何制备无规共聚物和仅例示了无规共聚物和仅例示了两种不同单体的聚合物,参见实施例 5。 Towns 也指示第三组分可以存在为共聚物的一部分或存在为单独共混的组分和在实施例 6 中,共混实施例 5 的无规共聚物与另一种共聚物。

[0009] 由于它们倾向于优化聚合物和聚合物共混物的能量水平和带隙, Towns 等人的各种优化聚合物和聚合物共混物是本领域的进步。然而,如果可以进一步改进从电致发光聚合物制备的电致发光器件的亮度,能量效率和寿命,则是电致发光聚合物领域中的进一步进展。

[0010] 发明概述

[0011] 申请人发现某些具体设计的嵌段聚合物令人惊奇地在电致发光器件中比如下物质更好地起作用(更好的亮度,能量效率和寿命):(a) 相同单体的无规聚合物,或 (b) 相同单体无规聚合物的共混物。

[0012] 更具体地,本发明是一种用于电致发光聚合物器件的有机嵌段聚合物,该嵌段聚合物包括:(a) 发射性聚合物嵌段(如 2,7-连接的 9,9 二辛基芴和 4,7-连接的 2,1,3-苯并噻二唑的共聚物),该嵌段沿发射性聚合物嵌段的主链一致地共轭;和至少一种如下嵌段:(b) 正电荷载体聚合物嵌段(如 2,7-连接的 9,9-二辛基芴和 4,4 连接的 N,N'-二(3-甲酯基(carbomethoxy)苯基)联苯胺的共聚物),该嵌段沿正电荷载体聚合物嵌段的主链一致地共轭,用于传送正电荷载体到发射性聚合物嵌段,使得正电荷载体可与负电荷载体结合以产生光,(c) 负电荷载体聚合物嵌段,该嵌段沿负电荷载体聚合物嵌段的主链一致地共轭,用于传送负电荷载体到发射性聚合物嵌段,使得负电荷载体可与正电荷载体结合以产生光,和 (d) 主体聚合物嵌段,该嵌段沿主体嵌段的主链一致地共轭用于提供发射体的基体,发射体提供 Forster 能量传递和浓度猝灭效应的最小化。

[0013] 在另一个实施方案中,本发明的是改进的电致发光聚合物器件,该器件包括阳极,阴极和布置在阳极和阴极之间的电致发光聚合物,其中改进包括:电致发光聚合物是包括如下嵌段的有机嵌段聚合物:沿发射性聚合物嵌段主链一致共轭的发射性聚合物嵌段,和沿正电荷载体聚合物嵌段主链一致共轭的正电荷载体聚合物嵌段。

[0014] 在仍然另一个实施方案中,本发明是改进的半导体聚合物场效应晶体管,该晶体管包括布置在漏极和源极之间并与漏极和源极电接触的半导体聚合物,其中改进包括:半

导体聚合物是包括如下嵌段的有机嵌段聚合物：沿发射性聚合物嵌段主链一致共轭的发射性聚合物嵌段，和沿正电荷载体聚合物嵌段主链一致共轭的正电荷载体聚合物嵌段。

[0015] 在仍然另一个实施方案中，本发明是通过以时间顺序合成嵌段或通过单独合成嵌段随后由嵌段的结合和反应，而制备以上共聚物的方法。

[0016] 发明详述

[0017] 在它的最宽范围中，本发明是一种用于电致发光聚合物器件的有机嵌段聚合物，该嵌段聚合物包括：(a) 发射性聚合物嵌段，该嵌段沿发射性聚合物嵌段的主链一致地共轭，用于促进形成激发单重态（激子）的电荷载体的再结合和激子到基态的随后弛豫与光的发射；和 (b) 正电荷载体聚合物嵌段，该嵌段沿正电荷载体聚合物嵌段的主链一致地共轭，用于传送正电荷载体到发射性聚合物嵌段，使得正电荷载体可与负电荷载体结合以产生光。术语“嵌段聚合物”表示这样的聚合物，该聚合物的主链的组成是至少一种化学组合物的至少一个区段或嵌段，且该至少一种化学组合物的至少一个区段或嵌段连接到不同化学组合物的至少另一个区段或嵌段。每个这样的区段或嵌段可以由一种或多种单体基团组成。术语“一致共轭的”表示在嵌段主链中基本没有不包含共轭双键的单体基团。

