

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2013 年 9 月 6 日 (06.09.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/127227 A1

(51) 国际专利分类号:

C08G 61/02 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C08G 61/10 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/086424

(22) 国际申请日: 2012 年 12 月 12 日 (12.12.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201210050653.1 2012 年 2 月 29 日 (29.02.2012) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 黄飞 (HUANG, Fei); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 管星 (GUAN, Xing); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 张凯 (ZHANG, Kai); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 曹镛 (CAO, Yong); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROP-

ERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号华南理工大学教学二区 8 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: AMINE-OXIDE-GROUP-CONTAINING CONJUGATED POLYMER PHOTOELECTRIC MATERIAL AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料及其应用

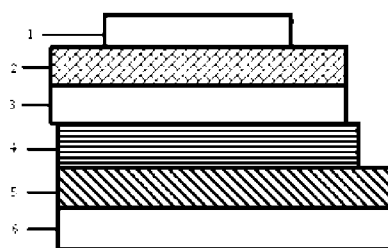


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: Disclosed are an amine-oxide-group-containing conjugated polymer photoelectric material and application thereof. The amine-oxide-group-containing conjugated polymer photoelectric material consists of conjugated main chains and a side chain containing an amine oxide unit, and is applied in an organic photoelectric device. The material has desirable alcohol/water solubility and photoelectric properties, is suitable for making a multi-layer solution for machining a device, and meanwhile can prevent an adverse effect incurred by freely moving counter ions in a common polyelectrolyte to the device. The material may be used as a cathode interface modification layer applied in organic photoelectric devices such as light-emitting and photovoltaic devices, so as to improve performance of the devices.

(57) 摘要: 公开了一类含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料及其应用。所述含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料由共轭的主链及含有氧化胺单元的侧链组成, 应用在有机光电器件中。所述材料具有良好的醇/水溶性以及光电性能, 适合做多层溶液加工器件, 同时可避免常见聚电解质中可自由移动的反离子对器件的不利影响, 所述材料可以作为阴极界面修饰层应用在发光、光伏等有机光电器件中, 改善器件性能。



WO 2013/127227 A1

含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料及其应用

技术领域

本发明涉及高分子光电材料领域，具体涉及一类含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料及其应用。

背景技术

自从 1990 年第一个聚合物电致发光二极管发明以来，聚合物电光电材料得到了学术界和工业界的广泛关注。

为了实现高效的聚合物电致发光器件，电子和空穴分别从阴极和阳极高效的注入是其中的关键。因此，很多高效的聚合物电致发光器件都是采用多层器件结构，即除了发光层外，还含有一层或多层空穴传输/注入层或电子传输/注入层。因此，除了开发优异的发光材料，开发优异的电子传输/注入材料和空穴传输/注入材料也是实现高效聚合物电致发光器件的关键。

此前的研究发现共轭聚电解质及其中性前驱体是一类非常优异的电子注入/传输材料，这类材料在极性溶剂中有很好的溶解性，同时具有优异的电子传输性能，从而使得制备高效多层结构的聚合物电致发光器件成为可能。此外，这类材料还能有效的增加从高功函数的金属（如铝，银，金）向聚合物半导体的电子注入，更有利于以印刷的方式实现高分子多层器件（Adv. Mater. 2007, 19, 810.）。后续的研究表明，这类共轭聚电解质材料不但可用于发光器件，还可作为界面修饰层大幅提高有机太阳能电池、场效应晶体管的性能。

然而，绝大多数的共轭聚电解质都有可自由移动的对离子，对离子有可能能够扩散到发光层从而影响器件的长期稳定性。此外，器件的响应速度与共轭聚电解质的电荷迁移率都受到对离子很大影响。

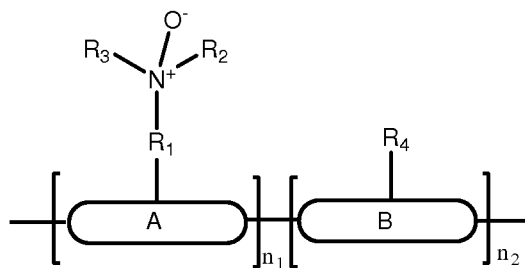
发明内容

为了克服现有技术中存在的缺点与不足，本发明提供了一类含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料及其应用；

本发明提供了一类具有优异的醇/水溶性和高效的电子传输/注入性能的含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料，这类聚合物不仅具有非常优异的醇/水溶性，并且没有可自由移动的离子；可以作为电子传输/注入材料或界面修饰材料应用于有机光电器件中（例如有机发光二极管，有机太阳能电池，有机场效应晶体管）。

本发明采用如下技术方案：

本发明所述含氧化胺基团的共轭聚合物，具有如下结构：

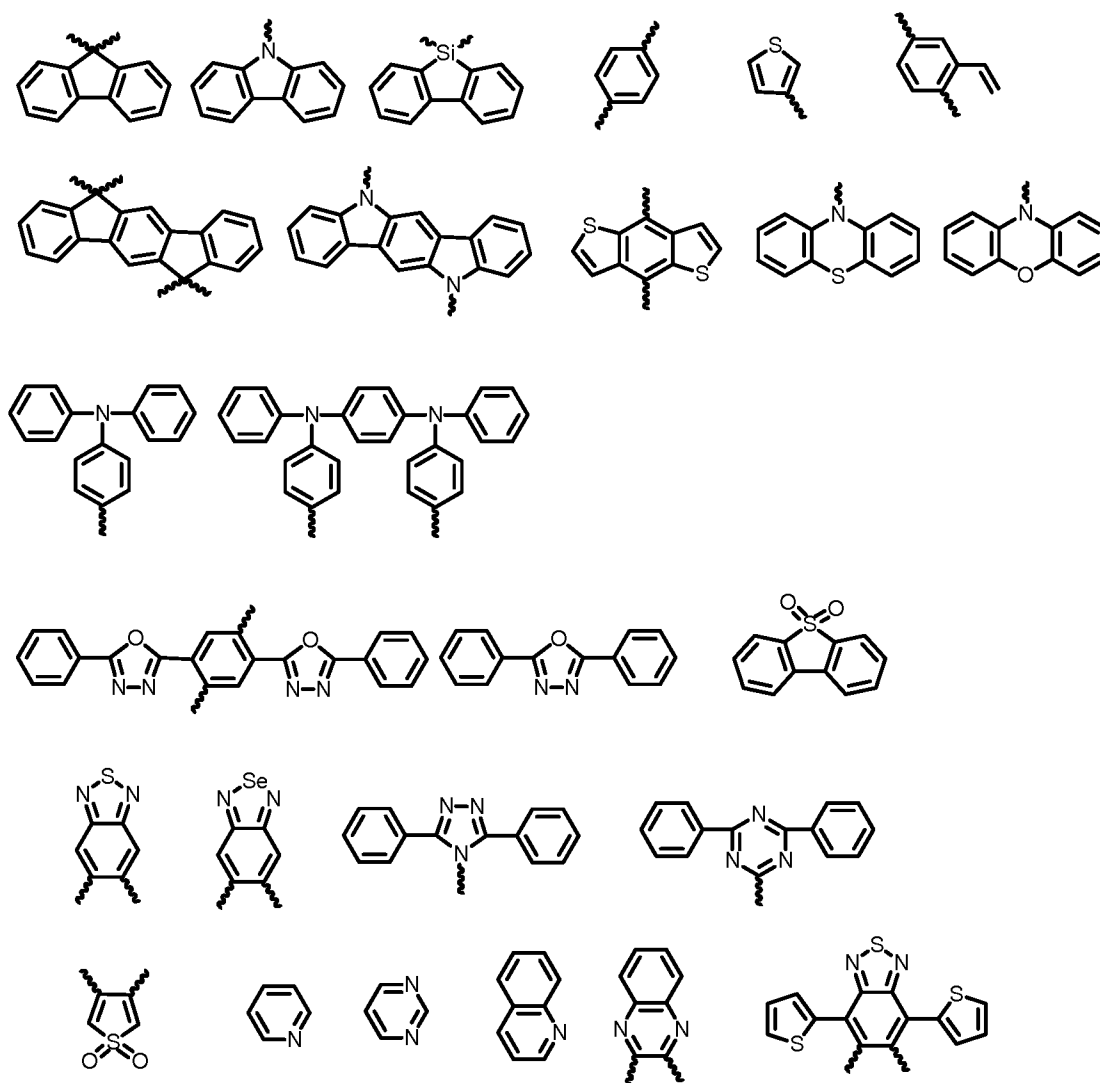


其中 A、B 为共轭的主链单元； n_1 、 n_2 表示 A、B 两种单元的相对含量，且 $n_1+n_2 = 100\%$ ，

R_1 - R_4 为 C1~C20 的直链烷基、支链烷基、环状烷基链或烷氧基链；

其中一个以上的碳原子可被氧原子、羟基、氨基、砷基、烯基、炔基、芳基、酯基、羰基取代，氢原子可被氟原子、羟基、氨基、砷基、烯基、炔基、芳基、酯基或羰基取代。

上述 A、B 为共轭的主链单元，具有如下结构的一种以上：



所述的含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料在有机光器件中应用。

本发明与现有技术相比具有以下优点：

(1) 本发明所合成的共聚物具有优异的电子注入/传输性能，且不受金属阴极功函数的

影响,可使用金、银、铝等高功函数金属作为阴极;

