



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103262191 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201180060055.6

(22)申请日 2011.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103262191 A

(43)申请公布日 2013.08.21

(30)优先权数据
1021382.5 2010.12.16 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2011/052503 2011.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/080750 EN 2012.06.21

(73)专利权人 剑桥企业有限公司
地址 英国剑桥

(72)发明人 方俊峰 高峰 B·瓦莱克维茨
G·佩斯 R·H·佛兰德
W·T·S·胡克

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 王海宁

(51)Int.Cl.
H01G 9/20(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件

W0 2010125403 A1,2010.11.04,
CN 1881622 A,2006.12.20,
Frederik C. Krebs, Matteo
Biancardo.Dye sensitized photovoltaic
cells: Attaching conjugated polymers to
zwitterionic ruthenium dyes.《Solar Energy
Materials & Solar Cells》.2005,第90卷(第2
期),142-165.

Frederik C. Krebs, Matteo
Biancardo.Dye sensitized photovoltaic
cells: Attaching conjugated polymers to
zwitterionic ruthenium dyes.《Solar Energy
Materials & Solar Cells》.2005,第90卷(第2
期),142-165.

AYYAPPANPILLAI AJAYAGHOSH.Chemistry
of Squaraine-Derived Materials: Near-IR
Dyes, Low Band Gap Systems, and Cation
Sensors.《ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH》
.2005,第38卷(第6期),449-459.

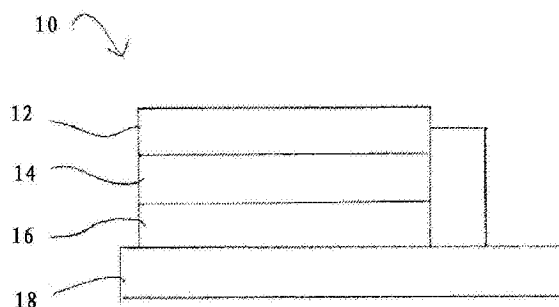
AYYAPPANPILLAI AJAYAGHOSH.Chemistry
of Squaraine-Derived Materials: Near-IR
Dyes, Low Band Gap Systems, and Cation
Sensors.《ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH》
.2005,第38卷(第6期),449-459.

审查员 蔡婷婷

权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称
有机半导体

(57)摘要
一种光电器件,其包含电荷传输层,所述电
荷传输层包括含有一种或多种两性离子的第一
半导体聚合物。



1. 一种光电器件,其包含电荷传输层,所述电荷传输层包括第一半导体聚合物,所述第一半导体聚合物包括多个第一重复单元,所述多个第一重复单元中的每个重复单元具有至少一个两性离子取代基。

2. 根据权利要求1所述的光电器件,其中,所述两性离子取代基包括至少一个季胺基或者包括磺酸根基团。

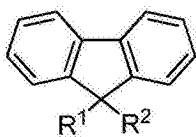
3. 根据权利要求1所述的光电器件,其中,所述两性离子取代基包含被至少1个原子中心分隔开的阳离子中心和阴离子中心。

4. 根据权利要求3所述的光电器件,其中,所述两性离子取代基包含被2、3、4、5或更多个原子中心分隔开的阳离子中心和阴离子中心。

5. 根据权利要求3或4所述的光电器件,其中,所述原子中心是碳原子中心。

6. 根据权利要求1或2所述的光电器件,其中,所述第一重复单元包括苄残基。

7. 根据权利要求1或2所述的光电器件,其中,所述第一重复单元包括以下结构:



