

(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
2015年1月8日 (08.01.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/000265 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07F 9/6561 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C07F 9/6541 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/089024
- (22) 国际申请日: 2013年12月10日 (10.12.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310275234.2 2013年7月2日 (02.07.2013) 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: 朱旭辉 (ZHU, Xuhui); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。谭婉怡 (TAN, Wanyi); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。魏鑫峰 (WEI, Xinfeng); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。李敏 (LI, Min); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦B塔3912室, Guangdong 510620 (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, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) Title: ALCOHOL-SOLUBLE CATHODE BUFFER LAYER MOLECULAR MATERIAL CONTAINING THREE ARYLPHOSPHINE OXIDE AND AZACYCLO FUNCTIONAL GROUP, AND SYNTHESIZING METHOD AND APPLICATION OF SAME

(54) 发明名称: 一类含有三芳基磷氧及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料及其合成方法与应用

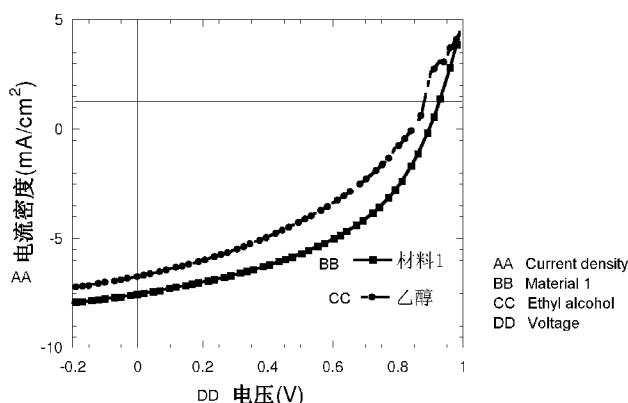


图3 / Fig. 3

(57) Abstract: Disclosed are an alcohol-soluble cathode buffer layer molecular material containing three arylphosphine oxide and azacyclo functional group, and a synthesizing method and an application of same. The cathode buffer layer material is easily synthesized and prepared (for example, vacuum sublimation and purification are not required), has desirable alcohol solubility and stable thin film appearance, and presents a good solution processing property. The electron-withdrawing phosphine oxide and the azacyclo functional group are introduced, which can effectively assist electrons in injection/transmission or collection from metal such as aluminum (Al), silver (Ag), gold (Au), and ITO or from a metal-oxide electrode, thereby avoiding using a low-work-function metal electrode unstable in the air, and further improving device stability. Moreover, because the cathode buffer layer material can interact with lithium ions, potassium ions, cesium ions, and calcium ions, the cathode buffer layer material can further be doped with inorganic salt or organic salt containing these ions, to form a doped or compounded cathode buffer layer, thereby improving the device performance.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/000265 A1



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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一类含有三芳基磷氧及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料及其合成方法与应用。该阴极缓冲材料合成制备简单(如:不需要通过真空升华提纯),具有较好的醇溶性和薄膜形貌稳定性,从而表现出良好的溶液加工性能。引入吸电子的磷氧以及氮杂环功能基团,能够有效地协助电子从铝(Al)、银(Ag)、金(Au)、ITO等金属或金属氧化物电极的注入/传输或收集,不仅避免使用在空气中不稳定的低功函数金属电极,而且还能促进器件稳定性。另外,由于可与锂离子、钾离子、铯离子、钙离子等作用,该类阴极缓冲层材料还可以与含有这些离子的无机盐或有机盐掺杂,形成掺杂或复合阴极缓冲层,改善器件性能。

一类含有三芳基磷氧及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料及其合成方法 与应用

技术领域

本发明涉及阴极缓冲层材料，具体涉及一类含有三芳基磷氧以及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料及其合成方法与应用。

背景技术

高效的电子注入或收集对于实现高性能有机发光二极管、有机场效应晶体管和有发光场效应晶体管以及有机光伏等光电器件至关重要。相对于低功函数金属钙、钡、镁等，使用环境稳定性高的金属或金属氧化物作为阴极材料，如 Al、Ag、Au、ITO 等，有利于有机光电器件制备和应用。然而后者具有较高的功函数，因此设计合成与它们匹配的阴极缓冲材料，提高电子注入或收集性能，显得尤为迫切。

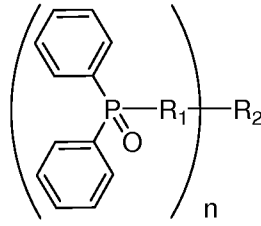
在早期的研究中，主要使用 LiF、CsF 等阴极界面材料，实现电子从铝金属阴极的电子注入或收集，但这些材料依赖真空蒸镀技术成膜。而全溶液加工光电器件为实现低成本、大面积、柔性有机光电器件提供了可能。因而，制备可溶液加工的阴极缓冲材料具有重要意义。

磷氧基团的引入有利于提高分子的醇溶性、薄膜形貌稳定性以及电子注入性能。在此基础上，本发明公开的材料又引入吸电子的氮杂环，进一步提高电子注入、传输性能及空穴阻挡性能，从而简化有机电致发光器件结构并促进器件稳定性。除此之外，该阴极缓冲材料能够有效地协助电子从 Al、Ag、Au、ITO 等金属或金属氧化物电极的注入/传输或收集；由于可与锂离子、钾离子、铯离子、钙离子等作用，该类阴极缓冲层材料，可以与含有这些离子的无机盐或有机盐掺杂，形成掺杂或复合阴极缓冲层，改善器件性能。

发明内容

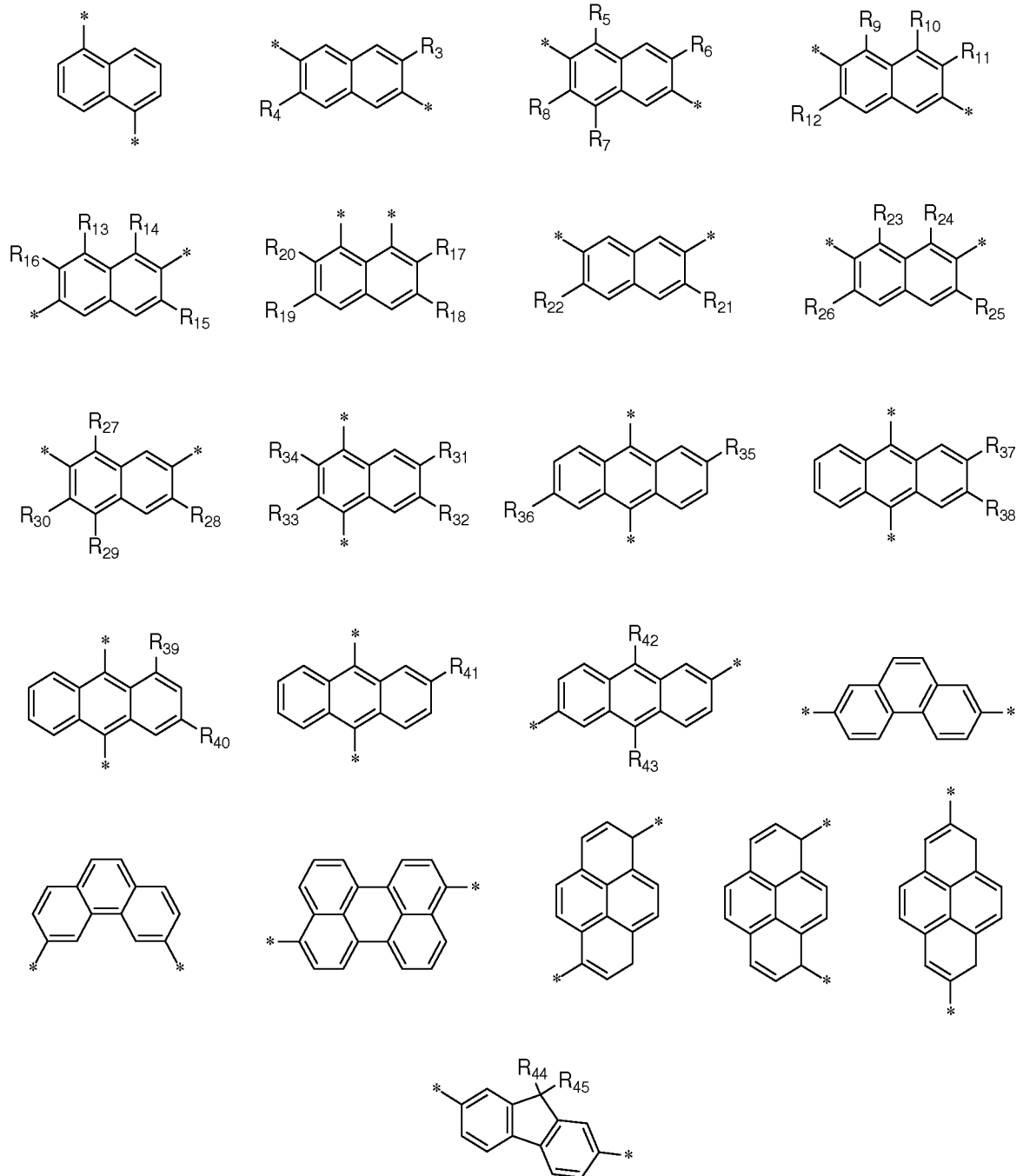
本发明的目的在于针对已有的技术缺点，提供一类含有三芳基磷氧以及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料。