[0018] “嵌段聚合物”在此也由用于制备它的方法定义。在不同的时间，或在相同时间或在不同时间的不同位置聚合嵌段聚合物的嵌段。相反地，一般在一个时间和一个位置聚合由一个或多个单体基团组成的无规聚合物。

[0019] 本发明的发射性聚合物嵌段至少包括第一单体基团，第一单体基团选自用于此功能的本领域已知的那些单体基团（参见，例如 W000/55927、PCT/GB99/00741、USP5,777,070、USP6,169,163、USP5,962,631 和 USP5,708,130，每个文献在此完全引入）和包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团，和更特别地单独或结合使用的聚亚芳基亚乙烯基、噻吩和芴。特别优选是芴单体基团和芴的交替或无规共聚物，如 2,7- 连接的二烷基芴（如 9,9- 二辛基芴或 9,9- 二己基芴）与第二取代或未取代的芳族或杂芳族单体基团如多环芳族基团（如萘或蒽）或稠合到苯或噻吩基团上的芳族或杂芳族二噻基团（如 2,7- 连接的 2,1,3- 苯并噻二唑）。当选择这样特定优选的发射性嵌段时，第一单体对第二单体的重量比应当为至少 1 : 99，更优选至少 3 : 97，更优选仍然至少 5 : 95，和最优选至少 15 : 85。然而，当选择这样特定优选的发射性嵌段时，第一单体对第二单体的重量比应当不大于 50 : 50，更优选不大于 40 : 60，和最优选不大于 30 : 70。第一单体对第二单体的摩尔比优选为至少 10 : 90，更优选至少 20 : 80。第一单体对第二单体的摩尔比优选小于 90 : 10，更优选小于 80 : 20。在许多情况下，交替共聚物较好地起发射性嵌段的作用。

[0020] 本发明的正电荷载体聚合物嵌段包括第三单体，第三单体选自用于此功能的本领域已知的那些单体（参见，例如 PCT/GB00/00911、PCT/GB99/00741、USP5,777,070、USP6,169,163、USP5,962,631 和 USP5,708,130）和包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团，和更特别地单独或结合使用的聚亚芳基亚乙烯基、噻吩和芴。特别优选是芴单体基团和芴的交替或无规共聚物，如 2,7- 连接的二烷基芴（如 9,9- 二辛基芴或 9,9- 二己基芴）与取代或未取代芳族或杂芳族第四单体如没有吸电子取代基的 1,4- 二烯烃、叔胺、N, N, N', N' - 四芳基 -1,4- 二氨基苯、N, N, N', N' - 四芳基联苯胺、N- 取代的咪唑、二芳基硅烷、和没有吸电子取代基的噻吩 / 呋喃 / 吡咯。可需要采用选自如下的取代基取代第三单体基团： C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基和非必要地由 C_{1-6} 烷氧基和 C_{6-12} 芳氧基取代的烷基芳基。优选的

第四单体包括通式为 $-\text{Ar}_3\text{N}-$ 的三芳基胺基团,其中每个 Ar 相同或不同和包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。优选的第四单体基团是 N,N'-二(3-carboxo 甲氧基苯基)联苯胺。另一种优选的第四单体基团是 N,N'-二(4-甲氧基苯基)1,4-苯二胺。当选择这样特定优选的正电荷载体嵌段时,第三单体对第四单体的重量比应当为至少 5 : 95,更优选至少 10 : 90,和最优选至少 15 : 85。然而,当选择这样特定优选的正电荷载体嵌段时,第三单体对第四单体的重量比应当不大于 50 : 50,更优选不大于 40 : 60,和最优选不大于 20 : 80。第三单体对第四单体的摩尔比应当为至少 10 : 90,更优选至少 20 : 80。第三单体对第四单体的摩尔比优选小于 90 : 10,更优选小于 80 : 20。在许多情况下,交替共聚物较好地起正电荷载体嵌段的作用。