其中,R¹包括一个两性离子取代基。

8. 根据权利要求7所述的光电器件,其中,所述R²包括H或C₁至C₁₀的直链或支链的烷基、烯基或炔基链、或不同于R¹的两性离子取代基。

9. 根据权利要求7所述的光电器件,其中,R¹和R²包括相同的两性离子取代基。

10. 根据权利要求1或2所述的光电器件,其中,所述第一半导体聚合物包括第二重复单元。

11. 根据权利要求10所述的光电器件,其中,所述第二重复单元包括苄残基。

12. 根据权利要求11所述的光电器件,其中,所述第二重复单元包括9,9-二辛基苄。

13. 根据权利要求10所述的光电器件,其中,所述第一半导体聚合物包括所述第一重复单元与所述第二重复单元的交替共聚物。

14. 根据权利要求1所述的光电器件,其中,所述电荷传输层被设置在发光层与阴极之间。

15. 根据权利要求14所述的光电器件,其中,所述电荷传输层被设置为与所述发光层和/或所述阴极直接相邻。

16. 根据权利要求1所述的光电器件,其中,所述电荷传输层设置在光伏层与阴极之间。

17. 根据权利要求16所述的光电器件,其中,所述电荷传输层被设置为与所述光伏层和/或所述阴极直接相邻。

18. 根据权利要求14或16所述的光电器件,其中,所述阴极包含从铝、钙、氧化铟锡(ITO)、金、银中选取的一种或多种材料。

19. 根据权利要求1所述的光电器件,其中,所述电荷传输层为至少1nm厚。

20. 根据权利要求1所述的光电器件,其中,所述电荷传输层为电子传输层。

21. 根据权利要求19所述的光电器件,其中,所述电荷传输层的厚度是1nm至20nm。

22. 一种半导体聚合物,包含多个第一重复单元,所述多个第一重复单元中的每个重复单元具有至少一个两性离子取代基,其中所述两性离子取代基包含被大于2个原子中心与

第一阴离子电荷中心分隔开的第一阳离子电荷中心。

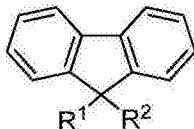
23. 根据权利要求22所述的半导体聚合物, 其中, 所述原子中心是碳原子中心。

24. 根据权利要求22所述的半导体聚合物, 其中, 所述两性离子取代基包括至少一个季胺基。

25. 根据权利要求22或24所述的半导体聚合物, 其中, 所述两性离子取代基包括磺酸根基团。

26. 根据权利要求22或24所述的半导体聚合物, 其中, 所述第一重复单元包括苄残基。

27. 根据权利要求22或24所述的半导体聚合物, 其中, 所述第一重复单元包括以下结构:



其中, R^1 包括一个两性离子取代基。

28. 根据权利要求27所述的半导体聚合物, 其中, 所述 R^2 包括第二种不同的两性离子基团、H或C₁至C₁₀的直链或支链的烷基、烯基或炔基链。

29. 根据权利要求27所述的半导体聚合物, 其中, R^1 和 R^2 包括相同的两性离子取代基。

30. 根据权利要求22或24所述的半导体聚合物, 其包括第二重复单元。

31. 根据权利要求30所述的半导体聚合物, 其中, 所述第二重复单元包括苄残基。

32. 根据权利要求31所述的半导体聚合物, 其中, 所述第二重复单元包括9,9-二辛基苄。

33. 根据权利要求30所述的半导体聚合物, 包括所述第一重复单元和所述第二重复单元的交替共聚物。

34. 电子注入材料, 其包含根据权利要求22至33中任一项所述的半导体聚合物。

35. 电子传输材料, 其包含根据权利要求22至33中任一项所述的半导体聚合物。

36. 一种制造半导体两性离子聚合物的方法, 所述方法包括:

- 使至少第一共轭单体聚合从而形成导电聚合物; 以及
- 使所述聚合物与至少一种两性离子形成反应物反应从而形成导电的两性离子聚合物。

37. 根据权利要求36所述的方法, 其中, 所述第一共轭单体包括至少一个叔胺取代基, 使得由其形成的导电聚合物包括叔胺取代的聚合物。

38. 根据权利要求36或37所述的方法, 其中, 所述第一两性离子形成反应物包括带负电荷的物类或者其前体。

39. 根据权利要求38所述的方法, 其中, 所述带负电荷的物类或其前体包括砷。

40. 根据权利要求36或37所述的方法, 其中, 所述第一单体与至少一种其它单体共聚合。

41. 根据权利要求40所述的方法, 其中, 所述第一单体与无胺单体共聚合。

42. 根据权利要求36或37所述的方法, 其中, 所述聚合包括Suzuki聚合。

43. 根据权利要求36或37所述的方法, 其中, 所述聚合包括Yamamoto或Stille聚合。

有机半导体

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体,并且具体但并非专门地涉及可用于光电器件例如光响应器件中的聚合物半导体。

背景技术

[0002] 半导体有机材料在许多光电器件中构成对常规无机半导体的显著有效的替代,这些光电器件包括发光二极管(LED)、光伏(PV)二极管、场效应晶体管(FET)、和激光器。在一般类别的有机半导体中,共轭聚合物例证了有机半导体可以具有优于无机半导体的显著材料优势,包括适于印制电子器件的化学可调节的光电特性和低温、基于溶液的处理。