(2) 本发明所合成的共聚物含有氧化胺强极性基团,电子注入性能要优于一般的含极性基团的中性聚合物;其与共轭聚电解质相比,由于该共聚物不含移动离子,在使用时不会发生离子迁移而降低器件性能;

(3) 本发明所合成的含氧化胺基团的共轭聚合物能溶于极性溶剂如甲醇、乙醇中,而活性层材料一般不溶于这类溶剂,因而在构筑多层器件时活性层与阴极界面修饰层之间不会发生互混现象。

附图说明

图 1 为本发明中所使用的有机共轭聚合物发光二极管以及有机/聚合物太阳能电池结构示意图;

图 2 为实施例 1、2、3、4 所合成的聚合物 PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py 作为阴极界面修饰层的基于绿光材料 P-PPV 的有机电致发光器件的电流密度/发光亮度-电压曲线图;

图 3 为实施例 1、2、3、4 所合成的聚合物 PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py 的前驱体 PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py 作为阴极界面修饰层的基于绿光材料 P-PPV 的有机电致发光器件的电流密度/发光亮度-电压曲线图;

图 4 为实施例 1、2、3、4 所合成的聚合物 PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py 以及作为对比的 CsF、Ba 作为阴极界面修饰层的基于绿光材料 P-PPV 的有机电致发光器件的电流效率-电流密度曲线图;

图 5 为实施例 1、2、3、4 所合成的聚合物 PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py 的前驱体 PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py 以及作为对比的 CsF、Ba 作为阴极界面修饰层的基于绿光材料 P-PPV 的有机电致发光器件的电流效率-电流密度曲线图;

图 6 为实施例 1、2、3、4 所合成的聚合物 PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py 及其前驱体 PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py 作为阴极界面修饰层的有机电致发光器件的归一化电致发光光谱图;

图 7 为以实施例 2 所合成的聚合物 PF6NO25Py 及其前驱体 PF6N25Py 作为阴极界面修饰层的基于 PCDTBT:PC₇₁BM 的太阳能电池器件在 100 毫瓦/平方厘米, AM 1.5 G 光照下的电流密度与电压关系;

图 8 为以实施例 2 所合成的聚合物 PF6NO25Py 及其前驱体 PF6N25Py 作为阴极界面修饰层的基于 PCDTBT:PC₇₁BM 的太阳能电池器件在暗处的电流密度与电压关系。

具体实施方式

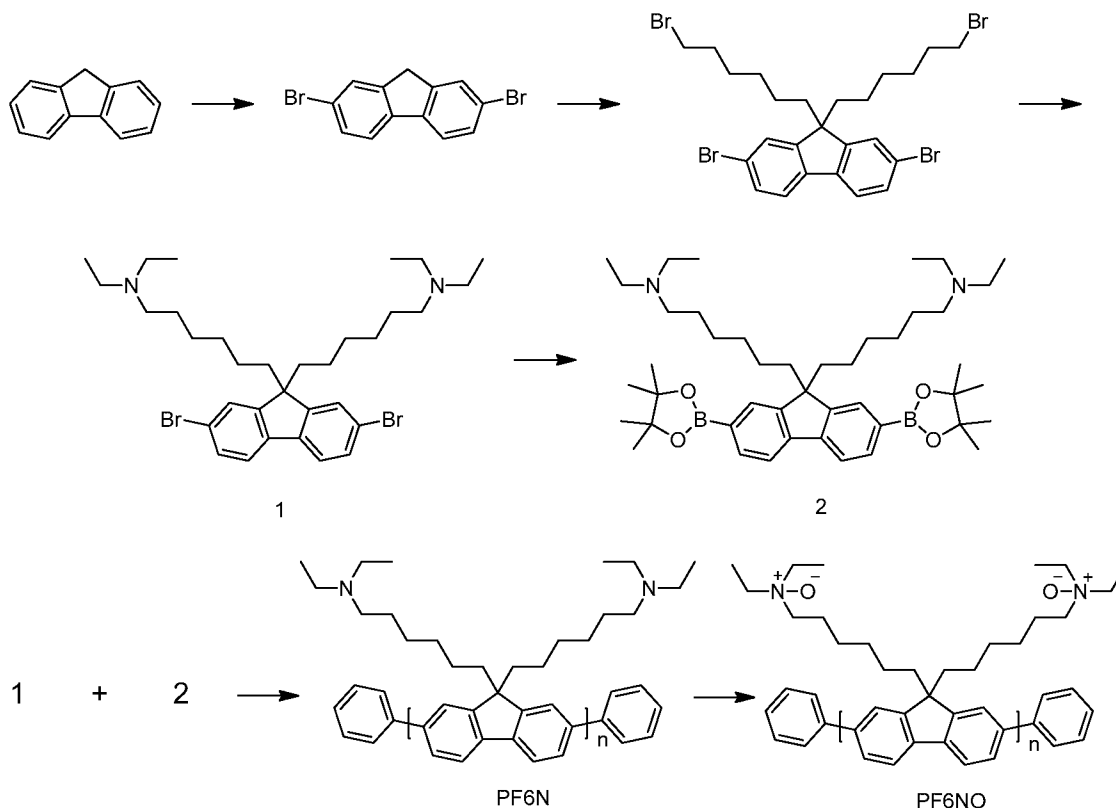
下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明,其目的在于帮助更好的理解本发明的内

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。

本发明中使用的有机/聚合物电致发光二极管以及有机/聚合物太阳能电池结构如附图 1 所示，都是由阴极 1、阴极界面修饰层 2、活性层 3、空穴传输层 4、阳极 5、玻璃衬底 6 依次层叠构成，所述有机/聚合物电致发光二极管以及有机/聚合物太阳能电池的阴极界面修饰层 2 均由本发明合成的含氧化胺基团的共轭聚合物材料组成。

用核磁共振、凝胶渗透色谱、元素分析等分析手段对含有氧化胺基团的共轭聚合物进行表征，对用上述共轭聚合物制备的聚合物电致发光以及太阳能电池器件进行性能表征。

实施例 1：聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴]} (PF6NO) 的合成
合成路线如下：



(1) 单体 1、2 是按文献[Adv. Mater., 2011, 23, 1665]公开的方法制备；

(2) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴]} (PF6N) 的制备

将单体 2,7-二(三甲甲基硼酸酯)-9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴(728 mg, 1 mmol)、单体 2,7-二溴-9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴(634 mg, 1 mmol)和 10 mg 四合三苯基磷钯催化剂溶于 10 ml 甲苯和 5 ml 四氢呋喃的混合溶剂中，加入 4 ml 2 mol/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，将此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小分子物质，最后在真空烘箱中 45 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 小时，

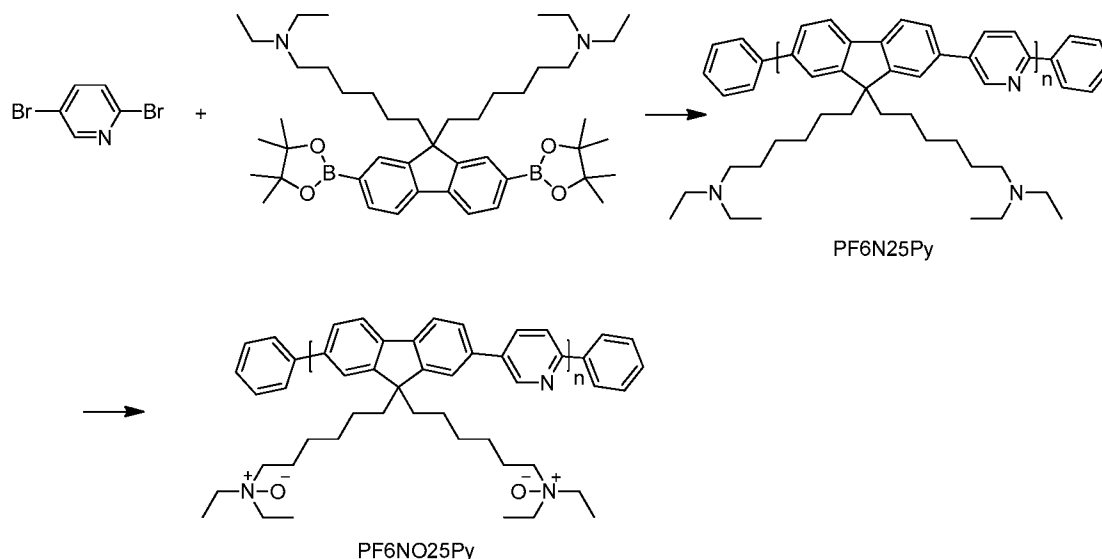
得到产物。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.82-7.93 (m, 6H), 3.02-3.05 (m, 12H), 2.90-2.93 (m, 4H), 1.98-2.21 (m, 4H), 0.88-1.23 (m, 24H)。Mn = 13500, PDI = 1.403;