[0021] 在本发明的另一个实施方案中,以上讨论的有机嵌段聚合物可进一步包括沿主体聚合物嵌段的主链一致共轭的宽带隙主体聚合物嵌段。主体聚合物嵌段可进行一个或多个如下功能:使得能够采用到窄带隙发射性聚合物嵌段的 Forster 能量传递,促进电荷载体(电子或空穴)的传输,抑制或限制浓度猝灭(也称为偶极-偶极诱导光猝灭),促进从相邻层(如阳极、阴极、空穴传输层等)的电荷注入,促进达到空穴和电子的平衡,促进形态控制(如玻璃化转变温度, T_g , 相分离等),和增强颜色转变。本发明的主体聚合物嵌段包括第五单体,第五单体选自用于此功能的本领域已知的那些单体基团(参见,例如 PCT/GB00/00911、PCT/GB99/00741、USP5, 777, 070、USP6, 169, 163、USP5, 962, 631 和 USP5, 708, 130) 并包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团,和更特别地单独或结合使用的聚亚芳基亚乙烯基、噻吩和芴。特别优选是芴单体基团和芴的交替或无规共聚物,如 2,7-连接的二烷基芴(如 9,9-二辛基芴或 9,9-二己基芴)与取代或未取代芳族或杂芳族第六单体如(当需要正电荷载体性能时)没有吸电子取代基的苣或 1,4-二烯烃、叔胺、N,N,N',N'-四芳基-1,4-二氨基苯、N,N,N',N'-四芳基联苯胺、N-取代的咪唑、二芳基硅烷、和没有吸电子取代基的噻吩/呋喃/吡咯。可需要采用选自如下的取代基取代第六单体基团: C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基和非必要地由 C_{1-6} 烷氧基和 C_{6-12} 芳氧基取代的烷基芳基。优选的第六单体包括通式为 $-\text{Ar}_3\text{N}-$ 的三芳基胺基团,其中每个 Ar 相同或不同和包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团。优选的第六单体基团是 N,N'-二(3-carboxo 甲氧基苯基)联苯胺。另一种优选的第六单体基团是 N,N'-二(4-甲氧基苯基)1,4-苯二胺。当选择这样特定优选的主体嵌段时,第五单体对第六单体的重量比应当为至少 5 : 95,更优选至少 10 : 90,和最优选至少 15 : 85。然而,当选择这样特定优选的主体嵌段时,第五单体对第六单体的重量比应当不大于 50 : 50,更优选不大于 40 : 60,和最优选不大于 20 : 80。第五单体对第六单体的摩尔比优选为至少 10 : 90,更优选至少 20 : 80。第五单体对第六单体的摩尔比优选小于 90 : 10,更优选小于 80 : 20。

[0022] 当需要负电荷载体性能时,主体聚合物嵌段可反而含有具有吸电子基团的第六单体,或可以使用包括吸电子基团的负电荷携带嵌段。这样的吸电子基团可以选自 F、氰基、磺酰基、羧基;包含亚胺连接的部分、稠合多环芳族物质如二氢苣、菲、蒽、荧蒽、苣、苣、红荧烯、**苣**(chrysene)、和 corene 以及包含亚胺连接的五元杂环,该五元杂环包括唑/异噁唑、N-取代咪唑/吡唑、噻唑/异噻唑、噁二唑、和 N-取代三唑和包含亚胺连接的六元杂环,例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、和四氮烯以及包含亚胺连接的苯并稠合杂环,该苯并稠合杂环包括苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、2,3-二氮杂

