

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310120247.9

[51] Int. Cl.

G03F 7/20 (2006.01)

C08G 61/00 (2006.01)

C09K 11/00 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年2月6日

[11] 授权公告号 CN 100367113C

[22] 申请日 2003.12.10

[21] 申请号 200310120247.9

[30] 优先权

[32] 2002.12.11 [33] KR [31] 78692/02

[32] 2003.10.2 [33] KR [31] 68741/03

[73] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李相均 宋基鎔

[56] 参考文献

CN1054838A 1991.9.25

US4528118A 1985.7.9

US5976284A 1999.11.2

审查员 周英

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书2页 说明书8页 附图5页

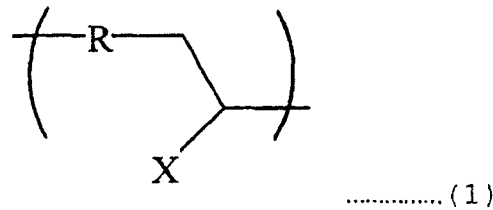
[54] 发明名称

用于形成共轭聚合物图案的组合物和使用该组合物形成共轭聚合物图案的方法

[57] 摘要

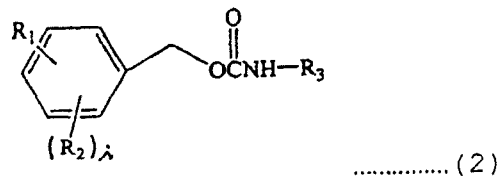
本发明涉及一种用于形成一种共轭聚合物图案的组合物,和一种图案形成方法。更具体地,本发明涉及一种用于形成一种共轭聚合物图案的组合物,其包含一种具有一定结构的前体聚合物和一种光学碱产生剂,和一种使用它形成一种图案的方法。按照本发明,不仅能够容易地形成共轭聚合物的图案,而且由此制得的图案能够被理想地用于有机-电器元件例如存储元件、传感器、太阳能电池、蓄电池和有机EL等。而且当其被用于有机EL元件中时,其不仅表现出较高的EL效率而且表现出较低的临界电压。

1. 一种用于形成共轭聚合物图案的组合物，其包含具有由下式(1)表示的重复单元的前体聚合物和光学碱产生剂：



其中 R 是苯基及由苯基衍生的芳族单环烃；苄基及由苄基衍生的芳族多环烃；乙烯基及由乙烯基衍生的无环不饱和烃；或噻吩及由噻吩衍生的含有一个或多个杂原子的单环不饱和杂环化合物；和 X 是 Br、Cl 或 I，其中该前体聚合物的重均分子量的范围为 5,000-100,000。

2. 权利要求 1 的组合物，其中光学碱产生剂具有由下式(2)表示的化合物：

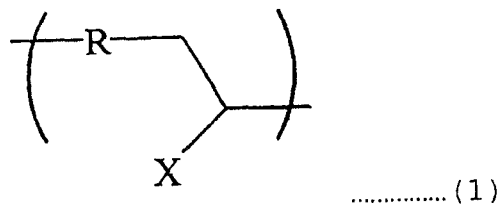


式中 R₁ 是氢、C₁₋₁₀ 烷基或烷氧基、卤素基团、包含一个或多个 Si 原子的 C₁₋₁₀ 烷基或烷氧基；R₂ 是在苯环邻位中任一或两个位置上的硝基；R₃ 是苯基、萘基或 C₁₋₁₀ 线性或环烷基；和 i 是 1 或 2。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中该前体聚合物的重均分子量的范围为 43000-64000。

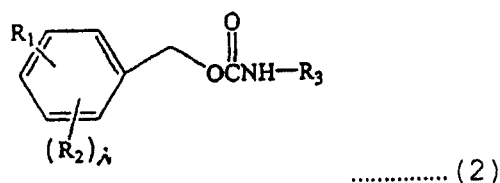
4. 一种形成共轭聚合物图案的方法，该方法包含下面的步骤：

(i) 用涂覆溶液涂覆基质以提供涂覆膜，所述涂覆溶液是通过将一种组合物溶解于有机溶剂中而制得，所述组合物包含具有由式(1)表示的重复单元的前体聚合物和光学碱产生剂；(ii) 在光掩模下将涂覆膜曝光；和(iii) 用有机显影剂将曝光的涂覆膜显影以获得所需的图案：



式中 R 是苯基及由苯基衍生的芳族单环烃；苄基及由苄基衍生的芳族多环烃；乙烯基及由乙烯基衍生的无环不饱和烃；或噻吩及由噻吩衍生的含有一个或多个杂原子的单环不饱和杂环化合物；和 X 是 Br、Cl 或 I，其中该前体聚合物的重均分子量的范围为 5,000-100,000。

5. 权利要求 4 的方法，其中光学碱产生剂是由式(2)表示的化合物：



式中 R₁ 是氢、C₁₋₁₀ 烷基或烷氧基、卤素基团、包含一个或多个 Si 原子的 C₁₋₁₀ 烷基或烷氧基；R₂ 是在苯环邻位中任一或两个位置上的硝基；R₃ 是苯基、萘基或 C₁₋₁₀ 线性或环烷基；和 i 是 1 或 2。

