



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102959009 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201180030152.0

(22)申请日 2011.07.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102959009 A

(43)申请公布日 2013.03.06

(30)优先权数据

61/361,147 2010.07.02 US

61/448,579 2011.03.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.12.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/042865 2011.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/003485 EN 2012.01.05

(73)专利权人 索尔维美国有限公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 克里斯托弗·T·布朗

尼特·乔普拉

克里斯托弗·R·金特尔

马修·马塔伊

文卡塔拉曼南·塞沙德里 王菁

布赖恩·伍德沃斯

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 张福根 吴小瑛

(51)Int.Cl.

G08L 65/00(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2009133753 A1,2009.11.05,

CN 101809749 A,2010.08.18,

US 2005136288 A1,2005.06.23,

审查员 贺勇

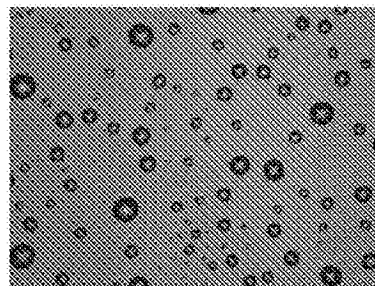
权利要求书5页 说明书65页 附图4页

(54)发明名称

空穴传输组合物及相关器件和方法(I)

(57)摘要

本发明涉及一种组合物,其包含:至少一种包含空穴传输核的化合物,其中所述核与第一芳基胺基团共价键合,且与不同于第一芳基胺基团的第二芳基胺基团共价键合,并且其中所述化合物与至少一个难处理基团共价键合,其中所述难处理基团与所述空穴传输核、所述第一芳基胺基团、所述第二芳基胺基团或其组合共价键合,其中所述化合物的分子量为5,000g/mole或更小。芳基胺化合物(包括苄核化合物)的掺合混合物在涂布到空穴注入层上时,可提供良好的成膜性和稳定性。OLED的溶液加工是一种尤其重要的应用。



NAQ HIL上的初始成膜(500x)

1. 一种组合物,其包含:

至少一种第一化合物和至少一种不同于所述第一化合物的第二化合物,

其中所述至少一种第一化合物包含空穴传输核,所述核是茈核或联苯核,其中所述空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,并且其中所述核进一步与至少两个包含至少四个碳原子的增溶基团共价键合,其中所述增溶基团是任选地被取代的烷基或杂烷基部分且其中所述增溶基团任选地被难处理基团取代;

其中所述至少一种第二化合物包含空穴传输核,所述核是茈核或联苯核,其中所述空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,其中所述第二化合物进一步包含至少一个难处理基团,所述难处理基团可与第一芳基胺基团、第二芳基胺基团或这两者键合;

其中所述难处理基团包含交联基团或非交联基团,其中所述交联基团包含至少一个烯键不饱和部分,且所述非交联基团选自苯并环丁烷基团、茛基、和季铵基团,所述季铵基团包含四芳基硼酸根阴离子或五氟苯基硼酸根阴离子;且

其中对于所述第一化合物,所述增溶基团被所述难处理基团取代,且对于所述第二化合物,所述核进一步包含至少两个包含至少四个碳原子的增溶基团,或者

其中所述第一化合物的增溶基团被所述难处理基团取代,且所述第二化合物的核不包含至少两个包含至少四个碳原子的增溶基团;且

其中所述第一化合物和所述第二化合物的分子量为5,000g/mole或更小。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物与所述第二化合物的相对量以重量计分别为99:1至1:99。

3. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物与所述第二化合物的相对量以重量计分别为90:1至10:90。

4. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物与所述第二化合物的相对量以重量计分别为20:80至40:60。

5. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物与所述第二化合物的相对量以重量计分别为99:1至80:20。

6. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物与所述第二化合物的相对量以重量计分别为40:60至60:40。

7. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物的分子量为2,000或更小,且所述第二化合物的分子量为2,000或更小。

8. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物的分子量为1,000或更小,且所述第二化合物的分子量为1,000或更小。

9. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物仅具有两个芳基胺基团,且所述第二化合物仅具有两个芳基胺基团。

10. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物和所述第二化合物的核茈基在所述茈基的2位和7位与芳基胺键合,且所述核茈基在9位与所述增溶基团键合。

11. 如权利要求1所述的组合物,其中对于所述第一化合物,两个增溶基团各包含至少八个碳原子。

12. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物包含至少一个与所述第一芳基胺

基团键合的难处理基团,和至少一个与所述第二芳基胺基团键合的难处理基团。

13. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物的难处理基团是乙烯基。

14. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物的难处理基团是与苯基环共价键合以形成苯乙烯单元的乙烯基。

15. 如权利要求1所述的组合物,其中对于所述第一化合物和所述第二化合物,所述第一和第二芳基胺基团为相同的基团。

16. 如权利要求1所述的组合物,其中所述两个与苄核键合的增溶基团为相同的基团。

17. 如权利要求1所述的组合物,其中至少一个芳基胺基团包含与氮键合的任选地被取代的萘基。

18. 如权利要求1所述的组合物,其中至少一个芳基胺基团包含均与氮键合的任选地被取代的萘基和任选地被取代的苯基。

19. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物和所述第二化合物的溶解度为至少5wt. %。

20. 如权利要求1所述的组合物,其中所述难处理基团是可聚合基团。

21. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物和所述第二化合物的相对量以重量计分别为25:75至35:65。

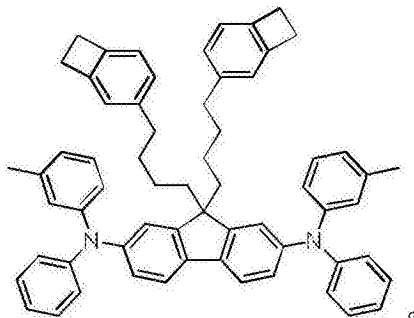
22. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物的难处理基团为苯并环丁烷。

23. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物的核进一步包含至少两个包含至少八个碳原子的增溶基团。

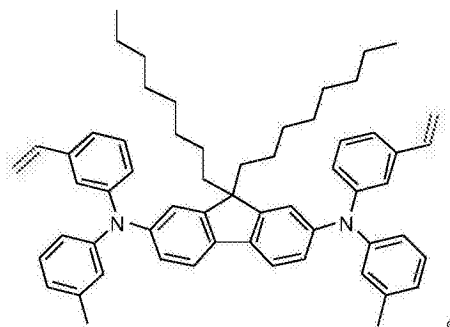
24. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物的增溶基团不包含难处理基团。

25. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物和所述第二化合物包含不同的难处理基团。

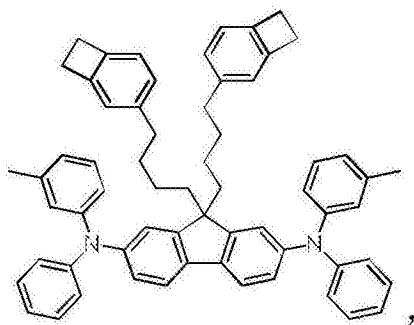
26. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物表示如下:



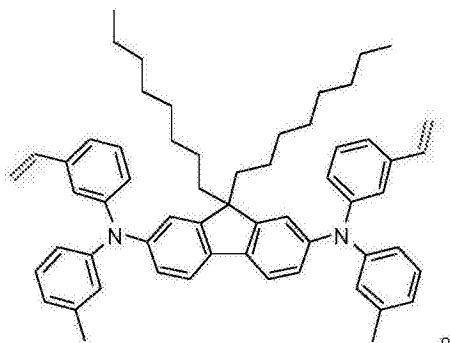
27. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物表示如下:



28. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物表示如下:



且所述第二化合物表示如下：



29. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物和所述第二化合物的相对量以重量计分别为80:20至20:80。

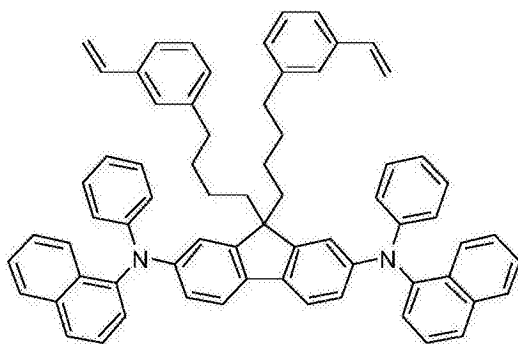
30. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物的难处理基团是乙烯基。

31. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物的难处理基团是与苯基键合以形成苯乙烯单元的乙烯基。

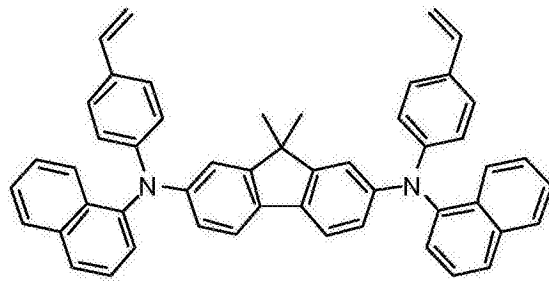
32. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物的核进一步包含与苄键合的基团,其为C3、C2或C1基团。

33. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物的难处理基团与所述第一和第二芳基胺键合,所述难处理基团是与苯基键合以形成对苯乙烯的乙烯基。

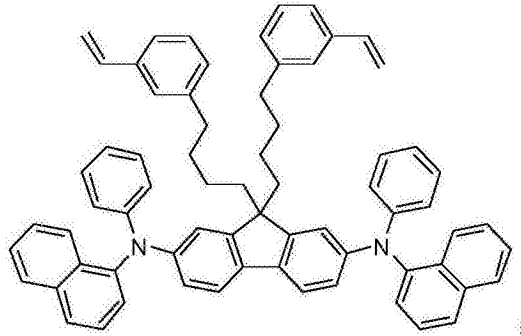
34. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物表示如下：



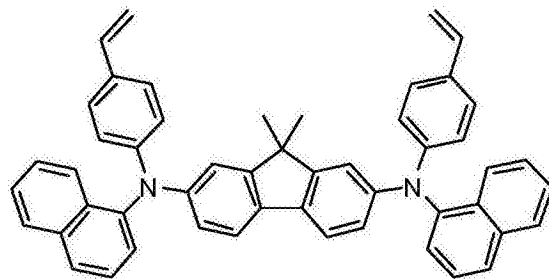
35. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二化合物表示如下：



36. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一化合物表示如下:



且所述第二化合物表示如下:



37. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水。

38. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水,其中所述墨水的固体含量为0.5至5wt/wt%总固体。

39. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水,且所述溶剂体系包含甲苯、邻二甲苯、氯苯或其混合物作为溶剂。

40. 如权利要求1所述的组合物,其中所述难处理基团是可聚合基团,且所述可聚合基团发生反应。

41. 一种组合物,其通过如权利要求1所述的组合物的所述第一化合物与所述第二化合物的反应来制备。

42. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种不同于所述第一化合物和所述第二化合物的第三化合物,所述第三化合物活化所述组合物的聚合反应。

43. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种不同于所述第一化合物和所述第二化合物的第三化合物,所述第三化合物包含对苯乙烯单元。

44. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种不同于所述第一和第二芳基胺化合物的第三芳基胺化合物,其中所述第三芳基胺化合物仅具有一个交联基团。

45. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种不同于所述第一

和第二芳基胺化合物的第三芳基胺化合物,其中所述第三芳基胺化合物具有三个或三个以上的交联基团。

46. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种第三芳基胺化合物,其中所述第三芳基胺化合物与所述第一化合物和所述第二化合物相比,具有较低的LUMO和较低或相似的HOMO。

47. 如权利要求1所述的组合物,其中所述空穴传输核是联苯核。

空穴传输组合物及相关器件和方法(I)

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2010年7月2日提交的美国临时专利申请61/361,147以及2011年3月2日提交的美国临时专利申请61/448,579的优先权,在此通过全文引用的方式并入其各自公开的全部内容。

背景技术

[0003] 现需要提供较佳的有机发光器件(OLED),包括用于器件中的较佳材料。更具体而言,需要较佳的OLED器件及材料,包括空穴传输材料(HTM)。OLED操作是基于空穴和电子这两类电荷载流子的注入、传输及重组。在OLED器件中重要的是控制此两类载流子的注入和传输,以便能够在发光物质所处的EML中发生重组。这些物质相遇和重组的位置可决定器件的效率和寿命。蒸气加工的OLED器件可时常采用使用6-8层复杂器件架构的多层策略,以根据需要有效地控制和改变电荷载流子流,从而使性能最佳化。然而,对于溶液加工的器件,形成多层结构可能较困难,因为用于给定层的溶剂可能会再溶解先前涂覆的层。蒸气法性能优良且已在产业中有一些应用,但溶液加工保证显著较高的产量且成本较低,因此具有巨大的商业前景。