萘、苯并噻二唑、苯并三嗪、吩嗪、菲啶、和吡啶。

[0023] 优选,本发明放射性嵌段聚合物的单体基团基本不包括如下基团:没有吸电子取代基的苊或 1,4-二烯炔、叔胺、N,N,N',N'-四芳基-1,4-二氨基苯、N,N,N',N'-四芳基联苯胺、N-取代的咪唑、二芳基硅烷、和没有吸电子取代基的噻吩/呋喃/吡咯。优选,放射性聚合物嵌段的单体基团基本不包括如下基团:通式为 $-Ar_3N-$ 的三芳基胺基团,其中每个 Ar 相同或不同和包括取代或未取代的芳族或杂芳族基团如 N,N'-二(3-carboxo 甲氧基苯基)联苯胺或 N,N'-二(4-甲氧基苯基)1,4-苯二胺。当选择这样特定优选的负电荷载体嵌段时,第五单体对第六单体的重量比应当为至少 5 : 95,更优选至少 10 : 90,和最优选至少 15 : 85。然而,当选择这样特定优选的主体嵌段时,第五单体对第六单体的重量比应当不大于 50 : 50,更优选不大于 40 : 60,和最优选不大于 20 : 80。第五单体对第六单体的摩尔比优选为至少 10 : 90,更优选至少 20 : 80。第五单体对第六单体的摩尔比优选小于 90 : 10,更优选小于 80 : 20。第一单体对第二单体的摩尔比应当为至少 10 : 90,更优选至少 20 : 80。第一单体对第二单体的摩尔比优选小于 90 : 10,更优选小于 80 : 20。

[0024] 放射性嵌段对正电荷载体嵌段的重量比优选为至少 5 : 95,更优选至少 10 : 90,和最优选至少 15 : 85。另一方面,放射性嵌段对正电荷载体嵌段的重量比优选不大于 90 : 10,更优选不大于 80 : 20 和最优选不大于 70 : 30。用于本发明的任何主体嵌段对嵌段聚合物总重量的重量比优选为至少 5 : 95,更优选至少 10 : 90,和最优选至少 15 : 85。另一方面,这样主体嵌段对嵌段聚合物总重量的重量比优选不大于 90 : 10,更优选不大于 80 : 20 和最优选不大于 70 : 30。

[0025] 当使用时,主体嵌段优选包括至少 10mol%,更优选至少 30mol%,和最优选至少 40mol% 共聚物中的单体单元。主体聚合物优选包括小于 99mol%,更优选包括小于 90mol%,更优选仍然小于 80mol%,和最优选小于 70mol% 嵌段共聚物中的单体单元。另外的嵌段优选累积包括不大于 89mol%,更优选仍然不大于 50mol%,和最优选不大于 30mol% 的共聚物中单体单元总摩尔数。

[0026] 可以通过改进适于芳族偶联聚合的任何制备方法,制备本发明的有机嵌段聚合物。例如公开于 U.S. 专利 5,777,070 的 Suzuki 聚合是形成本发明嵌段链段和嵌段聚合物的优选方法。在此方法中,在碱,相转移催化剂,和催化量钯络合物存在下,将二溴官能化的单体与二硼酸盐(diboronate)官能的单体反应。嵌段的组合可以通过首先形成一个嵌段,然后向反应混合物中加入用于第二嵌段的单体,如需要随后是用于另外嵌段的单体的顺序加入。或者,每个嵌段可以首先单独组装和然后与以相同方式制备的其它嵌段反应,以形成含有两个或多个不同嵌段区域的所需嵌段聚合物。在这些方法的任一种中,可以由单体化学计量,碱加入,或酸加入的控制调节平均的嵌段长度。