6. 权利要求 4 的方法，其中涂覆溶液包含其量为基于 100 重量份有机溶剂的 3-30 重量份的前体聚合物，和其量为基于 100 重量份前体聚合物的 0.1-2 重量份的光学碱产生剂。

7. 权利要求 4 的方法，其中步骤(i)中所用的每一种有机溶剂和步骤(ii)中所用的有机显影剂独立地选自于氯仿、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、乳酸乙酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基甲酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮及其混合物。

8. 权利要求 7 的方法，其中除了有机溶剂外，还使用相对于 100 重量份有机溶剂其量为 0-10 重量份的助溶剂，所述助溶剂选自于 N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砷及其混合物。

9. 权利要求 4 的方法，其中通过使用 220 nm-450 nm 波长范围内的 UV 光进行曝光。

10. 权利要求 4-9 中任一项的方法，其中该前体聚合物的重均分子量的范围为 43000-64000。

用于形成共轭聚合物图案的组合物和使用该组合物 形成共轭聚合物图案的方法

发明领域

本发明涉及一种用于形成一种共轭聚合物图案的组合物, 和一种图案形成方法。更具体地, 本发明涉及一种用于形成一种共轭聚合物图案的组合物, 其包含一种具有一定结构的前体聚合物和一种光学碱产生剂, 和一种使用它形成一种图案的方法。

发明技术背景

随着IT工业的发展, π -共轭聚合物作为用于有机电致发光、微电子、电光学、光电子学和光子学领域的材料, 已经引起了极大的关注。已经进行了很多努力, 将 π -共轭聚合物用于许多类型的有机电子器件例如存储元件、传感器、太阳能电池和蓄电池, 这是因为聚合物通常提供优异的机械性能以及独特的功能。但是, 对于要用于有机电子器件中的 π -共轭聚合物, 开发一种有效的构图技术是首要的。在现有技术中, 为了形成一种单分子材料的图案, 使用过化学气相沉积(CVD)或溅射技术, 但是那些技术不适合于聚合物材料。

在这方面, 有过各种尝试, 以提供形成 π -共轭聚合物图案的方法, 且迄今报道过一些技术, 诸如扫描电化学显微镜沉积(参见: A. J. Bard, Anal. Chem. **1989**, 61, 132)、筛网印刷(参见: F. Ganier, Science, **1994**, 265, 1684)、微接触印刷(参见: S. Brittain, Phys. World, **1998**, 11, 31)、毛细管中微模变(参见: J. Rogers, Appl. Phys. Lett. **1998**, 73, 294)和软性石印术(参见: Y. Xia, Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 37, 550)。然而这些技术都具有需要附加精密设备的共同缺陷, 因此非常难以将它们付诸实际应用。

而且, 建议过使用光化学反应的光蚀刻技术使 π -共轭聚合物形成图案。例如日本公开专利公报 60-165,786 公开了通过光聚合反应形成聚乙炔图案, 其中乙炔单体溶液被旋涂在一基质上, 涂覆膜在一光掩模下部分地曝光于

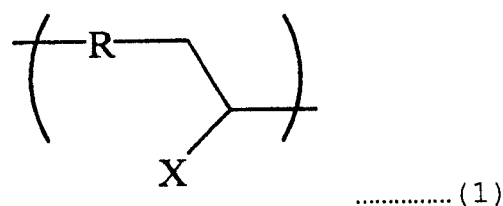
UV 线下，接着被显影形成所需的图案。然而，已经揭示出该方法的缺陷在于，由于在涂覆方法过程中经常发生的乙炔单体的结晶，使得难以形成均匀的涂覆膜，因此不能容易地获得高分辨率的图案。另外，美国专利 USP 4,528,118 公开了一种制备共轭聚合物的方法：通过使用磺酸酯聚合物作为前体，其通过热消除可被转化为共轭聚合物。但是，该方法本身容易形成膜，而不是图案，因此对于现有技术来说，它不能成为一个合适的解决办法。在美国专利 USP 5,976,284 公开了一种使共轭聚合物形成图案的方法，其中将光致抗蚀剂施加于共轭聚合物(例如聚吡咯)层上，然后曝光，显影和选择性干燥蚀刻，制得形成图案的导电膜。但是该方法被认为是不实用的，因为共轭聚合物在其结构上非常受限，以致于很难找到容许的选择性蚀刻和一种最佳的蚀刻气体，而且需要更多的时间和费用。