[0003] 包含半导体聚合物主链(具有从其悬垂的电荷位置以及与那些电荷位置相关联的抗衡离子)的共轭聚合电解质(CPE)已显示用于光电器件中,例如当用作电荷传输(例如,电子传输或电子注入)材料时。特别地,CPE的电特性与它们在极性溶剂中的溶解度相结合使得它们称为例如LED和PV中的材料的引人注目的候选物。

[0004] 但是,包括CPE在内的光电器件具有慢的接通时间。不期望受任意具体理论约束,认为这至少部分是由于抗衡离子的迁移,这也可导致内部场的重新分布。此外,这些移动的抗衡离子也似乎使器件操作机制更复杂,因为它们可改变所述一个或两个电极的功函数。此外,例如在OLED中,抗衡离子可影响发光层的掺杂特性。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供用于电子器件的材料,所述材料具有CPE的优点,同时最小化诸如上述那些的缺点。本发明的另外的目的是提供包括此类材料的电子器件。

[0006] 在第一方面,本发明提供了一种光电器件,其包含电荷传输层,所述电荷传输层包括含有一种或多种两性离子的第一半导体聚合物。

[0007] 在第二方面,本发明提供了一种光电器件,其包含电荷传输层,所述电荷传输层包括含有共价连接到所述聚合物的一种或多种两性离子的第一半导体聚合物。

[0008] 在本说明书中,术语“两性离子”应当代表以稳定的电荷中性的形式存在的结构部分(moiety),所述结构部分具有至少一个正式的正电荷中心和至少一个负电荷中心。

[0009] 在本说明书中,术语“两性离子取代基”指的是连接到分子(例如,聚合物)的具有两性离子特征的独特结构部分。

[0010] 优选地,所述一种或多种两性离子共价地连接到所述半导体聚合物主链。

[0011] 优选地,所述第一半导体聚合物包括具有至少一个两性离子取代基的第一重复单元。

[0012] 优选地,所述两性离子取代基包括至少一个季胺基。

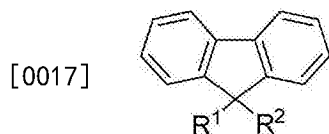
[0013] 优选地,所述两性离子取代基包括磺酸根基团。

[0014] 优选地,所述两性离子取代基包括被至少1个,例如2、3、4、5或更多个原子(例如,碳)中心例如介于2与20之间的整数、如2个和10个原子中心隔开的阴离子中心和阳离子中

心。

[0015] 优选地,所述第一重复单元包括苄残基。

[0016] 优选地,所述第一重复单元包括以下结构:



[0018] 其中, R^1 包括所述或一个两性离子取代基。

[0019] 优选地, R^2 包括所述或一个两性离子基团(例如,不同的两性离子基团)、H或者 C_1 至 C_{10} 直链或支链的烷基、烯基、或者炔基链。

[0020] 更优选地, R^1 和 R^2 均包括两性离子取代基,例如相同的两性离子取代基。

[0021] 优选地,所述两性离子取代基中的一种或多种包括被多于2个的原子(例如,碳)中心与第一阴离子电荷中心隔开的第一阳离子电荷中心。

[0022] 优选地,所述第一半导体聚合物包括第二重复单元。

[0023] 优选地,所述第二重复单元包括苄残基例如9,9-二辛基苄。

[0024] 优选地,所述第一半导体聚合物包括所述第一重复单元和所述或一种第二重复单元的交替共聚物。

[0025] 在一些实施方案中,所述电荷传输层被设置在发光层与阴极之间,例如所述电荷传输层被设置成与所述发光层和/或所述阴极直接相邻。

[0026] 在其他实施方案中,所述电荷传输层被设置在光伏层与阴极之间,例如所述电荷传输层被设置成与所述光伏层和/或所述阴极直接相邻。

[0027] 优选地,所述阴极包括从铝、钙、氧化铟锡(ITO)中选取的一种或多种材料。

[0028] 优选地,所述电荷传输层(例如,所述电子传输层)的厚度是至少1nm(例如,至少2nm、至少5nm、至少7nm或至少9nm)。

[0029] 优选地,所述电荷传输层的厚度(例如,所述电子传输层)介于1nm与20nm之间。更优选地,所述电荷传输层的厚度介于2nm与10nm之间。

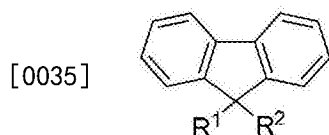
[0030] 在另外的方面,本发明提供了一种半导体聚合物,所述半导体聚合物包括具有至少一个两性离子取代基的第一重复单元,其中所述两性离子取代基包括被多于2个的原子(例如,碳)中心与第一阴离子电荷中心隔开的第一阳离子电荷中心。