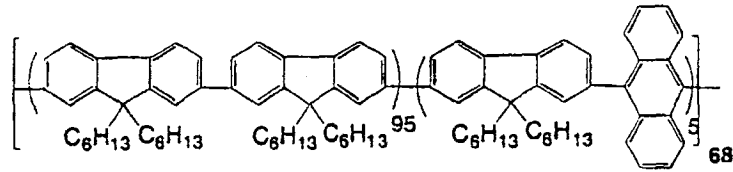
[0027] 本发明的有机嵌段聚合物可用于聚合物发光二极管,作为光电二极管中的光转换器或作为聚合物场效应晶体管中的半导体。

[0028] 实施例 1(二嵌段蓝色发射体)

[0029] 在氮气下,向 2,7-二溴-9,9-二己基芴(3.18g,6.46mmol),9,10-二溴蒽(114mg,0.34mmol),和 9,9-二己基芴-2,7-双硼酸盐(3.32g,7mmol)在 60mL 甲苯中的搅拌溶液中加入 Aliquat 336(相转移催化剂,Henkel Corporation 的注册商标)(1.5g),四(三苯基磷)钯(8.6mg)和 2M 碳酸钠(20mL)。在回流和搅拌 24 小时之后,将另外 50mL 甲苯加入和

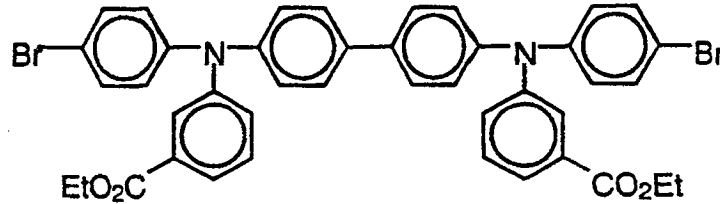
加热另外 3 小时以获得作为甲苯中的透明溶液的 AN5 发射嵌段。如下通式是对于 AN5 发射嵌段。

[0030]



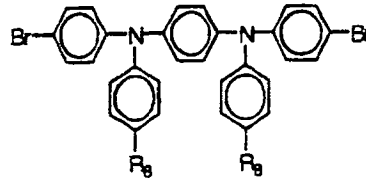
[0031] 向以上的溶液中加入如下通式的化合物

[0032]



[0033] (在 1.162g, 1.47mmol 下), 和如下通式的化合物

[0034]

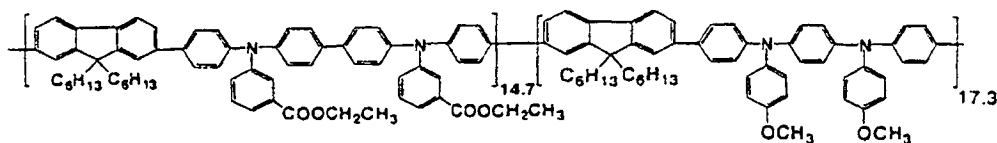


[0035] R_8 = 甲氧基

[0036] (在 1.091g, 1.73mmol 下) 和 9,9-二己基芴-2,7-双硼酸盐 (1.518g) 以及 Aliquat 336 (相转移催化剂) (0.6g) 和四(三苯基膦)钡 (8mg) 和反应持续 13 小时。二溴 BFE 具有通式:

[0037] 将二嵌段聚合物由 0.5g 苯基硼酸 (boronic acid) 回流 8 小时而封端和通过从 2L 甲醇沉淀, 而分离为淡黄色纤维 (6g)。进一步的提纯和此外的沉淀导致纯聚合物, 该聚合物重 5.74g 和比浓对数粘度为 2.04dL/g (THF, 25°C, 0.5g/dL)。如下通式是对于正电荷载体嵌段。

[0038]



[0039] 上述嵌段聚合物用于通过如下方式制备的标准化聚合物发光二极管器件: 在氧化铟锡涂敷的玻璃格上沉积 Baytron P 聚亚乙基二氧噻吩层, 随后是在此实施例中制备的嵌段聚合物层, 随后是钙层。在 100Cd/米² 亮度下的器件效率是 1.3Cd/安培。在 100Cd/米² 下的器件的半衰期是 50 小时。在 18 伏下和在 400mA/cm² 电流密度下获得 2,170Cd/米² 的最大亮度。