(3) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴]} (PF6NO) 的制备

取 PF6N 100 mg, 加入 10 ml 的甲醇后再加入过量的 30%过氧化氢溶液, 反应体系在室温下反应 2 天, 减压蒸馏浓缩后, 加入 80 ml 的乙酸乙酯沉淀产物, 离心分离并用氯仿洗涤后在真空烘箱中 45℃下干燥 24 小时, 得到产物。¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, δ): 7.82-7.93 (m, 6H), 3.22-3.24 (m, 12H), 3.07-3.18 (m, 4H), 1.56-1.57 (m, 4H), 1.18-1.23 (m, 24H)。

实施例 2: 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴] 共-2,5-吡啶} (PF6NO25Py) 的合成

合成路线如下:



(1) 单体 2,5-二溴吡啶直接从百灵威公司购买, 用甲醇重结晶后使用;

(2) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴] 共-2,5-吡啶} (PF6N25Py) 的制备;

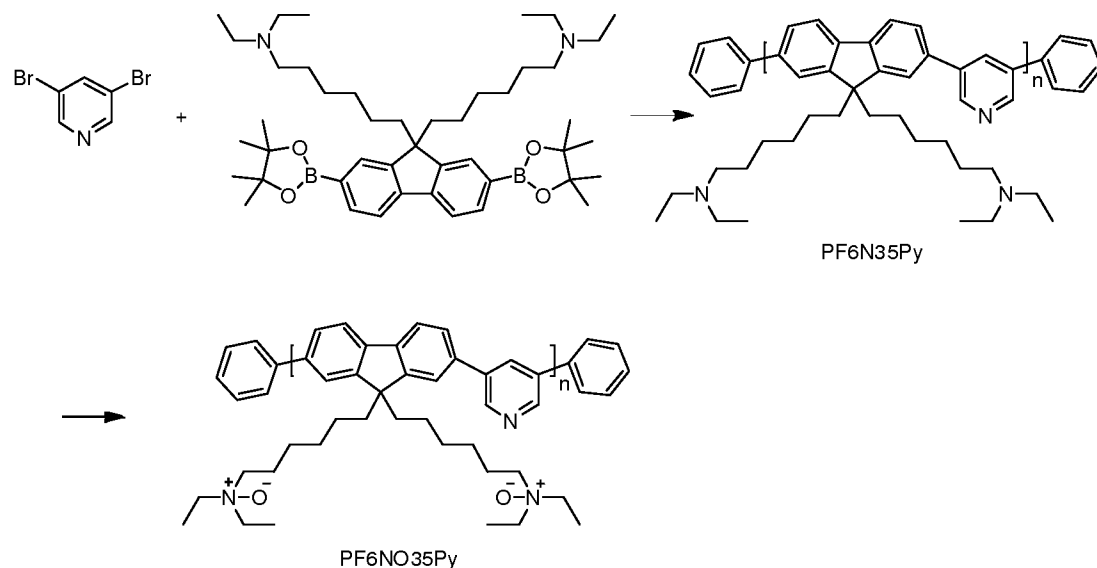
将实施例 1 中制备的单体 2,7-二(三叔丁基硼酸酯)-9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴 (728 mg, 1 mmol)、单体 2,5-二溴吡啶 (237 mg, 1 mmol) 和 10 mg 四合三苯基磷铯催化剂溶于 10 ml 甲苯和 5 ml 四氢呋喃的混合溶剂中, 加入 4 ml 2 mol/L 的碳酸钠水溶液, 在氩气的保护下, 回流反应 48 小时, 然后冷却到室温, 将反应液在甲醇中沉淀得到粗品, 将粗品溶于四氢呋喃中, 过 0.45 μm 的有机滤膜, 浓缩, 将此溶液在甲醇中沉淀得到聚合物颗粒, 用丙酮索氏提取器除去小分子物质, 最后在真空烘箱中 45℃下干燥 24 小时, 得到产物。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 9.08 (s, 1H), 7.62-8.15 (m, 8H), 2.40-2.45 (m, 12H), 2.27-2.29 (m, 4H), 1.21-1.24 (m, 4H), 1.08-1.10 (m, 8H), 0.90-0.96 (m, 12H), 0.84 (m, 4H)。Mn = 22401, PDI = 1.607;

(3) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴] 共-2,5-吡啶} (PF6NO25Py) 的制备

取 PF6N25Py 100 mg, 加入 10 ml 的甲醇后再加入过量的 30%过氧化氢溶液, 反应体系在室温下反应 2 天, 减压蒸馏浓缩后, 加入 80 ml 的乙酸乙酯沉淀产物, 离心分离并用氯仿洗涤后在真空烘箱中 45℃下干燥 24 小时, 得到产物。¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, δ): 9.06 (s, 1H), 7.88-8.54 (m, 8H), 3.09-3.12 (m, 12H), 2.87-2.89 (m, 4H), 1.50-1.52 (m, 4H), 0.98-1.18 (m, 24H)。

实施例 3: 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴]共-3,5-吡啶}(PF6NO35Py)的合成

合成路线如下:



- (1) 单体 3,5-二溴吡啶直接从百灵威公司购买, 用甲醇重结晶后使用;
- (2) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴]共-3,5-吡啶}(PF6N35Py)的制备

将实施例 1 中制备的单体 2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴(728 mg, 1 mmol)、单体 3,5-二溴吡啶(237 mg, 1 mmol)和 10 mg 四合三苯基磷钯催化剂溶于 10 ml 甲苯和 5 ml 四氢呋喃的混合溶剂中, 加入 4 ml 2 mol/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, 将此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小分子物质, 最后在真空烘箱中 45℃下干燥 24 小时, 得到产物。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.90 (s, 2H), 8.23 (s, 1H), 7.91-7.92 (m, 2H), 7.66-7.73 (m, 4H), 2.66-2.73 (m, 8H), 2.50-2.56 (m, 4H), 2.11 (m, 4H), 1.40-1.41 (m, 4H), 1.09-1.11 (m, 8H), 1.02-1.07 (m, 12H), 0.74 (m, 4H), Mn = 10300, PDI = 1.553;

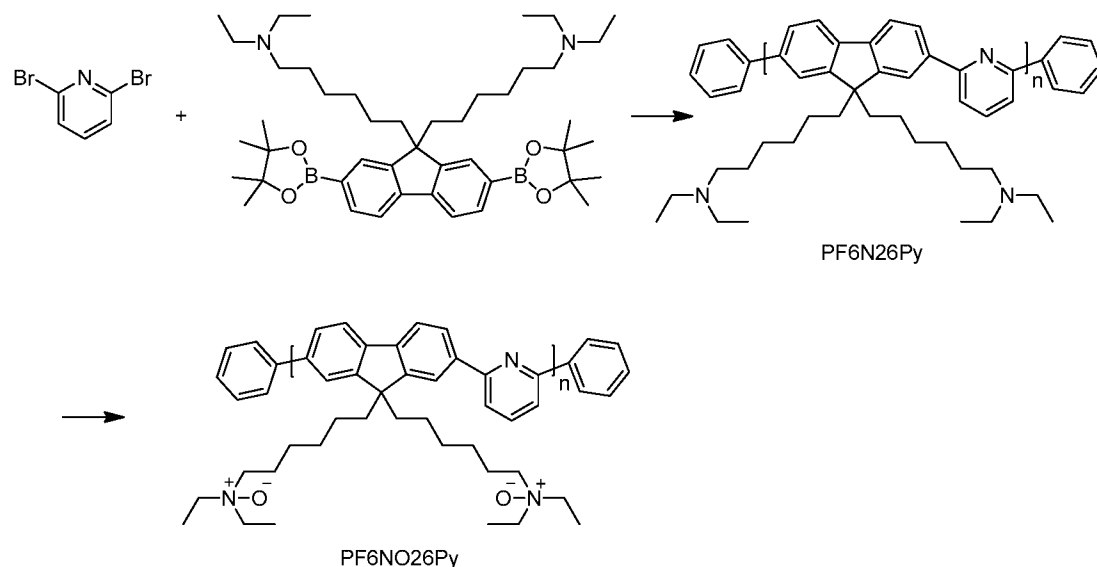
- (3) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴]共-3,5-吡啶}(PF6NO35Py)的制备