[0031] 优选地,所述两性离子取代基包括至少一个季胺基。

[0032] 优选地,所述两性离子取代基包括磺酸根基团。

[0033] 优选地,所述第一重复单元包括苄残基。

[0034] 优选地,所述第一重复单元包括以下结构:



[0036] 其中, R^1 包括所述或一个两性离子取代基。

[0037] 优选地, R^2 包括所述或一个两性离子基团(例如,不同的两性离子基团)、H或者 C_1 至 C_{10} 直链或支链的烷基、烯基、或者炔基链。

[0038] 更优选地, R^1 和 R^2 均包括两性离子取代基,例如相同的两性离子取代基。

- [0039] 优选地,所述半导体聚合物包括第二重复单元。
- [0040] 优选地,所述第二重复单元包括苄残基,例如9,9-二辛基苄。
- [0041] 优选地,所述半导体聚合物包括所述第一重复单元和所述或一种第二重复单元交替共聚物。
- [0042] 在另外的方面,本发明提供了包括上述半导体聚合物的电子注入材料。
- [0043] 在另外的方面,本发明提供了包括上述聚合物的电子传输材料。
- [0044] 在另外的方面,本发明包括制造半导体两性离子聚合物的方法,所述方法包括:使至少第一共轭单体聚合从而形成导电聚合物,并且使所述聚合物与至少一种两性离子形成反应物反应从而形成所述导电两性离子聚合物。
- [0045] 优选地,所述第一共轭单体包括至少一个叔胺取代基,例如使得由其形成的半导体聚合物包括叔胺取代的聚合物。
- [0046] 优选地,所述第一两性离子形成反应物包括带负电荷的物类或其前体,例如用于与所述或一种叔胺基反应。
- [0047] 优选地,所述带负电荷的物类或其前体包括砷。
- [0048] 优选地,所述方法包括使所述第一单体与至少一种其它单体例如无胺单体共聚合。
- [0049] 优选地,所述聚合包括Suzuki聚合。
- [0050] 在一些实施方案中,所述聚合包括Yamamoto或Stille聚合。

附图说明

- [0051] 为了更好地理解本发明,现在将参照下述附图仅以举例方式来描述本发明,其中:
- [0052] 图1示出了用于本发明的导电聚合物的合成途径;
- [0053] 图2示出了根据本发明的光电器件的示意图;
- [0054] 图3示出了根据本发明的器件和现有技术器件的亮度对电压的曲线图;
- [0055] 图4示出了根据本发明的器件和现有技术器件的效率对电压的曲线图;
- [0056] 图5示出了根据本发明的材料和现有技术材料的吸收强度对波长的曲线图;
- [0057] 图6示出了根据本发明的材料和现有技术材料的光致发光强度对波长的曲线图;
- [0058] 图7示出了根据本发明的器件的光致发光和电流密度对时间的曲线图;
- [0059] 图8示出了根据本发明的器件和现有技术器件的电容性电荷和电荷密度相对于电压的曲线图。

具体实施方式

- [0060] 根据以下方法合成一种电荷中性的共轭聚合电解质。
- [0061] 在本领域中公知的条件下,通过2,7-双(1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-9,9-二辛基苄(1)与2,7-二溴-9,9-双((N,N-二甲氨基)乙基)苄(2)(2,7-dibromo-9,9-bis((N,N-dimethylamino)ethanyl)fluorene)的钯介导的Suzuki缩合聚合来合成中性的叔胺聚合物。所形成的中性叔胺聚合物(3)可溶于有机溶剂例如氯仿、THF和甲苯,但不溶于甲醇、DMSO和水。
- [0062] 随后通过在甲苯/甲醇与1,4-丁磺酸内酯中在70℃下回流3天而使该聚合物季胺