一类含有三芳基磷氧以及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料，其特征在于具有如下化学结构式之一：

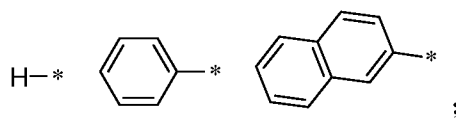


其中， R_1 从稠环芳基或取代稠环芳基中选择； R_2 从芳香氮杂环或稠环氮杂环中选择； $n=1-2$ 。

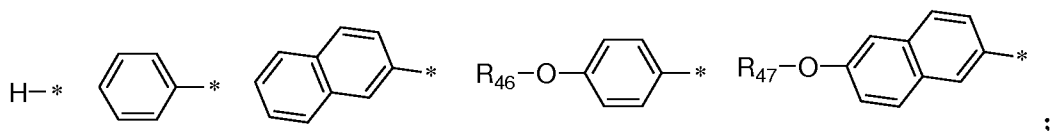
所述的一类含有三芳基磷氧以及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料，其特征在于所述 R_1 为如下结构单元的任一种：



其中， $R_3 \sim R_{43}$ 为如下结构单元中的任一种：

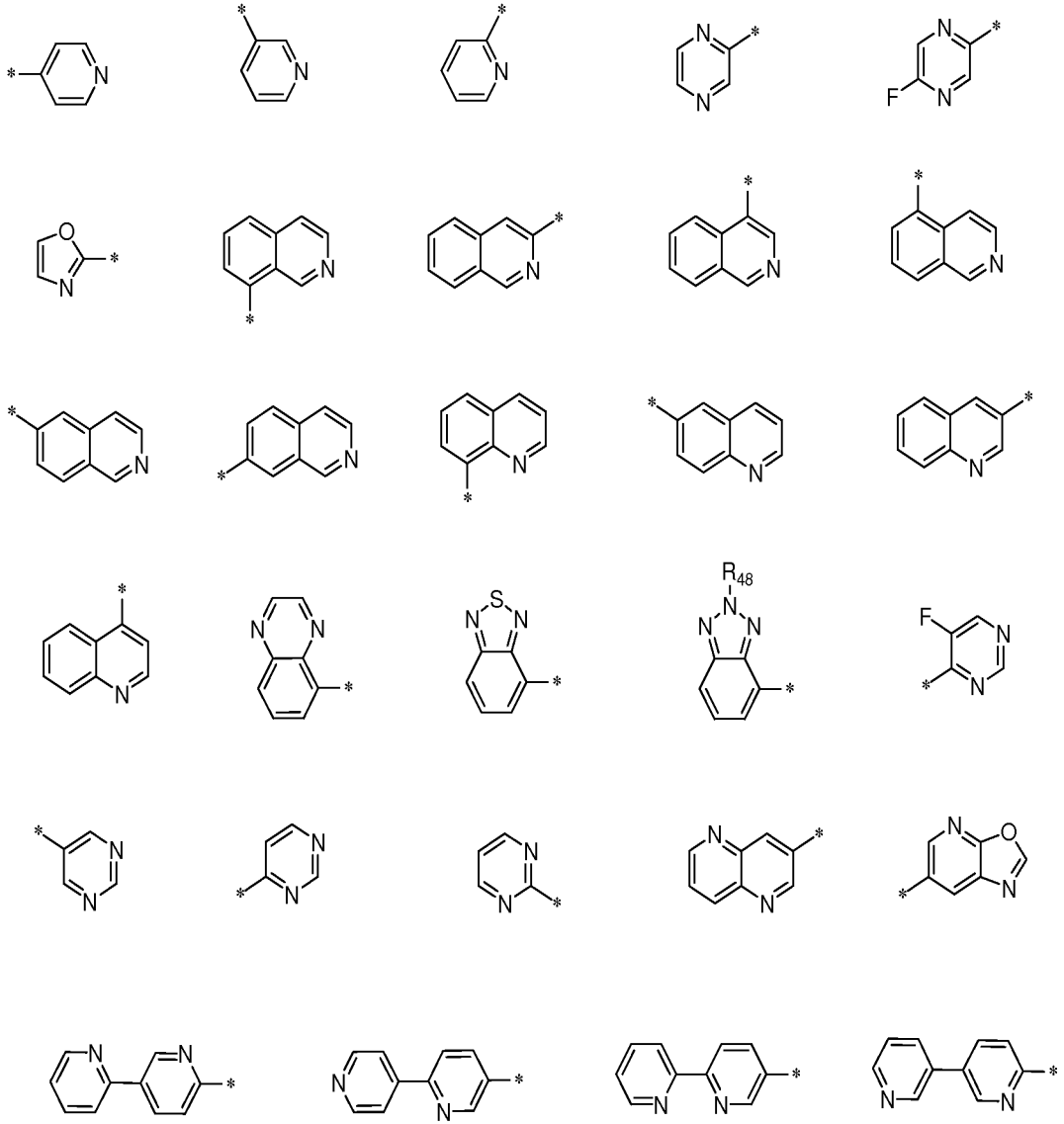


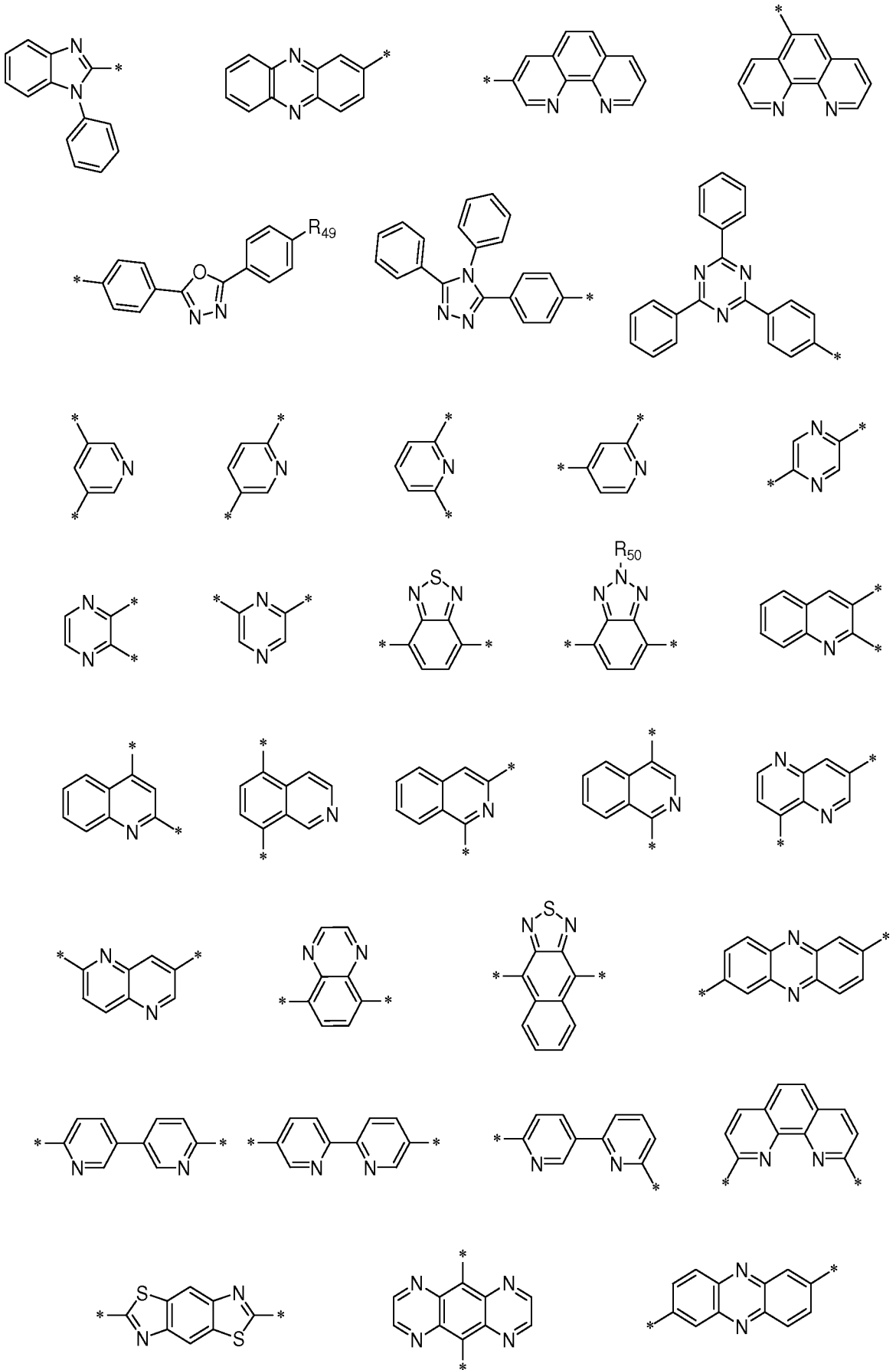
其中， R_{44} 和 R_{45} 从碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链中选择或为如下结构单元的任一种：