因此，非常需要一种形成共轭聚合物图案的方便而有效的方法。

发明概述

本发明的特征在于使用一种组合物形成具有高分辨率的清楚图案的方法，该组合物包含一种具有一定化学结构的共轭聚合物的前体和一种光学碱产生剂。

按照本发明的一个方面，提供一种用于形成一种共轭聚合物图案的组合物，该组合物包含一种具有由下式(1)表示的重复单元的前体聚合物和一种光学碱产生剂：



其中 R 是芳族单环烃、芳族多环烃、无环不饱和烃或含有一个或多个杂原子的单环不饱和杂环化合物；和 X 是 Br、Cl 或 I。

按照本发明的另一方面，提供一种形成一种共轭聚合物图案的方法，包括下面步骤：

(i) 用涂覆溶液涂覆基质以提供一涂覆膜，所述涂覆溶液是通过将本发明组合物溶解于有机溶剂中而制得；

- (ii) 在光掩模下将涂覆膜曝光；和
- (iii) 用有机显影剂将曝光涂覆膜显影以提供所需的图案。

通过下文描述的本发明内容，将成功实现本发明的所有上述特征和其他特征。

附图简述

图 1 是表示本发明图案形成方法的示意图；

图 2-5 是表示按照本发明方法形成的图案的 SEM 照片；

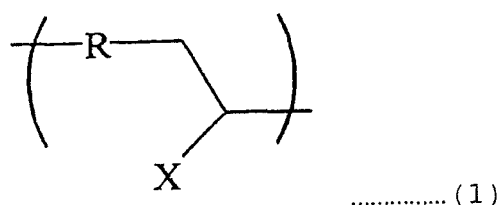
图 6 是说明每一元件的电压-电流密度与电压-发光度之间关系的图表，该元件包括本发明的共轭聚合物膜或现有技术的共轭聚合物膜。

图 7 是说明每一元件的电压与 EL-效率之间关系的图表，该元件包括本发明的共轭聚合物膜或现有技术的共轭聚合物膜。

发明详述

下文详细描述用于形成共轭聚合物图案的本发明组合物。

本发明的组合物包含一种具有由下式(1)表示的重复单元的前体聚合物和一种光学碱产生剂：



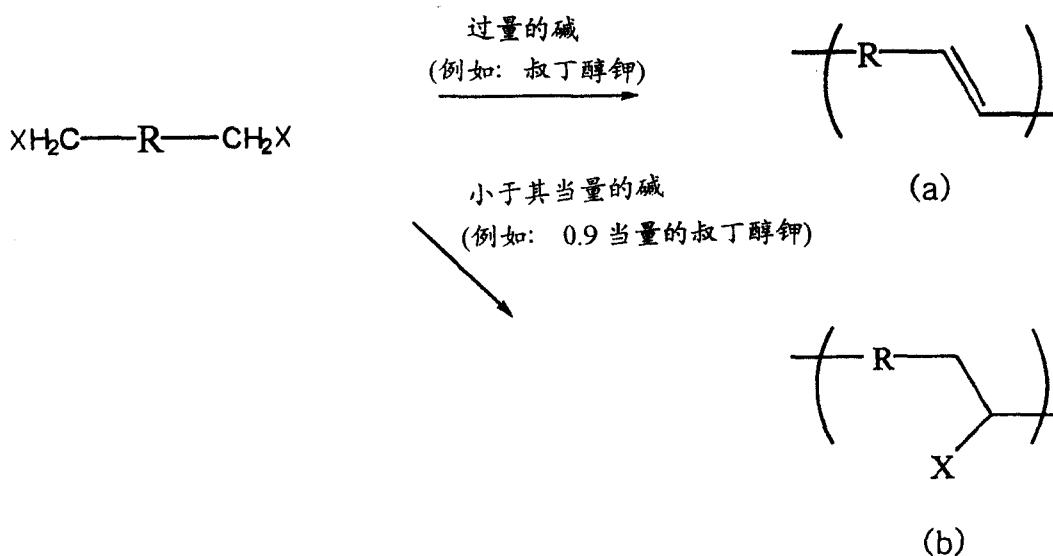
其中 R 是芳族单环烃、芳族多环烃、无环不饱和烃或单环不饱和杂环化合物；和 X 是 Br、Cl 或 I。

在过量碱存在的情况下，将式(1)的前体聚合物中的卤素部分 X 脱离以形成一双键，于是前体转化成共轭聚合物。在上式(1)中，芳族单环烃可举例的是苯基及其衍生物；芳族多环烃可列举的是萘及其衍生物；无环不饱和烃可列举的是乙烯基及其衍生物；和单环不饱和杂环化合物含有一个或多个杂原子诸如 N、O 和 S 且可列举的是噻吩及其衍生物。前体聚合物的重均分子量的范围是 5,000-100,000，且其多分散性(或分子量分布)的范围是 1.1-3.0。

典型地，诸如式(1)中所示卤化前体聚合物能够通过使用 Gilch 方法(参

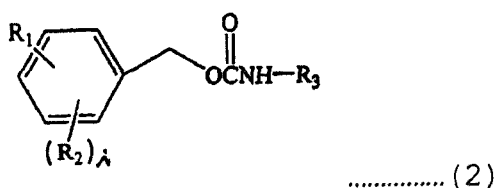
见: J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. 1996, 4, 1337)获得, 其已经被广泛地用于生产以亚乙烯基为基础的共轭聚合物。例如, 其能够在小于其当量的碱的存在下, 由下面的反应图解制备:

反应过程



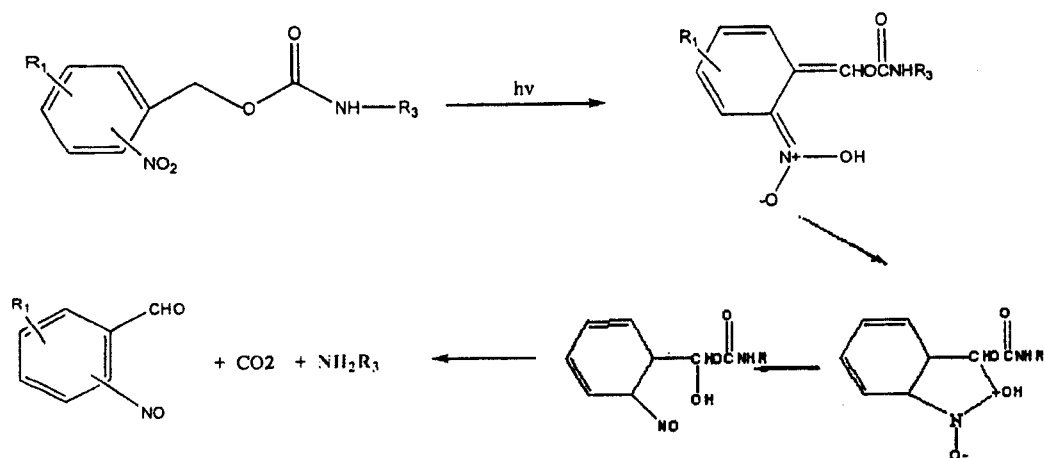
由上述过程(b)获得的前体对于有机溶剂表现出良好的溶解度。但是当由过程(a)在过量碱存在下, 通过脱除卤素基团(halogen group)而转化成共轭形式时, 其表现出急剧减少的溶解度。

本发明组合物中有用的光学碱产生剂可以是本领域公知的任一常规光学碱产生剂, 而具有由式(2)表示的结构的光学碱产生剂是最优选的。



其中 R_1 是氢、 C_{1-10} 烷基或烷氧基、卤素基、包含一个或多个 Si 原子的 C_{1-10} 烷基或烷氧基; R_2 是在苯环邻位中任一或两个位置上的硝基 $[-\text{NO}_2]$; R_3 是苯基、萘基和 C_{1-10} 线性或环烷基; 和 i 是 1 或 2。

通过曝光, 式(2)的光学碱产生剂经历按照如下描述的反应机理的光反应, 产生碱:



按照本发明，共轭聚合物的所需图案能够通过包含下面步骤的方法而获得：(i) 用涂覆溶液涂覆基质以提供一涂覆膜，所述涂覆溶液是通过将本发明组合物溶解于有机溶剂中而制得；(ii) 在光掩模下将该膜曝光；和(iii) 用有机显影剂将曝光了的涂覆膜显影。

对于步骤(i)中所用有机溶剂没有特别限制，但是可选自于氯仿、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、乳酸乙酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基甲酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮及其混合物。另外，除了如上所述的主要溶剂，还可以使用一种或多种助溶剂，其选自于N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和二甲亚砜，以便增强涂覆膜的特性。

在步骤(i)中，将本发明的组合物溶解于有机溶剂中，其量使得所得涂覆溶液包含基于100重量份有机溶剂的3-30重量份前体聚合物，和基于100重量份前体聚合物的0.1-2重量份光学碱产生剂。助溶剂的用量是基于100重量份主要溶剂的0-10重量份。

对于步骤(i)中所用基质没有特别限制，且例如其可由下面制得：无机材料诸如硅和玻璃；有机材料诸如塑料；或包含有机物和无机物的复合材料。适用于步骤(i)的涂覆方法例如可是但不仅限于旋涂、辊涂、浸涂、喷涂、流涂和筛网印刷，而旋涂是最优选的。

在步骤(ii)中，在光掩模下将由步骤(i)中获得的涂覆膜暴露于一光源下。

如果需要, 在曝光之前或之后, 可将膜在 60-150 °C 的温度下预烘干 1-20 分钟。

对于步骤(ii)中所用光源没有特别限制, 但是 220 nm-450 nm 波长范围的 UV 光是优选的。通过曝光, 光学碱产生剂产生过量的碱, 在该碱存在下, 前体聚合物的卤素基团(X)被脱除, 制得如上面反应过程(a)中所示的共轭聚合物, 于是能够获得曝光和未曝光区域之间溶解度的明显差异。

在显影步骤(iii)中, 使用可用于步骤(i)中的任一有机溶剂, 将步骤(ii)中曝光的涂覆膜显影。优选地, 显影剂与步骤(i)中所用的相同溶剂。视具体情况而定, 在显影后, 所得图案可在 90-130 °C 下烘干。

按照本发明, 不仅能够容易地形成共轭聚合物的图案, 而且由此制得的图案能够被理想地用于有机-电器元件例如存储元件、传感器、太阳能电池、蓄电池和有机 EL 等, 当被用于有机 EL 元件中时, 其不仅表现出较高的 EL 效率而且表现出较低的临界电压。