化。所生成的两性离子共轭聚合电解质(4)可溶于甲醇和DMSO。该聚合电解质的元素分析显示第一聚合物的叔胺几乎100%转变为磺基三甲铵乙内酯两性离子基团。

[0063] 图1中示出了上述系列反应的合成途径。

[0064] 图2示出了根据本发明的简单的光电器件10。器件10按顺序包括铝阴极层12、含有两性离子聚合电解质的2nm厚的电子传输层14、含有聚(9,9-二辛基芴)-共-苯并噻二唑(F8BT)的100nm厚的发光层16、和ITO/PEDOT:PSS阳极18。

[0065] 通过以下方式制成器件10:将阳极18、发光层18和电子传输层14成功地旋涂到玻璃基底上,然后将铝阴极12沉积到电子传输层14上。

[0066] 实施例1

[0067] 对上述的器件10进行亮度相对于电压的测试。测试的结果绘制在图3中。接通电压(定义为亮度达到 1cd/m^2 的电压)为2.3V,并且在3V下亮度增加到 1900cd/m^2 以及在5.8V下达到最大值 80000cd/m^2 。

[0068] 实施例2

[0069] 对相同的器件10进行电流效率相对于电压的测试。测试的结果绘制在图4中。发现5.8V下的效率是 8.8cd/A (相应的电流密度为 910.5cd/m^2),最大效率为 10.4cd/A (在 26000cd/m^2 的亮度下)。值得注意的是,器件效率在操作电压下是稳定的,直至5.8V没有观察到明显的降低。

[0070] 对比例

[0071] 制备第一对比器件以便按顺序包括铝/钙阴极、F8BT发射层和PEDOT:PSS阳极。

[0072] 制备第二对比器件以便按顺序包括铝阴极、F8BT发射层和PEDOT:PSS阳极。

[0073] 对比例1

[0074] 对第一对比器件进行亮度相对于电压以及效率相对于电压的测试。结果分别绘制在图3和4中。

[0075] 正如预期的,第一对比器件由于差的电子注入而在这两项测试中均表现很差。具体地,应当指出,接通电压为大约7.5V,远远高于对实施例1所观察到的2.3V。

[0076] 对比例2

[0077] 也对第二对比器件进行亮度相对于电压以及效率相对于电压的测试。结果分别绘制在图3和4中。

[0078] 发现第二对比器件的接通电压与实施例1的接通电压基本相同,这能够通过F8BT的LUMO(2.94eV)与Ca的功函数(2.87eV)之间的小差异来解释。但是,发现第二对比器件的最大亮度仅为 $30,000\text{cd/m}^2$,小于实施例1的器件的最大亮度的一半。此外,发现第二对比器件的能量转换效率是实施例2中所观察到的大约一半。

[0079] 实施例3

[0080] 对两性离子聚合电解质的膜的吸收特性(实施例3a)与光致发光特性(实施例3b)进行测试。结果分别绘制在图5和6中。

[0081] 对比例3

[0082] 对中性叔胺聚合物(3)的膜的吸收特性(对比例3a)与光致发光特性(对比例3b)进行测试。结果分别绘制在图5和6中。

[0083] 实施例4

[0084] 对两性离子聚合电解质在甲醇中的溶液的溶液吸收特性(实施例4a)和溶液光致发光特性(实施例4b)进行测试。结果分别绘制在图5和6中。

[0085] 对比例4

[0086] 对中性叔胺聚合物(3)在氯仿中的溶液的溶液吸收特性(对比例4a)和溶液光致发光特性(对比例4b)进行测试。结果分别绘制在图5和6中。

[0087] 如从图5和6中可以看出,对于两性离子聚合电解质和中性聚合物F8BT的薄膜吸收和光致发光光谱非常相似,这表明两性离子聚合电解质的电子特性不会受两性离子型侧链的强偶极影响。

[0088] 通过循环伏安法发现两性离子聚合电解质和F8BT的HOMO各自为5.6eV。通过吸收开始(onset)发现相应的LUMO分别为2.67eV和2.64eV。这些数值可能建议本领域的技术人员在铝电极(功函数为4.28eV)与F8BT发射层之间包括另外的两性离子聚合电解质层将实际上增加电子注入势垒。已令人意外地显示出与此相反的情形。

[0089] 实施例5

[0090] 对与实施例1中测试的器件相似、但是具有7nm厚的含有两性离子聚合电解质的电子传输层的器件进行测试,以测量其在4.9V的矩形1Hz电压脉冲期间的亮度(实施例5a)和电流密度动态(实施例5b)。结果绘制在图7中。