取 PF6N35Py 100 mg, 加入 10ml 的甲醇后再加入过量的 30%过氧化氢溶液, 反应体系

在室温下反应 2 天，减压蒸馏浓缩后，加入 80 ml 的乙酸乙酯沉淀产物，离心分离并用氯仿洗涤后在真空烘箱中 45℃ 下干燥 24 小时，得到产物。¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, δ): 8.92 (s, 2H), 8.50 (s, 1H), 8.03-8.05 (m, 2H), 7.88-7.94 (m, 4H), 3.09-3.16 (m, 8H), 2.97-3.01 (m, 4H), 2.30 (m, 4H), 1.53-1.54 (m, 4H), 1.14-1.28 (m, 20H), 0.94 (m, 4H)。

实施例 4: 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴] 共-2,6-吡啶} (PF6NO26Py) 的合成

合成路线如下:



- (1) 单体 2,6-二溴吡啶直接从百灵威公司购买，用甲醇重结晶后使用；
- (2) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴] 共-2,6-吡啶} (PF6N26Py)

的制备；

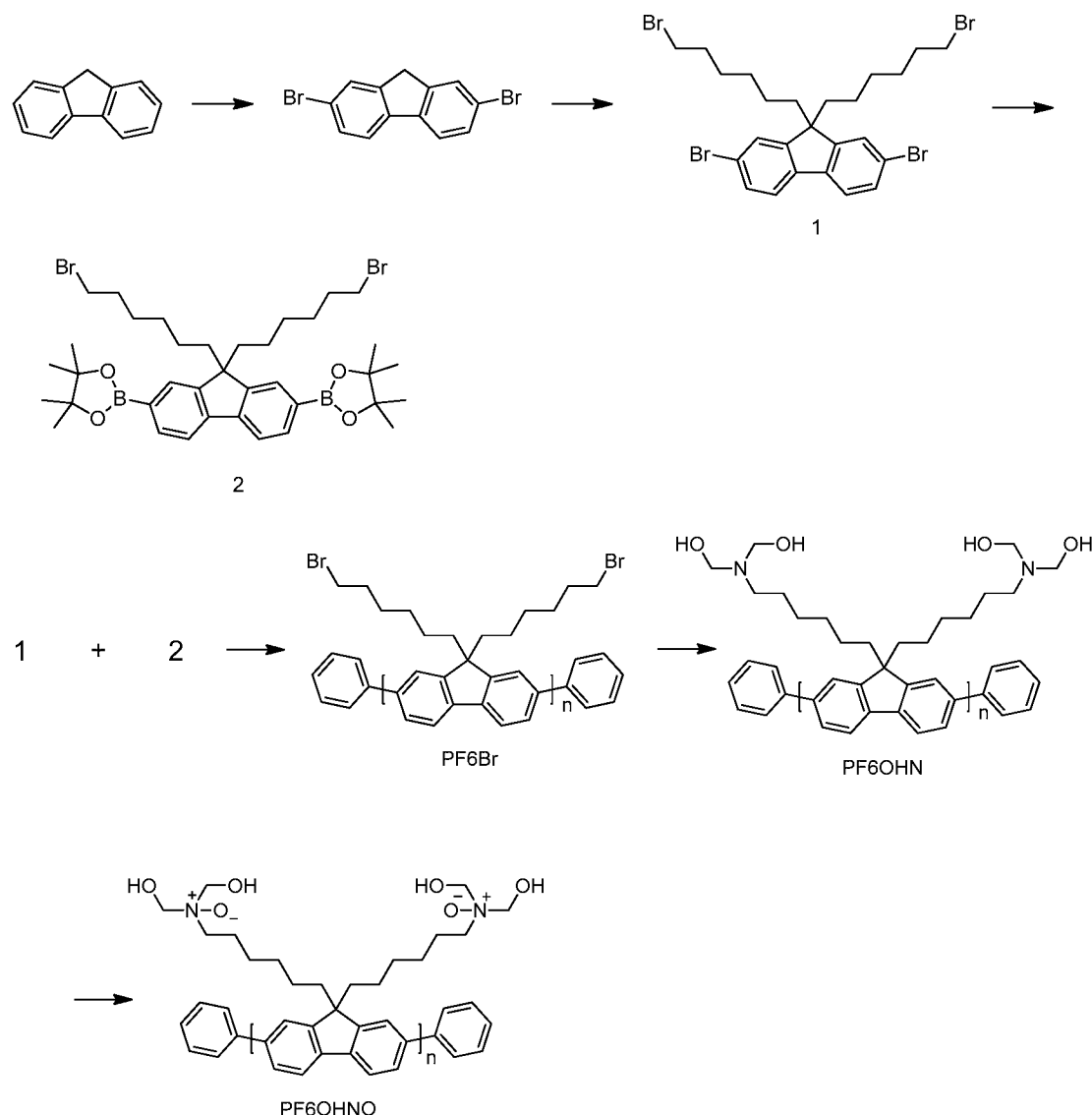
将实施例 1 中制备的单体 2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴 (728 mg, 1 mmol)、单体 2,6-二溴吡啶 (237 mg, 1 mmol) 和 10 mg 四合三苯基磷铯催化剂溶于 10 ml 甲苯和 5 ml 四氢呋喃的混合溶剂中，加入 4 ml 2 mol/L 的碳酸钠水溶液，在氩气的保护下，回流反应 48 小时，然后冷却到室温，将反应液在甲醇中沉淀得到粗品，将粗品溶于四氢呋喃中，过 0.45 μm 的有机滤膜，浓缩，将此溶液在甲醇中沉淀得到聚合物颗粒，用丙酮索氏提取器除去小分子物质，最后在真空烘箱中 45℃ 下干燥 24 小时，得到产物。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.29-8.31 (m, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.81-7.94 (m, 5H), 2.38-2.45 (m, 8H), 2.25-2.30 (m, 4H), 2.18 (m, 4H), 1.25-1.28 (m, 4H), 1.10-1.12 (m, 8H), 0.91-0.97 (m, 12H), 0.81 (m, 4H)。M_n = 12100, PDI = 1.587。

- (3) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氧化胺)芴] 共-2,6-吡啶} (PF6NO26Py) 的制备；

取 PF6N26Py 100 mg，加入 10 ml 的甲醇后再加入过量的 30% 过氧化氢溶液，反应体系在室温下反应 2 天，减压蒸馏浓缩后，加入 80ml 的乙酸乙酯沉淀产物，离心分离并用氯仿

洗涤后在真空烘箱中 45℃ 下干燥 24 小时, 得到产物。¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, δ): 8.36-8.53 (m, 4H), 7.98-8.04 (m, 5H), 3.01-3.03 (m, 8H), 2.90-2.91 (m, 4H), 2.31 (m, 4H), 1.46-1.47 (m, 4H), 1.27-1.29 (m, 8H), 1.04-1.09 (m, 12H), 0.86 (m, 4H)。

实施例 5: 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二羟乙基己基-6-氧化胺)芴]} (PF6OHNO) 的合成合成路线如下:



(1) 单体 1、2 及聚合物前驱体 PF6Br、PF6OHN 是按文献[Adv. Mater. 2007, 19, 2010] 公开的方法制备;

(2) 聚{2,7-[9,9'-二(N,N-二羟乙基己基-6-氧化胺)芴]} (PF6OHNO) 的制备;

取 PF6OHN 100mg, 加入 10ml 的甲醇后再加入过量的 30% 过氧化氢溶液, 反应体系在室温下反应 2 天, 减压蒸馏浓缩后, 加入 80ml 的乙酸乙酯沉淀产物, 离心分离并用氯仿洗涤后在真空烘箱中 45℃ 下干燥 24 小时, 得到产物。¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, δ): 8.05-7.79 (m, 6H), 4.94 (m, 8H), 2.81-2.70 (m, 16H), 1.42-0.94 (m, 16H)。

实施例 6: 以实施例 1、例 2、例 3、例 4 所合成的聚合物 PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO35Py、PF6NO26Py 为例说明此类聚合物作为阴极界面修饰材料在有机/聚合物电致发光器件 (ITO 阳极/空穴传输层/发光层/阴极界面修饰层/铝阴极) 中应用

将 ITO 导电玻璃, 方块电阻~20 欧/平方厘米, 预切成 15 毫米×15 毫米方片。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗, 氮气吹干后置于恒温烘箱备用。使用前, ITO 玻璃片在氧等离子体刻蚀仪中以等离子体轰击 10 分钟。PEDOT:PSS 水分散液 (约 1%) 购自 Bayer 公司, 缓冲层以匀胶机 (KW-4A) 高速旋涂, 厚度由溶液浓度和转速决定, 用表面轮廓仪 (Tritek 公司 Alpha-Tencor-500 型) 实测监控。成膜后, 于恒温真空烘箱中驱除溶剂残余、竖膜。在 ITO 基片上甩 PEDOT:PSS 的膜厚 40 纳米左右为佳。