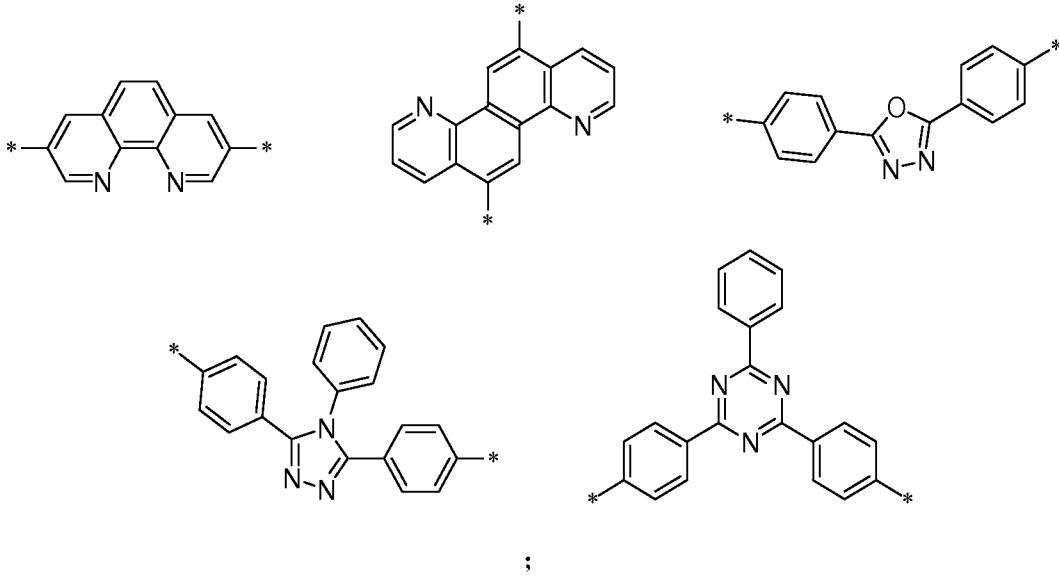


其中， R_{46} 和 R_{47} 为碳数为 1-18 的烷基链；

所述 R_2 为如下结构单元的任一种：

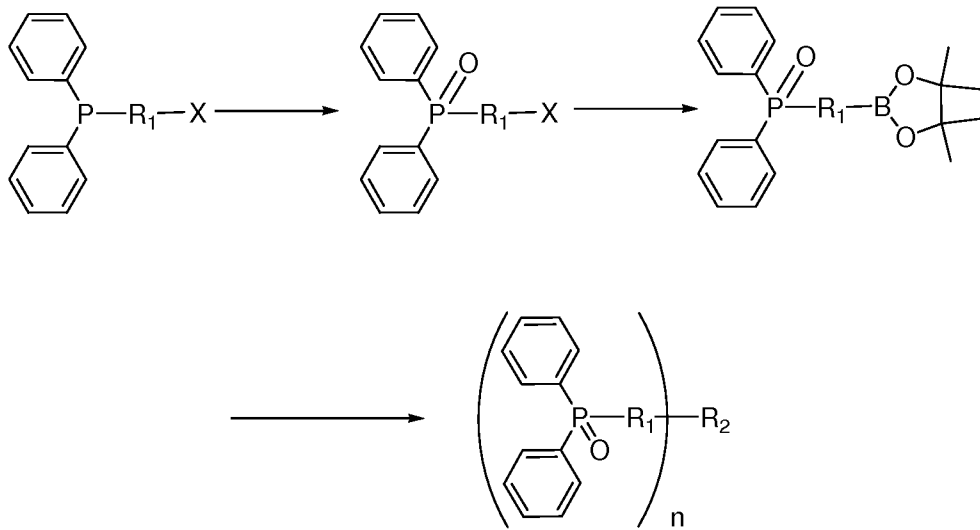






其中， $R_{48} \sim R_{50}$ 从氢原子或从碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链中选择。

所述一类含有三芳基磷氧以及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料的合成方法，其特征在于采用如下合成路线合成：



其中，X 为 Br 或 I。

所述的合成方法，其特征在于包括如下步骤：

- 1) 以氯化二苯基磷作为反应原料，通过正丁基锂-78 °C 反应引入到基团 R_1 上，得到未氧化的含溴的目标产物，其中，当 R_1 中含有 $R_3 \sim R_{43}$ 时，通过钯催化偶联反应引入芳基或稠环芳基；当 R_1 中含有 R_{44} 和 R_{45} 时，通过甲烷磺酸对茚酮进行催化引入芳基或稠环芳基，或通过氢氧化钾对茚进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链，其中， R_{46} 和 R_{47} 通过氢氧化钾对酚羟基进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链；

- 2) 以步骤 1) 所得的未氧化的含溴的目标产物, 通过双氧水的氧化作用, 得到含有磷氧基团且含溴的已氧化的目标产物;
- 3) 以步骤 2) 所得的含溴的已氧化的目标产物, 通过钯催化剂的作用, 与双戊酰二硼反应, 得到含硼酸酯的目标产物;
- 4) 以步骤 3) 所得的含硼酸酯目标产物, 通过钯催化偶联反应与基团 R_2 偶联, 得到目标产物, 其中, 当 R_2 中含有 R_{48} 或 R_{50} 时, 通过叔丁醇钾对苯并三唑进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链; 对于当 R_2 中含有 R_{49} 时, 通过三氯化铝进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链。

所述的合成方法, 步骤 3) 中通过钯催化反应将硼酸酯基团引入到已被磷氧基团取代的 R_1 上, 该钯催化反应即: 反应物在惰性气体保护下, 反应温度范围为 80-100 °C, 反应时间范围为 2-12 小时, 使用 1,1'-双二苯基膦二茂铁二氯化钯作为催化剂进行反应; 步骤 4) 通过钯催化偶联反应将 R_1 与具有吸电子特性的 R_2 偶联, 该钯催化偶联反应即: 反应物在惰性气体保护下, 反应温度范围在 70-110 °C, 反应时间范围在 8-36 小时, 使用四(三苯基膦)钯或者使用醋酸钯及三环己基膦体系作为催化剂进行反应。

所述的阴极缓冲材料在电致发光显示、照明以及有机光伏电池器件中的应用。

与现有技术相比, 本发明具有如下优点和有益效果:

- 1) 新型阴极缓冲层分子型材料具有较好的醇溶性。
- 2) 在具备上述优点的同时, 新型阴极缓冲层分子型材料具有良好的薄膜形貌稳定性。
- 3) 在具备上述优点的同时, 新型阴极缓冲层分子型材料具有较好的电子注入、传输以及空穴阻挡性能, 在简化了有机电致发光器件结构的同时也可以提高器件性能。
- 4) 在具备上述优点的同时, 新型阴极缓冲层分子型材料能够有效地协助电子从 Al、Ag、Au、ITO 等金属或金属氧化物电极的注入/传输或收集。
- 5) 在具备上述优点的同时, 新型阴极缓冲层分子型材料可与锂离子、钾离子、铯离子、钙离子等作用, 所以该类阴极缓冲层材料可以与含有这些离子的无机盐或有机盐掺杂, 形成掺杂或复合阴极缓冲层, 改善器件性能。

附图说明

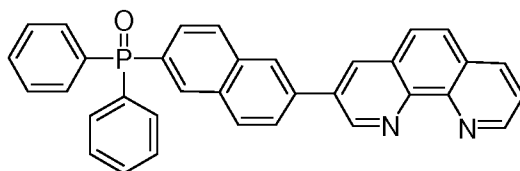
图 1a、图 1b 为新型阴极缓冲材料 1 以及 2 的差示扫描量热曲线。

图 2 为阴极分别为新型阴极缓冲材料 1/Al、材料 1:碳酸铈/Al、材料 2/Al、离子盐/Al、Al 的有机电致发光器件的电流密度-电压曲线。

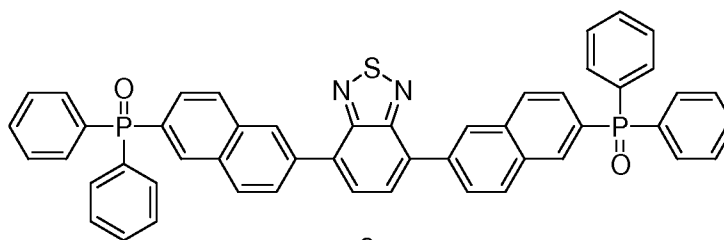
图 3 为阴极分别为新型阴极缓冲材料 1/Ag、乙醇/Ag 的有机光伏电池器件的电流密度-电压曲线。