[0004] 特别是,现需要一种良好的平台系统以控制空穴注入层和空穴传输层的性质,诸如溶解性、热稳定性和电子能级(例如HOMO和LUMO),以使得材料可适于不同的应用且与不同材料(例如发光层、光敏层和电极)一起作用。特别是,良好的溶解性和难处理性是重要的。调制系统用于特定应用以及提供所需的性质均衡的能力同样重要。

[0005] 其它背景材料可见于例如(a) Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices, Shirota et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953-1010, (b) Organic electroluminescent diodes, Tang et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913-915中。

[0006] 发明概述

[0007] 本文所描述的实施方案包括例如组合物、器件、制造组合物和器件的方法、使用组合物和器件的方法、以及套组(kits)。组合物可以是反应性组合物、墨水组合物、固体或液体组合物以及在反应步骤(包括交联、寡聚或聚合步骤)后形成的组合物。

[0008] 一个实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种第一化合物和至少一种不同于所述第一化合物的第二化合物,其中所述至少一种第一化合物包含空穴传输核,该核为苄核,其中所述空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,并且其中所述核进一步与至少两个包含至少四个碳原子的增溶基团共价键合,且其中所述增溶基团任选地被难处理基团取代;其中所述至少一种第二化合物包含空穴传输核,该核为苄核,其中所述空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,其中所述第二化合物进一步包含至少一个难处理基团,所述难处理基团可与所述第一芳基胺基团、所述第二芳基胺基团或这两者键合;且其中所述第一化合物和所述第二化合物的分子量为约5,000g/mole或更小。

[0009] 在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约99:1至约1:99。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约90:1至约10:90。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约20:80至约40:60。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约99:1至约80:20。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约40:60至约60:40。在一个实施方案中,第一化合物的分子量为约2,000或更小,且第二化合物的分子量为约2,000或更小。在一个实施方案中,第一化合物的分子量为约1,000或更小,且第二化合物的分子量为约1,000或更小。

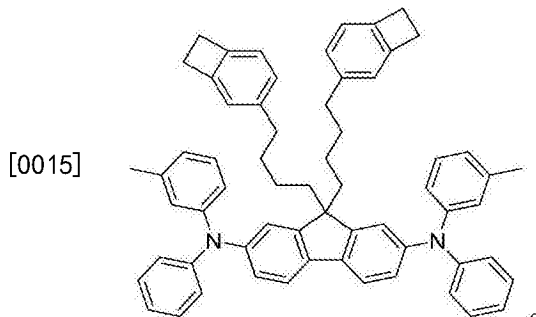
[0010] 在一个实施方案中,第一化合物仅具有两个芳基胺基团,且第二化合物仅具有两个芳基胺基团。在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的核苄基在苄基的2位和7位与芳基胺键合,且核苄基在9位与增溶基团键合。在一个实施方案中,对于第一化合物,两个增溶基团各自包含至少八个碳原子。在一个实施方案中,第二化合物包含至少一个与第一芳基胺基团键合的难处理基团,和至少一个与第二芳基胺基团键合的难处理基团。

[0011] 在一个实施方案中,第二化合物的难处理基团是乙烯基。在一个实施方案中,第二化合物的难处理基团是与苯基环共价键合以形成苯乙烯单元的乙烯基。在一个实施方案中,对于第一化合物和第二化合物,第一和第二芳基胺基团为相同的基团。在一个实施方案中,两个与苄核键合的增溶基团为相同的基团。

[0012] 在一个实施方案中,至少一个芳基胺基团包含与氮键合的任选地被取代的萘基。在一个实施方案中,至少一个芳基胺基团包含均与氮键合的任选地被取代的萘基和任选地被取代的苯基。在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的溶解度为至少5wt. %。在一个实施方案中,难处理基团是可聚合基团。

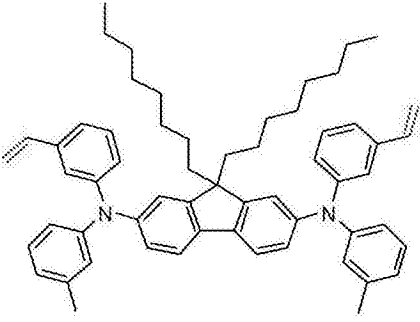
[0013] 在一个实施方案中,对于第一化合物,增溶基团被难处理基团取代,且对于第二化合物,该核进一步包含至少两个包含四个碳原子的增溶基团。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约20:80至约40:60。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约25:75至约35:65。在一个实施方案中,第一化合物的难处理基团是苯并环丁烷。在一个实施方案中,第二化合物的核进一步包含至少两个包含至少八个碳原子的增溶基团。在一个实施方案中,第二化合物的增溶基团不包含难处理基团。在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物包含不同的难处理基团。

[0014] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:



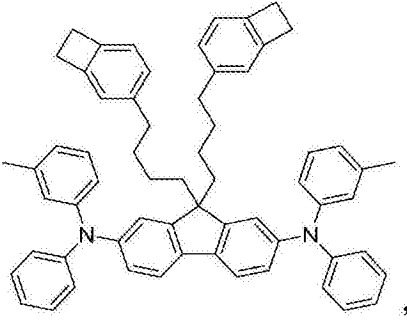
[0016] 在一个实施方案中,第二化合物表示如下:

[0017]



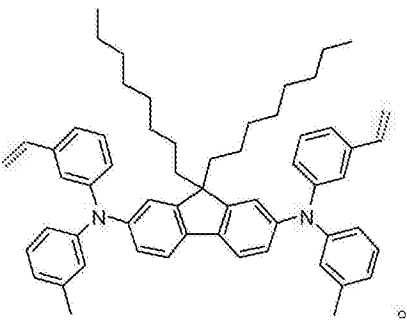
[0018] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下

[0019]



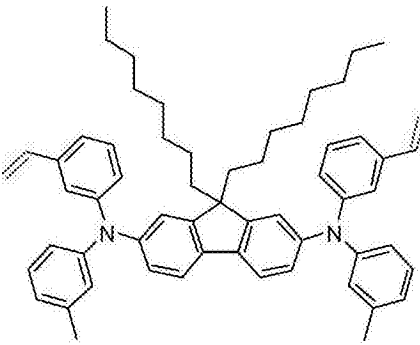
[0020] 且第二化合物表示如下:

[0021]



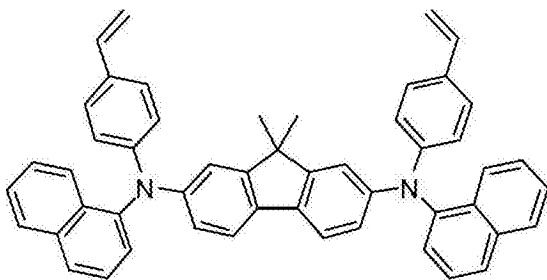
[0022] 在一个实施方案中,对于第一化合物,核的增溶基团未被难处理基团取代。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约99:1至约80:20。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约95:5至约85:5。在一个实施方案中,对于第一化合物,难处理基团在至少一个芳基胺基团上且为乙烯基。在一个实施方案中,对于第二化合物,核进一步包含与苄键合的基团,其为C3、C2或C1基团。在一个实施方案中,对于第二化合物,难处理基团与第一和第二芳基胺键合,该难处理基团是与苯基键合以形成对苯乙烯的乙烯基。在一个实施方案中,第一化合物不包含与核键合的难处理基团。在一个实施方案中,第一化合物表示如下:

[0023]



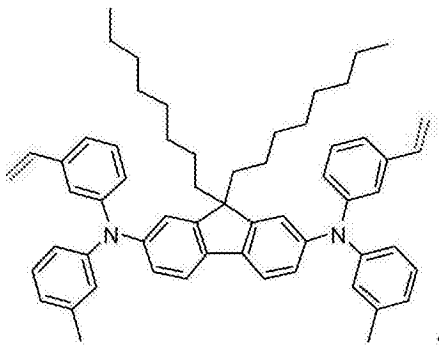
[0024] 在一个实施方案中,第二化合物表示如下:

[0025]



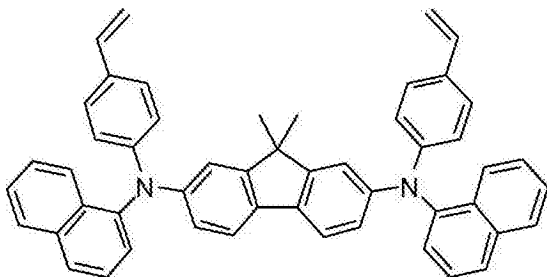
[0026] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:

[0027]



[0028] 且第二化合物表示如下:

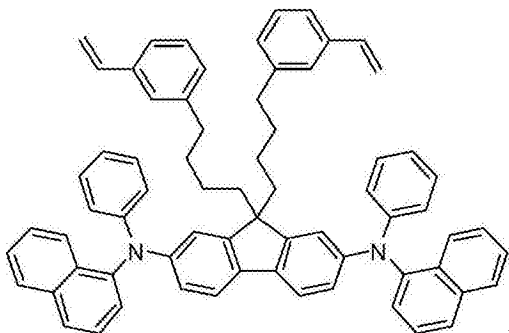
[0029]



[0030] 在一个实施方案中,对于第一化合物,增溶基团被难处理基团取代,且对于第二化合物,核不包含至少两个包含至少四个碳原子的增溶基团。在一个实施方案中,第一化合物与第二化合物的相对量以重量计分别为约80:20至约20:80。在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约60:40至约40:60。在一个实施方案中,对于第一化合物,难处理基团是乙烯基。在一个实施方案中,对于第一化合物,难处理基团是与苯基键合以形成苯乙烯单元的乙烯基。在一个实施方案中,对于第二化合物,核进一步包含与苄键合的基团,其为C3、C2或C1基团。在一个实施方案中,对于第二化合物,难处理基团与第一和第二芳基胺键合,该难处理基团是与苯基键合以形成对苯乙烯的乙烯基。

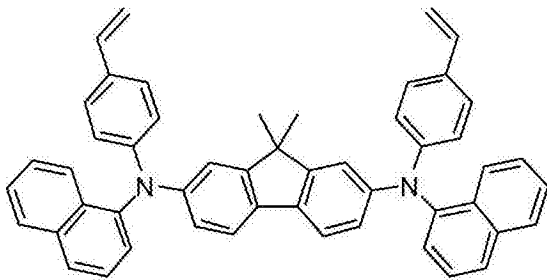
[0031] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:

[0032]



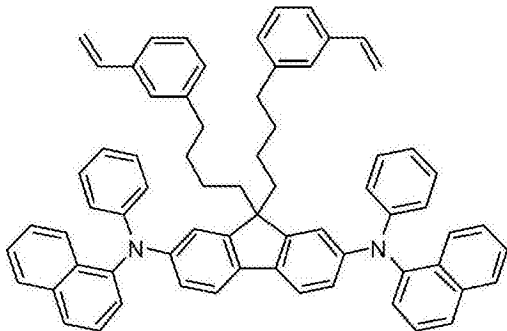
[0033] 在一个实施方案中,第二化合物表示如下:

[0034]



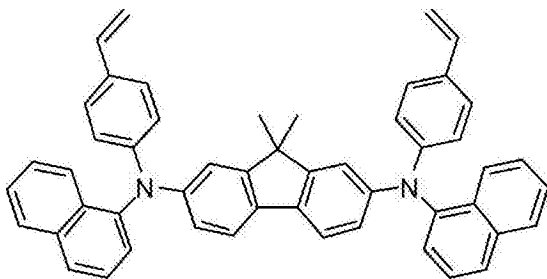
[0035] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:

[0036]



[0037] 且第二化合物表示如下:

[0038]



[0039] 在一个实施方案中,该组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水。

[0040] 在一个实施方案中,该组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水,其中墨水的固体含量为约0.5至约5wt/wt%总固体。在一个实施方案中,该组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水,且该溶剂体系包含甲苯、邻二甲苯、氯苯或其混合物作为溶剂。在一个实施方案中,难处理基团是可聚合基团,且该可聚合基团发生反应。在一个实施方案中,组合物通过本文描述的组合物第一化合物和第二化合物的反应来制备。在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物和第二化合物的第三化合物,其激活组合物的聚合反应。在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物和第二化合物的第三化合物,其包含对苯乙烯单元。在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种不同于第一和第二芳基胺化合物的第三芳基胺化合物,其中该第三芳基胺化合物仅具有一个交联基团。在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种不同于第一和第二芳基胺化合物的第三芳基胺化合物,其中第三芳基胺化合物具有三个或更多个交联基团。在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种第三芳基胺化合物,其中与第一化合物和第二化合物相比,该第三芳基胺化合物具有较低的LUMO和较低或相似的HOMO。

[0041] 另一实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种第一化合物和至少一种不同于第一化合物的第二化合物,其中所述至少一种第一化合物包含空穴传输核,其为芴核或联苯核,其中所述空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,并且其中所述核进一步与至少两个包含至少四个碳原子的增溶基团共价键合,且其中所述增