[0040] 对比例 (无规蓝色)

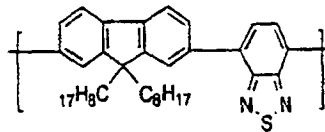
[0041] 重复实施例 1, 区别在于将所有单体一次反应 36 小时。获得的无规共聚物的比浓对数粘度是 0.85dL/g。无规共聚物用于通过如下方式制备的标准化聚合物发光二极管:

氧化铟锡涂敷的玻璃格上沉积聚亚乙基二氧噻吩层,随后是该嵌段聚合物层,随后是钙层。在 $100\text{Cd}/\text{米}^2$ 亮度下的器件效率是 $0.4\text{Cd}/\text{安培}$ 。在 $100\text{Cd}/\text{米}^2$ 下的器件的半衰期小于一分钟。在 15 伏下和在 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下获得 $1190\text{Cd}/\text{米}^2$ 的最大亮度。

[0042] 实施例 2(三嵌段绿色)

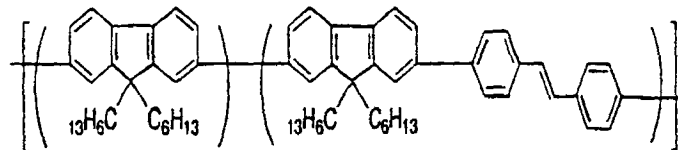
[0043] 在氮气下,向 2,7-双(1,3,2-dioxaborloan-2-基)-9,9-二辛基芴(99.4%, 2.45g, 4.59mmol), 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(1.35g, 4.59mmol) 在甲苯(38mL) 中的搅拌溶液中加入 Aliquat 336(0.64g), 四(三苯基膦)钯(6.0mg, 5.2 微摩尔, 0.11mol%) 和含水碳酸钠(2M, 4.8mL)。将反应搅拌和在油浴中在 95°C 下加热 16hr。获得放射性聚合物嵌段的橙色,粘性溶液。如下通式是对于发射嵌段:

[0044]



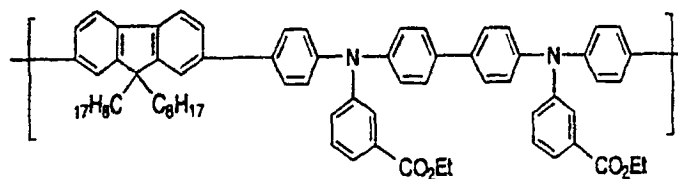
[0045] 向以上溶液中加入 2,7-双(1,3,2-dioxaborloan-2-基)-9,9-二己基芴(7.43g, 15.57mmol), 2,7-二溴-9,9-二己基芴(7.30g, 14.83mmol), 4,4'-二溴芪(0.25g, 0.74mmol), 含水碳酸钠(2M, 32mL), 相转移试剂 Aliquat336(2.2g), 和四(三苯基膦)钯(9.0mg, 7.8 微摩尔) 和甲苯(100mL)。允许反应进行 8hr。以下给出主体嵌段的通式:

[0046]



[0047] 向以上物质中加入 2,7-双(1,3,2-dioxaborloan-2-基)-9,9-二辛基芴(99.4%, 2.01g, 3.77mmol), N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(3-乙氧基羰基苯基)联苯胺(99.4%, 2.62g, 3.30mmol), 含水碳酸钠(2M, 8mL), 相转移试剂 Aliquat 336(0.6g), 和四(三苯基膦)钯(3mg, 0.0026) 和甲苯(25mL)。允许反应进行 14hr 以向主体嵌段加入以下给出的正电荷载体嵌段。

[0048]