将荧光共轭聚合物 P-PPV (P-PPV 为发绿光材料) 于干净瓶中称量后, 转入氮气保护成膜专用手套箱 (VAC 公司), 在甲苯中溶解, 以 0.45 微米滤膜过滤。在 PEDOT:PSS 膜上甩荧光聚合物, 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。将含氧化胺基团的共轭聚合物 PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py, 以及胺基取代前驱聚合物 PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py 置于洁净小瓶中, 转入氮气保护成膜专用手套箱中, 用极性溶剂甲醇配成浓度为 0.5% 的溶液, 置于搅拌台上搅拌均匀, 用 0.45 微米滤膜过滤得澄清溶液。将上述溶液在聚合物发光层上旋涂为阴极界面修饰层。在阴极界面修饰层上真空蒸镀铝 (80 纳米) 作阴极。镀腔真空度在 3×10^{-4} Pa 以下, 镀膜速率与各层金属电极薄膜厚度由石英振子膜厚监测仪 (STM-100 型, Sycon 公司制造) 实时监控。器件的发光光谱由经校准的 ORIEL 公司的 Instaspec IV 电荷耦合光探测器 CCD 测得。利用由 Keithley236 电流电压源及一个经校准的硅光二极管组成的半导体测量系统测出器件的发光强度和外量子效率。外量子效率与发光强度分别用 Labsphere 公司 IS080 积分球及 PR705 光度光谱仪 (Photoreserch) 校准。为显示本发明所采用的阴极界面修饰层的效果, 采用在发光层上真空蒸镀 Ba/Al、CsF/Al 作为阴极, 或者在发光层上真空蒸镀 Al 作为阴极。

附图 2、附图 3 为基于绿光材料聚苯基取代苯乙烯撑 P-PPV 作为发光层, 四种含氧化胺基团的共轭聚合物 (PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py) 及其前驱体聚合物 (PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py) 分别作为阴极界面修饰层所制得的高分子发光二极管的电流密度/发光亮度—电压曲线图; 可以明显看出, 四种含氧化胺基团的共轭聚合物 (PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py) 的加入可以大幅提高器件的亮度。

附图 4、附图 5 为基于绿光材料聚苯基取代苯乙烯撑 P-PPV 作为发光层, 四种含氧化胺基团的共轭聚合物 (PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py) 及其前驱体聚合物 (PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py) 分别作为阴极界面修饰层所制得的高分子发光二极管的电流效率—电流密度曲线图。可以看出, 四种含氧化胺基团的共轭聚合物

(PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py) 的加入大幅提高了器件的电流效率。

附图 6 为基于绿光材料聚苯基取代苯乙烯撑 P-PPV 作为发光层, 四种含氧化胺基团的共轭聚合物 (PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py) 及其前驱体聚合物 (PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py) 分别作为阴极界面修饰层所制得的高分子发光二极管的有机电致发光器件的归一化电致发光光谱图。可以看出, 所有器件的载流子复合区域都在 P-PPV 层, 引入阴极界面层并没有改变器件的载流子复合区域, 相关器件的具体性能如表 1。

表 1: PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py 作为阴极界面修饰层器件的电致发光性能

器件结构 ITO/PEDOT 4083/Active Layer (P-PPV, 80 nm)/ETL/Al (~80 nm)

EML / ETL	Data at LE_{max}			V_{on}^* (伏)	L_{max} (坎德拉/安培)
	LE (坎德拉/安培)	V (伏)	J(毫安/平方厘米)		
P-PPV / PF6N	9.18	10.2	11.0	4.0	4658
P-PPV / PF6N25Py	14.7	6.0	2.05	2.8	8633
P-PPV / PF6N26Py	12.6	8.4	7.44	3.4	5965
P-PPV / PF6N35Py	6.90	10.8	17.4	4.4	2704
P-PPV / PF6NO	19.2	5.6	3.58	2.6	13284
P-PPV / PF6NO25Py	20.7	4.6	2.38	2.6	19268
P-PPV / PF6NO26Py	19.3	5.4	4.88	2.8	16954
P-PPV / PF6NO35Py	16.1	6.0	5.44	3.0	9613
P-PPV /-	0.299	15.4	54.7	9.0	205.26
P-PPV / CsF	14.5	5.2	2.35	3.0	38109
P-PPV / Ba	18.7	3.8	10.9	2.5	42771

其中 LE_{max} : 最大电流效率, LE: 电流效率, V 电压, V_{on} : 亮度为 1 坎德拉/平方米时的电

压, $L_{\max}$: 最大亮度, J: 电流密度

以上结果表明采用本发明制备的含氧化胺基团的共轭聚合物 (PF6NO、PF6NO25Py、PF6NO26Py、PF6NO35Py) 作为阴极界面修饰层, 可以大幅提高传统发光材料在高功函金属铝电极器件中的性能, 其效果甚至超过了胺基取代前驱聚合物 (PF6N、PF6N25Py、PF6N26Py、PF6N35Py)。其器件性能已经接近或超过相应低功函数金属钡作阴极的器件。

上述极性溶剂除甲醇外, 还可以为乙醇、水、N, N-二甲基甲酰胺、异丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚等的一种以上。

实施例 7: 以实施例 2 所合成的聚合物 PF6NO25Py 为例说明此类聚合物能作为阴极界面修饰材料在有机/聚合物太阳能电池器件 (ITO 阳极/空穴传输层/活性层/阴极界面修饰层/铝阴极) 中应用

以下实例将对本发明所提出的含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料在分子太阳能器件中的应用工艺过程进行说明, 但本发明不限于所列之例。

将 ITO 导电玻璃, 方块电阻~20 欧/平方厘米, 预切成 15 毫米×15 毫米方片。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗, 氮气吹干后置于恒温烘箱备用。使用前, ITO 玻璃片在氧等离子体刻蚀仪中以等离子体轰击 10 分钟。PEDOT:PSS 水分散液 (约 1%) 购自 Bayer 公司, 缓冲层以匀胶机 (KW-4A) 高速旋涂, 厚度由溶液浓度和转速决定, 用表面轮廓仪 (Tritek 公司 Alpha-Tencor-500 型) 实测监控。成膜后, 于恒温真空烘箱中驱除溶剂残余、竖膜。在 ITO 基片上甩 PEDOT:PSS 的膜厚 40 纳米左右为佳。

将活性层给体材料共轭聚合物 PCDTBT 及受体材料 PC₇₁BM 于干净瓶中称量后 (质量比 1:4), 转入氮气保护成膜专用手套箱 (VAC 公司), 在邻二氯苯/氯苯混合溶剂 (体积比 3:1) 中溶解, 以 0.45 微米滤膜过滤。在 PEDOT:PSS 膜上甩 PCDTBT/PC₇₁BM 膜, 最佳厚度为 70~90 纳米。膜厚用 Alpha-Tencor-500 表面轮廓仪测定。将含氧化胺基团的共轭聚合物 PF6NO25Py 以及胺基取代前驱聚合物 PF6N25Py 置于洁净小瓶中, 转入氮气保护成膜专用手套箱中, 用极性溶剂甲醇配成浓度为 0.5% 的溶液, 置于搅拌台上搅拌均匀, 用 0.45 微米滤膜过滤得澄清溶液。将上述溶液在活性层上旋涂为阴极界面修饰层。在阴极界面修饰层上真空蒸镀铝 (80 纳米) 作阴极。镀膜真空度在 3×10^{-4} Pa 以下, 镀膜速率与各层金属电极薄膜厚度由石英振子膜厚监测仪 (STM-100 型, Sycon 公司制造) 实时监控。所有制备过程均在提供氮气氛围的手套箱内进行。器件的电流-电压特性, 由 Keithley236 电流电压-测量系统及一个经校正的硅光二极管测得。器件的能量转换效率在标准太阳光谱 AM1.5G 模拟器 (Oriel model 91192) 下测得。模拟阳光的能量在测试前用标准硅太阳能电池校正为 100 毫瓦/平方厘米。为显示本发明所采用的阴极界面修饰层的效果, 在活性层上真空蒸镀 Al 作为阴极。器件在光照下的电流密度与电压关系如图 7 所示, 在暗处的电流密度与电压关系如图 8 所示。

附图 7 为基于聚呋唑二噻吩苯并噻二唑（PCDTBT）/富勒烯衍生物（PC₇₁BM）作为活性层，含氧化胺基团的共轭聚合物 PF6NO25Py 及其前驱体聚合物 PF6N25Py 分别作为阴极界面修饰层所制得的高分子太阳能电池在 100 毫瓦/平方厘米，AM 1.5 G 光照下的电流密度-电压曲线图，可以看出，含氧化胺基团的共轭聚合物 PF6NO25Py 的加入大幅提高了器件的开路电压与短路电流，相关器件的具体性能如表 2 所示。

