

(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
2016 年 11 月 10 日 (10.11.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/176955 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 65/40 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/090685
- (22) 国际申请日: 2015 年 9 月 25 日 (25.09.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510229873.4 2015 年 5 月 7 日 (07.05.2015) 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: 李远 (LI, Yuan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 邱学青 (QIU, Xueqing); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 薛雨源 (XUE, Yuyuan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 杨东杰 (YANG, Dongjie); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 武颖 (WU, Ying); 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 PROPERTY 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: POLYARYLPHENOL AND 1,3,5-TRIAZINE CROSSLINKED POLYMER HOLE INJECTION/TRANSPORT MATERIAL, PREPARATION METHOD FOR SAME, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料及其制备方法及应用

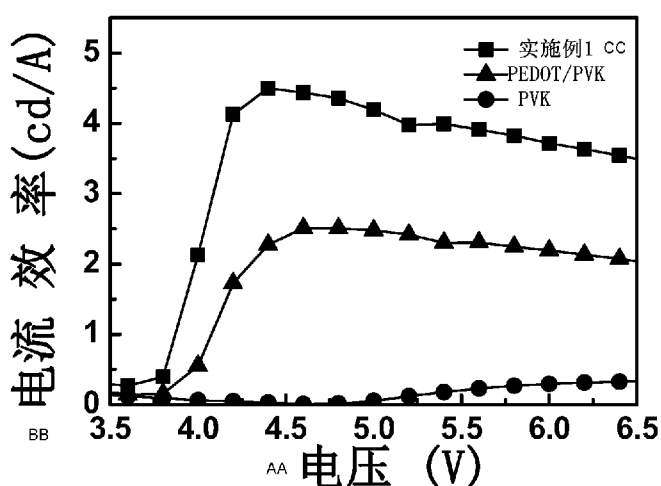


图 8

AA VOLTAGE (V)
BB CURRENT EFFICIENCY (CD/A)
CC EMBODIMENT 1

(57) Abstract: Disclosed are a preparation method for a polyarylphehol and 1,3,5-triazine crosslinked polymer hole injection/transport material and applications thereof. During preparation, in a condition of 0 °C to 40 °C, a polyarylphehol compound is added into an aqueous solution of an alkali catalyst, 1,3,5-trichloroazine molecules are dissolved in an organic solvent, pipetted drop-by-drop into the polyarylphehol compound, and reacted for 0.5 h to 48 h in a condition of 0 °C to 100 °C; and after the reaction, the pH of the reaction solution is regulated directly using a diluted acid, followed by filtering and washing to complete the process. The phenolic hydroxyl group structure of the present invention can be oxidized easily to form a radical intermediate state, thus providing hole injection and transport properties, at the same time, provides improved solubility in high polarity solvents such as dimethyl sulfoxide and alcohols, is difficult to be dissolved in low polarity solvents such as toluene, chlorobenzene, methylene chloride, and chloroform and capable of withstanding corrosion thereby, and has great application prospects in organic solar cell devices such as organic electroluminescent diodes.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2016/176955 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了芳基多酚与 1, 3, 5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法及应用。制备时, 在 0°C~40°C 条件下, 将芳基多酚类化合物加入碱类催化剂的水溶液中, 将 1, 3, 5-均三聚氯嗪类分子溶于有机溶剂中, 逐滴滴加到芳基多酚类化合物中, 在 0°C~100°C 条件下反应 0.5h~48h; 反应后用稀酸直接调节反应液 pH 值, 过滤洗涤即可。本发明的酚羟基结构容易被氧化, 形成自由基中间态, 因此具备空穴注入与传输性能, 同时在二甲基亚砷和醇类等大极性溶剂中有较好的溶解性, 而难溶于如甲苯、氯苯、二氯甲烷、氯仿等低极性溶剂, 可以抵抗其腐蚀, 在有机光电器件, 包括有机电致发光二极管, 有机太阳能电池器件等方面有较好应用前景。

芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料及其制备方法及应用

技术领域

本发明涉及空穴注入与传输分子材料，特别涉及新型一步法合成的可溶性空穴注入与传输材料、制备方法及其在有机光电子器件领域的应用。

背景技术

自从 1987 年 Tang 和 VanSlyke 制备了多层薄膜电致发光器件，发明了有机发光二极管(OLED)，包括有机发光二极管等有机电子学材料和器件经历了近三十年的快速发展时期。目前，真空热蒸镀成膜技术制备小分子材料的电致发光器件(OLED)已经成功应用于部分电子产品的显示屏；而以溶液加工型的有机聚合物电致发光器件(PLED)，在低成本、大面积、柔性显示、喷墨打印等方面具有很大发展前景，是目前基础研究和应用研究的前沿和热点方向。

基于溶液加工技术的有机聚合物电致发光器件(PLED)，类似多层蒸镀薄膜电致发光器件，需要通过溶液加工的方法制备多层器件。因此，可溶液加工的电荷传输材料的开发，对于实现全溶液加工的工业应用具有极其重大的意义。多层溶液加工的器件面临的首要问题是溶剂对下层材料的侵蚀问题，目前的器件结构：导电玻璃（比如 ITO 等）/空穴注入及传输层（HIL/HTL，hole injection/transport layer），再上层为甲苯、二甲苯或氯苯等弱极性溶剂溶解成膜的发光材料。因此，空穴注入/传输材料需要有效地克服这些溶剂的侵蚀。聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐（PEDOT:PSS）为水溶解的高效率空穴注入/传输材料，然而它具有较强的酸性，长期来看会腐蚀阳极材料，降低器件的寿命。因此，开发不含磺酸根，同时具备良好的空穴注入/传输性能，溶解于相对大极性溶剂，而难溶或者不溶于其他低极性有机溶剂，如甲苯、氯苯、二氯甲烷、氯仿等溶剂的空穴注入/传输材料，具有非常重要的意义。

发明内容

本发明目的在于克服现有技术的缺点与不足，提供一类新型的可溶性芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联的空穴注入与传输材料及其制备方法，该材料的溶解性具有良好的溶剂选择性。

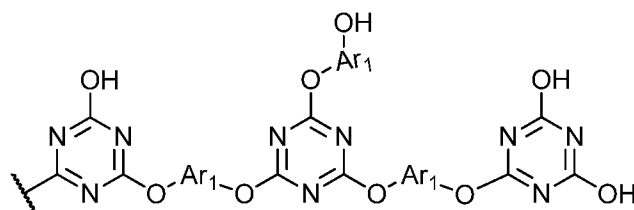
本发明的另一目的在于提供芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在有机光电子学器件中作为空穴注入与传输材料的应用。

本发明通过一步法将芳基二酚或芳基三酚与 1,3,5-均三聚氯嗪聚合，反应后直接将产物

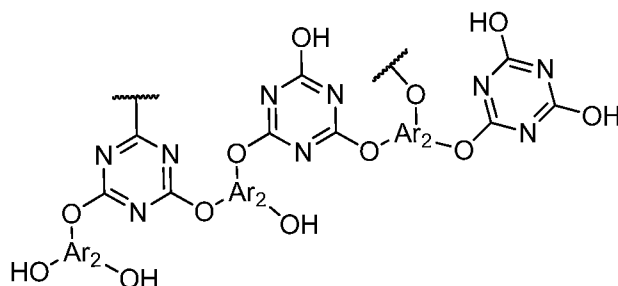
调节 pH 值, 过滤洗涤即可得到。本发明材料由于其中的芳基酚羟基和三聚嗪酸结构中的羟基可以发生氧化反应, 该过程存在电子转移过程, 因此具备空穴注入与传输性能。本发明材料具有酚羟基结构, 因此在二甲基亚砷及醇中有较好的溶解性, 而难溶于如甲苯、氯苯、二氯甲烷、氯仿等低极性溶剂, 可以抵抗其腐蚀。因此, 该空穴注入与传输材料可用于制备溶液加工的多层器件, 避免空穴注入/传输层与活性层的相互侵蚀, 可以通过溶液加工法制备多层薄膜器件。这种新型的空穴注入与传输材料, 制备简单, 可以溶液加工成膜, 在有机光电器件, 包括有机电致发光二极管, 有机太阳能电池, 有机场效应晶体管、钙钛矿太阳能电池、染料敏化电池、有机激光照明等器件等方面有应用前景, 这对于全溶液加工有机光电子材料和器件的发展和产业化具有重要意义。