参考下面的实施例能够更清楚地理解本发明。然而, 应该理解的是, 下面的实施例并不是用来以任何方式限制本发明的范围。

制备实施例 1: 聚{(1-溴乙基)-1,4-亚苯基}的制备

通过在-30 °C 氮气气氛中一起搅拌 10 分钟, 将溶解于 3 ml 的 THF 中的叔丁醇钾(t-BuOK, 0.37 mmol)和溶解于 3 ml 的 THF 中的 1,4-溴甲基苯(0.92 mmol)混合。然后将混合物移至室温, 并再搅拌 2 小时。之后, 将混合物倒入冰甲醇中获得沉淀物, 其被溶解于氯仿中并使用甲醇经过再沉淀。在重复如此再沉淀步骤两或三次后, 将所得沉淀物真空干燥 24 小时, 获得标题聚合物。该聚合物的重均分子量(MW)是 64,000 且其分子量分布(MWD)是 1.6。聚合物的 NMR 分析的结果如下:

NMR(CDCl₃, ppm): 5.56-5.15(CHBr), 3.97-2.96(CH₂)和 7.45-6.61(ArH)

制备实施例 2: 聚{(1-溴乙基)-9,9-二正己基亚苄基}的制备

通过在-30 °C 氮气气氛中一起搅拌 15 分钟, 将溶解于 5 ml 的 THF 中的叔丁醇钾(t-BuOK, 0.53 mmol)和溶解于 8 ml 的 THF 中的 2,7-二溴甲基-9,9-二正己基甲基苄(0.87 mmol)混合。在室温下再搅拌 3 小时后, 将混合物倒入冰甲醇中获得沉淀物, 其被溶解于氯仿中并使用甲醇经过再沉淀两或三次。然后将所得沉淀物真空干燥 24 小时, 获得标题聚合物。所得聚合物的重均分子量 MW 是 52,000 且其 MWD 是 1.5。聚合物的 NMR 分析的结果如下:

NMR(CDCl₃, ppm): 5.58-5.81(CHBr), 3.81-2.62(CH₂), 6.81-7.22(m, 6H, 苄基芳族)和1.22-1.41(m, 己基H)

制备实施例3: 聚{(1-溴乙基)-2,5-亚噻吩基}的制备

通过在-30 °C 氮气氛围中一起搅拌 15 分钟, 将溶解于 6 ml 的 THF 中的叔丁醇钾(t-BuOK, 0.58 mmol)和溶解于 8 ml 的 THF 中的 2,5-二溴甲基噻吩(0.87 mmol)混合。在室温下再搅拌 3 小时后, 将混合物倒入冰甲醇中获得沉淀物, 其被溶解于氯仿中并使用甲醇经过再沉淀两或三次。然后将所得沉淀物真空干燥 24 小时, 获得标题聚合物。所得聚合物的重均分子量 MW 是 43,000 且其 MWD 是 1.3。聚合物的 NMR 分析的结果如下:

NMR(CDCl₃, ppm): 3.4-3.5(CHBr), 4.7-5.01(CH₂)和 6.81-7.22(m, 2H, 噻吩基(thienyl))

实施例 1:

将由制备实施例 1 获得的 2 g 聚{(1-溴乙基)-1,4-亚苯基}和 0.01 g 的 2-硝基苄基氧基羰基环己胺溶解于 20 g 甲苯中。通过在 300 rpm 下旋涂 45 秒, 将溶液施加于有机硅片上。由此形成的涂覆膜在 100 °C 下烘焙 30 秒, 然后利用宽范围 Hg 弧光灯, 在具有所需图案的光掩模下曝光。曝光后, 涂覆膜在电热板上再烘焙 60 秒。接着, 涂覆膜用甲苯显影 60 秒, 然后旋转干燥获得 10 μ m 线和空间负图案和直径为 15 μ m 的环形图案。(参见图 2 和 3)

实施例 2:

将由制备实施例 2 获得的 3 g 聚{(1-溴乙基)-9,9-二正己基亚苄基}和 0.02 g 的 2-硝基苄基氧基羰基环己胺溶解于 18 g 甲苯中。通过在 300 rpm 下旋涂 45 秒, 将溶液施加于有机硅片上。由此形成的涂覆膜在 100 °C 下烘焙 30 秒, 然后利用宽范围 Hg 弧光灯, 在具有所需图案的光掩模下曝光。曝光后, 涂覆膜在电热板上再烘焙 60 秒。接着, 涂覆膜用甲苯显影 60 秒, 然后旋转干燥获得 20 μ m 线和空间负图案。(参见图 4)

实施例 3:

将由制备实施例 3 获得的 3 g 聚{(1-溴乙基)-2,5-亚噻吩基}和 0.02 g 的 2-硝基苄基氧基羰基环己胺溶解于 18 g 甲苯中。通过在 300 rpm 下旋涂 45 秒, 将溶液施加于有机硅片上。由此形成的涂覆膜在 100 °C 下烘焙 30 秒, 然后利用宽范围 Hg 弧光灯, 在具有所需图案的光掩模下曝光。曝光后, 涂覆膜在电热板上再烘焙 60 秒。接着, 涂覆膜用甲苯显影 60 秒, 然后旋转干燥获得