[0091] 观察到在4.9V下的响应时间为大约10 μ s,这与金属电极的使用一致。应当理解该响应时间比利用共轭聚合电解质作为电子注入层的其他器件的响应时间更快。

[0092] 实施例6和7

[0093] 将在实施例5中测量的电流的时间相关性(并且如在图7中示出)、以及具有含两性离子聚合物的10nm厚的电子传输层的相似器件(分别为实施例6和7)的等效数据进行积分以显示在器件中积累的电荷。在图8中以相对于电压的曲线图显示出电容性电荷积累和电荷密度。

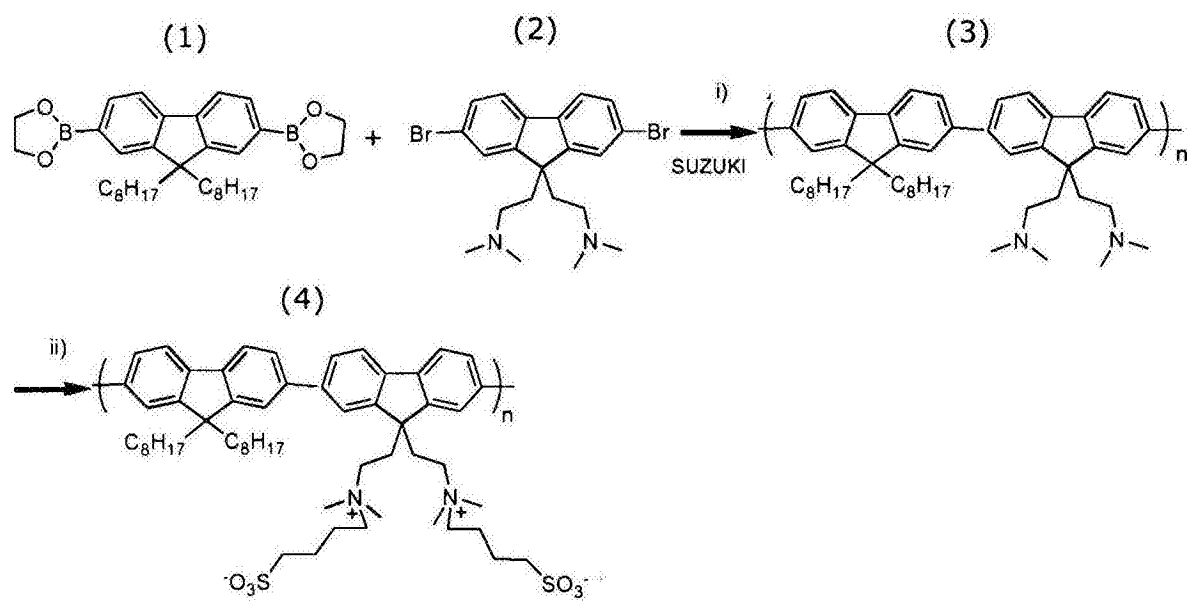
[0094] 对比例5

[0095] 对标准对比器件的相似电流时间相关性数据进行积分以显示在器件中积累的电荷。在图8中以相对于电压的曲线图显示出电容性电荷积累和电荷密度。

[0096] 这些数据显示,除了标准器件的随电压线性上升的电容性充电之外,含有两性离子的器件显示高出阈值近3V的额外充电。不希望受任何具体理论约束,据认为该额外的充电是由于两性离子在0-10 μ s时间尺度期间的再定向。

[0097] 本发明的两性离子聚合电解质因此提供了作为电荷传输材料的优异性能,同时维持快速的切换时间和高效率,并且不会损害发射频率。

[0098] 本领域的技术人员将容易理解的是,可在所述聚合结构中纳入替代性或另外的离子物类。还将理解的是,其它两性离子CPE和分子半导体(例如,富勒烯)可用于本文所述的发明中。



条件: i) Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃, 甲苯, 回流, 3天;
ii) THF/ 甲醇, 1, 4-丁磺酸内酯, 70°C, 3天