本发明的目的通过以下技术方案实现:

芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料, 具有如式 (I) 或式 (II) 的分子结构中的一种:



(I)



(II)

其中 Ar_1 为芳基二酚结构, Ar_2 为芳基三酚结构, 波浪线代表芳基二酚或芳基三酚与 1,3,5-均三嗪的偶联结构。

所述芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法, 包括以下步骤:

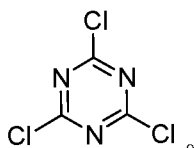
1) 在 $0^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 条件下, 将芳基多酚类化合物加入碱类催化剂的水溶液中, 将 1,3,5-均三聚氯嗪类分子溶于有机溶剂中, 逐滴滴加到芳基多酚类化合物中, 在 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 0.5 h~48 h;

所述的芳基多酚类化合物为芳基二酚或芳基三酚化合物；所述的芳基二酚为含两个酚羟基的芳基化合物；所述的芳基三酚为含有三个酚羟基的芳基化合物；

所述的碱类催化剂为氢氧化钠、三乙胺、二异丙基乙基胺、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯中的一种或多种；

按照物质的摩尔份数计，原料配方组成为：1,3,5-均三聚氯嗪 10 份；芳基多酚类单体 5～50 份；碱催化剂 5～150 份；

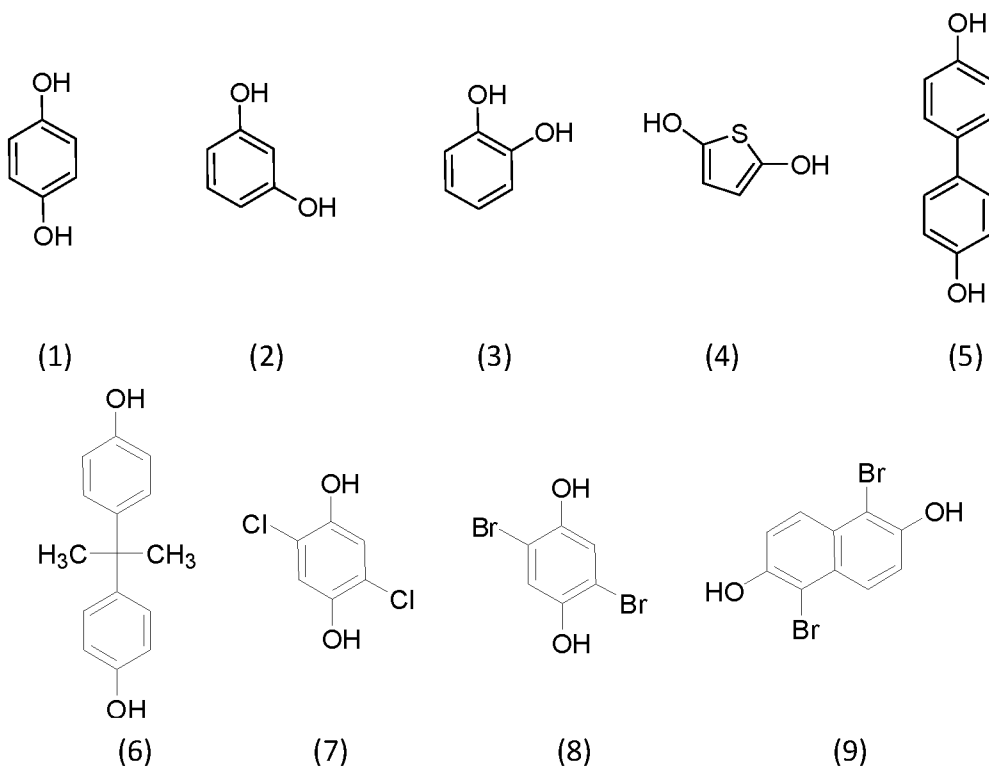
2) 将步骤 1) 得到的反应混合液倒入大量去离子水中，用稀酸溶液调溶液 pH 值到中性，过滤，用水以及有机溶剂洗涤，得到芳基多酚交联 1,3,5-均三嗪结构的空穴注入与传输材料。

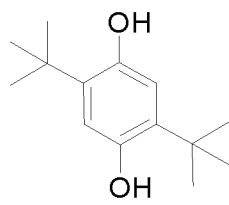


所述的 1,3,5-均三聚氯嗪的分子分子式为： $\text{Cl}-\text{C}_6\text{N}_3-\text{Cl}$ 。

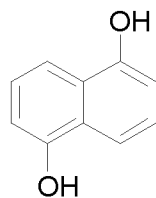
为进一步实现本发明目的，优选地，所述的稀酸溶液为盐酸、硫酸、醋酸和三氟甲磺酸中的一种或多种。

所述的芳基二酚为如下结构式 (1) - (12) 中的一种或多种；

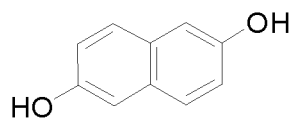




(10)

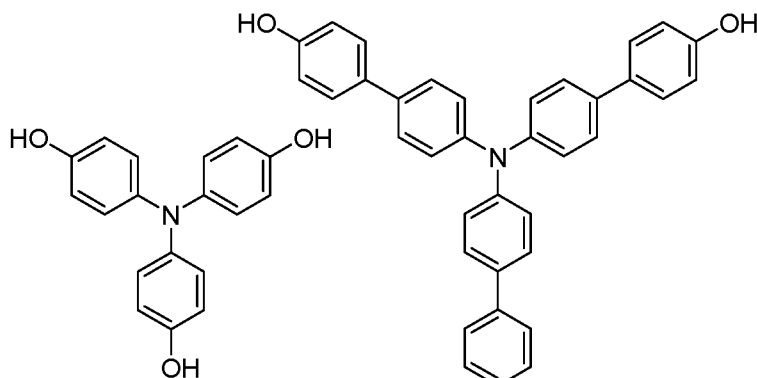


(11)

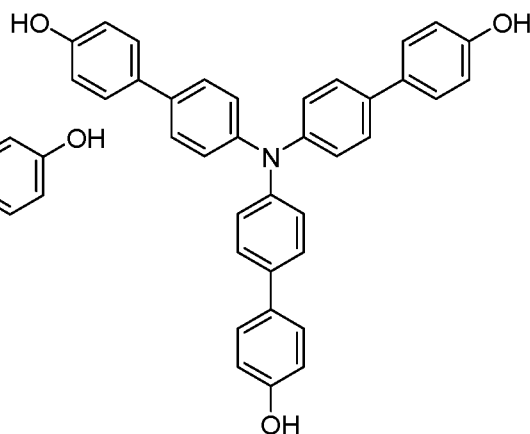


(12)

所述的芳基三酚为如下结构式 (13) 和/或 (14);



(13)



(14)

所述的有机溶剂和水的混合液中有机溶剂和水的体积比 0.1-10:1。

所述的有机溶剂为四氢呋喃、丙酮、乙醚、乙腈和二氧六环中的一种或多种。

所述的芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在有机光电子学器件中作为空穴注入与传输材料的应用; 所述有机光电子学器件包括发光二极管、有机异质结电池、钙钛矿太阳能电池、染料敏化电池、有机激光照明器件。

本发明芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料溶解于二甲基亚砜及醇等大极性溶剂, 再应用于制备有机光电子学器件, 作为空穴注入与传输材料。

与现有技术相比, 本发明具有以下优点和有益效果:

1) 本发明所述的芳基多酚交联 1,3,5-均三嗪结构的空穴注入与传输材料中含有多个酚羟基结构, 使得所制备的材料在二甲基亚砜及醇中有较好的溶解性, 却难溶于其他低极性有机溶剂, 如甲苯、氯苯、二氯甲烷、氯仿等。因此, 本发明所述的芳基多酚交联 1,3,5-均三嗪结构的空穴注入与传输材料可用于制备溶液加工的多层器件, 避免空穴注入与传输层与活性层的相互侵蚀。

2) 本发明所述的芳基多酚交联 1,3,5-均三嗪结构的空穴注入与传输材料, 与传统的具有较大共轭体系的空穴注入与传输材料聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS) 相比, 由于芳环和 1,3,5-均三嗪单元之间通过醚键相连, 属于非共轭结构, 因此具有较宽带