附图 8 为基于聚呋唑二噻吩苯并噻二唑（PCDTBT）/富勒烯衍生物（PC₇₁BM）作为活性层，含氧化胺基团的共轭聚合物 PF6NO25Py 及其前驱体聚合物 PF6N25Py 分别作为阴极界面修饰层所制得的高分子太阳能电池在暗处的电流密度与电压关系。可以看出，引入阴极界面层后，器件的启动电压比纯铝阴极器件提高了 0.5 ~ 0.6 V，表明引入阴极界面层能提高器件的内建电势，从而提高器件的开路电压。

表 2： PF6NO25Py 作为阴极界面修饰层的太阳能电池器件性能

器件结构 ITO/PEDOT 4083/Active Layer (PCDTBT/PC₇₁BM, 80 nm)/ETL/Al (~80 nm)

Active Layer	ETL	J _{sc} (毫安/平方厘米)	V _{oc} (伏)	FF (%)	PCE (%)
PCDTBT:PC ₇₁ BM (1:4)	-	11.41	0.65	53.79	3.99
	PF6N25Py	11.31	0.90	56.00	5.70
	PF6NO25Py	11.55	0.91	66.18	6.88

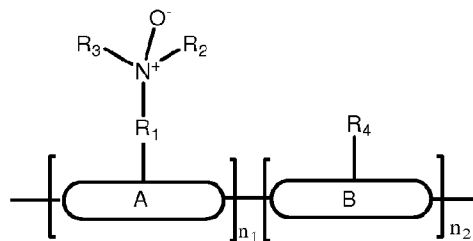
其中 J_{sc}：短路电流，V_{oc}：开路电压，FF：填充因子，PCE：能量转换效率

以上结果表明采用本发明制备的含氧化胺基团的共轭聚合物 PF6NO25Py 作为阴极界面修饰层，可以大幅提高传统电池材料在高功函金属铝电极器件中的性能，其效果甚至超过了胺基取代前驱聚合物 PF6N25Py。

上述极性溶剂除甲醇外，还可以为乙醇、水、N，N-二甲基甲酰胺、异丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚等的一种以上。

权利要求书

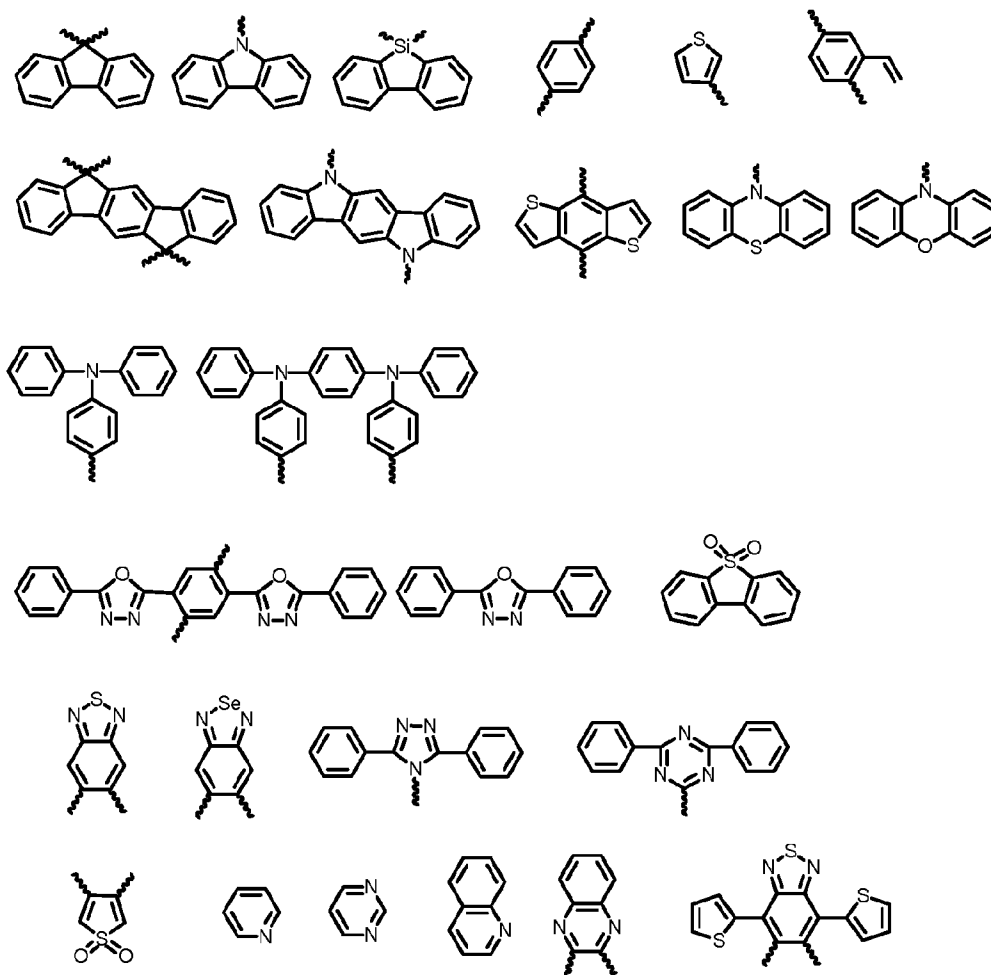
1、一类含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料，其特征在于其结构为：



其中 A、B 为共轭的主链单元； n_1 、 n_2 表示 A、B 两种单元的相对含量，且 $n_1+n_2 = 100\%$ ， R_1 - R_4 为 C1~C20 的直链烷基、支链烷基、环状烷基链或烷氧基链。

2、根据权利要求 1 所述含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料，其特征在于所述结构 R_1 - R_4 中一个以上的碳原子被氧原子、羟基、氨基、砷基、烯基、炔基、芳基、酯基或羰基取代，氢原子被氟原子、羟基、氨基、砷基、烯基、炔基、芳基、酯基或羰基取代。

3、根据权利要求 1 所述含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料，其中 A、B 为共轭的主链单元，具有如下结构的一种以上：



4、权利要求 1 至 3 任一项所述的含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料在有机光器件中应用。