具体实施方式

以下结合具体实施例对一类含有三芳基磷氧以及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料的合成方法作进一步的说明，但本发明所要求保护的范围并不局限于实施例所涉及的范围。本实施方式中的两种新型阴极缓冲层分子材料结构式如下。

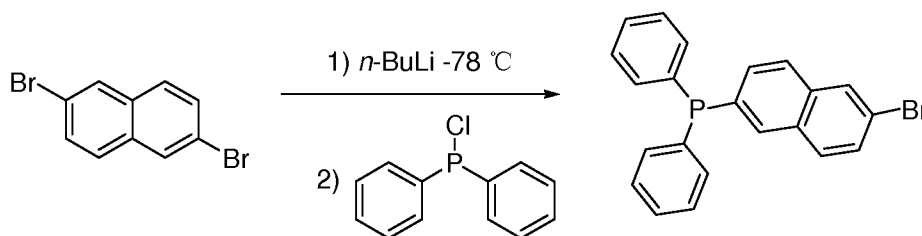


1



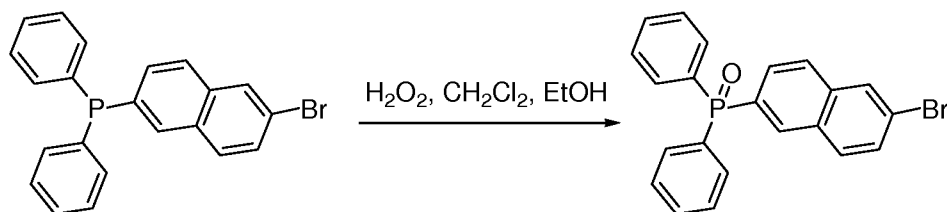
2

实施例 1, (2-溴-6-萘基)二苯基磷 (3) 的制备



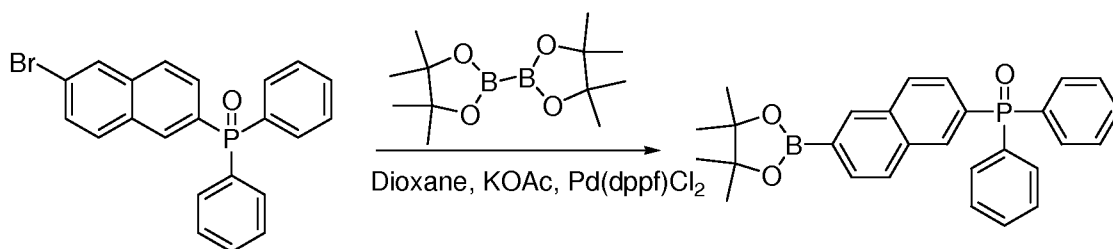
在 N_2 气氛下，将 2,6-二溴萘(3 g, 10.5 mmol)溶于干燥的四氢呋喃(200 mL)中，冷却到 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 。随后，通过注射器滴加入正丁基锂(2.4 M 正己烷溶液, 4.8 mL, 11.55 mmol)。50 分钟后正丁基锂(2.3 mL, 12.6 mmol)通过注射器加入。混合液回复到室温下继续搅拌过夜。待反应结束，加入乙醇终止反应，减压除去溶剂后，将反应混合物倒入水中，并用二氯甲烷萃取。有机层用无水硫酸镁干燥，过滤，减压除去溶剂后用硅胶柱分离，洗脱剂为石油醚和二氯甲烷的混合溶剂，得到白色固体，产率 81% (3.3 g)。

实施例 2, 化合物 (4) 的制备



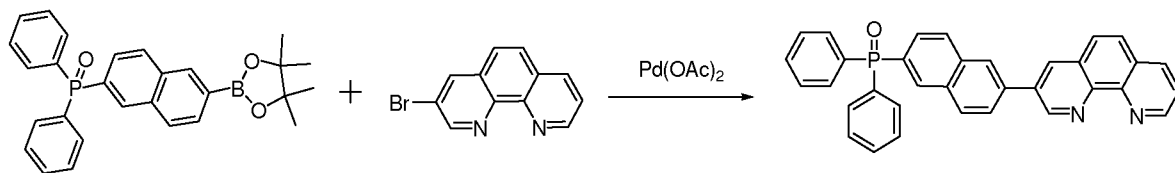
向(2-溴-6-萘基)二苯基膦(2.7 g, 7.23 mmol)的二氯甲烷(30 mL)溶液中加入双氧水(10 mL)和乙醇(10 mL)。反应在室温下搅拌过夜。待反应结束, 向反应混合物中倒入亚硫酸钠水溶液以还原过量的双氧水, 并用二氯甲烷萃取。有机层有无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压除去溶剂后用硅胶柱分离, 洗脱剂为二氯甲烷和乙酸乙酯的混合溶剂, 得到白色固体, 产率 96% (2.7 g)。¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 7.53–7.60 (m, 4H), 7.62–7.77 (m, 8H), 8.03–8.08 (m, 2H), 8.33 (s, 1H), 8.36 (d, 1H, J = 13.86 Hz) ppm.

实施例 3, 2-(9,9-二(4-异丁氧基苯基)-7-苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷 (5) 的制备



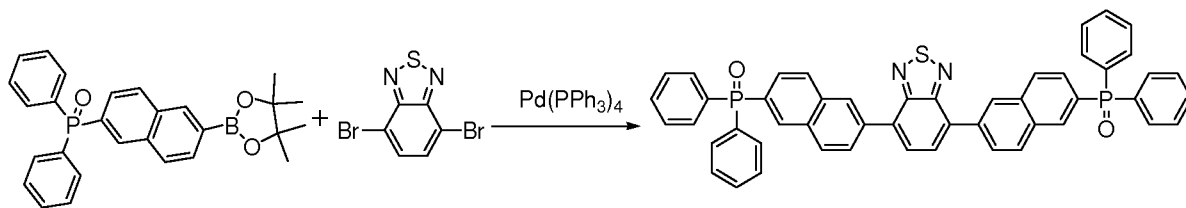
在 N_2 气氛下, 将 1,1'-双二苯基膦二茂铁二氯化钯(80 mg, 0.11 mmol)加入到化合物 (4) (1.35 g, 3.32 mmol)、双戊酰二硼(1.26 g, 4.98 mmol)、醋酸钾(977 mg, 9.95 mmol)、1,4-二氧六环(30 mL)的混合液中。反应加热到 80 °C 并反应 3 小时。待冷却到室温, 减压除去溶剂后, 将反应混合物倒入水中, 并用二氯甲烷萃取。有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压除去溶剂后用硅胶柱分离, 洗脱剂为二氯甲烷和乙酸乙酯的混合溶剂, 得到白色固体, 产率 83% (1.25 g)。¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 1.34 (s, 12H), 7.53–7.71 (m, 11H), 7.79 (d, 1H, J = 8.16 Hz), 8.05 (d, 1H, J = 8.37 Hz), 8.16 (d, 1H, J = 13.68 Hz), 8.39 (s, 1H) ppm.

实施例 4, 阴极缓冲材料 1 的制备



在 N_2 气氛下，将醋酸钯(4.5 mg, 0.02 mmol)、三环己基膦(11.2 mg, 0.04 mmol)加入到化合物 5 (289 mg, 0.64 mmol)、3-溴-1,10-菲啉 (150 mg, 0.58 mmol)、碳酸钠水溶液 (2 M, 2 mL, 4 mmol)、甲苯(30 mL)、乙醇(8 mL)的混合液中。反应加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 并搅拌过夜。待冷却到室温，将反应混合物倒入水中，并用二氯甲烷萃取。有机层用无水硫酸镁干燥，过滤，减压除去溶剂后用硅胶柱分离，洗脱剂为二氯甲烷和乙酸乙酯的混合溶剂，得到白色固体，产率 68% (200 mg)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ = 7.57–7.82 (m, 12H), 8.05–8.13 (m, 2H), 8.22–8.29 (m, 3H), 8.42 (d, 1H, J = 13.47 Hz), 8.53 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 8.68 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.53 (d, 1H, J = 4.3 Hz), 9.63 (s, 1H) ppm.

实施例 5，阴极缓冲材料 2 的制备



在 N_2 气氛下，将四(三苯基膦)钯(23 mg, 0.02 mmol)加入到化合物 5 (331 mg, 0.73 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (93 mg, 0.32 mmol)、碳酸钠水溶液(2 M, 2 mL, 4 mmol)、甲苯(30 mL)、乙醇(4 mL)的混合液中。反应加热到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 并搅拌过夜。待冷却到室温，将反应混合物倒入水中，并用二氯甲烷萃取。有机层用无水硫酸镁干燥，过滤，减压除去溶剂后用硅胶柱分离，洗脱剂为二氯甲烷和乙酸乙酯的混合溶剂，得到白色固体，产率 80% (200 mg)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ = 7.58–7.75 (m, 22H), 8.21–8.31 (m, 8H), 8.2 (d, 2H, J = 10.11 Hz), 8.74 (s, 2H) ppm.