隙，在可见光及红外光吸收非常弱，在电致发光器件中不会降低出光效率，方便用于透明电极的制备。

3) 本发明所述的芳基多酚交联 1,3,5-均三嗪结构的空穴注入与传输材料，用于替代传统的 PEDOT:PSS，在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃基片上旋涂成膜作为空穴注入与传输材料，电致发光器件性能接近用 PEDOT:PSS 作为空穴注入与传输材料的器件。由于苯酚以及对苯二酚等芳基多酚容易发生氧化反应，该氧化过程发生了电子转移，生成苯酚自由基中间体，同时该苯酚自由基中间体可以形成多个共振互变式，潜在可以作为空穴注入/传输材料。

4) 本发明所述的芳基多酚交联 1,3,5-均三嗪结构的空穴注入与传输材料制备方法简单、提纯方便。

附图说明

图 1、2、3、4、5、6 分别为实施例 1、2、3、4、5、6 产物的核磁氢谱；

图 7 为实施例 1 的基质辅助激光解吸-飞行时间质谱。

图 8 为实施例 1 的器件（器件结构为：ITO/HIL/HTL/p-PPV/CsF/Al）的最大外电流效率图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明，需要说明的是，实施例并不构成对本发明保护范围的限定。

实施例 1

将对苯二酚(0.825 g, 7.5mmol) 溶于 20 mL 的氢氧化钠 (0.3 g, 7.5 mmol) 水溶液中，在避光条件下缓慢滴加 1,3,5-均三聚氯嗪(0.25 M, 10 mL, 2.5mmol)的四氢呋喃溶液到反应瓶中。室温下搅拌 24 h 后，将四氢呋喃旋转蒸馏除去，反应混合物倒入 100 mL 水中，用稀盐酸调 pH 到中性，过滤，并用水洗涤滤饼，干燥得到 0.80 g 褐色产物。

图 1 和图 7 分别为核磁氢谱和基质辅助激光解吸-飞行时间质谱，核磁氢谱测试结果为：¹HNMR (d₆-DMSO, 400 MHz, δ/ppm): 6.55 (s, 2H), 6.67-6.81 (d, 7H), 6.94-7.09 (m, 7H), 7.25-7.41 (m, 7H), 11.11-11.24 (m, 4H)。在芳香环的信号中，均为多重峰，且与原料相比，证明不是原料的信号，符合聚合物的特征，表明样品为对苯二酚和 1,3,5-均三聚氯嗪偶联后生成的聚合物。图 7 为基质辅助激光解吸-飞行时间质谱的结果，该质谱的质荷比代表在该测试条件下，聚合物样品分子被激发产生的分子碎片峰，证明该实施例聚合物的分子量在 500-1312 之间，而聚合物本身的分子量大于该碎片峰对应的分子量。聚合物在用于测试分子量的常见溶剂中的溶解性差，目前难以测得其准确分子量。

实施例 2

将 2,5-二叔丁基对苯二酚(1.67 g, 7.5mmol) 溶于 20 mL 的氢氧化钠 (0.9 g, 22.5 mmol) 水溶液中, 在避光条件下缓慢滴加 1,3,5-均三聚氯嗪(0.25 M, 10 mL, 2.5mmol) 的二氧六环溶液到反应瓶中。60℃搅拌 24 h 后, 将反应混合物倒入 500 mL 水中, 用稀硫酸调 pH 到中性, 过滤, 并用水、丙酮洗涤滤饼, 干燥得到 1.5 g 灰白色产物。

图 2 为实施例 2 的核磁氢谱, ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, δ /ppm): 0.75-1.57 (m, 23H), 6.20-7.38 (m, 10H), 8.38-8.88 (m, 2H), 9.23 (s, 1H)。在芳香环的信号中, 均为多重峰, 且与原料相比, 证明不是原料的信号, 符合聚合物的特征, 结果表明样品为 2,5-二叔丁基对苯二酚和 1,3,5-均三聚氯嗪偶联后生成的聚合物。

实施例 3

将 1, 4-二羟基萘(1.2 g, 7.5mmol) 溶于 20 mL 的碳酸钠 (0.8 g, 7.5 mmol) 水溶液中, 在避光条件下缓慢滴加 1,3,5-均三聚氯嗪(0.25 M, 10 mL, 2.5mmol) 的四氢呋喃溶液到反应瓶中。60℃搅拌 24 h 后, 将反应混合物倒入 100 mL 水中, 用稀醋酸调 pH 到中性, 过滤, 并用水、丙酮洗涤滤饼, 干燥得到 1.1 g 棕色产物。

图 3 为实施例 3 的核磁氢谱, ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, δ /ppm): 4.52 (s, 1H), 6.90-8.04 (m, 21H), 9.83 (s, 1H)。在芳香环的信号中, 均为多重峰, 且与原料相比, 证明不是原料的信号, 符合聚合物的特征, 结果表明样品为 1, 4-二羟基萘和 1,3,5-均三聚氯嗪偶联后生成的聚合物。

实施例 4

将对苯二酚(0.85 g, 7.5mmol) 溶于 20 mL 的三乙胺 (1.51 g, 15mmol) 水溶液中, 在避光条件下缓慢滴加 1,3,5-均三聚氯嗪(0.75 M, 10 mL, 7.5mmol)的二氧六环溶液到反应瓶中。室温下搅拌 24 h 后, 将丙酮旋转蒸馏除去, 反应混合物倒入 100 mL 水中, 用稀盐酸调 pH 到中性, 过滤, 并用水、丙酮洗涤滤饼, 干燥得到 2.3 g 灰色固体产物。

图 4 为实施例 4 的核磁氢谱, ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, δ /ppm): 4.46 (s, 9H), 6.62-6.92 (m, 2H), 6.91-7.11 (m, 3H), 7.28-7.48 (m, 5H), 11.20 (s, 1H)。在芳香环的信号中, 均为多重峰, 且与原料相比, 证明不是原料的信号, 符合聚合物的特征, 结果表明样品为 1, 4-二羟基萘和 1,3,5-均三聚氯嗪联后生成的聚合物。

实施例 5

将 1, 4-二羟基萘(1.2 g, 7.5mmol) 溶于 20 mL 的碳酸铯 (4.88 g, 22.5 mmol) 的水溶液中, 在避光条件下缓慢滴加 1,3,5-均三聚氯嗪(0.75 M, 10 mL, 7.5mmol) 的乙腈溶液到

反应瓶中。60℃搅拌 24 h 后，将反应混合物倒入 100 mL 水中，过滤，并用清水、丙酮洗涤滤饼，干燥得到 1.1 g 棕色固体产物。

图 5 为实施例 5 的核磁氢谱， ^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz, δ/ppm): 4.56 (s, 1H), 6.77-7.95 (m, 14H), 9.20-9.67 (d, 1H), 10.06 (s, 1H)。在芳香环的信号中，均为多重峰，且与原料相比，证明不是原料的信号，符合聚合物的特征，结果表明样品为 1, 4-二羟基萘和 1,3,5-均三聚氯嗪偶联后生成的聚合物。

实施例 6

将双酚 A (0.95 g, 7.5mmol) 溶于 20 mL 的二异丙基乙基胺 (1.94 g, 15 mmol) 水溶液中，在避光条件下缓慢滴加 1,3,5-均三聚氯嗪(0.25 M, 10 mL, 2.5mmol) 的四氢呋喃溶液到反应瓶中。回流搅拌 24 h 后，将四氢呋喃旋转蒸馏除去，反应混合物倒入 100 mL 水中，用稀硫酸调 pH 到中性，过滤，并用清水、四氢呋喃洗涤滤饼，干燥得到 1.3 g 白色固体产物。

图 6 为实施例 6 的核磁氢谱， ^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz, δ/ppm): 1.04-1.33 (s, 1H), 1.43-1.75 (m, 18H), 6.62 (d, 7H), 7.04-7.38 (m, 17H), 11.22 (s, 1H), 10.06 (s, 1H)。在芳香环的信号中，均为多重峰，且与原料相比，证明不是原料的信号，符合聚合物的特征，结果表明样品为双酚 A 和 1,3,5-均三聚氯嗪偶联后生成的聚合物。

实施例 7: 芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在绿色有机电致发光二极管器件中应用性能:

芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在绿色有机电致发光二极管 (p-PPV) 的制备过程:

在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃基片依次用丙酮，洗涤剂，去离子水和异丙醇超声清洗，在烘箱烘干后，用 PLASMA (氧等离子) 处理 4 分钟，进一步清洗导电玻璃。

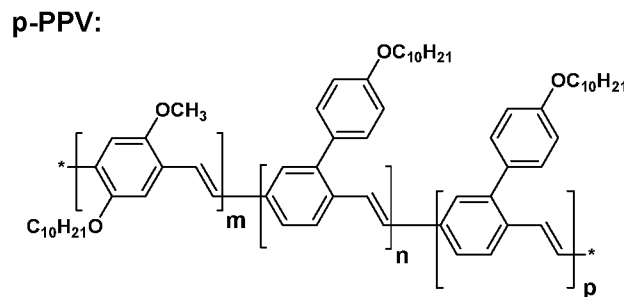
以下制备过程中涉及的空穴注入与传输层用 HIL/HTL (hole injection/transport layer) 表示，五个器件具体的制备方法如下所述:

将实施例 1、2、3 所得的三个芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料分别用二甲基亚砷溶解，以旋涂成膜的方式，分别在三片处理过的 ITO 玻璃片上单独涂布一层实施例 1、2、3 所得的三个芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料薄膜，其中的空穴注入与传输层用 HIL/HTL (hole injection/transport layer) 表示，HTL 厚度约为 30 nm。将基片在真空烘箱里 80℃ 干燥 8 小时除去溶剂，将绿色发光材料 p-PPV 溶解于二甲苯 (o-xylene)。接着，将 p-PPV 溶液旋涂在已经涂有实施例 1、2、3 号样品薄膜的 ITO 玻璃上。

另外, 1号器件为对照器件, 不加空穴注入/传输层。以上所述的四个片子在 4×10^{-4} Pa的真空下, 蒸镀金属CsF (1nm) /Al (100nm) 阴极。

器件有效发光面积为 0.17 cm^2 , 薄膜厚度用Tencor Alfa Step-500表面轮廓仪测定。金属电极蒸镀的沉积速率及其厚度用Sycon Instrument的厚度/速度仪STM-100测定。除了芳基多酚与1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入/传输层薄膜的旋涂过程在大气环境中完成外, 其它的所有环节均在氮气环境的手套箱内完成。所得器件的编号对应的材料来源见表1。

实施例7涉及的聚合物为商业化产品, 聚合物p-PPV分子结构为:



其中 m、n、p 分别代表聚合物 p-PPV 中三个单体的物质的量相对含量 (单位为%), 取值在 0 至 100 之间。

表 1 为实施例 1、2 和 3 所得材料的空穴注入/传输性能

(器件结构为: ITO/ HIL/HTL/p-PPV/CsF/Al)

器件序号	空穴注入/传输/注入层 (HIL/HTL)	最大外电流效率 (cd/A)	启亮电压	最大外量子效率 (%)
1 号器件	无	2.44	2.9 V	0.98
2 号器件	实施例 1	6.50	3.1 V	2.60
3 号器件	实施例 2	5.01	3.1 V	2.00
4 号器件	实施例 3	3.80	3.1 V	1.52

表1结果表明, 应用实施例1、2、3的材料, 采用溶液旋涂方法成膜, 制备有机电致发光二极管的空穴注入与传输层, 最大电流效率和最大外量子效率 (2.6%) 较不加空穴注入/传输层的器件的效率 (0.98%), 提高效果明显。用于旋涂方法制备有机电致发光二极管的空穴注入/传输层, 启亮电压很低, 最大电流效率6.50 cd/A。这是目前关于芳基多酚与1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在有机电致发光二极管器件中应用的首次报道。

实施例 8: 芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在蓝色有机电致发光二极管器件中应用性能

芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在绿色有机电致发光二极管 (p-PPV) 的制备过程:

在氧化铟锡（ITO）导电玻璃基片依次用丙酮，洗涤剂，去离子水和异丙醇超声清洗，在烘箱烘干后，用PLASMA（氧等离子）处理4分钟，进一步清洗导电玻璃。

以下制备过程中涉及的空穴注入与传输层用HIL/HTL（hole injection/transport layer）表示，五个器件具体的制备方法如下所述：

1、2号器件：将聚3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐（PEDOT:PSS）的水溶液分别单独在2片处理过的ITO玻璃片上旋涂PEDOT:PSS薄膜（40 nm），再将实施例1的材料用二甲基亚砷溶解，以旋涂成膜的方式，在2片已经涂有PEDOT:PSS层的ITO玻璃上分别涂布一层实施例1的材料薄膜，厚度分别为10 nm和30 nm。将上述基片在真空烘箱里80℃干燥8小时除去溶剂，再将聚乙烯基咔唑（PVK, 35 nm）旋涂在实施例1的材料薄膜上。接着，将蓝色发光材料PSF溶解于二甲苯（o-xylene），将PSF溶液旋涂在PVK层上。最后，在 4×10^{-4} Pa的真空下，蒸镀金属CsF（1 nm）/Al（100 nm）阴极，器件制作完成。

3号器件：制备过程中，先旋涂方式制备PEDOT:PSS（40 nm）/PVK（35 nm）层，然后在PEDOT:PSS/PVK层上制备PSF层（10 nm）。

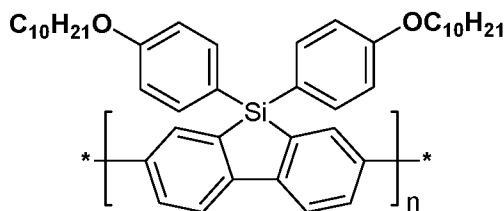
4号器件：制备过程中，以旋涂方式制备PVK层（35 nm），然后在聚乙烯基咔唑（PVK）上旋涂发光材料PSF，制备PSF层（10 nm）。

5号器件，制备过程中，在ITO玻璃上以旋涂方式旋涂实施例1的材料，厚度为20 nm，然后在实施例1的材料层上旋涂聚乙烯基咔唑层（PVK，35 nm），再在PVK层上旋涂发光材料PSF层（10 nm）。

器件有效发光面积为 0.17 cm^2 ，薄膜厚度用Tencor Alfa Step-500表面轮廓仪测定。金属电极蒸镀的沉积速率及其厚度用Sycon Instrument的厚度/速度仪STM-100测定。除了芳基多酚与1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入/传输材料薄膜的旋涂过程在大气环境中完成外，其它的所有环节均在氮气环境的手套箱内完成。

本实施例8涉及的聚合物为商业化产品，聚合物PSF分子结构为：

PSF:



其中 n 代表聚合物 PSF 中单体的重复单元个数，取值在 5 至 500 之间。

表 2 为实施例 1 所得材料的空穴注入/传输性能（器件结构为：ITO/HIL/HTL/PSF/CsF/Al）

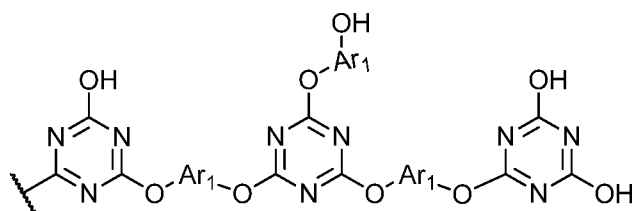
器件序号	空穴注入/传输/注入层 (HIL/HTL)	最大外电流效率 (cd/A)	启亮电压	最大外量子效率 (%)
1 号器件	PEDOT:PSS(40 nm)/实施例 1(10 nm)/PVK (35 nm)	3.47	3.9 V	3.79
2 号器件	PEDOT:PSS(40 nm)/实施例 1 (30 nm)/PVK(35 nm)	3.88	3.8 V	4.26
3 号器件	PEDOT:PSS(40 nm)/PVK(35 nm)	2.51	4.1 V	2.75
4 号器件	PVK(35 nm)	0.33	4.7V	0.37
5 号器件	实施例 1(20nm)/PVK(35 nm)	2.77	4.3	3.04

表2结果表明，用本发明所述实施例材料，溶液旋涂方法成膜，制备有机电致发光二极管的空穴注入与传输层，最大电流效率和最大外量子效率（4.26%）较传统的PEDOT/PVK作为空穴注入与传输层的器件的效率（2.75%），提高效果明显。