溶基团任选地被难处理基团取代；其中所述至少一种第二化合物包含空穴传输核，其为茈核或联苯核，其中所述空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合，且与第二芳基胺基团共价键合，其中所述第二化合物进一步包含至少一个可与第一芳基胺基团、第二芳基胺基团或这两者键合的难处理基团；其中所述第一化合物和所述第二化合物的分子量为约5,000g/mole或更小。

[0042] 另一实施方案提供一种组合物，其包含：至少一种包含空穴传输核的化合物，其中所述核与第一芳基胺基团共价键合，且与第二芳基胺基团共价键合，并且其中所述化合物与至少一个难处理基团共价键合，其中所述难处理基团与空穴传输核、第一芳基胺基团、第二芳基胺基团或其组合共价键合，且其中所述化合物的分子量为约5,000g/mole或更小。

[0043] 在一个实施方案中，该化合物包含至少三个难处理基团，且至少一个难处理基团与空穴传输核共价键合，且至少一个难处理基团与第一芳基胺基团共价键合，且至少一个难处理基团与第二芳基胺基团共价键合。在一个实施方案中，难处理基团与空穴传输核共价键合，但不与第一芳基胺基团或第二芳基胺基团键合。在一个实施方案中，难处理基团与第一芳基胺基团、第二芳基胺基团或这两者共价键合，但不与空穴传输核键合。

[0044] 在一个实施方案中，该化合物包含一个难处理基团。在一个实施方案中，该化合物包含两个难处理基团。在一个实施方案中，该化合物包含三个或更多个难处理基团。在一个实施方案中，该化合物的分子量为约2,000或更小。在一个实施方案中，该化合物的分子量为约400至约2,000。在一个实施方案中，该化合物的分子量为约2,000至约5,000。

[0045] 在一个实施方案中，空穴传输核包含至少两个芳基环或杂芳基环。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少三个芳基环或杂芳基环。在一个实施方案中，空穴传输核仅包含碳环。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个螺部分。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个噻吩部分。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少两个噻吩部分。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个苯并二噻吩部分。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个包含至少一个氮的杂芳基部分。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个包含至少两个氮的杂芳基部分。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个哌嗪核。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个吡咯环。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少两个吡咯环。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少一个硅杂环戊二烯环。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少两个硅杂环戊二烯环。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少三个稠合环。在一个实施方案中，空穴传输核包含至少五个稠合环。在一个实施方案中，空穴传输核被至少一个增溶基团官能化。在一个实施方案中，空穴传输核被至少两个增溶基团官能化。在一个实施方案中，空穴传输核被至少一个具有至少四个碳原子的增溶基团官能化。在一个实施方案中，空穴传输核被至少一个增溶基团官能化，该增溶基团为包含至少四个碳原子的烯基(alkylene group)。在一个实施方案中，第一和第二芳基胺基团为相同的芳基胺基团。在一个实施方案中，第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2)，其中R1和R2是任选地被取代的芳基或杂芳基，其可以相同或不同。

[0046] 在一个实施方案中，第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2)，其中R1和R2中的至少一个是任选地被取代的苯基。在一个实施方案中，第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2)，其中R1和R2中的至少一个是任选地被取代的联苯基。在一个实施方案中，第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2)，其中R1和R2中的至

少一个是任选地被取代的咪唑基。在一个实施方案中,第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2),其中-N(R1)(R2)形成任选地被取代的咪唑基。在一个实施方案中,第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2),其中R1和R2中的至少一个是任选地被取代的萘基。在一个实施方案中,第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2),其中R1和R2中的至少一个是任选地被取代的噻吩并苯基。在一个实施方案中,第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2),其中R1和R2中的至少一个是任选地被取代的苄基。在一个实施方案中,第一和第二芳基胺基团各自独立地表示为-N(R1)(R2),其中R1和R2中的至少一个是包含至少两个稠合芳环的任选地被取代的基团。

[0047] 在一个实施方案中,难处理基团包含交联基团。在一个实施方案中,难处理基团包含非交联基团。在一个实施方案中,难处理基团包含至少一个烯键式不饱和部分。在一个实施方案中,难处理基团包含乙烯基。在一个实施方案中,难处理基团包含苯并环丁烷基团。在一个实施方案中,难处理基团包含茛基。在一个实施方案中,难处理基团包含季铵基团。在一个实施方案中,难处理基团包含季铵基团,该季铵基团包含四芳基硼酸根阴离子。在一个实施方案中,难处理基团包含季铵基团,该季铵基团包含五氟苯基硼酸根阴离子。

[0048] 在一个实施方案中,该化合物的玻璃化转变温度为约200°C或更小。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物的额外的第二化合物,其活化该组合物的聚合反应。

[0049] 在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物的额外的第二化合物,其包含对苯乙烯单元。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一芳基胺化合物的额外的第二芳基胺化合物,其中该第二芳基胺化合物仅具有一个交联基团。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一芳基胺化合物的第二芳基胺化合物,其中该第二芳基胺化合物具有三个或更多个交联基团。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种第二芳基胺化合物,其中该第二芳基胺化合物与第一化合物相比,具有较低的LUMO和较低或相似的HOMO。另一实施方案提供一种方法,其包括:提供一种包含空穴注入层的基板,用至少一种墨水涂布该基板以形成涂布的基板,该墨水包含至少一种包含难处理基团的空穴传输材料,加热该涂布的基板。

[0050] 在一个实施方案中,在将墨水涂布到基板上之前,使墨水进行预交联。在一个实施方案中,在将墨水涂布到基板上之前,使墨水进行热预交联。在一个实施方案中,在将墨水涂布到基板上之前,使墨水进行热预交联以形成凝胶。在一个实施方案中,在将墨水涂布到基板上之前,使墨水在至少150°C下进行热预交联以形成凝胶。在一个实施方案中,在将墨水涂布到基板上之前,使墨水进行UV光预交联。在一个实施方案中,在加热该被涂布的基板之前,使被涂布的基板经受UV光以引发预交联。在一个实施方案中,将被涂布的基板加热到至少200°C。在一个实施方案中,将被涂布的基板加热到至少250°C。

[0051] 在一个实施方案中,加热后,在光学显微镜中,被涂布的基板显示涂布在涂布有空穴注入层的基板之上的均一、无缺损的连续膜。在一个实施方案中,加热后,在光学显微镜中,被涂布的基板显示涂布在涂布有非水性的空穴注入层的基板之上的均一、无缺损的连续膜。在一个实施方案中,加热后,被涂布的基板对甲苯溶剂的洗涤稳定,因此在将甲苯于基板上旋转一分钟且其后在100°C下干燥五分钟后,保留至少90%的初始厚度。在一个实施

方案中,加热后,被涂布的基板对甲苯溶剂的洗涤稳定,因此在将甲苯于基板上旋转一分钟且其后在100°C下干燥五分钟后,保留至少95%的初始厚度。在一个实施方案中,被涂布的基板的涂层在交联前显示的T_g为200°C或更小。在一个实施方案中,被涂布的基板的涂层在交联前显示的T_g为150°C或更小。

[0052] 在一个实施方案中,空穴注入层为水性空穴注入层。在一个实施方案中,空穴注入层为非水性空穴注入层。在一个实施方案中,空穴注入层包含聚合物。在一个实施方案中,空穴注入层包含共轭聚合物。在一个实施方案中,空穴注入层包含聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含具有至少一个烷氧基取代基的聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含磺化聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含聚合芳基胺。在一个实施方案中,空穴注入层包含立体规则性(regioregular)聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含可溶于水的共轭聚合物。在一个实施方案中,空穴注入层包含可溶于有机溶剂的共轭聚合物。

[0053] 在一个实施方案中,该方法进一步包含将发射层涂布到被涂布的基板上的步骤。

[0054] 在一个实施方案中,墨水包含至少两种包含难处理基团的空穴传输材料。在一个实施方案中,墨水包含至少两种各自包含不同的难处理基团的空穴传输材料。

[0055] 在一个实施方案中,墨水包含上文描述的任何空穴传输化合物的组合物。在一个实施方案中,墨水包含含有至少两种上文描述的空穴传输化合物的组合物。

[0056] 在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物的额外的第二化合物,其活化组合物的聚合反应。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物的额外的第二化合物,其包含对苯乙烯单元。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一芳基胺化合物的额外的第二芳基胺化合物,其中第二芳基胺化合物仅具有一个交联基团。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种不同于第一芳基胺化合物的第二芳基胺化合物,其中第二芳基胺化合物具有三个或更多个交联基团。在一个实施方案中,该化合物是第一化合物,且该组合物进一步包含至少一种第二芳基胺化合物,其中第二芳基胺化合物与第一化合物相比,具有较低的LUMO和较低或相似的HOMO。

[0057] 在一个实施方案中,难处理基团是可聚合基团。

[0058] 至少一个实施方案的优点是在不同HIL层(包括相对难以用高质量HTL膜涂布的HIL层)上提供高质量的HTL膜。

[0059] 至少一个实施方案的优点是在不同HIL层上提供稳定的HTL膜。

[0060] 至少一个实施方案的另一优点是提供具有优良寿命和功效的OLED器件。

[0061] 至少一个实施方案的另一优点是能够使涂布到空穴传输层顶部的溶液EML层更好地形成膜。

[0062] 附图简述

[0063] 图1说明关于Plexcore® OC HIL(水性)顶部的500X放大倍率的影像的一个实施方案。

[0064] 图2说明在非水性HIL上初始成膜的一个实施方案(500x)。

[0065] 图3说明通过PLX-D的交联反应且膜在200°C下退火而获得的预聚合物的一个实施方案(500x)。

- [0066] 图4说明经UV改性的墨水的一个实施方案(500x)。
- [0067] 图5说明经改良的交联方法的另一实施方案(500x)。
- [0068] 图6说明PLX-C的另一实施方案(500x),膜在200℃退火。
- [0069] 图7说明PLX-B的另一实施方案(500x),膜在200℃退火。
- [0070] 图8说明多个实施方案的不同HTL掺合比率下的相对寿命。
- [0071] 图9说明多个墨水制剂的不同HTL下的相对寿命。
- [0072] 图10说明合成策略的示意图。
- [0073] 图11说明OLED器件的一个实施方案。
- [0074] 发明详述
- [0075] 引言
- [0076] 本文所引用的所有参考文献均以全文引用的方式并入本文中。
- [0077] 通过全文引用的方式将与本申请同日提交的以下美国专利申请并入本文中:申请日为2011年7月1日,申请号为_____,名称为“空穴传输组合物及相关器件和方法(II)”(受让人:Plextronics)。
- [0078] 有机电子器件(包括OLED)以及制备有机电子器件的材料(包括空穴注入层及空穴传输层)描述于例如转让于Plextronics, Inc.的以下专利公布中:WO 2006/036,755;WO 2006/086,480;WO 2008/073,149;WO2009/126,918;WO 2009/111675;WO 2009/111339;WO 2010/051,259;WO 2010/059,240;WO 2010/059,646;及WO 2010/062,558。OLED器件可包含多种子类型,包括例如PLED、SMOLED、PHOLED、WOLED等等。OLED器件、材料及方法也描述于例如(1)Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials (Ed.H.Yerrin), 2008, Wiley-VCH, (2) Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications (Eds.Mullen, Scherf), 2006, (3) Organic Light Emitting Methods and Devices, (Li and Meng), 2007, CRC中。
- [0079] 电致发光器件描述于例如Friend et al., “Electroluminescence in Conjugated Polymers”, Nature, 397, 121-128, 1999年1月14日中。空穴注入及传输描述于例如Shen et al., “How to Make Ohmic Contact to Organic Semiconductors”, Chem Phys Chem, 2004, 5, 16-25中。OLED器件描述于例如Forrest, “The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic”, Nature, 428, 2004年4月29日, 911-918中。
- [0080] 化合物及化合物内提供空穴传输的单元为本领域已知的。参见例如美国专利第5,034,296号;第5,055,366号;第5,149,609号;第5,589,320号;第5,759,709号;第5,895,692号;和第7,125,633号。空穴传输材料、形态及器件(包括芳基胺化合物)也详尽描述于“Charge Carrier Transporting Molecular Materials and their Applications in Devices”, Shirota et al., Chem.Rev., 2007, 107, 953-1010中。
- [0081] 第I部分
- [0082] 具有各种核、芳基胺和难处理基团的单个空穴传输化合物的描述
- [0083] 描述了单个空穴传输材料或化合物。另外,也描述了两种或更多种空穴传输材料的混合物。
- [0084] 空穴传输材料及化合物为本领域已知的。其通常包含 π 电子体系。空穴传输材料一个最主要的实例为芳基胺类化合物。

[0085] 一个实施方案提供例如一种组合物,其包含:至少一种包含空穴传输核的化合物,其中该核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,并且其中该化合物与至少一个难处理基团共价键合,其中该难处理基团与空穴传输核、第一芳基胺基团、第二芳基胺基团或其组合共价键合,且其中该化合物的分子量为约5,000g/mol或更小。