实施例 6，新型线性阴极缓冲层分子型材料的溶解度测试

对新型阴极缓冲材料 1 以及 2 进行了定量的溶解性实验。在室温下，材料 1 及材料 2 在甲醇及乙醇中的溶解度均大于 10 mg mL^{-1} 。而在 Liu et al., *Chem. Asian J.* 2012, 7, 2126-2132 中报道的含有线性共轭单元的阴极缓冲层材料离子盐 (化合物 2)，加热情况

下，在甲醇中的溶解度约为或小于 2 mg mL^{-1} 。

实施例 7，新型线性阴极缓冲层分子型材料的热学性质

差示扫描量热分析(DSC)是在 NETZSCH DSC 204 F1 热分析仪测得，升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，并以氮气为保护气。

如图 1a、图 1b，差示扫描量热分析表明，在第二轮加热，新型阴极缓冲材料 1 以及 2 均表现出明显的玻璃化转变，对应的玻璃化转变温度分别为 $115 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这表明材料可以形成稳定的无定形态。

实施例 8，采用旋涂法的有机电致发光器件的制备过程与表征结果：

在有机电致发光器件的制备过程中，选用新型阴极缓冲层材料 1 以及 2 作为阴极缓冲层材料，并采用材料 1 与碳酸铯(Cs_2CO_3)进行掺杂；采用离子盐(Liu et al., *Chem. Asian J.* 2012, 7, 2126-2132, 化合物 2) 作为阴极缓冲层材料进行对比；采用实验室已有的绿光分子材料（中国专利申请号：200810218649.5）为发光材料，器件的详细制备过程如下：

将电阻为 $10\text{--}20\Omega/\text{口}$ 的氧化铟锡(ITO) 导电玻璃基片依次经去离子水、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。在上述处理过的 ITO 玻璃基片上，旋涂一层 PEDOT:PSS(Baytron P4083, 购于 Bayer AG)薄膜，厚度约为 40 nm ，将基片在真空烘箱里 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 8 小时除去溶剂。在氮气气氛的手套箱(Vacuum Atmosphere Co.)里将发光层(绿光材料, 45 nm)的对二甲苯溶液旋涂在 PEDOT:PSS 层上， $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 分钟。再将新型阴极缓冲材料 1 以及 2 的乙醇溶液旋涂在发光层上， $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 分钟；或将材料 1 与 Cs_2CO_3 掺杂(4:1, n:n)的乙醇溶液旋涂在发光层上， $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 分钟；或将离子盐的甲醇溶液旋涂在发光层上。最后在 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空下，蒸镀金属 Al(120 nm)阴极。器件有效发光面积为 0.165 cm^2 。薄膜厚度用 Veeco Dektak150 台阶仪测定。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 PEDOT:PSS 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。

新型阴极缓冲材料 1 以及 2 旋涂用的溶液浓度为 6 mg/mL ，转速为 2000 r/min ；材料 1 与 Cs_2CO_3 掺杂旋涂用的溶液中的材料 1 的浓度为 6 mg/mL ，转速为 2000 r/min ；离子盐旋涂用的溶液浓度为 2 mg/mL ，转速为 2000 r/min 。并采用纯铝电极的器件作为对

比器件，器件结构如下：

器件 I：ITO/PEDOT:PSS/绿光材料/材料 1/Al

器件 II：ITO/PEDOT:PSS/绿光材料/材料 1: Cs₂CO₃/Al

器件 III：ITO/PEDOT:PSS/绿光材料/材料 2/Al

器件 IV：ITO/PEDOT:PSS/绿光材料/离子盐/Al

器件 V：ITO/PEDOT:PSS/绿光材料/ Al

如表 1 所示，以旋涂方法制作的有机电致发光器件，采用阴极缓冲层材料后，启亮电压明显降低，表明有较好的电子注入性能，且电流效率大幅提高。相比离子盐，新型阴极缓冲材料 1 及 2 更好地提高了电致发光性能（如表 1 及图 2 所示）。例如，在有机电致发光器件中，电流密度降低，表明空穴阻挡能力增强，所以最大电流效率分别为 4.2 cd A⁻¹ 和 4.5 cd A⁻¹，是使用离子盐时的 1.6 倍。新型阴极缓冲材料 1 与 Cs₂CO₃ 掺杂后，器件性能明显提高。例如，在有机电致发光器件中，最大电流效率为 8.2 cd A⁻¹，是使用材料 1 时的 2.0 倍，表明材料 1 与碳酸铯掺杂，形成掺杂或复合阴极缓冲层，改善器件性能。同时，表 1 数据表明，采用新型阴极缓冲材料，具有较小的效率滚降，有利于器件稳定性的提高。

表 1：阴极分别为新型阴极缓冲材料 1/Al、材料 1:Cs₂CO₃/Al、材料 2/Al、离子盐/Al、Al 的有机电致发光器件的初步表征结果

器件类型	启亮电压 (V)	最大电流效率 (cd A ⁻¹)	电流效率 [a] (cd A ⁻¹)
器件 I	4	4.2	3.9
器件 II	3.2	8.2	6.5
器件 III	2.6	4.5	4.4
器件 IV	2.8	2.7	2.1
器件 V	5.4	0.04	0.03

[a] 电流密度为 20 mA cm⁻² 时的电流效率。

实施例 9，采用旋涂法的有机光伏电池器件的制备过程与表征结果：

在有机光伏电池器件的制备过程中，选用新型阴极缓冲层材料 1 作为阴极缓冲层材料；采用 DPP(TBFu)₂ (*Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 3063–3069) 为有机光伏电池的给体

材料，PC₆₁BM 为有机光伏电池的受体材料，器件的详细制备过程如下：

将电阻为 10–20Ω/口的氧化铟锡(ITO) 导电玻璃基片依次经去离子水、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。在上述处理过的 ITO 玻璃基片上，旋涂一层 PEDOT:PSS(Baytron P4083, 购于 Bayer AG)薄膜，厚度约为 40 nm，将基片在真空烘箱里 80 °C 干燥 8 小时除去溶剂。在氮气气氛的手套箱(Vacuum Atmosphere Co.)里将活性层(DPP(TBFu)₂:PC₆₁BM, 3:2, 80 nm)的氯仿溶液旋涂在 PEDOT:PSS 层上，110 °C 干燥 10 分钟。再将新型阴极缓冲材料 1 的乙醇溶液旋涂在活性层上，80 °C 干燥 10 分钟。最后在 3×10⁻⁴ Pa 的真空下，蒸镀金属 Ag(60 nm)阴极。器件有效发光面积为 0.165 cm²。薄膜厚度用 Veeco Dektak150 台阶仪测定。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 PEDOT:PSS 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。

新型阴极缓冲材料 1 旋涂用的溶液浓度为 0.5 mg/mL，转速为 2000 r/min。并采用旋涂乙醇的器件作为对比器件，器件结构如下：

器件 I: ITO/PEDOT:PSS/DPP(TBFu)₂:PC₆₁BM /材料 1/Ag

器件 II: ITO/PEDOT:PSS/DPP(TBFu)₂:PC₆₁BM /乙醇/Ag

如表 2 及图 3 所示，以旋涂方法制作的有机光伏电池器件，采用阴极缓冲层材料后，即使使用高功函数的金属电极银，能量转化效率也能明显提高。例如，在有机光伏电池器件中，能量转化效率为 3.02%，是使用乙醇时的 1.4 倍，表明材料 1 能有效地协助银电极的电子收集，改善器件性能。

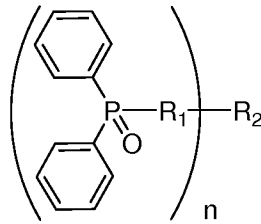
表 2: 阴极分别为新型阴极缓冲材料 1/Ag、乙醇/Ag 的有机光伏电池器件的初步表征结果

器件类型	能量转化效率(%)	短路电流(mA cm ⁻²)	开路电压(V)	填充因子
器件 I	3.02	7.55	0.89	44.8
器件 II	2.11	6.73	0.84	37.3