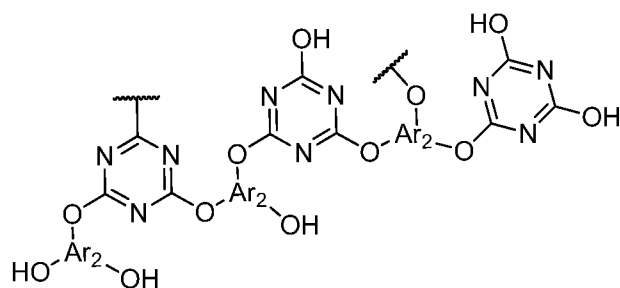
需要说明的是，实施例不对本发明保护范围限定，凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1、芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料，其特征在于，具有如式（I）或式（II）的分子结构中的一种：



（I）



（II）

其中 Ar₁ 为芳基二酚结构，Ar₂ 为芳基三酚结构，波浪线代表芳基二酚或芳基三酚与 1,3,5-均三嗪的偶联结构。

2、权利要求 1 所述芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 在 0℃~40℃ 条件下，将芳基多酚类化合物加入碱类催化剂的水溶液中，将 1,3,5-均三聚氯嗪类分子溶于有机溶剂中，逐滴滴加到芳基多酚类化合物中，在 0℃~100℃ 条件下反应 0.5 h~48 h；

所述的芳基多酚类化合物为芳基二酚或芳基三酚化合物；所述的芳基二酚为含两个酚羟基的芳基化合物；所述的芳基三酚为含有三个酚羟基的芳基化合物；

所述的碱类催化剂为氢氧化钠、三乙胺、二异丙基乙基胺、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯中的一种或多种；

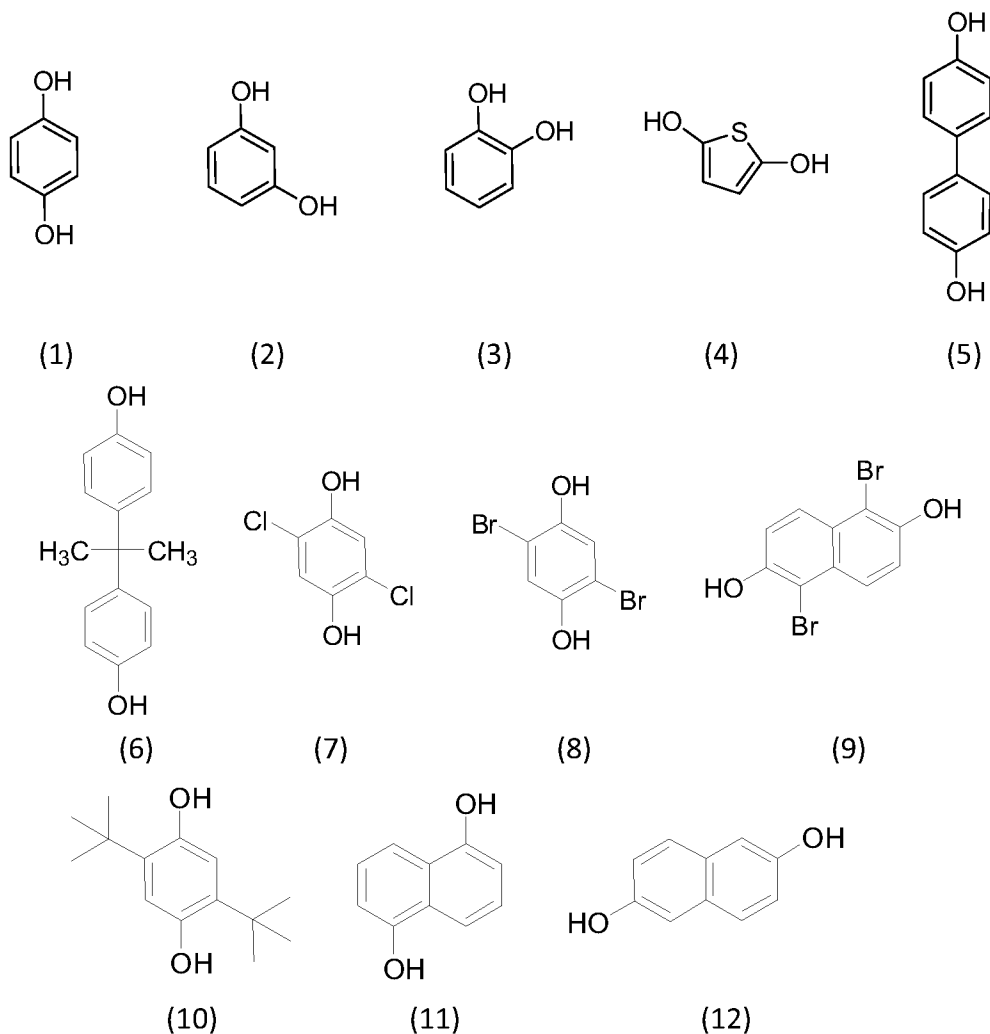
按照物质的摩尔份数计，原料配方组成为：1,3,5-均三聚氯嗪 10 份；芳基多酚类单体 5~50 份；碱催化剂 5~150 份；

2) 将步骤 1) 得到的反应混合液倒入大量去离子水中，用稀酸溶液调溶液 pH 值到中

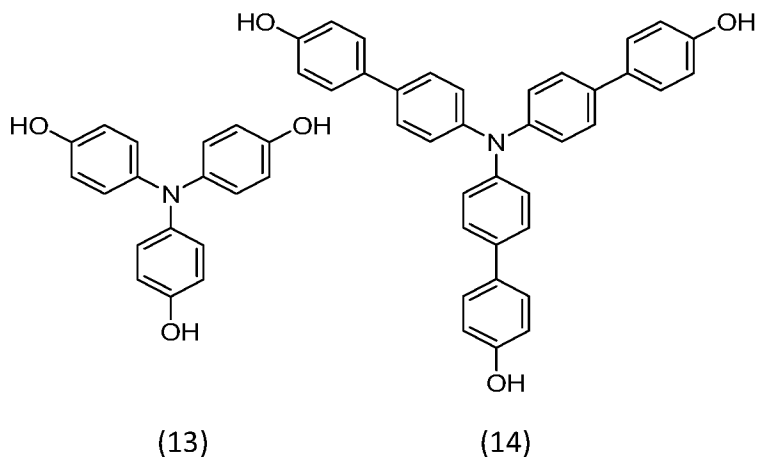
性, 过滤, 用水以及有机溶剂洗涤, 得到芳基多酚交联 1,3,5-均三嗪结构的空穴注入与传输材料。

3、根据权利要求 2 所述的芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法, 其特征在于, 所述稀酸溶液为盐酸、硫酸、醋酸和三氟甲磺酸中的一种或多种。

4、根据权利要求 2 所述的芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法, 其特征在于, 所述的芳基二酚为如下结构式 (1) - (12) 中的一种或多种:



5、根据权利要求 2 所述的芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法, 其特征在于, 所述的芳基三酚为如下结构式 (13) 和/或 (14):



(13)

(14)

6、根据权利要求 2 所述的芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法，其特征在于，所述的有机溶剂和水的混合液中有机溶剂和水的体积比 0.1-10:1。

7、根据权利要求 2 或 6 所述的芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料的制备方法，其特征在于，所述的有机溶剂为四氢呋喃、丙酮、乙醚、乙腈和二氧六环中的一种或多种。

8、权利要求 1 所述的芳基多酚与 1,3,5-均三嗪交联聚合物空穴注入与传输材料在有机光电子学器件中作为空穴注入与传输材料的应用；所述有机光电子学器件包括发光二极管、有机异质结电池、钙钛矿太阳能电池、染料敏化电池或有机激光照明器件。