[0086] 空穴传输核、芳基胺和难处理基团更多地描述于下文。

[0087] 空穴传输核

[0088] 空穴传输核可以是至少与第一和第二芳基胺基团键合的二价、三价或更高价基团。此化合物排列也可以由A1-C-A2表示,其中A1表示第一芳基胺基团,A2表示第二芳基胺基团,且C表示空穴传输核。一个或多个难处理基团可以与A1、C和/或A2中的一个或多个键合。另外,该化合物可以在空穴传输核中或在核外部与芳基胺基团键合的基团中包含额外的芳基胺基团。

[0089] 多种芳基或杂芳基可用于空穴传输核。芳基和杂芳基任选地被取代,其实例为本领域已知的,且包括苯、萘、蒽、菲、茈、并四苯、芘、苯并芘、屈、苯并菲、二氢萘(acenaphthene)、芴及由其衍生的基团。杂芳基的实例包括咪唑、苯并咪唑、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡唑、三唑、咪唑、噁二唑、噁唑、噻唑、四唑、吡啶、咪唑、吡咯并咪唑、吡咯并吡唑、吡咯并吡咯、噻吩并吡咯、噻吩并噻吩、咪唑并吡咯、咪唑并咪唑、噻吩并咪唑、苯并异噻唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、噌啉、喹喔啉、啡啶、苯并咪唑、呋啶、喹啉、喹啉酮、萹及由其衍生的杂芳基。芳基或杂芳基可包含稠合环体系。

[0090] 芳基和杂芳基可任选地被多种取代基和/或增溶基团取代。实例可以(独立地)为H、F、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氟代烷基、氟代芳基、氟代烷氧基、氟代芳氧基以及本文所述的难处理基团。相邻环上的取代基可以稠合在一起形成环。

[0091] 在一个实施方案中,举例而言,空穴传输核包含至少两个芳基环或杂芳基环。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少三个芳基环或杂芳基环。在一个实施方案中,空穴传输核仅包含碳环。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少一个螺部分。空穴传输化合物中的螺部分描述于例如美国专利公布第2004/0106004号(Li)中。

[0092] 空穴传输核可只包含碳及氢原子。或者,空穴传输核可包含杂原子,例如O、S、N、P、Si、Se、Te等等。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少一个噻吩部分。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少两个噻吩部分。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少一个苯并二噻吩部分。在一个实施方案中,空穴传输核包含O和S这两种杂原子,其在下文有进一步描述。

[0093] 在一个实施方案中,空穴传输核包含至少一个含有至少一个氮的杂芳基部分。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少一个含有至少两个氮的杂芳基部分。在一个实施例中,空穴传输核包含至少一个哌嗪部分。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少一个吡咯环。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少两个吡咯环。

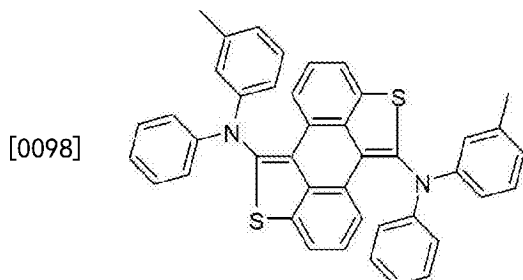
[0094] 在一个实施方案中,空穴传输核包含至少一个硅杂环戊二烯环。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少两个硅杂环戊二烯环。

[0095] 空穴传输核可包含稠合环。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少两个、或至少三个、或至少四个稠合环。在一个实施方案中,空穴传输核包含至少五个稠合环。

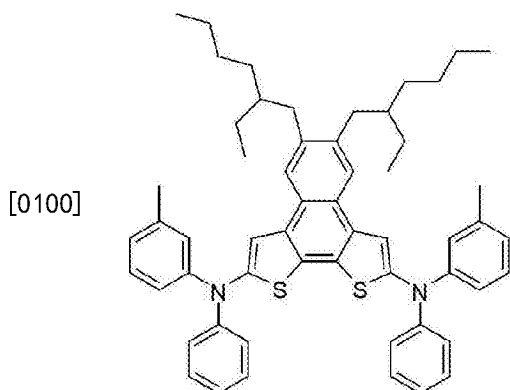
[0096] 一个或多个取代基可与空穴传输核共价键合以增加溶解度。此类增溶基团的常见

实例为任选地被取代的烷基或杂烷基部分(烷基如果以二价状态用作间隔基,也可称为亚烷基;例如丙基可为亚丙基间隔基)。举例而言,可使用C4至C30、或C4至C20、或C4至C 12增溶基团。杂原子包括例如氧、氮及硫。本领域技术人员可检验取代基对溶解度的影响。在一个实施方案中,空穴传输核被至少一个增溶基团官能化。在一个实施方案中,空穴传输核被至少两个增溶基团官能化。在一个实施方案中,空穴传输核被至少一个具有至少四个碳原子的增溶基团官能化。在一个实施方案中,空穴传输核被至少一个为包含至少四个碳原子的亚烷基的增溶基团官能化。其它增溶基团示于本文的结构中。

[0097] 多种空穴传输核示于整个本公开文件中,包括基于表1(下文)及实施例中所示的亚结构组合的化合物。包含硫(连同代表性的芳基胺基团一起,但除如所示之外,没有难处理基团)的空穴传输核基团的具体实例显示如下,且显示该空穴传输核与两个芳基胺基团共价键合:

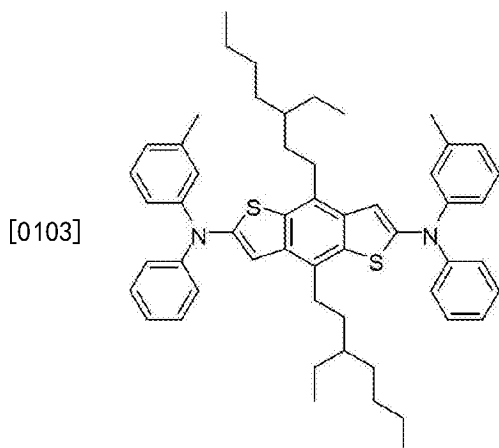


[0099] 化合物/核A-1(未显示难处理基团)



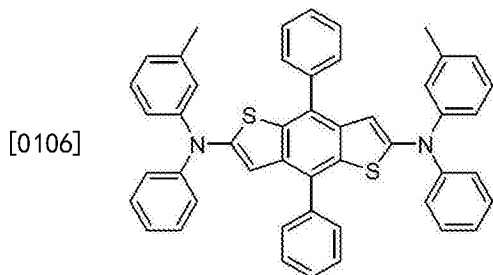
[0101] 化合物/核B-1(未显示难处理基团)。

[0102] 可改变该核上的支链烷基增溶基团,包括例如任选地被取代的C4-C20基团(包括烷基)。

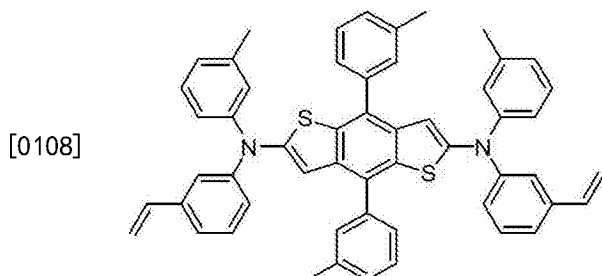


[0104] 化合物/核C-1 (未显示难处理基团)。

[0105] 可改变该核上的支链烷基增溶基团, 包括例如任选地被取代的C4-C20基团 (包括烷基)。



[0107] 化合物/核D-1 (未显示难处理基团)。



[0109] 化合物/核E-1, 其中示出两个难处理基团。

[0110] 第一和第二芳基胺基团

[0111] 芳基胺基团是本领域公知的。参见例如Yasukawa等人的美国专利公布第2011/0017988号及本文中引用的其它参考文献。芳基胺基团会在与空穴传输核键合的氮上具有一价。氮上的其它两价与芳基键合。其可由N(R1)(R2)(R3)表示, 其中R1-R3为芳基, 该芳基彼此独立, 可为相同或不同。芳基可以是不含杂原子的基团或可以是包含至少一个杂原子的杂芳基。各种芳基胺基团显示于本公开文件的通篇 (包括表1)。

[0112] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团为相同的芳基胺基团。在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团为不同的芳基胺基团。

[0113] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示, 其中R1与R2为任选地被取代的芳基或杂芳基, 其可为相同或不同。

[0114] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示, 其中R1与R2中的至少一个为任选地被取代的苯基 (芳基胺上的剩余价数与空穴传输核键合)。

[0115] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示, 其中R1与R2中的至少一个为任选地被取代的联苯基。

[0116] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示, 其中R1与R2中的至少一个为任选地被取代的咪唑基。

[0117] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示, 其中-N(R1)(R2)形成任选地被取代的咪唑基。

[0118] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示, 其中R1与R2中的至少一个为任选地被取代的萘基。

[0119] 在一个实施方案中, 第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示, 其中R1与R2中的至少一个为任选地被取代的噻吩并苯基。

[0120] 在一个实施方案中,第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示,其中R1与R2中的至少一个为任选地被取代的苄基。

[0121] 在一个实施方案中,第一和第二芳基胺基团各自独立地由-N(R1)(R2)表示,其中R1与R2中的至少一个为任选地被取代的包含至少两个稠合芳环的基团。

[0122] 难处理基团、可聚合基团和交联基团

[0123] 空穴传输材料的难处理性是本领域已知的。参见例如美国专利公布第2009/0256117号;第2010/0273007号;及第2010/0292399号。难处理基团使材料具有足够的耐化学性和耐溶剂性,允许进行溶液加工。

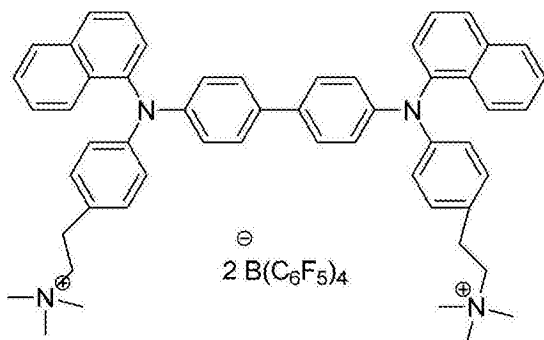
[0124] 在一个实施方案中,难处理基团包含可聚合基团或交联基团。交联基团使分子之间共价键合且增加分子量,以提供难处理的、耐化学的和耐溶剂的材料。在一个实施方案中,难处理基团包含非交联基团。非交联基团可以是盐基团,其包含阳离子和阴离子。可使用有机阴离子,包括硼酸根。可使用铵阳离子。

[0125] 在一个实施方案中,难处理基团可经由间隔基与分子的其余部分键合。间隔基的实例包括本文所述的增溶基团,包括亚烷基。在一个实施方案中,难处理基团为乙烯基,但其与非芳族基团连接,或仅与单个芳族基团连接(如在苯乙烯构造中那样)。在一个实施方案中,难处理基团与诸如稠合芳环体系的较大离域结构分离。这在一些情况下可改善稳定性。在一个实施方案中,苯乙烯基可经由非共轭间隔基(例如亚烷基部分)与空穴传输核连接。

[0126] 在一个实施方案中,难处理基团包含至少一个烯键式不饱和部分。在一个实施方案中,难处理基团包含乙烯基。在一个实施方案中,乙烯基与氧原子连接(乙烯氧基)或在另一实施方案中,与作为脂肪族或芳香族基团(如丙烯基;其它实例包括丙烯酰基或甲基丙烯酰基)一部分的碳原子连接。

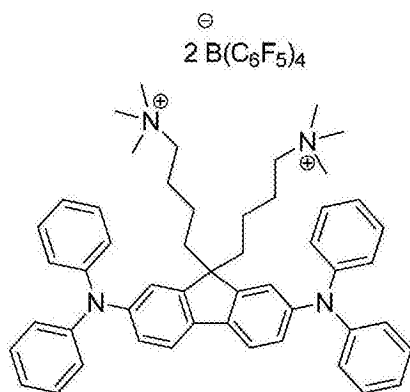
[0127] 在一个实施方案中,难处理基团包含苯并环丁烷基团。在一个实施方案中,难处理基团包含茛基团(或茛基,例如表1中的难处理基团4)。

[0128] 在关于非交联基团的一个实施方案中,难处理基团包含季铵基团。在一个实施方案中,难处理基团包含季铵基团,该季铵基团包含四芳基硼酸根阴离子。在一个实施方案中,难处理基团包含季铵基团,该季铵基团包含五氟苯基硼酸根阴离子。可以使用间隔基在季铵基与芳基胺基团之间提供连接。具有不为可聚合基团的难处理基团的化合物的几个具体实施方案包括化合物PLX-IG1和PLX-IG2:



PLX-IG1

[0129]



PLX-IG2

[0130] 难处理基团的排列

[0131] 难处理基团在分子中相对于核和芳基胺基团的排列存在至少三种排列,且每一种的代表性实施方案描述于本文中。

[0132] 在一个第一实施方案中,举例而言,化合物包含至少三个难处理基团,且至少一个难处理基团与空穴传输核共价键合,且至少一个难处理基团与第一芳基胺基团共价键合,且至少一个难处理基团与第二芳基胺基团共价键合。