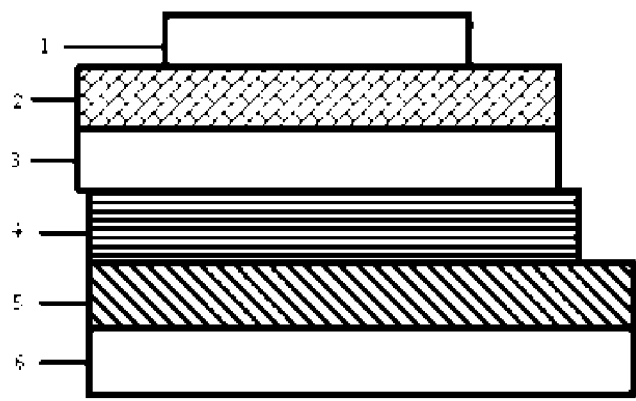


图 1

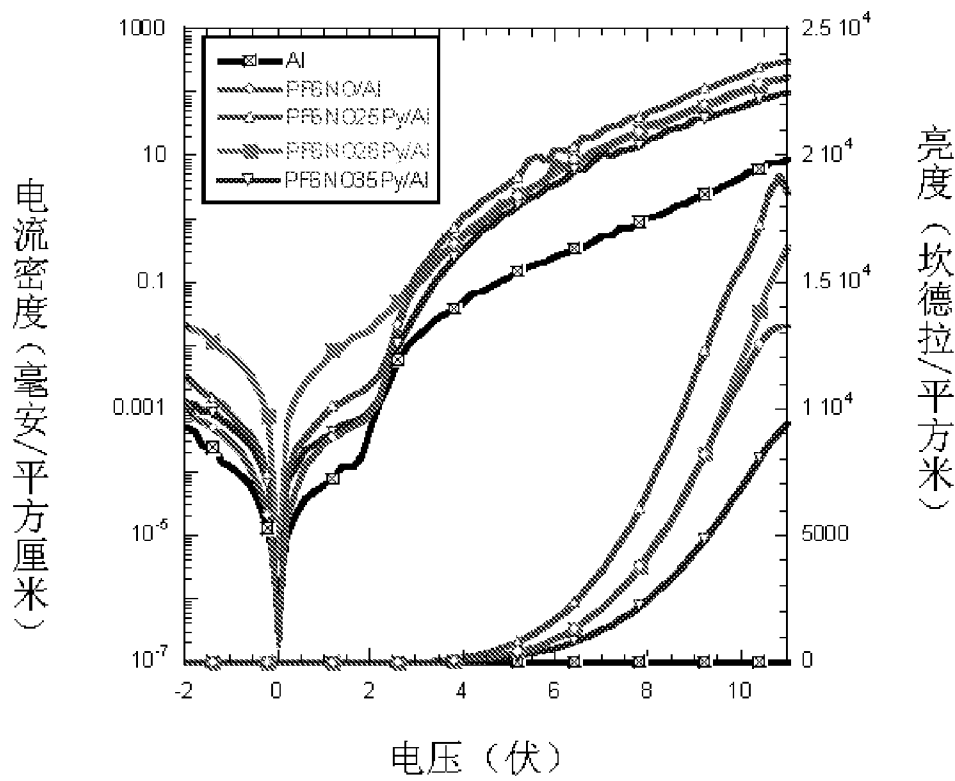


图 2

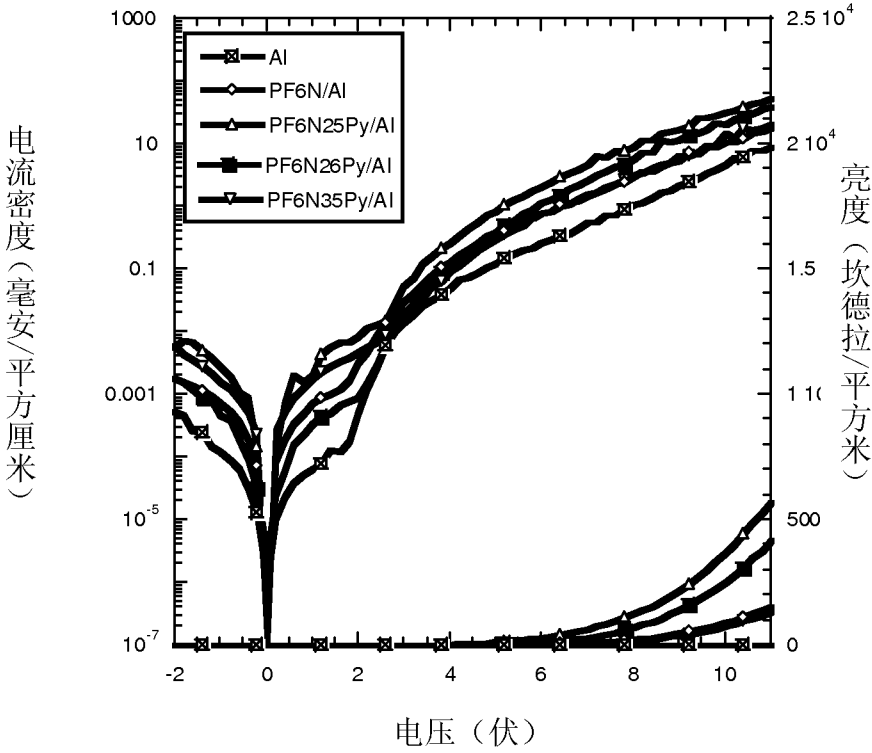


图 3

电流效率 (坎德拉/安培)