[0049] 将三嵌段聚合物由 0.25g 苯基硼酸回流 8 小时而封端和通过从 4L 甲醇沉淀,而分离为黄色纤维。进一步的提纯与此外的沉淀导致纯聚合物,该聚合物重 11.4g 和比浓对数粘度为 $2.06\text{dL}/\text{g}$ (THF, 25°C , $0.5\text{g}/\text{dL}$)。

[0050] 上述嵌段聚合物用于通过如下方式制备的标准化的聚合物发光二极管器件:在氧化铟锡涂敷的玻璃格上沉积聚亚乙基二氧噻吩层,随后是嵌段聚合物层,随后是钙层。在 $200\text{Cd}/\text{米}^2$ 亮度下的器件效率是 $5.0\text{Cd}/\text{安培}$ 。

[0051] 实施例 3(三嵌段绿色)

[0052] 向 250mL 烧瓶中加入 2,7-双(1,3,2-dioxaborloan-2-基)-9,9-二辛基芴

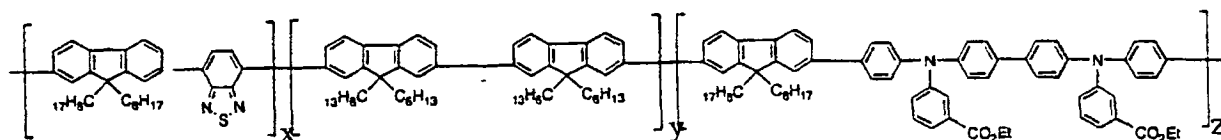
(99.4%, 2.45g, 4.59mmol), 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (1.35g, 4.59mmol), Aliquat 336 (0.6g), 四(三苯基膦)钨 (6.0mg, 5.2 微摩尔), 含水碳酸钠 (2M, 4.6mL) 和甲苯 (40mL)。将反应搅拌和在油浴中在 95°C 下加热 14 小时。观察到红色-橙色粘性溶液。然后停止搅拌,和在氮气下将放射性嵌段聚合物的溶液保持在 50°C 下。

[0053] 向单独的 250mL 烧瓶中加入 2,7-双(1,3,2-dioxaborloan-2-基)-9,9-二辛基芴 (BF9914, 99.4%, 1.76g, 3.30mmol), N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(3-乙氧基羰基苯基)联苯胺 (99.4%, 2.62g, 3.30mmol), Aliquat336 (0.5g), 四(三苯基膦)钨 (4.3mg, 3.7 微摩尔), 含水碳酸钠 (2M, 3.3mL) 在甲苯 (30mL) 中和甲苯 (30mL)。将反应搅拌和在氮气下的油浴中在 95°C 下加热 14 小时。观察到正电荷载体嵌段聚合物的淡棕色粘性溶液。然后停止搅拌,和在氮气下将溶液保持在 50°C 下。

[0054] 向 500mL 烧瓶中加入 2,7-双(1,3,2-dioxaborloan-2-基)-9,9-二辛基芴 (99.4%, 7.11g, 13.33mmol), 2,7-二溴-9,9-二辛基芴 (7.31g, 13.33mmol), 含水碳酸钠 (2M, 33mL), Aliquat 336 (2.2g), 和四(三苯基膦)钨 (9.5mg, 8.2 微摩尔) 和甲苯 (90mL)。允许反应进行 14 小时。观察到主体聚合物嵌段的淡棕色粘性溶液。

[0055] 向主体聚合物嵌段烧瓶中,转移以上的放射性嵌段聚合物溶液和正电荷载体聚合物溶液,每种含有 15mL 甲苯和加入另外的 2,7-双(1,3,2-dioxaborloan-2-基)-9,9-二辛基芴 (99.4%, 0.23g, 0.42mmol) 和四(三苯基膦)钨 (1.0mg)。该反应允许进行 16 小时。其后加入苯基硼酸 (0.2g) 和甲苯 (50mL) 和持续搅拌另外 8 小时。在反应结束时,观察到三嵌段聚合物的非常粘性橙色溶液。通过从 4L 甲醇沉淀,将产物分离为黄色纤维。进一步的提纯和另外的沉淀导致重 12.0g 的纯聚合物。以下给出三嵌段聚合物的通式。