[0133] 在一个第二实施方案中,举例而言,难处理基团或多个难处理基团与空穴传输核共价键合,但未与第一芳基胺基团或第二芳基胺基团键合。

[0134] 在一个第三实施方案中,举例而言,难处理基团或多个难处理基团与第一芳基胺基团、第二芳基胺基团或这两者共价键合,但未与空穴传输核键合。

[0135] 难处理基团的数目

[0136] 在一个实施方案中,化合物包含一个难处理基团。在一个实施方案中,化合物包含两个或更多个难处理基团。在其它实施方案中,化合物包含三个、四个、五个或六个或更多个难处理基团。

[0137] 虽然不存在具体上限,但难处理基团的数目可以是12或更小、或10或更小、或8或更小、或6或更小。

[0138] 分子量

[0139] 另外,可针对应用调整空穴传输化合物的分子量(g/mol)。分子量可以是例如约5,000g/mol或更小、或约4,000g/mol或更小、或约3,000g/mol或更小、或约2,000g/mol或更

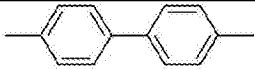
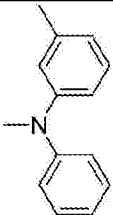

小、或约1,000g/mol或更小。在一个实施方案中,化合物的分子量为约400g/mol至约5,000g/mol、或约400g/mol至约2,000g/mol。在一个实施方案中,化合物的分子量为约2,000g/mol至约5,000g/mol。分子量可大于例如约250g/mol、或大于约400g/mol。

[0140] HTL核基团、芳基胺基团和难处理基团的实例的表格

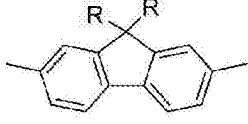
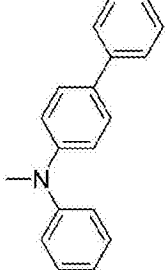
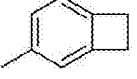
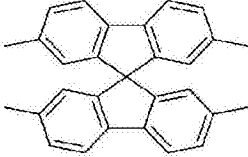
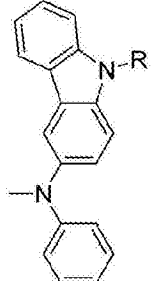
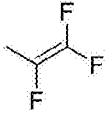
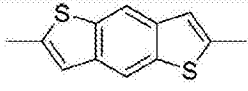
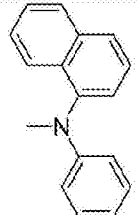
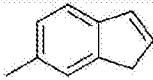
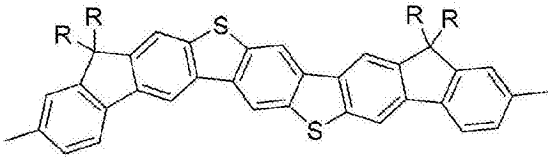
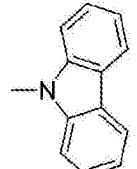
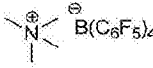
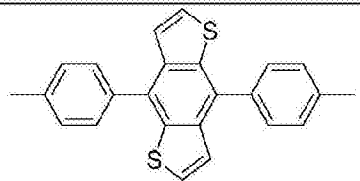
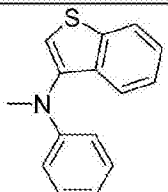
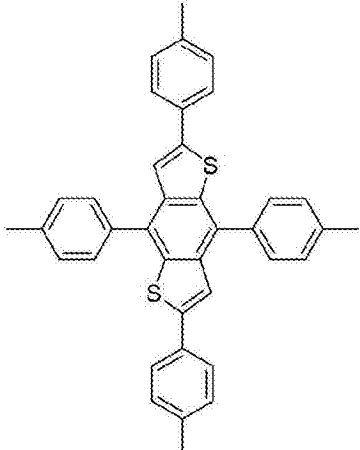
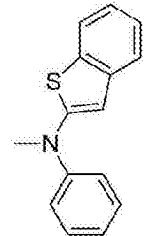
[0141] 下表1提供空穴传输核基团、芳基胺基团(无论第一或第二芳基胺基团)和难处理基团的具体实例。这些基团可以以合成上可行的任何组合排列。对于表1中示出的HTL核基团而言,悬垂键表示芳基胺基团在氮原子处的键合位点。表1中示出的R或R'基团可彼此独立地为本文所述的取代基或增溶基团,包括例如C1-C20基团或C4-C20基团。R或R'基团可为饱和或不饱和的直链、环状、支链基团,且任选地被本领域已知的官能团取代。

[0142] 表1

[0143]

	HTL 核基团	芳基胺基	难处理基团 (IG)
1			

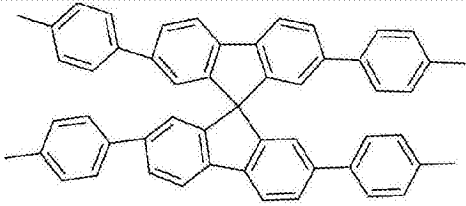
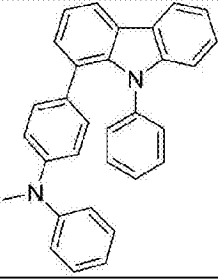
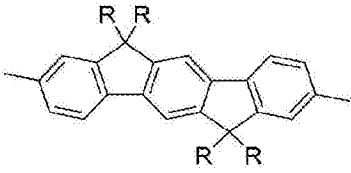
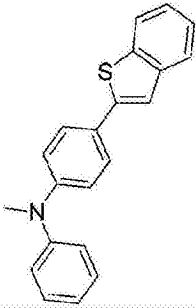
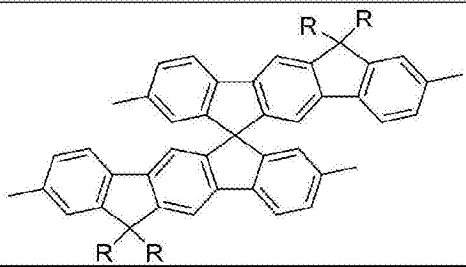
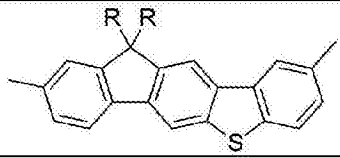
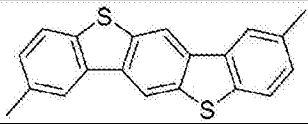
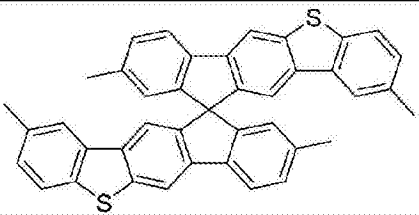
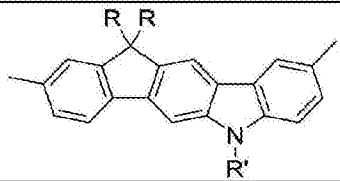
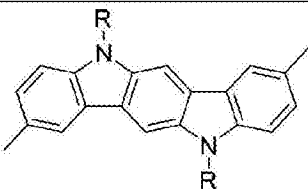
[0144]

<p>2</p>			
<p>3</p>			
<p>4</p>			
<p>5</p>			
<p>6</p>			
<p>7</p>			

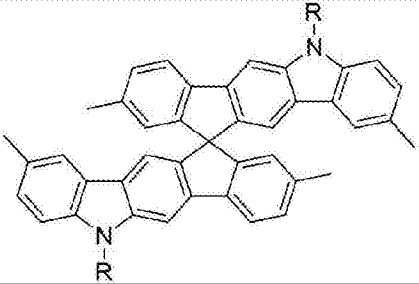
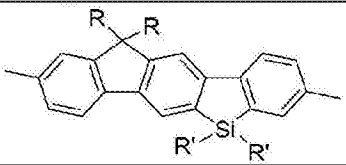
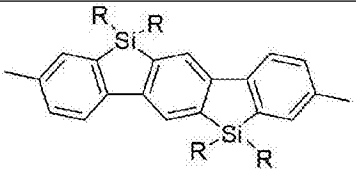
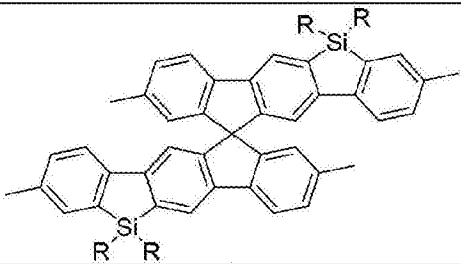
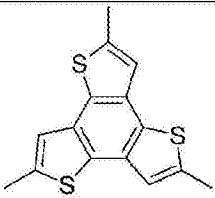
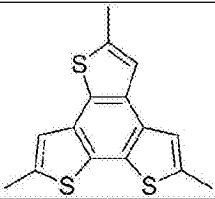
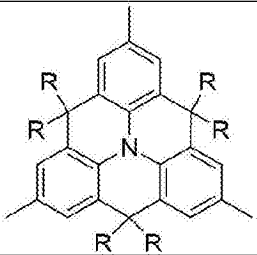
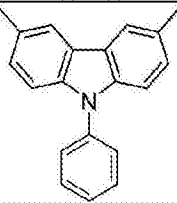
[0145]

8			
9			
10			
11			
12			
13			

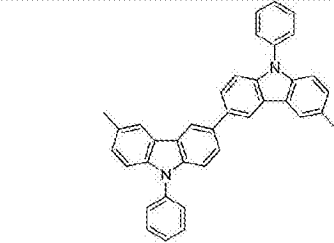
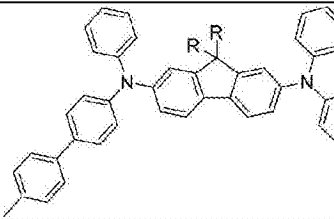
[0146]

14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			

[0147]

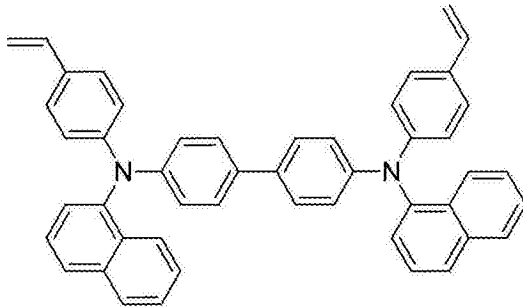
<p>22</p>			
<p>23</p>			
<p>24</p>			
<p>25</p>			
<p>26</p>			
<p>27</p>			
<p>28</p>			
<p>29</p>			

[0148]

30			
31			

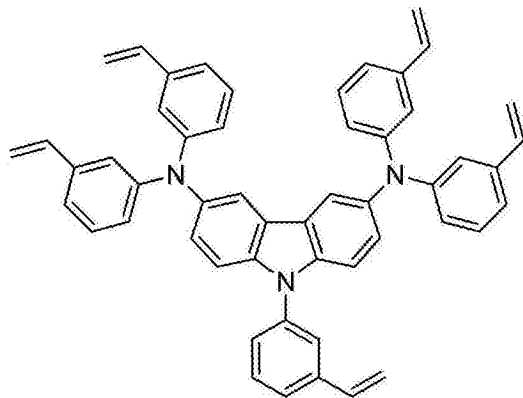
[0149] 其它具体化合物

[0150] 其它具体空穴传输化合物如下所示(注意,如下示出C₆H₁₃基团作为代表;其可以是例如任何R基团,例如C₄至C₂₀烷基,包括直链或支链或环状烷基):

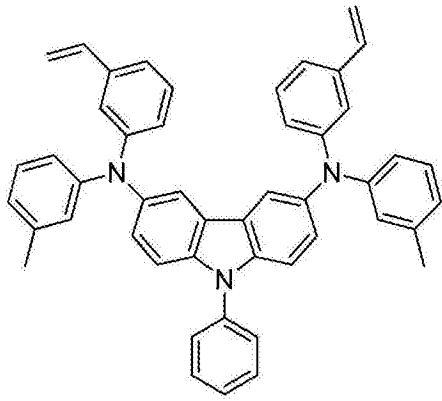


NPB

[0151]