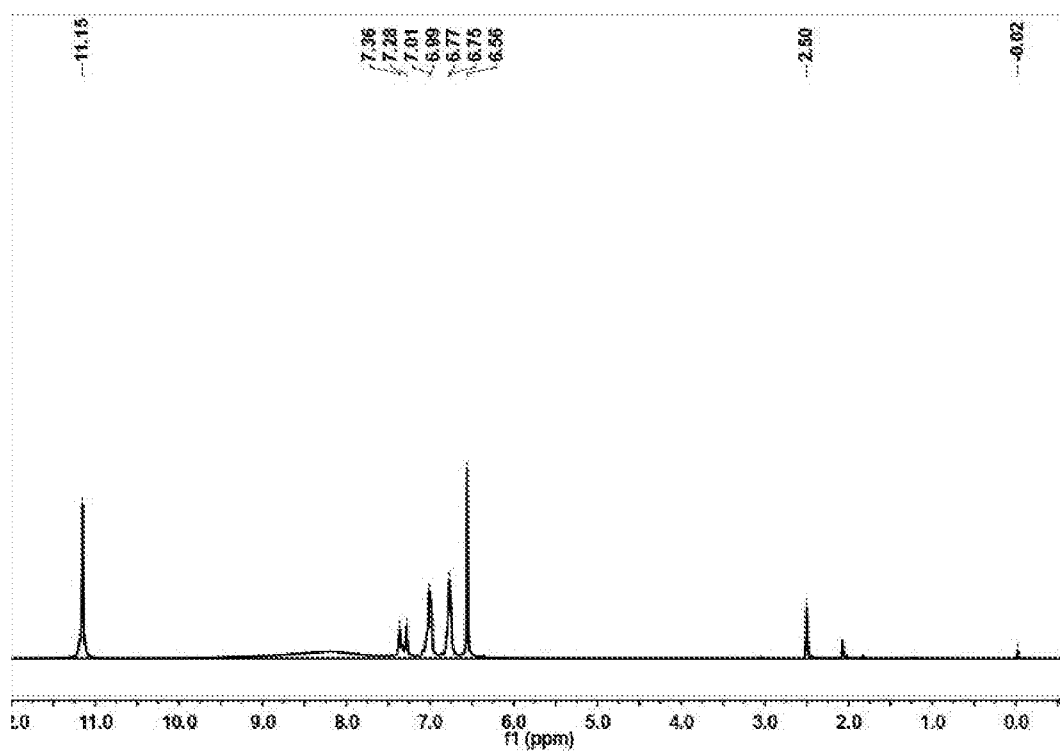


图 1

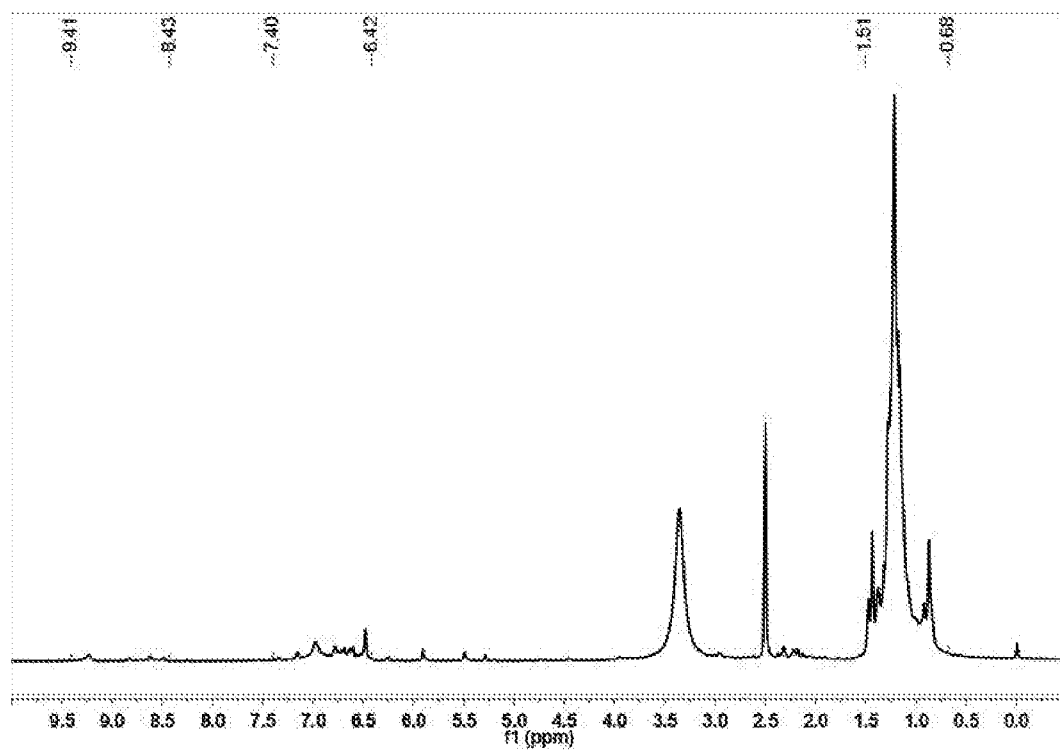


图 2

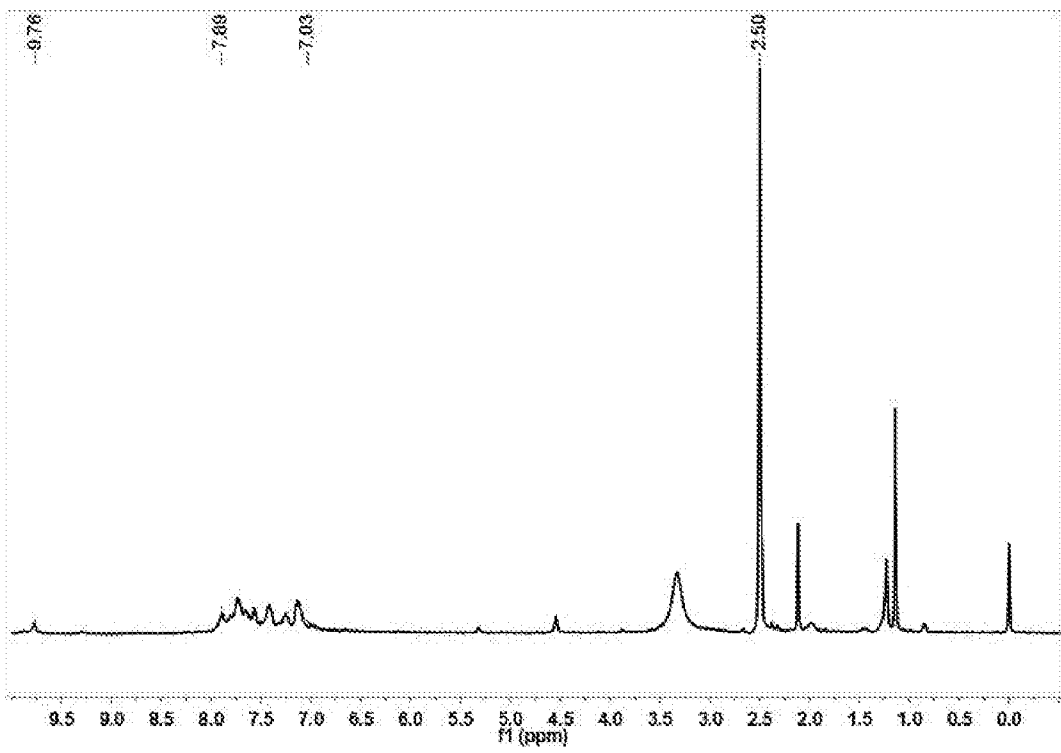


图 3

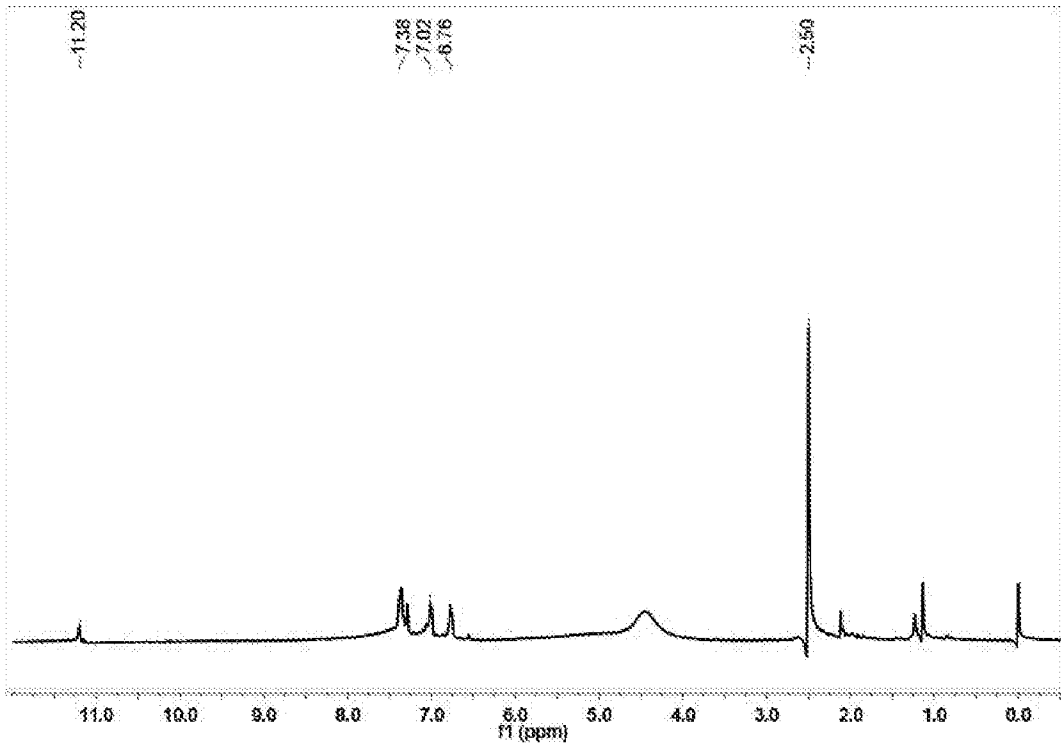


图 4

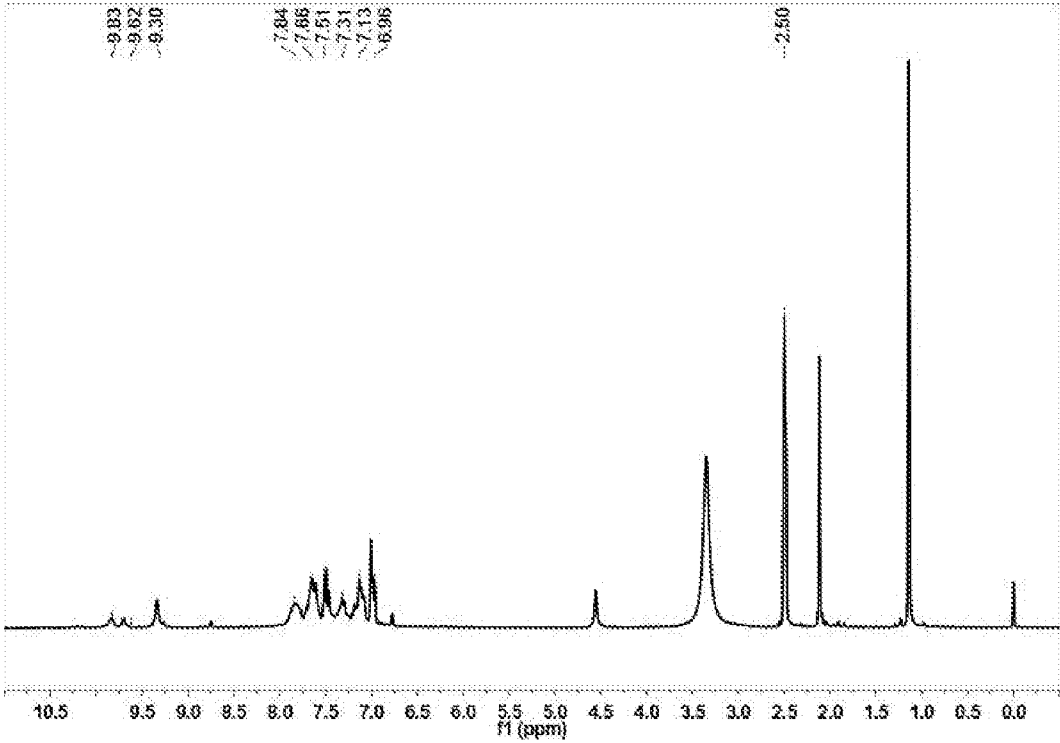


图 5

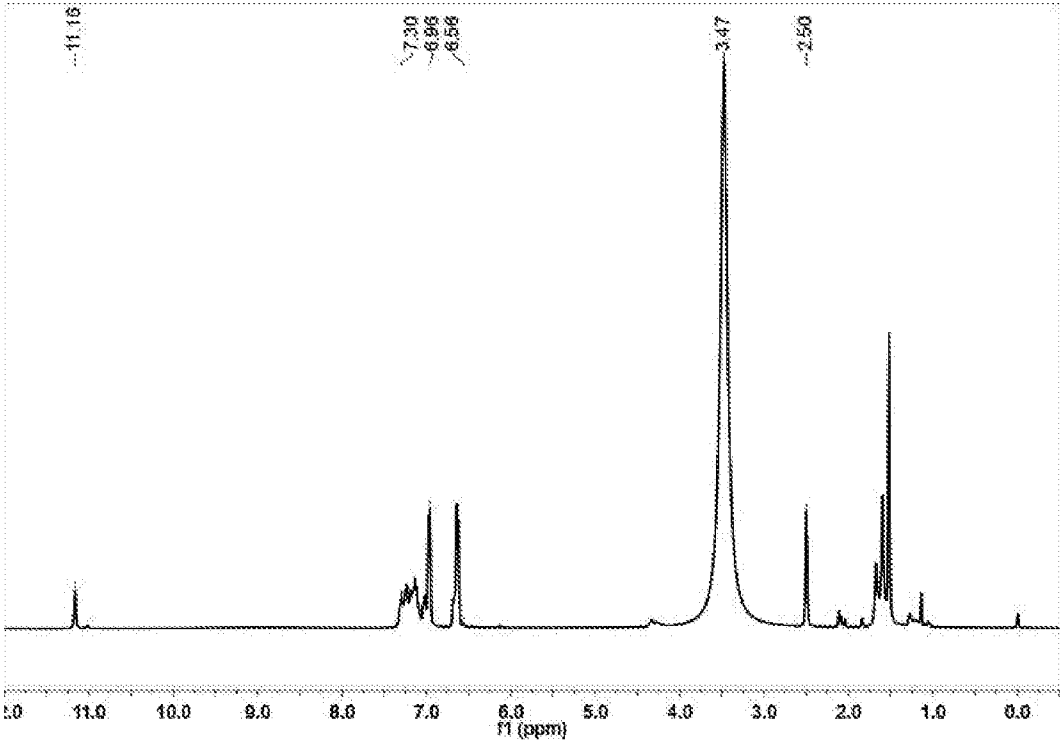


图 6

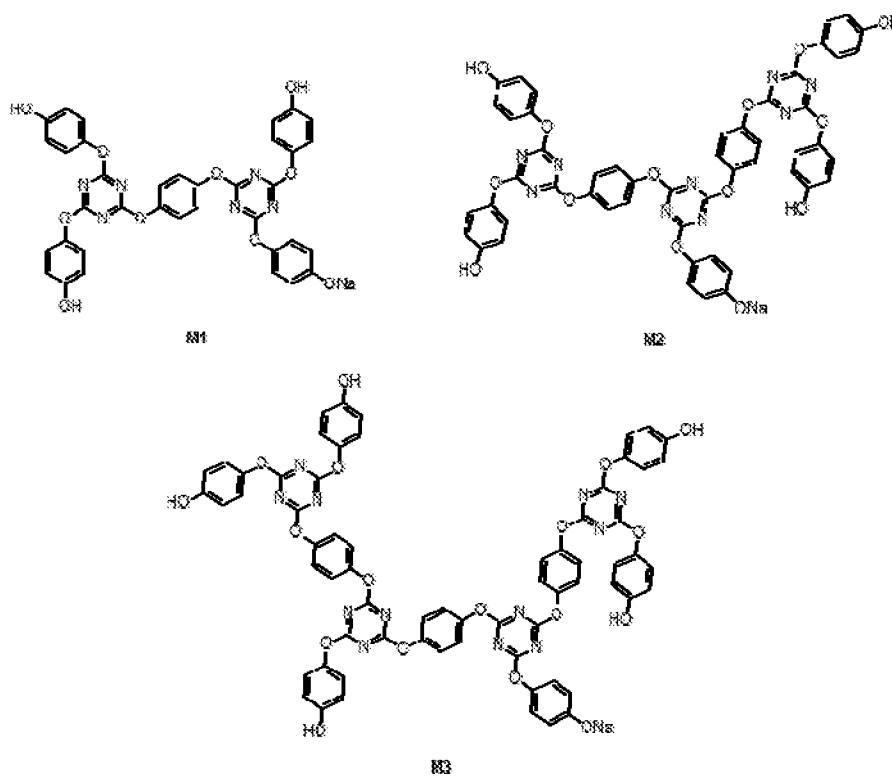
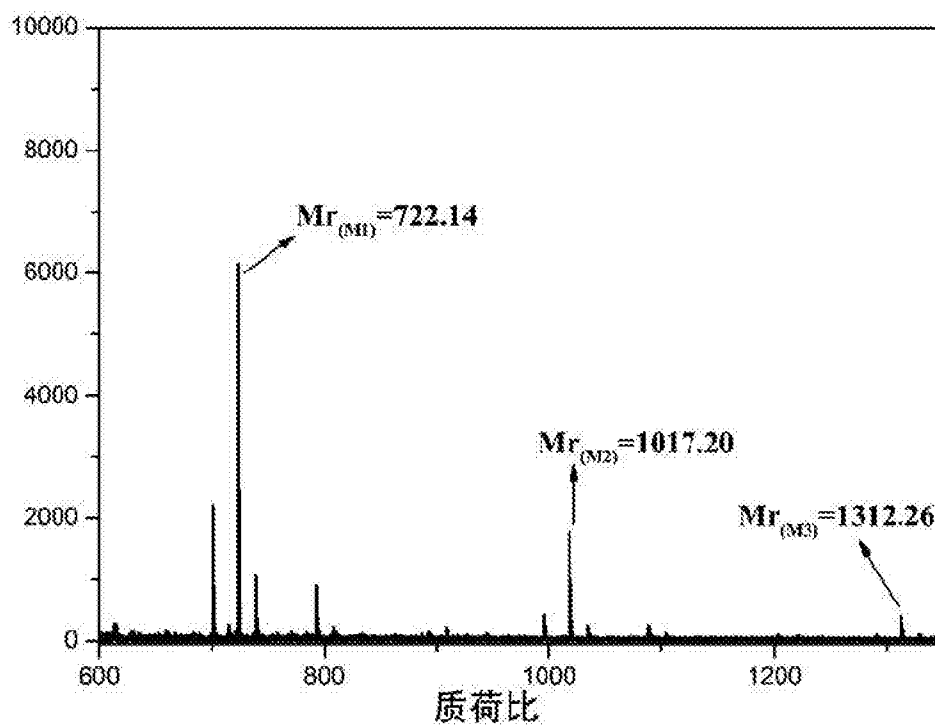


图 7

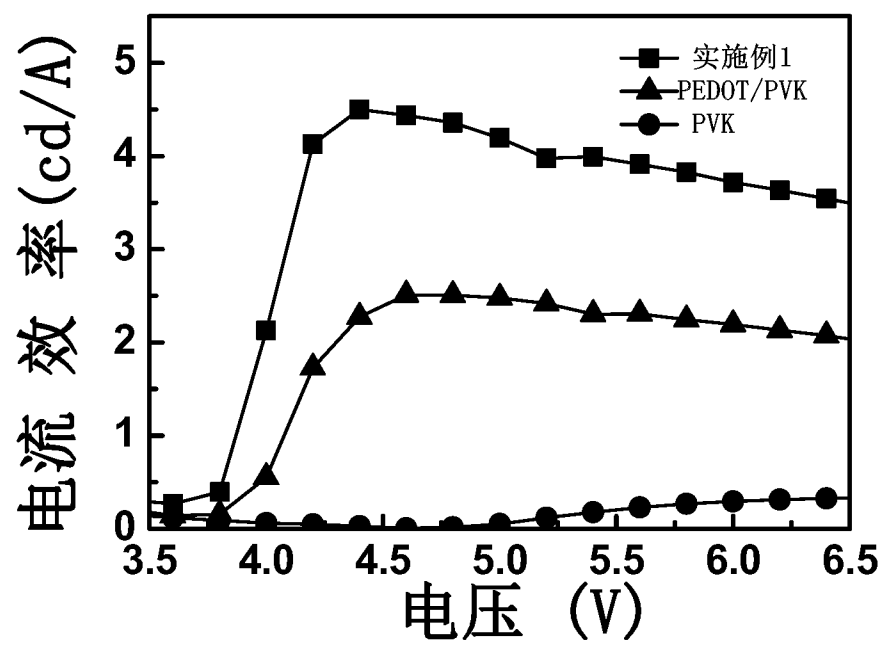


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/090685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/40 (2006.01) i; H01L 51/54 (2006.01) i
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)

C08G 65; 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)

CNKI, CNABS, DWPI, SIPOABS: +phenol?, +triazine?, cyanuric chloride?, polyphenol?, aryl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104910372 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 16 September 2015 (16.09.2015) claims	1-8
A	CHEN, Jianwei, "Synthesis and characterization of the S-triazine derivatives with phenoxy and azo-phenoxy", 15 February 2012(15.02.2012), pages 27 and 28	1-8
A	CN 101586033 A (CHINESE ACAD SCI NINGBO INST MATERIAL TE) 25 November 2009 (25.11.2009) the whole document	1-8
A	CN 101717396 A (UNIV NANJING POSTS & TELECOM) 02 June 2010 (02.06.2010) the whole document	1-8
A	US 6225378 B1 (IND TECH RES INST) 01 May 2001 (01.05.2001) the whole document	1-8