[0056]



[0057] 上述嵌段聚合物用于通过如下方式制备的标准化聚合物发光二极管器件:在氧化铟锡涂敷的玻璃格上沉积聚亚乙基二氧噻吩层,随后是嵌段聚合物层,随后是钙层。在 200Cd/米²亮度下的器件效率是 6.0Cd/安培。

[0058] 实施例 5(二嵌段绿色)

[0059] 重复实施例 2 的试验,区别在于同时一起加入主体和正电荷载体单体。获得的二嵌段聚合物用于通过如下方式制备的标准化聚合物发光二极管器件:在氧化铟锡涂敷的玻璃格上沉积聚亚乙基二氧噻吩层,随后是嵌段聚合物层,随后是钙层。在 200Cd/米²亮度下的器件效率是 6.5Cd/安培。

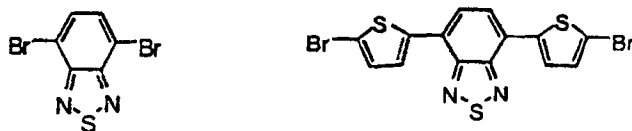
[0060] 对比例 2(无规绿色)

[0061] 重复实施例 2 的试验,区别在于同时一起加入所有的单体。获得的无规聚合物用于通过如下方式制备的标准化聚合物发光二极管器件:在氧化铟锡涂敷的玻璃格上沉积聚亚乙基二氧噻吩层,随后是嵌段聚合物层,随后是钙层。

[0062] 实施例 6

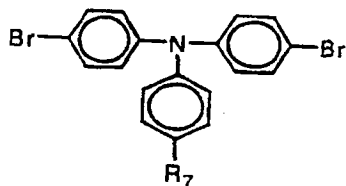
[0063] 从如下单体制备无规和嵌段共聚物红色发射体:

[0064]



[0065] 9,9 烷基取代芴,

[0066]



[0067] R₇ = 甲基

[0068] 尽管采用这些聚合物制备的器件显示相似的初始发光值,相对于无规共聚物,嵌段共聚物更容易加工和显示显著的寿命益处。

专利名称(译)	电活性聚合物和用其制备的器件		
公开(公告)号	CN1599964B	公开(公告)日	2010-05-12
申请号	CN02813614.4	申请日	2002-07-10
[标]申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术公司		
当前申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术公司		
[标]发明人	W吴 M因巴塞卡兰 MT伯尼尤斯 JJ奥布赖恩		
发明人	W·吴 M·因巴塞卡兰 M·T·伯尼尤斯 J·J·奥布赖恩		
IPC分类号	H01L51/20 H01L51/30 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/50 C08G61/00 H01B1/12 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1425 H01L51/0059 H01B1/124 H01L51/0036 C09K2211/1458 H01L51/0039 C09K2211/1416 C09K11/06 H01L51/0038 H01L51/0043 C09K2211/1483 C09K2211/1433		
代理人(译)	程伟		
优先权	60/304336 2001-07-10 US		
其他公开文献	CN1599964A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

用于电致发光聚合物器件(或用于聚合物场效应晶体管)的有机嵌段聚合物, 该嵌段聚合物包括沿发射性聚合物嵌段主链一致共轭的发射性聚合物嵌段(如2, 7-连接的9, 9二辛基芴和4, 7-连接的2, 1, 3苯并噻二唑的共聚物); 和沿正电荷载体聚合物嵌段主链一致共轭的正电荷载体聚合物嵌段(如2, 7-连接的9, 9二辛基芴和4N, 4N'连接的N, N'-二(3-carboxy甲氧基苯基)联苯胺的共聚物), 正电荷载体聚合物嵌段用于传送正电荷载体到发射性聚合物嵌段, 使得正电荷载体可与负电荷载体结合以产生光。