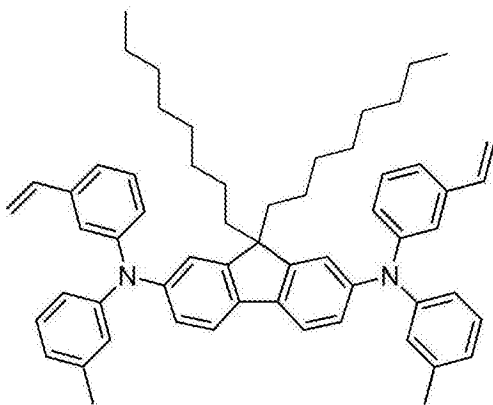


PLX-E

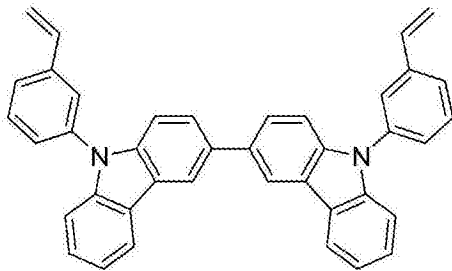


PLX-F

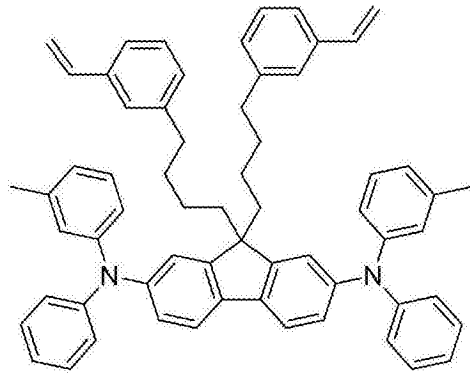
[0152]



PLX-D

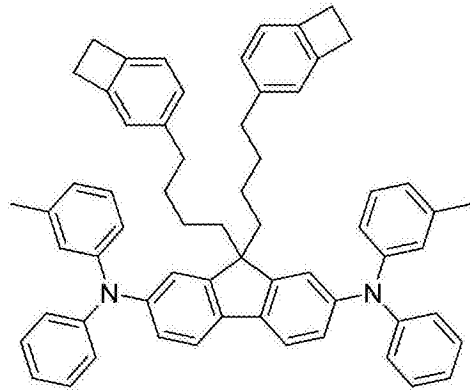


PLX-G

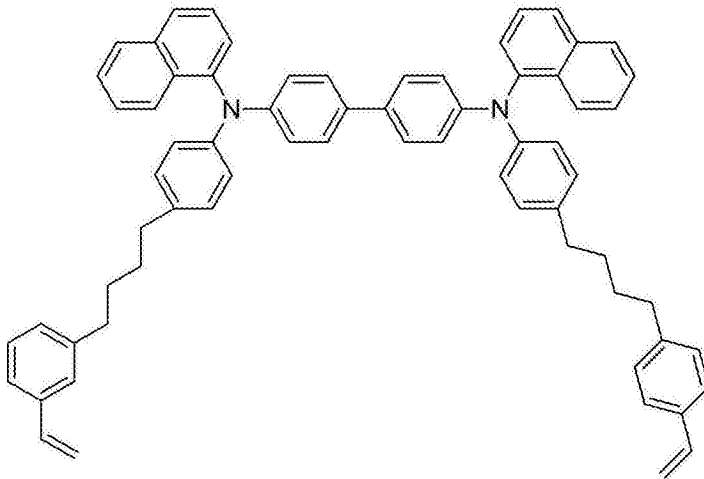


PLX-H

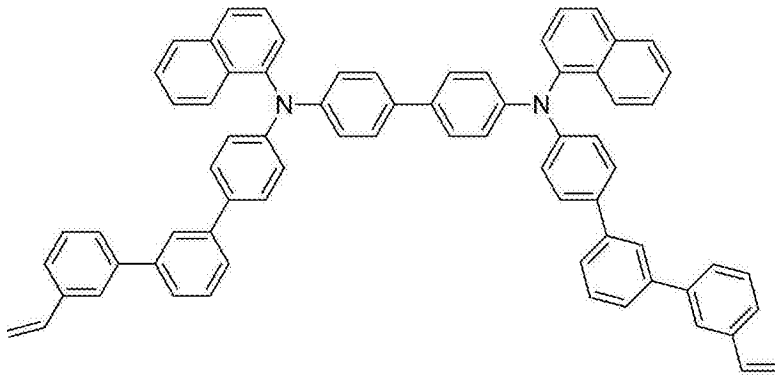
[0153]



PLX-I

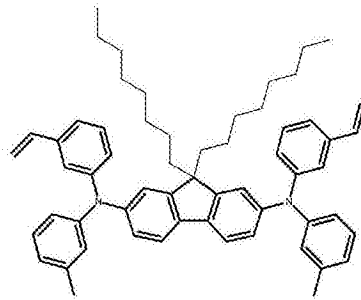


PLX-AA

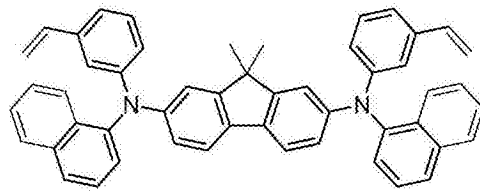


PLX-BB

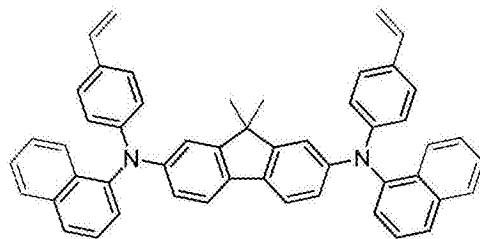
[0154]



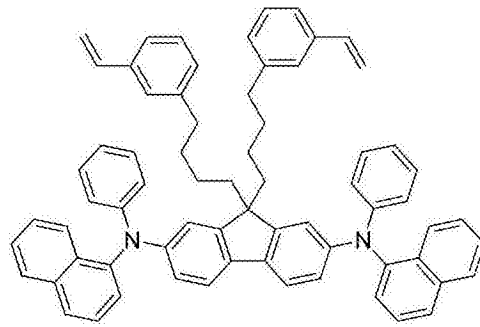
PLX-D



PLX-C

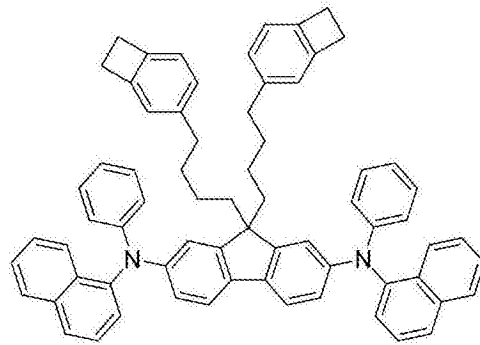


PLX-B

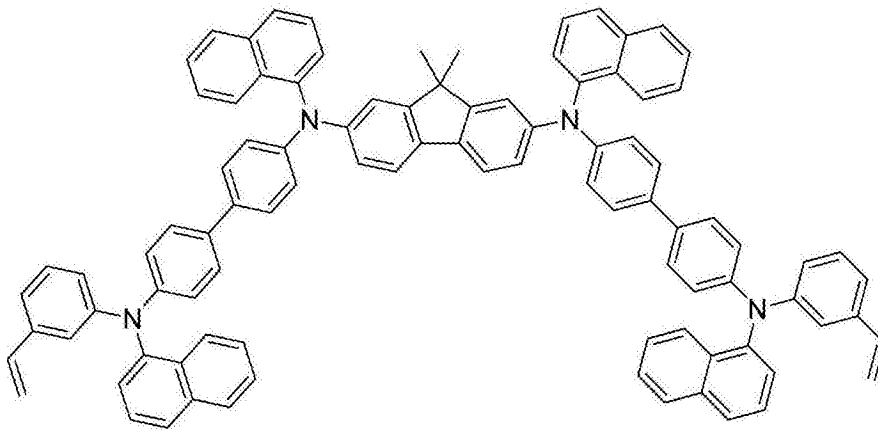


PLX-K

[0155]

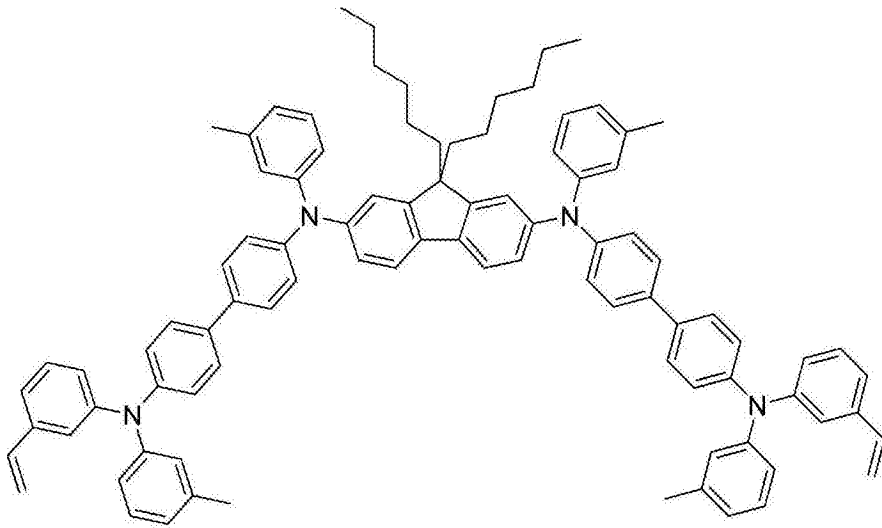


PLX-L



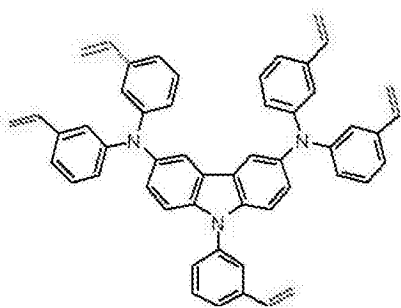
PLX-M

[0156]

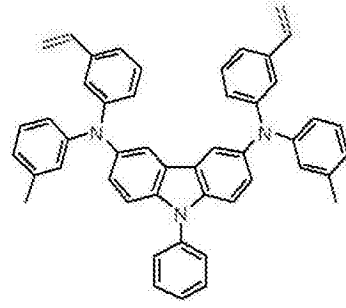


PLX-CC

[0157]

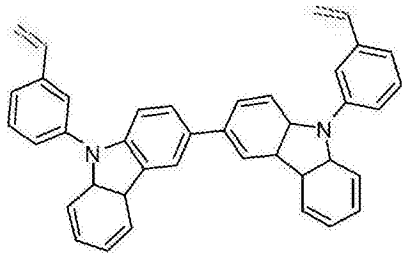


化合物W

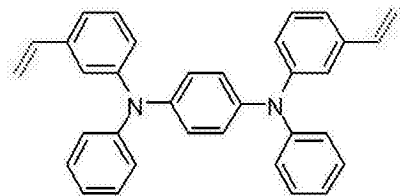


化合物WW

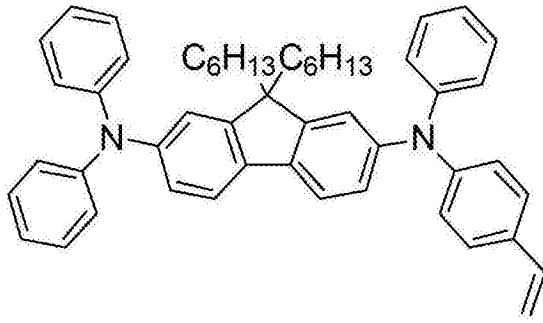
[0158]



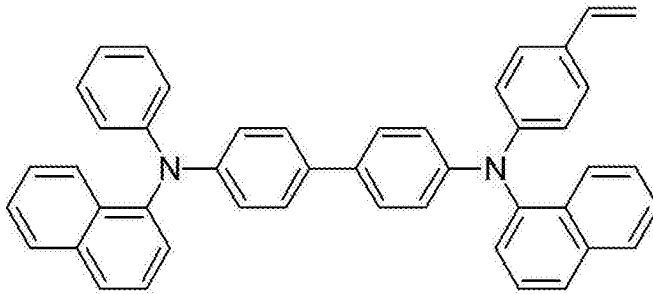
PLX-ZZ



PLX-YY

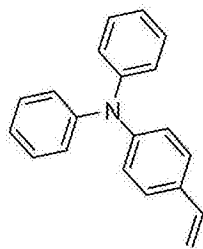


PLX-XX

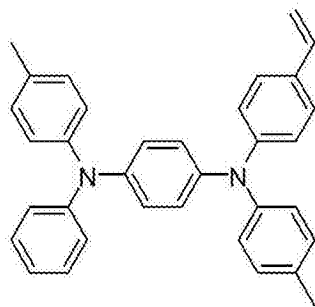


PLX-WW

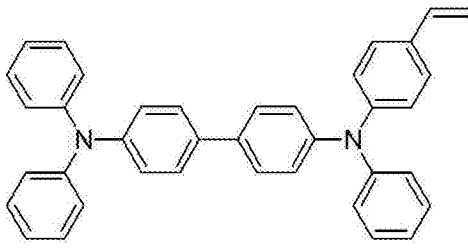
[0159]