图1

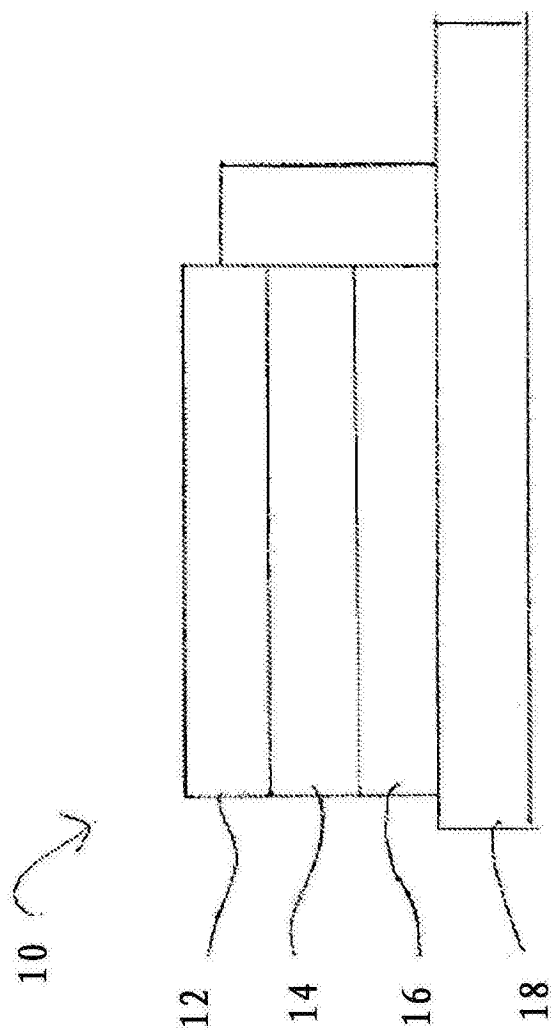


图2

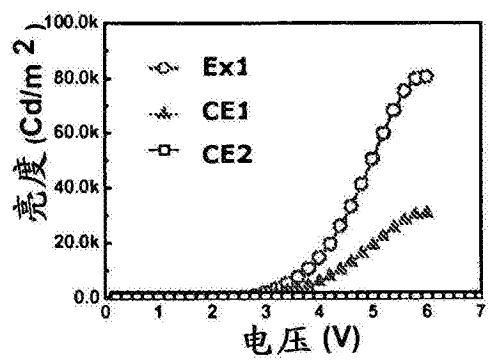


图3

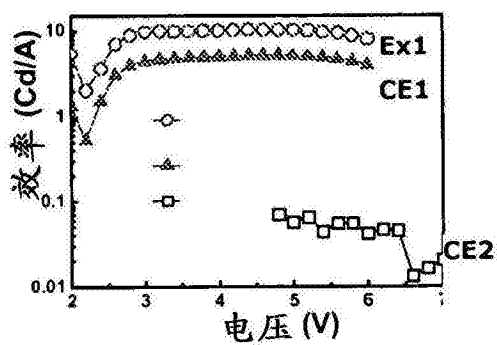


图4