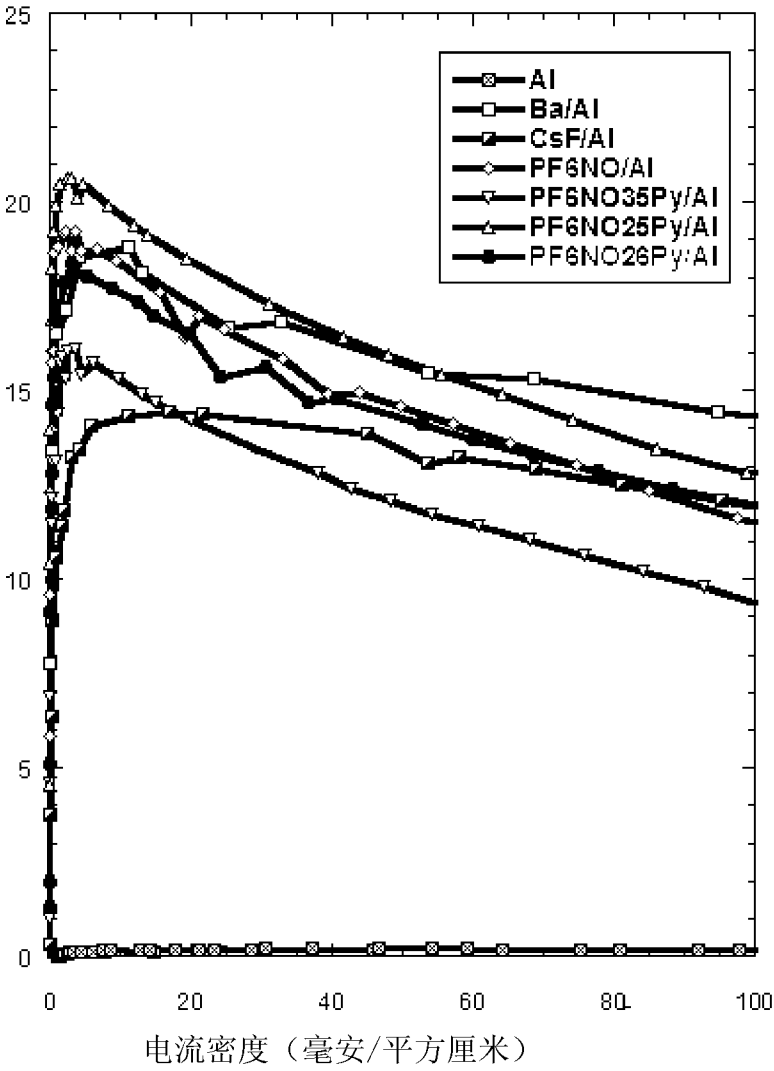


图 4

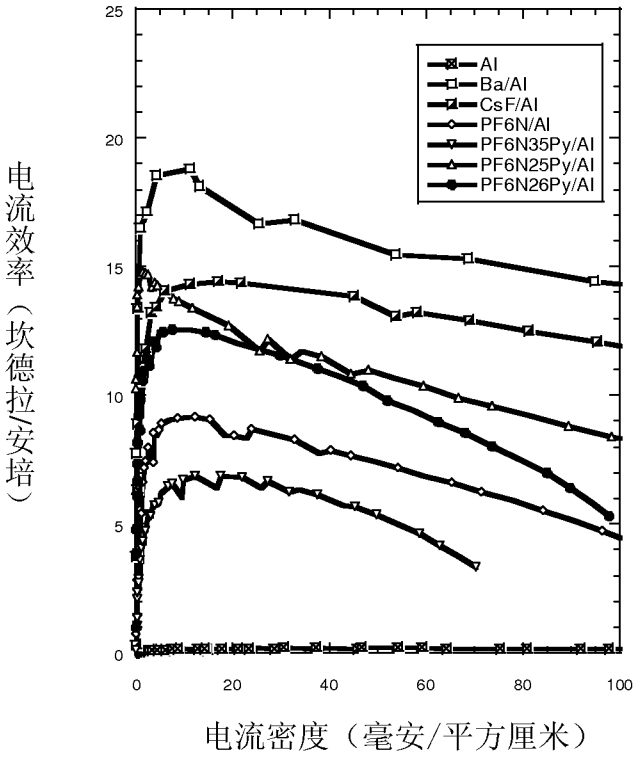


图 5

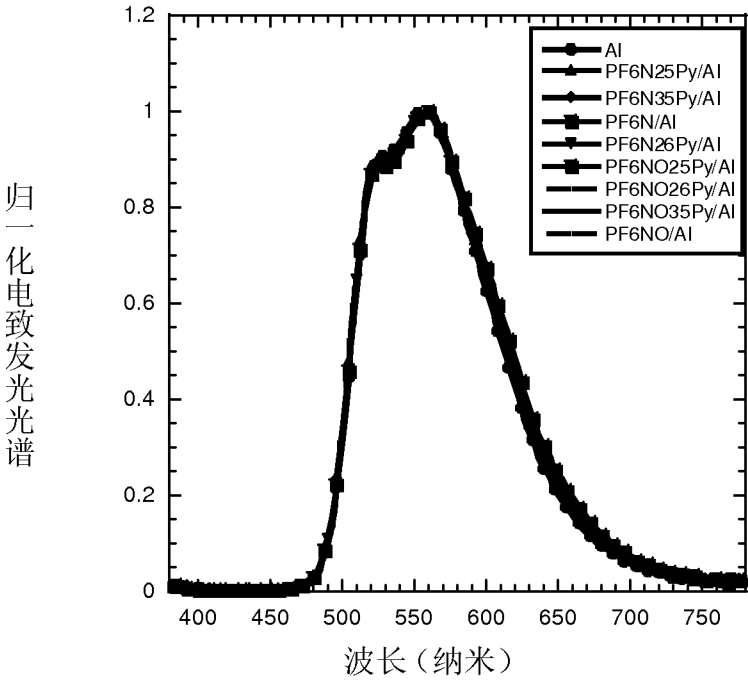


图 6

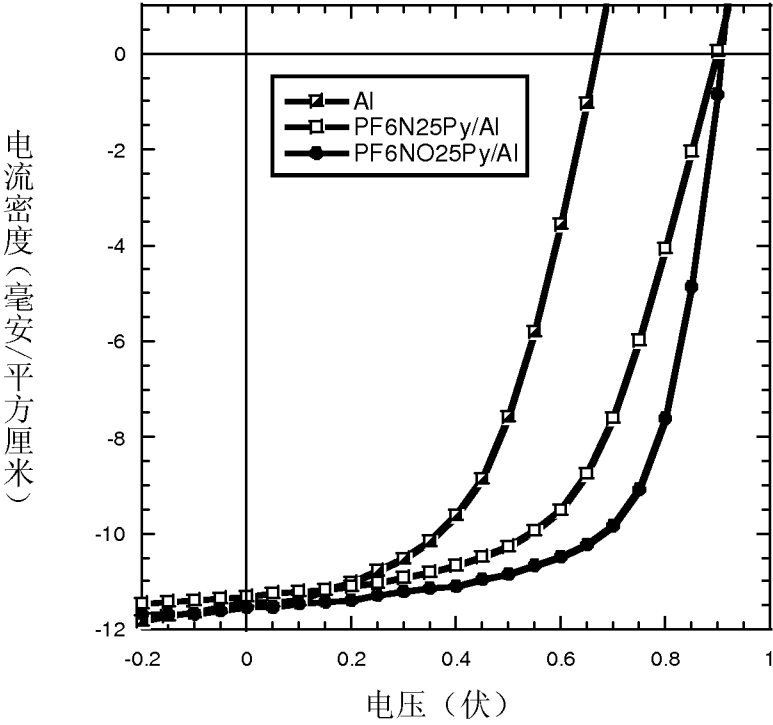


图 7

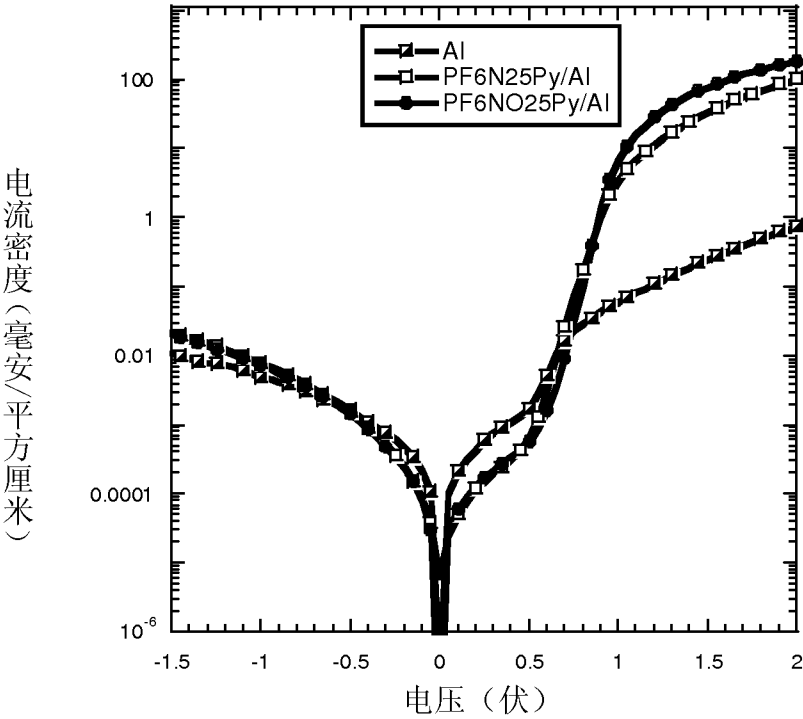


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/086424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08G 61/-, C09K 11/-, H01L 51/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, CNKI, WOTXT, USTXT, EPTXT, GOOGLE: amin? w oxide+, side w chain?, +fluorene?,
+perox+, oxydol?, oxyful?, perhydrol?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102604048 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 25 July 2012 (25.07. 2012) claims 1-4	1-4
X	CN 101139427 A (BEIJING PRINTING COLLEGE) 12 March 2008 (12.03. 2008) claims 1-8	1-2
X	JP 2000273022 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 03 October 2000 (03.10. 2000) claim 2, formula (1)	1-2
A	CN 102304121 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 04 January 2012 (04.01.2012) embodiments 1-3	1-4
A	CN 1555103 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 15 December 2004 (15.12. 2004) embodiment 13	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 March 2013 (08.03.2013)	Date of mailing of the international search report 21 March 2013 (21.03.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Jingao Telephone No. (86-10) 62084414

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/086424

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102263205 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 30 November 2011 (30.11.2011) embodiments 1-2	1-4
A	WO 2012009484 A2 (STC.UNM) 19 January 2012 (19.01.2012) figures 13-16	1-4
PX	Xing Guan et al, Amino N-Oxide Functionalized Conjugated Polymers and their Amino Functionalized Precursors: New Cathode Interlayers for High-Performance Optoelectronic Devices, Adv. Funct. Mater., 10 April 2012, vol. 22, pages 2846–2854	1-4
A	Fei Huang et al, Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices, Chem. Soc. Rev., 10 March 2010, vol. 39, pages 2500–2521	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/086424

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102604048 A	25.07. 2012	None	
CN 101139427 A	12.03. 2008	CN 101139427 B	25.08.2010
JP 2000273022 A	03.10.2000	None	
CN 102304121 A	04.01.2012	None	
CN 1555103 A	15.12.2004	CN 100490206 C	20.05.2009
		WO 2005064702 A1	14.07.2005
CN 102263205 A	30.11. 2011	None	
WO 2012009484 A2	19.01.2012	WO 2012009484 A3	03.05.2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/086424

Continuation of second sheet

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/02 (2006.01) i

C08G 61/10 (2006.01) i

C08G 61/12 (2006.01) i

C09K 11/06 (2006.01) i

H01L 51/54 (2006.01) i

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08G 61/-; C09K 11/-; H01L 51/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;DWPI;SIPOABS;CNKI;WOTXT;USTXT;EPTXT;GOOGLE: 氧化胺, 侧链, 芴, 光电, 过氧, 双氧水, amin? w oxide+, side w chain?, +fluorene?, +perox+, oxydol?, oxyful?, perhydrol?

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN102604048A (华南理工大学) 25.7 月 2012(25.07. 2012)权利要求 1-4	1-4
X	CN101139427A(北京印刷学院)12.3 月 2008(12.03. 2008)权利要求 1-8	1-2
X	JP2000273022A(MITSUBISHI CHEM CORP)03.10 月 2000(03.10. 2000)权利要求 2, 式(1)	1-2
A	CN102304121A (华南理工大学) 04.1 月 2012(04.01.2012)实施例 1-3	1-4
A	CN1555103A (华南理工大学) 15.12 月 2004(15.12. 2004)实施例 13	1-4
A	CN102263205A (华南理工大学) 30.11 月 2011(30.11. 2011)实施例 1-2	1-4
A	WO2012009484A2(STC.UNM)19.1 月 2012(19.01.2012)图 13-16	1-4

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
08.3 月 2013(08.03.2013)国际检索报告邮寄日期
21.3 月 2013 (21.03.2013)ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451受权官员
吴进高
电话号码: (86-10) 62084414

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	Xing Guan 等, Amino N-Oxide Functionalized Conjugated Polymers and their Amino Functionalized Precursors: New Cathode Interlayers for High-Performance Optoelectronic Devices, Adv. Funct. Mater., 10.4 月 2012, 第 22 卷, 第 2846–2854 页	1-4
A	Fei Huang 等, Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices, Chem. Soc. Rev., 10.3 月 2010, 第 39 卷, 第 2500–2521 页	1-4

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/086424

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102604048A	25.07. 2012	无	
CN101139427A	12.03. 2008	CN101139427B	25.08.2010
JP2000273022A	03.10.2000	无	
CN102304121A	04.01.2012	无	
CN1555103A	15.12.2004	CN100490206C	20.05.2009
		WO2005064702A1	14.07.2005
CN102263205A	30.11. 2011	无	
WO2012009484A2	19.01.2012	WO2012009484A3	03.05.2012

续第 2 页

A. 主题的分类

C08G 61/02(2006.01)i

C08G 61/10(2006.01)i

C08G 61/12(2006.01)i

C09K 11/06(2006.01)i

H01L 51/54(2006.01)i