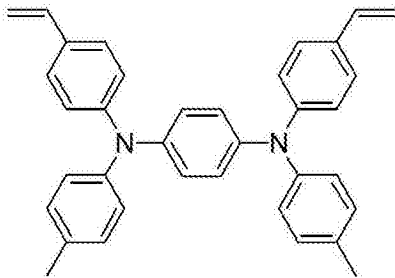
PLX-VV



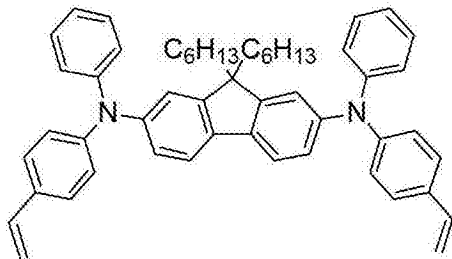
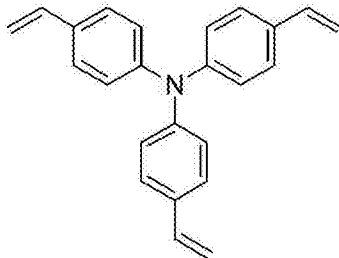
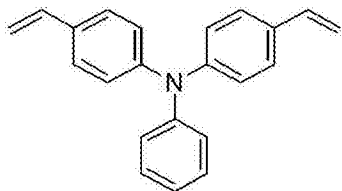
PLX-UU

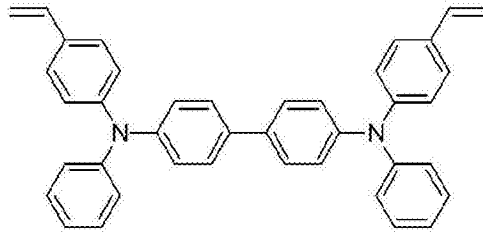
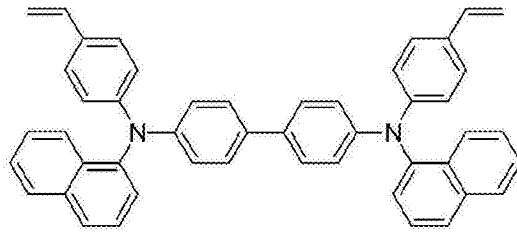


PLX-TT

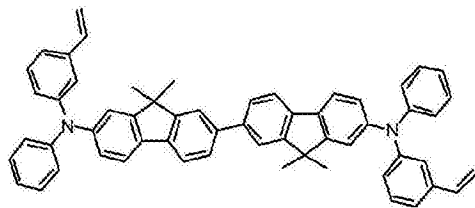
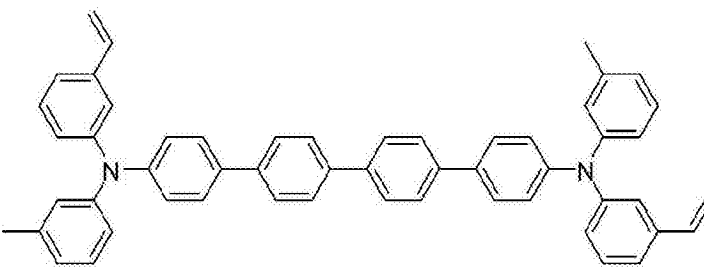
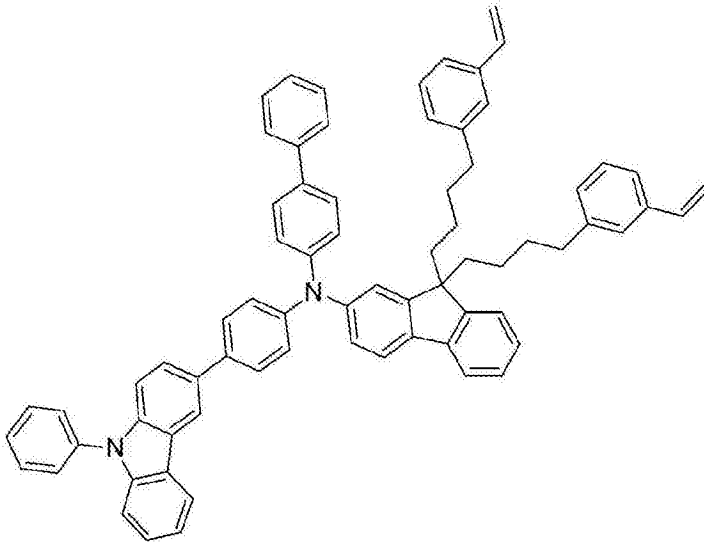


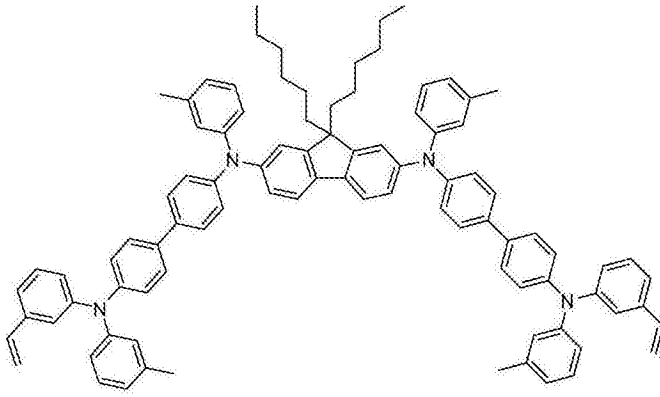
[0160]



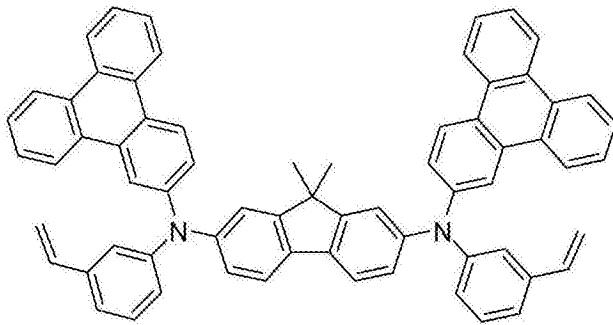
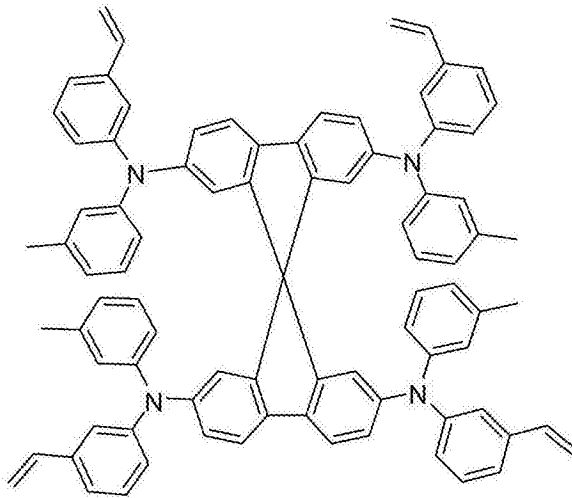


[0161]

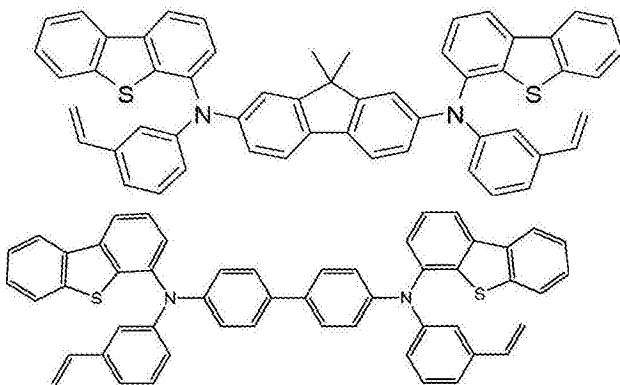




[0162]



[0163]



[0164] 第II部分

[0165] 空穴传输化合物的混合物

[0166] 在第II部分中,可制备包含两种或更多种空穴传输化合物的组合物。可选择如上文第I部分中所述的化合物用于混合物(包括二元混合物)中。然而,具体而言,对于这些混合物中的化合物,举例而言,核可包含例如茈、苯基或联苯部分。对于混合物,尤其关注茈核。这些混合物的精细配制可提供HIL层(包括非水性HIL层)的良好涂布。

[0167] 举例而言,一个实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种第一化合物和至少一种不同于该第一化合物的第二化合物,其中该至少一种第一化合物包含空穴传输核,该核为茈核,其中该空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,并且其中该核进一步与至少两个包含至少四个碳原子的增溶基团共价键合,且其中该增溶基团任选地被难处理基团取代;其中该至少一种第二化合物包含空穴传输核,该核为茈核,其中该空穴传输核与第一芳基胺基团共价键合,且与第二芳基胺基团共价键合,其中该第二化合物进一步包含至少一个难处理基团,该难处理基团可与第一芳基胺基团、第二芳基胺基团或这两者键合;且其中该第一和第二化合物的分子量为约5,000g/mol或更小。

[0168] 第一化合物和第二化合物的相对质量比例

[0169] 可针对具体应用调整第一化合物和第二化合物的相对质量比。举例而言,在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约99:1至约1:99。在另一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约90:10至约10:90。在另一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约80:20至约20:80。在另一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约70:30至约30:70。在另一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约60:40至约40:60。

[0170] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约20:80至约40:60。

[0171] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约99:1至约80:20。

[0172] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约40:60至约60:40。

[0173] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约80:20至约60:40。

[0174] 第一芳基胺基团和第二芳基胺基团的对称性

[0175] 在一个实施方案中,对于第一化合物,第一和第二芳基胺基团为相同的基团。在一个实施方案中,对于第二化合物,第一和第二芳基胺基团为相同的基团。在一个实施方案中,对于第一化合物和第二化合物而言,第一和第二芳基胺基团为不同的基团。

[0176] 分子量

[0177] 可针对具体应用调整混合物中所用的空穴传输化合物的分子量(g/mol)且可独立选择各化合物的分子量。举例而言,在一个实施方案中,第一化合物的分子量为约5,000或更小,且第二化合物的分子量为约5,000或更小。在另一个实施方案中,第一化合物的分子量为约3,000或更小,且第二化合物的分子量为约3,000或更小。在一个实施方案中,第一化合物的分子量为约2,000或更小,且第二化合物的分子量为约2,000或更小。在一个实施方

案中,第一化合物的分子量为约1,000或更小,且第二化合物的分子量为约1,000或更小。第一化合物和第二化合物的分子量可为例如至少约100、或至少约200、或至少约300、或至少约400、或至少约500。

[0178] 芳基胺基团的数目

[0179] 在混合物中,空穴传输化合物可包含第一和第二芳基胺基团。在一个实施方案中,第一化合物仅具有两个芳基胺基团,且第二化合物仅具有两个芳基胺基团。在另一实施方案中,第一或第二化合物具有三个、四个、五个或甚至六个或更多个芳基胺基团。与第一和第二芳基胺基团连接的核可包含第三、第四、第五和第六或更多的芳基胺基团。

[0180] 核芴上的键合位点

[0181] 空穴传输核可基于芴部分,且芴取代基的编号方案是本领域已知的。在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的核芴基在芴基的2位和7位与芳基胺键合,且核芴基在9位与取代基或增溶基团键合。

[0182] 在一个实施方案中,与芴核键合的两个取代基或增溶基团为相同的基团。在一个实施方案中,与芴核键合的两个取代基或增溶基团为不同的基团。两个或更多个取代基或增溶基团可彼此独立地选择。其可以是例如C4至C20基团。

[0183] 取代基或增溶基团的长度——第一化合物

[0184] 可针对具体应用调整取代基或增溶基团的长度。举例而言,对于第一化合物,两个取代基或增溶基团可包含至少四个碳原子、至少五个碳原子、或至少六个碳原子、或至少七个碳原子、或至少八个碳原子。取代基或增溶基团可以是例如C4-C20基团,包括直链基团、支链基团或环状基团。实例包括任选地被取代的烷基。可存在不饱和基团,包括双键或三键。

[0185] 难处理基团在芳基胺上的分布——第二化合物

[0186] 在一个实施方案中,第二化合物包含至少一个与第一芳基胺基团键合的难处理基团,以及至少一个与第二芳基胺基团键合的难处理基团。

[0187] 难处理基团的类型

[0188] 在一个实施方案中,难处理基团是可交联聚合的基团。在另一个实施方案中,难处理基团是烯键式不饱和基团。其可以是乙烯基,包括与苯基键合(无论是对位或间位取代)以形成苯乙烯单元的乙烯基。

[0189] 难处理基团的类型——第二化合物

[0190] 在一个实施方案中,第二化合物的难处理基团为乙烯基。在一个实施方案中,第二化合物的难处理基团为乙烯基,其与苯环共价键合以形成苯乙烯单元。

[0191] 与芳基胺键合的基团类型

[0192] 在一个实施方案中,至少一个芳基胺基团包含与氮键合的任选地被取代的萘基。在至少一个实施方案中,至少一个芳基胺基团包含均与氮键合的任选地被取代的萘基和任选地被取代的苯基。