30 μ m 线和空间负图案。(参见图 5)

实施例 4:

将聚苯乙烯磺酸(PEDOT)旋涂在透明 ITO 基质上并在 100 °C 下烘焙 5 小时, 获得 30 nm 空穴注入层。在该层上, 将涂覆溶液以 300 rpm 旋涂 45 秒, 其中该涂覆溶液是通过在 18 g 甲苯中溶解 2 g 聚{(1-溴乙基)-2,5-亚噻吩基}和 0.02 g 的 2-硝基苄基氧基羰基环己胺而制得。在 100 °C 下预烘焙 30 秒后, 用 Hg 弧光灯照射该膜, 并在电热板上再次烘焙 60 秒, 获得发光层, 在该层上, 在 100 °C 下气相沉积钙和铝(Ca/Al = 100 nm/100 nm)经过 5 分钟, 获得宽度为 0.2 cm² 的样品装置。

使用该样品装置, 测定电性能, 在图 6 和 7 中分别给出了说明电压与电流密度之间关系和电压与发光度之间关系的图表。

比较例 1:

除了使用由制备实施例 3 制得的 2 g 聚{(1-溴乙基)-2,5-亚噻吩基}代替包含聚合物前体和光学碱产生剂的组合物外, 在 300 °C 真空炉中进行热消除 6 小时, 制备发光层, 以与实施例 4 相同的方式获得样品装置。使用该样品装置, 测定电性能, 在图 6 和 7 中分别给出了说明电压与电流密度之间关系和电压与发光度之间关系的图表。

由实施例 4 和比较例 1 的结果可以看出, 不仅本发明的装置表现出较高的电流密度和发光度值, 而且其具有使得该装置在较低电压下驱动的较低临界电压。

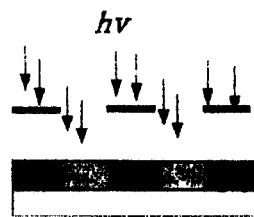
如上所述, 利用本发明组合物, 能够容易和有效地获得共轭聚合物图案。按照本发明制得的共轭聚合物图案可被用于生产有机电子器件诸如存储元件、传感器、太阳能电池和蓄电池等等。尤其当在有机 EL 器件中采用本发明的图案时, 与现有技术相比, 其 EL 效率非常高, 同时其临界电压很低。