A	EP 1246860 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH) 09 October 2002 (09.10.2002) the whole document	1-8

☐ 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 17 December 2015	Date of mailing of the international search report 30 December 2015
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 LI, Li Telephone No. (86-10) 62084418

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/090685

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104910372 A	16 September 2015	None	
CN 101586033 A	25 November 2009	CN 101586033 B	04 July 2012
CN 101717396 A	02 June 2010	None	
US 6225378 B1	01 May 2001	None	
EP 1246860 A1	09 October 2002	WO 0149769 A1	12 July 2001
		JP 2004500455 A	08 January 2004
		EP 1246860 B1	15 December 2004
		DE 60107807 T2	22 December 2005
		CN 1205247 C	08 June 2005
		AT 284910 T	15 January 2005
		CN 1419574 A	21 May 2003
		DE 60107807 D1	20 January 2005
		JP 3886381 B2	28 February 2007
		AU 2385001 A	16 July 2001

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/090685

A. 主题的分类 C08G 65/40(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i 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) C08G65; H01L51 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)) CNKI, CNABS, DWPI, SIPOABS, 酚, 多酚, 芳基, 三聚氰氨, 三聚氯氰, 氰尿酸氨, 三聚氯嗪, 三嗪, +phenol?, +triazine?, cyanuric chloride?, polyphenol?, aryl		