[a] 光强: 100 mW cm⁻²。

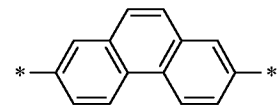
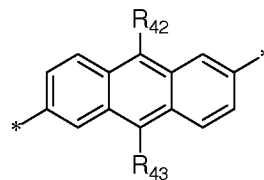
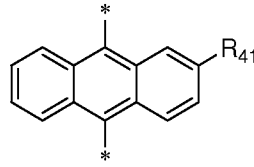
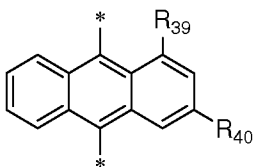
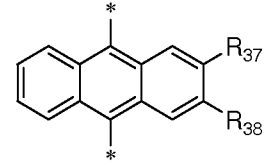
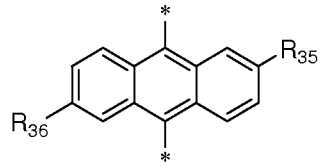
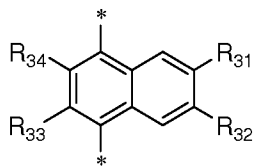
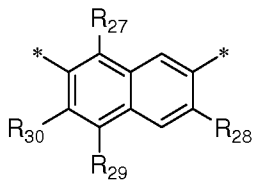
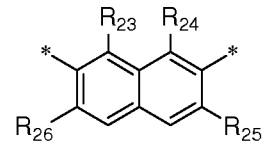
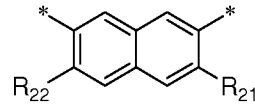
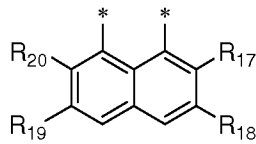
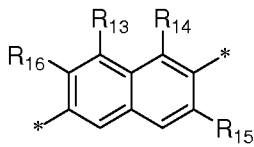
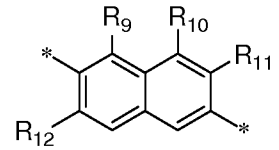
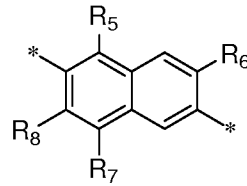
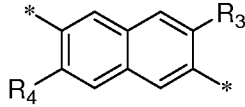
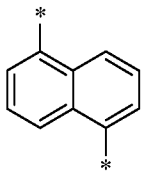
权利要求书

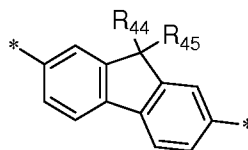
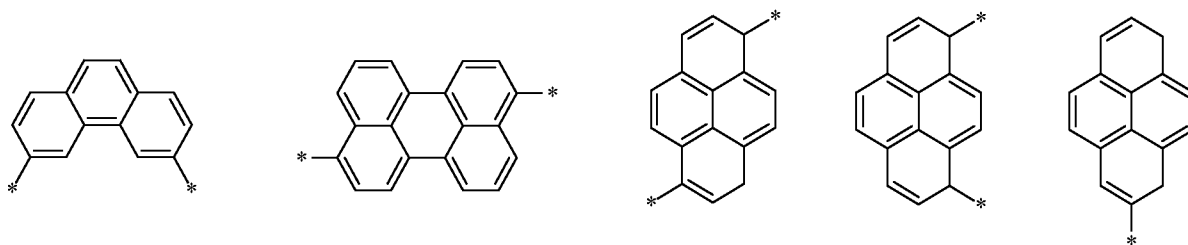
1. 一类含有三芳基磷氧及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料，其特征在于具有如下化学结构式：



其中， R_1 从稠环芳基或取代稠环芳基中选择； R_2 从芳香氮杂环或稠环氮杂环中选择； $n=1-2$ 。

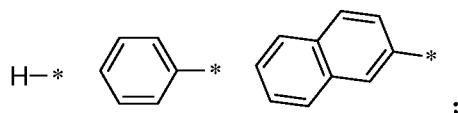
2. 根据权利要求 1 所述的一类含有三芳基磷氧及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料，其特征在于所述 R_1 为如下结构单元的任一种：





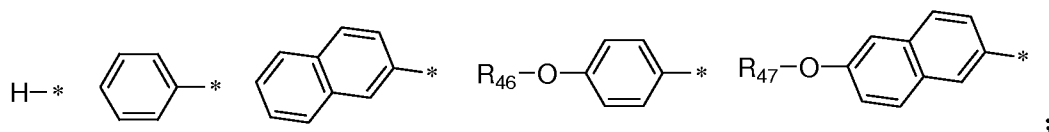
;

其中, $R_3 \sim R_{43}$ 为如下结构单元中的任一种:



;

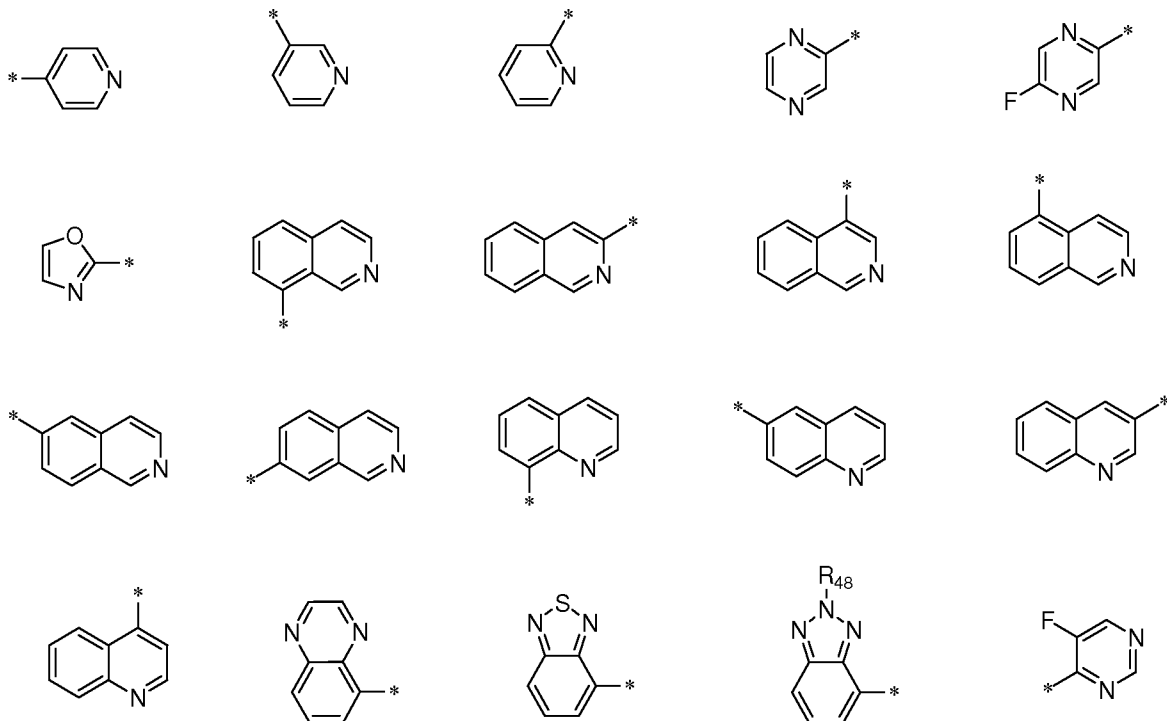
其中, R_{44} 和 R_{45} 从碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链中选择或为如下结构单元的任一种:

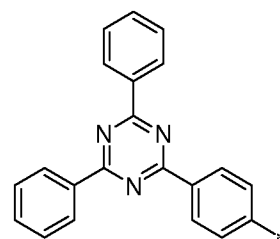
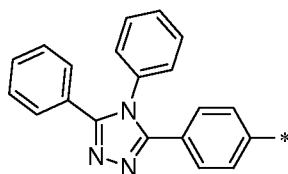
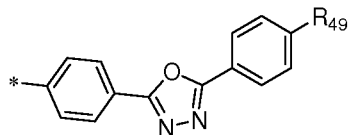
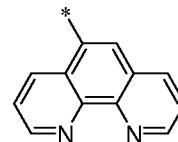
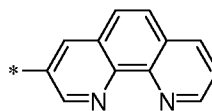
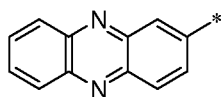
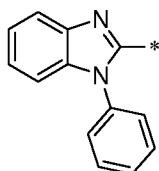
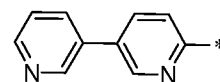
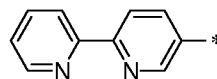
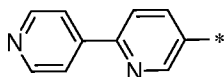
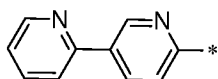
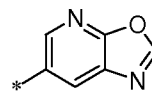
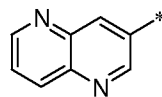
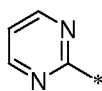
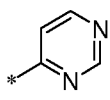
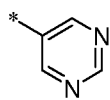