本领域中的任何熟练人员会很容易地对本发明进行简单改进和变化, 应该理解的是, 所有这样的改进和变化都包含在本发明的范围内。

1. 涂覆



2. 曝光



3. 显影/烘焙



图 1

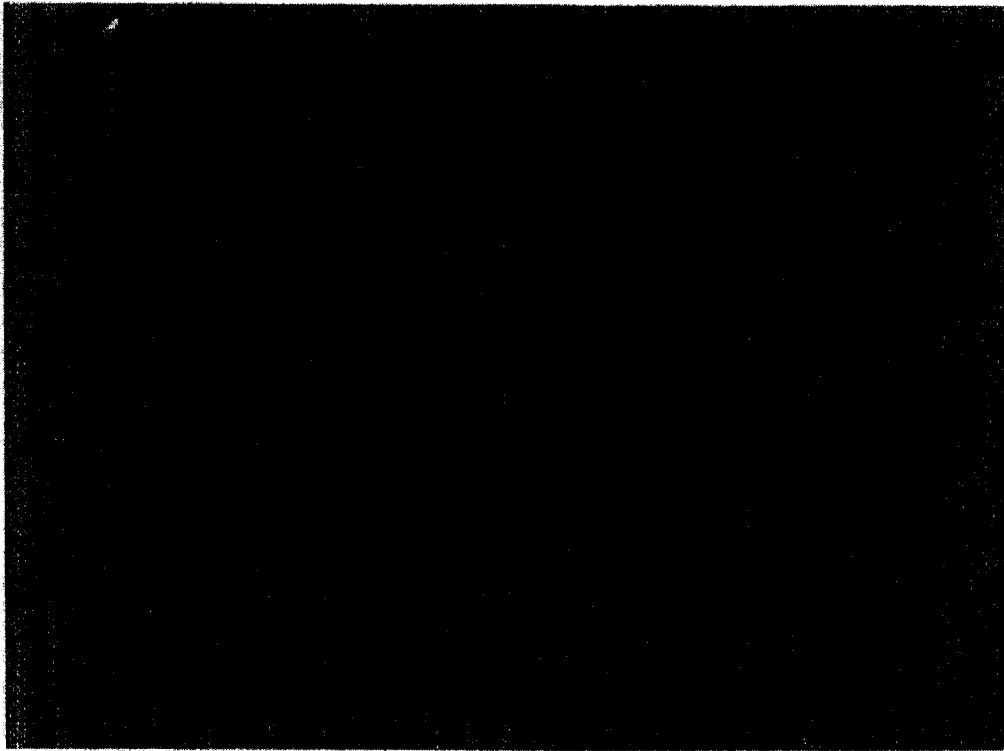


图 2

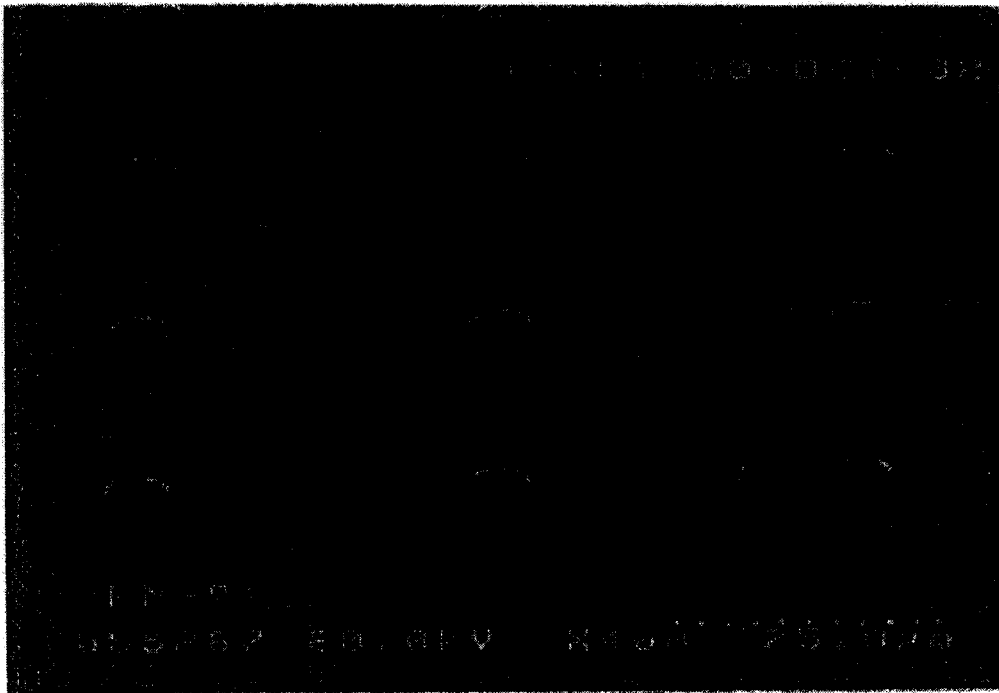


图 3

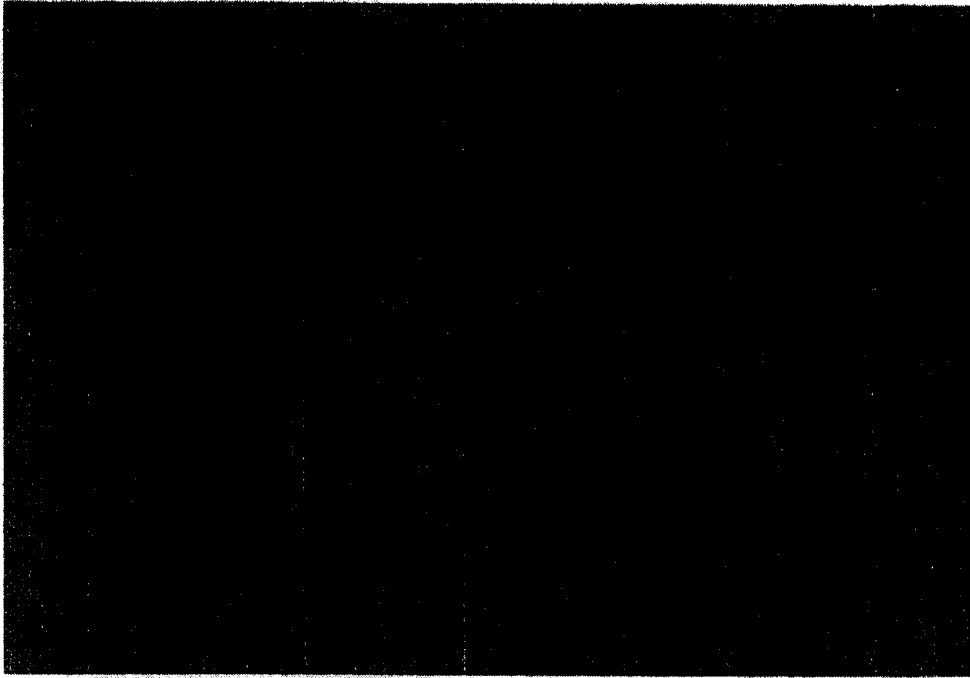