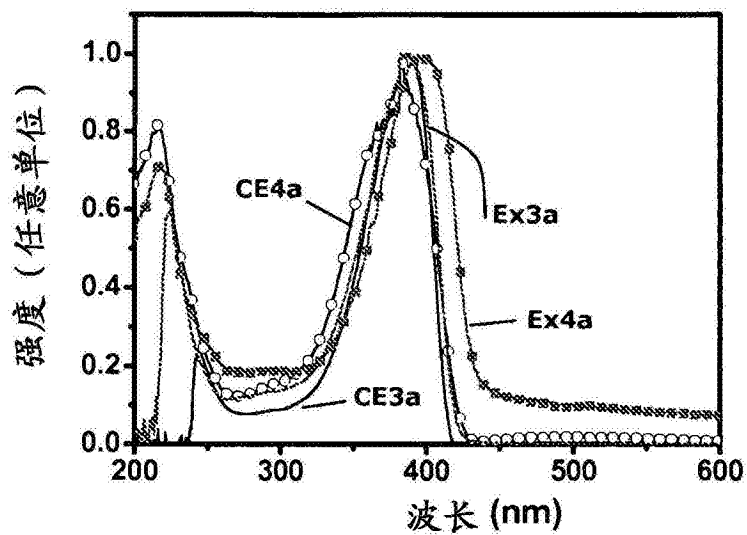


图5

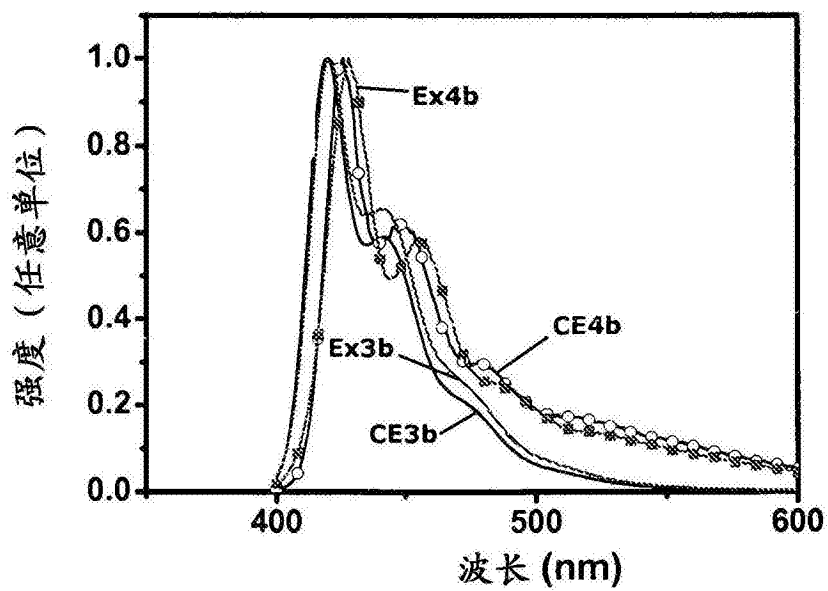


图6

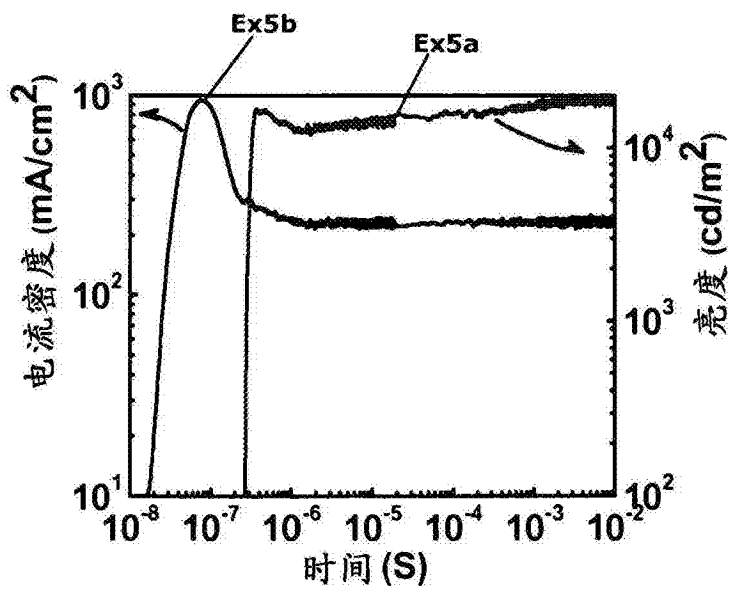


图7

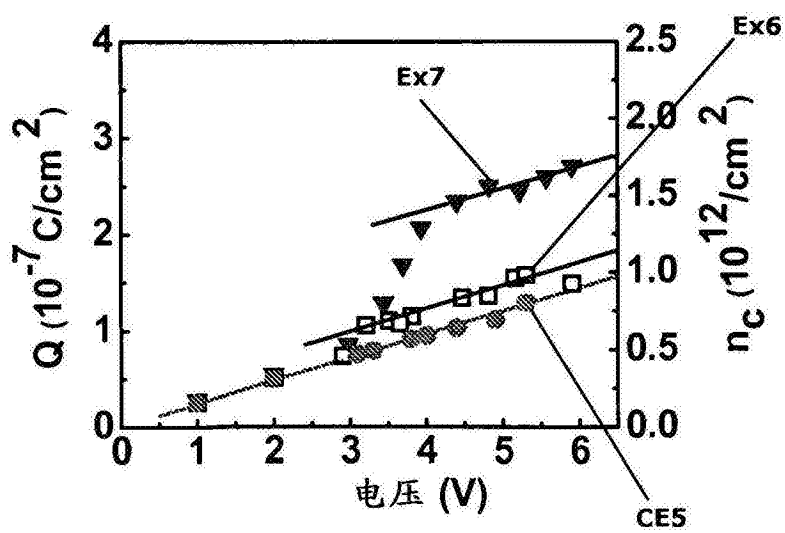


图8