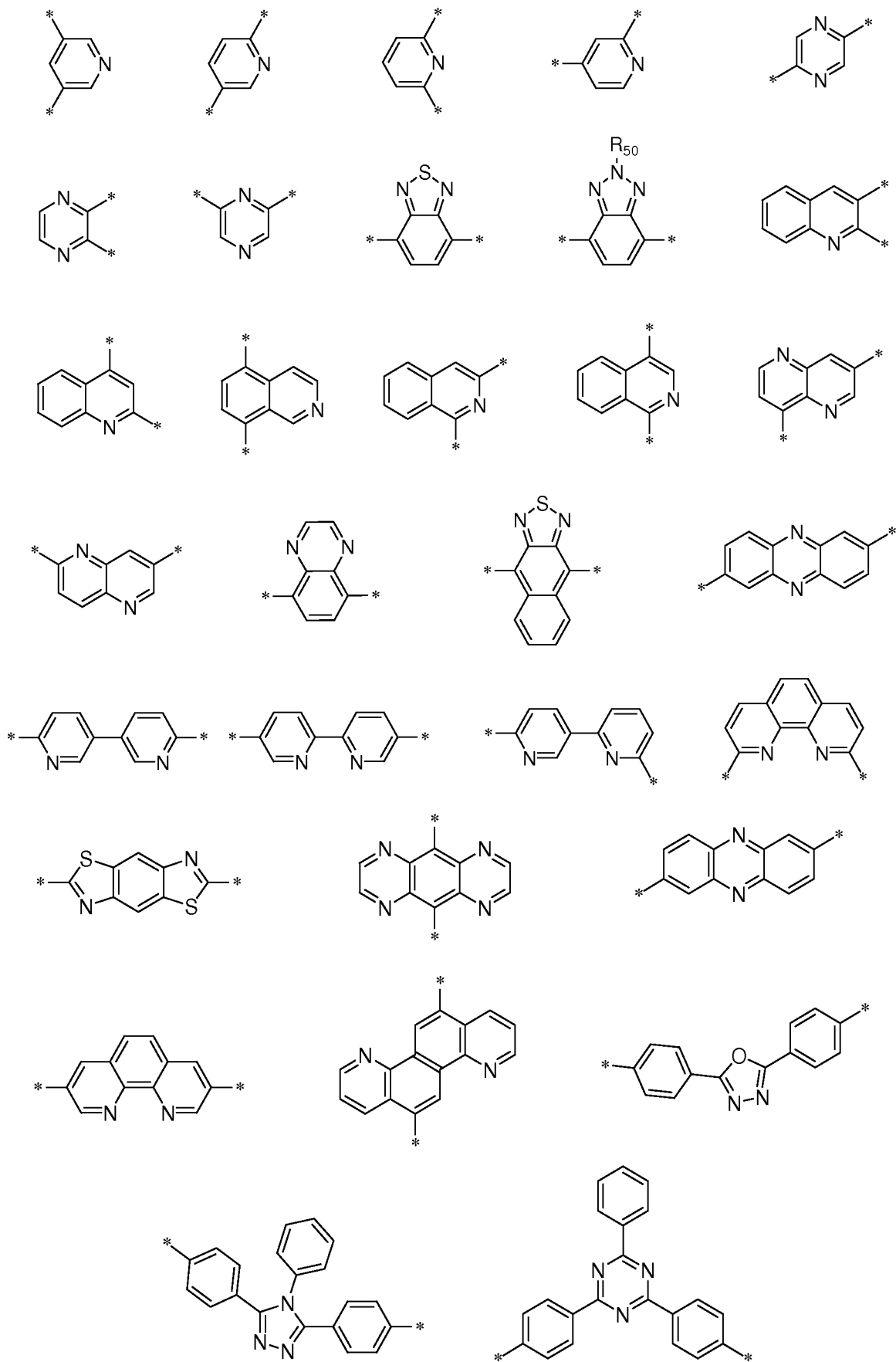
;

其中, R_{46} 和 R_{47} 为碳数为 1-18 的烷基链;

所述 R_2 为如下结构单元的任一种:



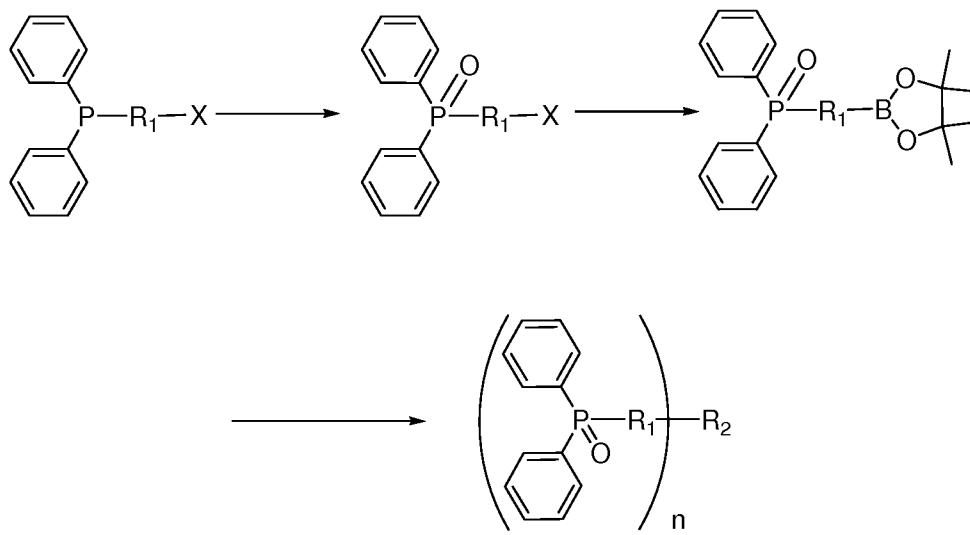




;

其中, $R_{48} \sim R_{50}$ 从氢原子或从碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链中选择。

3. 权利要求 2 所述一类含有三芳基磷氧以及氮杂环功能基团的醇溶性阴极缓冲层分子型材料的合成方法, 其特征在于采用如下合成路线合成:



其中, X 为 Br 或 I。

4. 根据权利要求 3 所述的合成方法, 其特征在于包括如下步骤:
- 1) 以氯化二苯基磷作为反应原料, 通过正丁基锂于 -78°C 反应引入到基团 R_1 上, 得到未氧化的含溴的目标产物, 其中, 当 R_1 中含有 $R_3 \sim R_{43}$ 时, 通过钯催化偶联反应引入芳基或稠环芳基; 当 R_1 中含有 R_{44} 和 R_{45} 时, 通过甲烷磺酸对苄酮进行催化引入芳基或稠环芳基, 或通过氢氧化钾对苄进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链, 其中, R_{46} 和 R_{47} 通过氢氧化钾对酚羟基进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链;
 - 2) 以步骤 1) 所得的未氧化的含溴的目标产物, 通过双氧水的氧化作用, 得到含有磷氧基团且含溴的已氧化的目标产物;
 - 3) 以步骤 2) 所得的含溴的已氧化的目标产物, 通过钯催化剂的作用, 与双戊酰二硼反应, 得到含硼酸酯的目标产物;
 - 4) 以步骤 3) 所得的含硼酸酯目标产物, 通过钯催化偶联反应与基团 R_2 偶联, 得到目标产物, 其中, 当 R_2 中含有 R_{48} 或 R_{50} 时, 通过叔丁醇钾对苯并三唑进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链; 对于当 R_2 中含有 R_{49} 时, 通过三氯化铝进行催化引入碳数为 1-18 的烷基链或烷氧基链。
5. 根据权利要求 3 所述的合成方法, 其特征在于步骤 3) 中通过钯催化反应将硼酸酯基

团引入到已被磷氧基团取代的 R_1 上，该钯催化反应即：反应物在惰性气体保护下，反应温度范围为 80–100 °C，反应时间范围为 2–12 小时，使用 1,1'-双二苯基膦二茂铁氯化钯作为催化剂进行反应；步骤 4) 通过钯催化偶联反应将 R_1 与具有吸电子特性的 R_2 偶联，该钯催化偶联反应即：反应物在惰性气体保护下，反应温度范围在 70–110 °C，反应时间范围在 8–36 小时，使用四(三苯基膦)钯或者使用醋酸钯及三环己基膦体系作为催化剂进行反应。