图 4

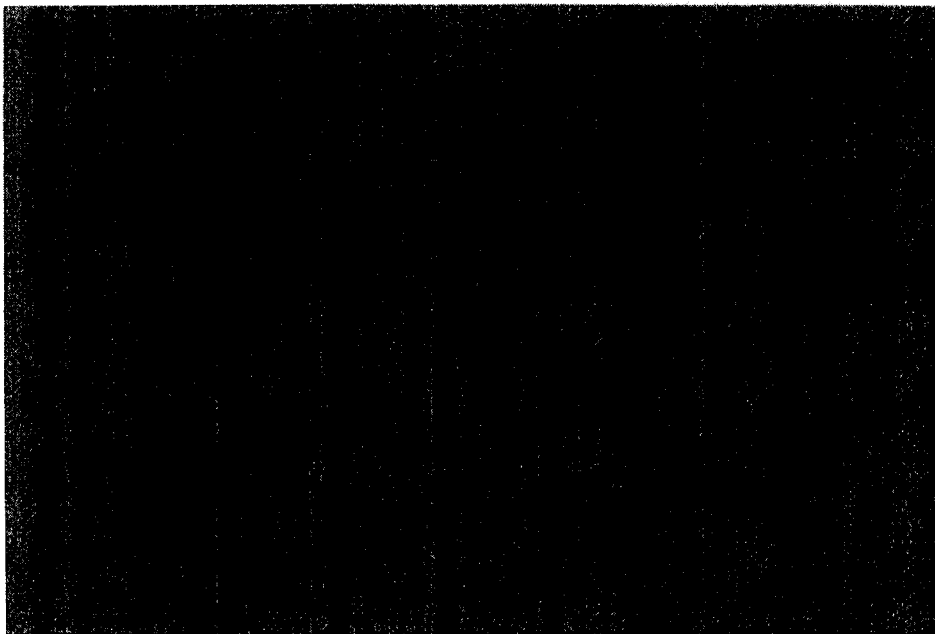
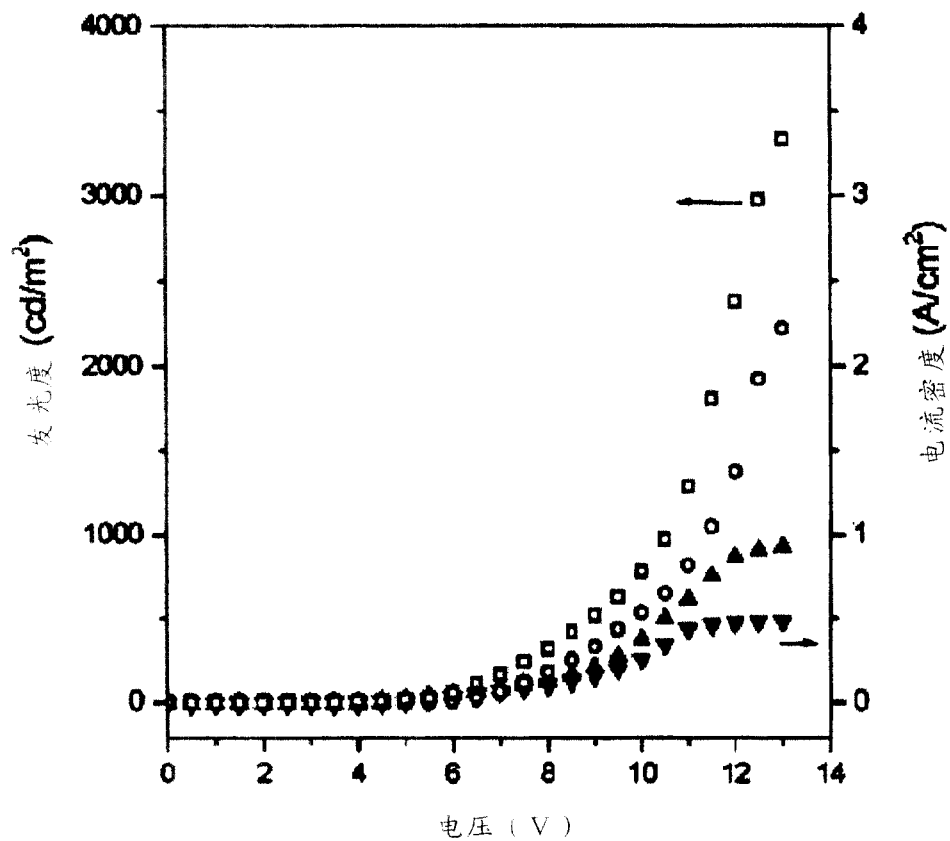


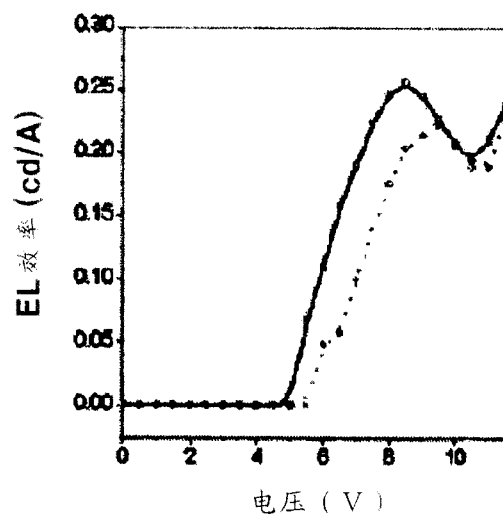
图 5



比较例1装置的电压-电流密度(▼)和电压-发光度(○)

实施例4装置的电压-电流密度(▲)和电压-发光度(□)

图 6



虚线: 比较例1制得的装置

实线: 实施例4制得的装置

图 7