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	CN 104910372 A (华南理工大学) 2015年 9月 16日 (2015 - 09 - 16) 权利要求书	1-8
A	陈剑伟. "含苯氧基、联萘氧基、偶氮苯氧基均三嗪衍生物的制备与表征" 中国优秀硕士学位论文全文数据库, 2012年 2月 15日 (2012 - 02 - 15), 第27-28页	1-8
A	CN 101586033 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2009年 11月 25日 (2009 - 11 - 25) 全文	1-8
A	CN 101717396 A (南京邮电大学) 2010年 6月 2日 (2010 - 06 - 02) 全文	1-8
A	US 6225378 B1 (IND TECH RES INST) 2001年 5月 1日 (2001 - 05 - 01) 全文	1-8
A	EP 1246860 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH) 2002年 10月 9日 (2002 - 10 - 09) 全文	1-8
☐ 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 2015年 12月 17日		国际检索报告邮寄日期 2015年 12月 30日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 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 李丽 电话号码 (86-10)62084418

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/090685

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104910372	A	2015年 9月 16日	无	
CN	101586033	A	2009年 11月 25日	CN	101586033 B 2012年 7月 4日
CN	101717396	A	2010年 6月 2日	无	
US	6225378	B1	2001年 5月 1日	无	
EP	1246860	A1	2002年 10月 9日	WO	0149769 A1 2001年 7月 12日
				JP	2004500455 A 2004年 1月 8日
				EP	1246860 B1 2004年 12月 15日
				DE	60107807 T2 2005年 12月 22日
				CN	1205247 C 2005年 6月 8日
				AT	284910 T 2005年 1月 15日
				CN	1419574 A 2003年 5月 21日
				DE	60107807 D1 2005年 1月 20日
				JP	3886381 B2 2007年 2月 28日
				AU	2385001 A 2001年 7月 16日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)