6. 权利要求 1 所述的阴极缓冲材料在电致发光显示、照明或有机光伏电池器件中的应用。

说明书附图

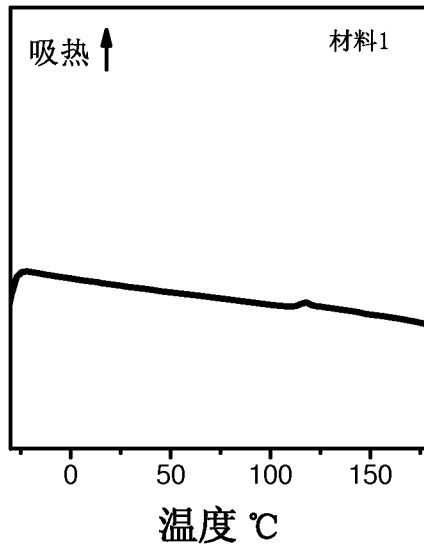


图 1 a

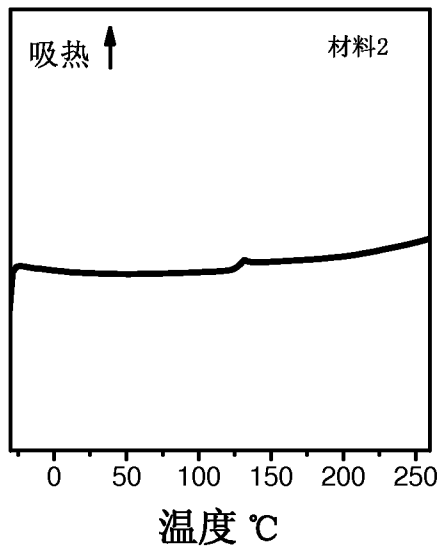


图 1b

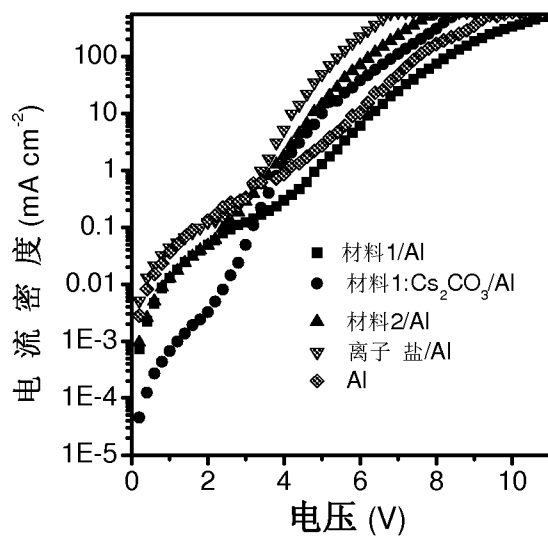


图 2

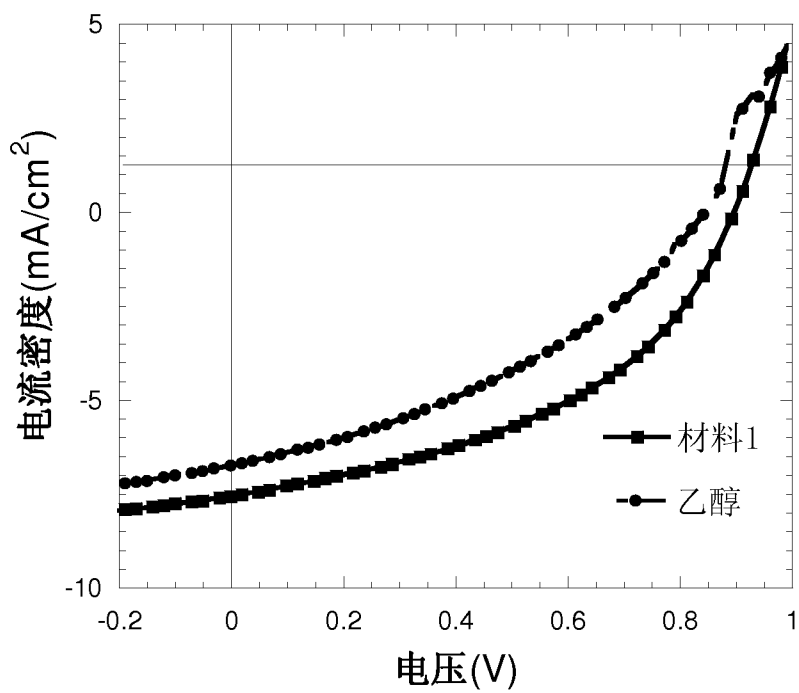


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/089024

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: C07F 9, 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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG (STN): SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, (ZHU, Xuhui)+(TAN, Wanyi)+(WEI, Xinfeng)+(LI, Min)+(PENG, Junbiao)+(CAO, Yong), phosphoryl, benzene+aryl, luminescent, battery, phosphinyl, electroluminescent, naphthalenyl, carbony, structure search according to the compound of a general formula of claim 1, [1480371-38-7], [1480371-40-1]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103374040 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 30 October 2013 (30.10.2013), see the whole document, particularly claims 1-6	1-6
E	KR 2013135179 A (LG CHEM, LTD. et al.), 10 December 2013 (10.12.2013), see claim 3, compounds 1-11, and claim 4, compounds 2-11	1, 2, 6
X	WO 2013051875 A2 (LG CHEM LTD.), 11 April 2013 (11.04.2013), see claims 1-18, description, pages 12-17, and page 23, paragraphs 137-138	1, 2, 6
A	WO 2013051875 A2 (LG CHEM LTD.), 11 April 2013 (11.04.2013), see claims 1-18, description, pages 12-17, and page 23, paragraphs 137-138	3-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
20 March 2014 (20.03.2014)

Date of mailing of the international search report
03 April 2014 (03.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/CN:
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
CHANG, Xiaoyu
Telephone No.: (86-10) **62084403**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/089024**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012173369 A2 (LG CHEM LTD.), 20 December 2012 (20.12.2012), see claims 1-13	1, 2, 6
X	WO 2012173371 A2 (LG CHEM LTD.), 20 December 2012 (20.12.2012), see claims 1-8	1, 2, 6
A	MINO, T. et al., Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation Using Chiral Aminophosphine Ligands, TETRAHEDRON: ASYMMETRY, 2001, vol. 12, no. 12, pages 1677-1682, and see page 1677, compounds 2-5	1
A	CN 103059064 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 24 April 2013 (24.04.2013), see the whole document	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/089024

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103374040 A	30.10.2013	None	
KR 2013135179 A	10.12.2013	None	
WO 2013051875 A2	11.04.2013	WO 2013051875 A3	04.07.2013
		KR 2013037186 A	15.04.2013
		CN 103548172 A	29.01.2014
		US 20140048792 A1	20.02.2014
WO 2012173369 A2	20.12.2012	WO 2012173369 A3	04.04.2013
		KR 2012138671 A	26.12.2012
		KR 2012138672 A	26.12.2012
		KR 2012138673 A	26.12.2012
		CN 103619989 A	05.03.2014
WO 2012173371 A2	20.12.2012	WO 2012173371 A3	04.04.2013
CN 103059064 A	24.04.2013	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/089024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C07F 9/6561 (2006.01) i

C07F 9/6541 (2006.01) i

H01L 51/00 (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: C07F 9, 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))		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG (STN)		
华南理工大学, 朱旭辉+谭婉怡+魏鑫峰+李敏+彭俊彪+曹镛, 磷氧, 氧磷, 磷酰, 苯+芳, 发光, 电池, phosphinyl, electroluminescent, naphthalenyl, carbony, 根据权利要求 1 中的通式化合物的结构检索, [1480371-38-7], [1480371-40-1]		
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 103374040 A (华南理工大学) 30.10月2013 (30.10.2013) 参见全文, 尤其是权利要求 1-6	1-6
E	KR 2013135179 A (LG Chem, Ltd. 等) 10.12月2013 (10.12.2013) 参见权利要求 3 的化合物 1-11, 权利要求 4 的化合物 2-11	1、2、6
X	WO 2013051875 A2 (LG CHEM LTD) 11.4月2013 (11.04.2013) 参见权利要求 1-18, 说明书第 12-17 页, 说明书第 23 页 137-138 段	1、2、6
A	WO 2013051875 A2 (LG CHEM LTD) 11.4月2013 (11.04.2013) 参见权利要求 1-18, 说明书第 12-17 页, 说明书第 23 页 137-138 段	3-5
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 20.3月2014 (20.03.2014)		国际检索报告邮寄日期 03.4月2014 (03.04.2014)
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 常晓屿 电话号码: (86-10) 62084403

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
X	WO 2012173369 A2 (LG CHEM LTD) 20.12月2012 (20.12.2012) 参见权利要求1-13	1、2、6
X	WO 2012173371 A2 (LG CHEM LTD) 20.12月2012 (20.12.2012) 参见权利要求1-8	1、2、6
A	MINO, T.等, Palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation using chiral aminophosphine ligands, Tetrahedron: Asymmetry, 2001, 第12卷, 第12期, 第1677-1682页, 参见第1677页化合物2-5	1
A	CN 103059064 A (青岛科技大学) 24.4月2013 (24.04.2013) 参见全文	1-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/089024

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 103374040 A	30. 10. 2013	无	
KR 2013135179 A	10. 12. 2013	无	
WO 2013051875 A2	11. 04. 2013	WO 2013051875 A3	04. 07. 2013
		KR 2013037186 A	15. 04. 2013
		CN 103548172 A	29. 01. 2014
		US 20140048792 A1	20. 02. 2014
WO 2012173369 A2	20. 12. 2012	WO 2012173369 A3	04. 04. 2013
		KR 2012138671 A	26. 12. 2012
		KR 2012138672 A	26. 12. 2012
		KR 2012138673 A	26. 12. 2012
		CN 103619989 A	05. 03. 2014
WO 2012173371 A2	20. 12. 2012	WO 2012173371 A3	04. 04. 2013
CN 103059064 A	24. 04. 2013	无	

A. 主题的分类

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C07F 9/6561 (2006.01) i

C07F 9/6541 (2006.01) i

H01L 51/00 (2006.01) i