[0193] 第一化合物和第二化合物的溶解度

[0194] 在一个实施方案中,通过在25℃下将空穴传输材料溶解于甲苯或其它适合的溶剂中进行测量,第一化合物的溶解度可以是至少0.1mg/mL或至少0.9mg/mL或至少2mg/mL。

[0195] 在一个实施方案中,通过在25℃下将空穴传输材料溶解于甲苯或其它适合的溶剂

中进行测量,第二化合物的溶解度可以是至少0.1mg/mL或至少0.9mg/mL或至少2mg/mL。

[0196] 包括PLX-A的实施方案(实施例)

[0197] 在一个实施方案中,对于第一化合物,增溶基团被难处理基团取代,且对于第二化合物,核进一步包含至少两个含有至少四个碳原子的增溶基团。

[0198] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约20:80至约40:60。

[0199] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约25:75至约35:65。

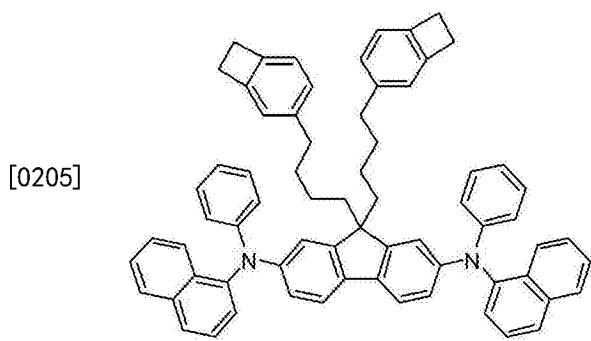
[0200] 在一个实施方案中,第一化合物的难处理基团为苯并环丁烷。

[0201] 在一个实施方案中,对于第二化合物,核进一步包含至少两个含有至少八个碳原子的增溶基团。

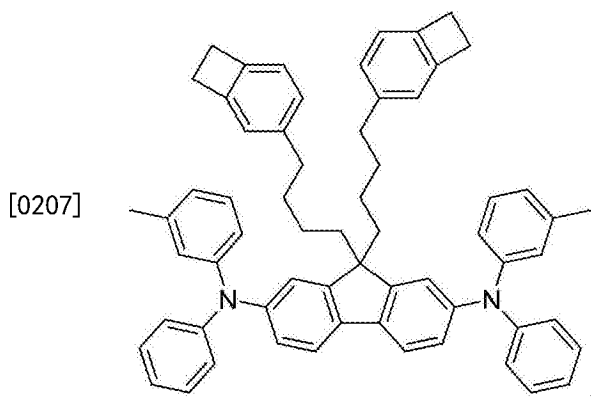
[0202] 在一个实施方案中,对于第二化合物,增溶基团不包含难处理基团。

[0203] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物包含不同的难处理基团。

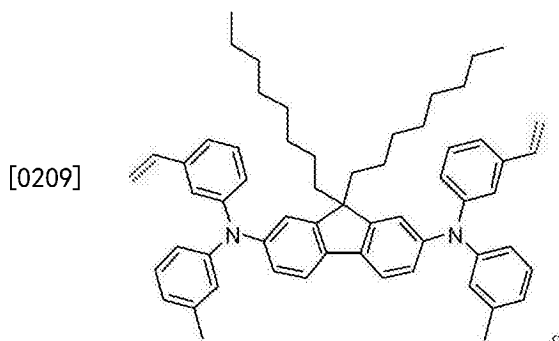
[0204] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:



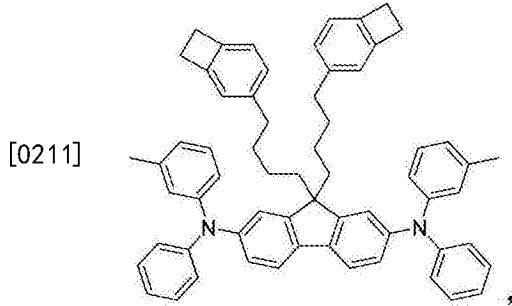
[0206] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:



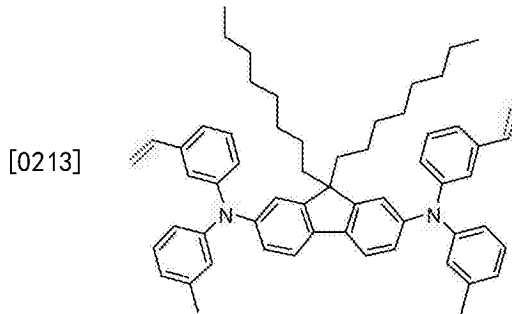
[0208] 在一个实施方案中,第二化合物表示如下:



[0210] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:



[0212] 且第二化合物表示如下:



[0214] 包括墨水B的实施方案(实施例)

[0215] 在一个实施方案中,对于第一化合物,核的增溶基团未被难处理基团取代。

[0216] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约99:1至约80:20。在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约95:5至约85:15。

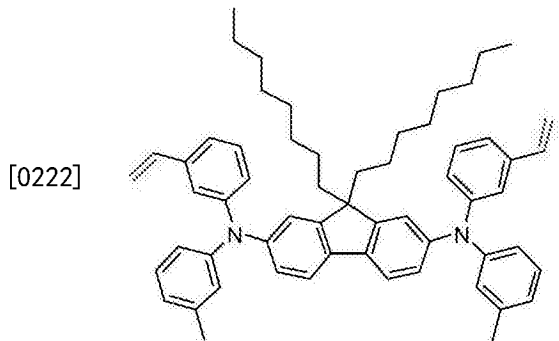
[0217] 在一个实施方案中,对于第一化合物,难处理基团在至少一个芳基胺基团上且为乙烯基。

[0218] 在一个实施方案中,对于第二化合物,核进一步包含与苄键合的基团,其为C3、C2或C1基团。

[0219] 在一个实施方案中,对于第二化合物,难处理基团与第一和第二芳基胺键合,其为与苯基键合以形成对苯乙烯的乙烯基。

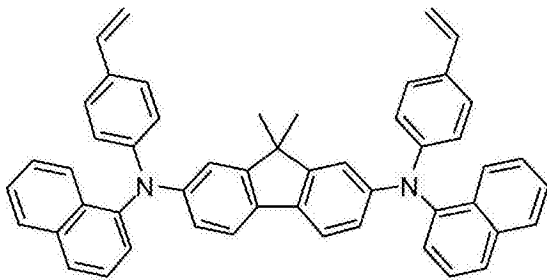
[0220] 在一个实施方案中,第一化合物不包含与核键合的难处理基团。

[0221] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:



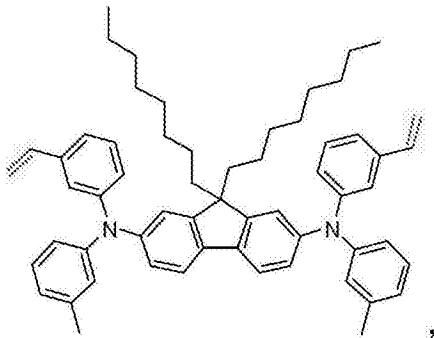
[0223] 在一个实施方案中,第二化合物表示如下:

[0224]



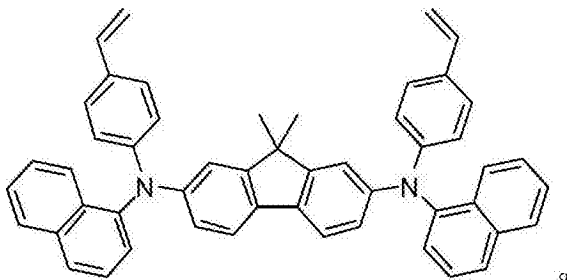
[0225] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:

[0226]



[0227] 且第二化合物表示如下:

[0228]



[0229] 包括墨水C的实施方案(实施例)

[0230] 在一个实施方案中,对于第一化合物,增溶基团被难处理基团取代,且对于第二化合物,核不包含至少两个含有至少四个碳原子的增溶基团。

[0231] 在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约80:20至约20:80。在一个实施方案中,第一化合物和第二化合物的相对量以重量计分别为约60:40至约40:60。

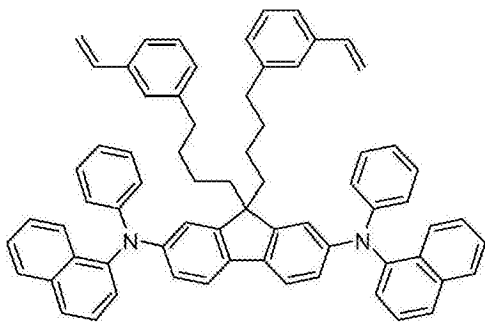
[0232] 在一个实施方案中,对于第一化合物,难处理基团为乙烯基。在一个实施方案中,对于第一化合物,难处理基团为与苯基键合以形成苯乙烯单元的乙烯基。

[0233] 在一个实施方案中,对于第二化合物,核进一步包含与苄键合的基团,其为C3、C2或C1基团。

[0234] 在一个实施方案中,对于第二化合物,难处理基团第一和第二芳基胺键合,其为与苯基键合形成对苯乙烯的乙烯基。

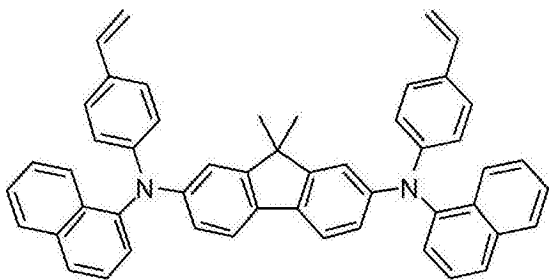
[0235] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:

[0236]



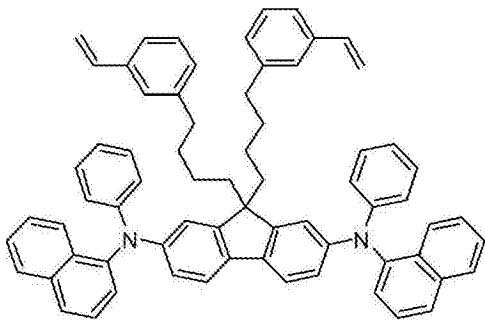
[0237] 在一个实施方案中,第二化合物表示如下:

[0238]



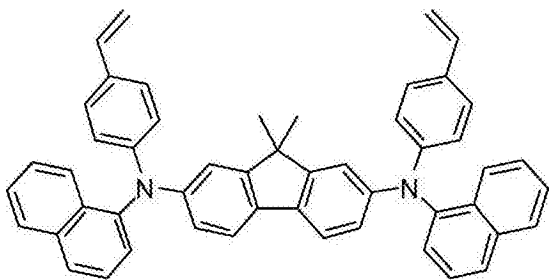
[0239] 在一个实施方案中,第一化合物表示如下:

[0240]



[0241] 且第二化合物表示如下:

[0242]



[0243] 聚合活化剂

[0244] 可通过使用诸如聚合活化剂的其他组分调整基于第I及第II部分的化合物的空穴传输制剂。

[0245] 在一个实施方案中,第I部分的化合物是第一化合物,且组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物的额外的第二化合物,其活化该组合物的聚合反应。

[0246] 在一个实施方案中,第I部分的化合物是第一化合物,且组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物的第二化合物,其包含对苯乙烯单元。

[0247] 在一个实施方案中,第I部分的化合物是第一化合物,且组合物进一步包含至少一种不同于第一芳基胺化合物的额外的第二芳基胺化合物,其中第二芳基胺化合物仅具有一个交联基团。

[0248] 在一个实施方案中,第I部分的化合物是第一化合物,且组合物进一步包含至少一种不同于第一芳基胺化合物的第二芳基胺化合物,其中第二芳基胺化合物具有三个或更多个交联基团。

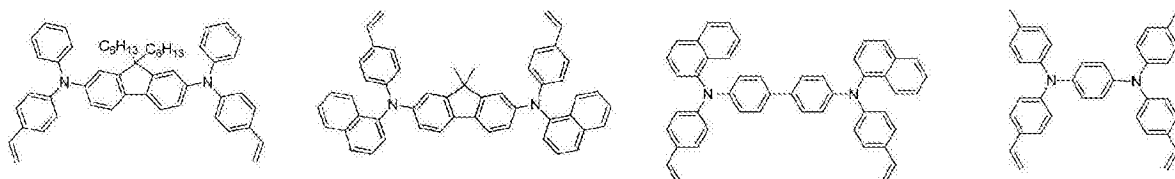
[0249] 在一个实施方案中,第I部分的化合物是第一化合物,且组合物进一步包含至少一种第二芳基胺化合物,其中该第二芳基胺化合物与第一化合物相比,具有较低的LUMO和较低或相似的HOMO。

[0250] 举例而言,在二元混合物的一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物和第二化合物的第三化合物,其活化该组合物的聚合反应。

[0251] 在二元混合物的一个实施方案中,举例而言,组合物进一步包含至少一种不同于第一化合物和第二化合物的第三化合物,其包含对苯乙烯单元。

[0252] 活化剂和在对位上具有乙烯基的化合物示出如下:

[0253]



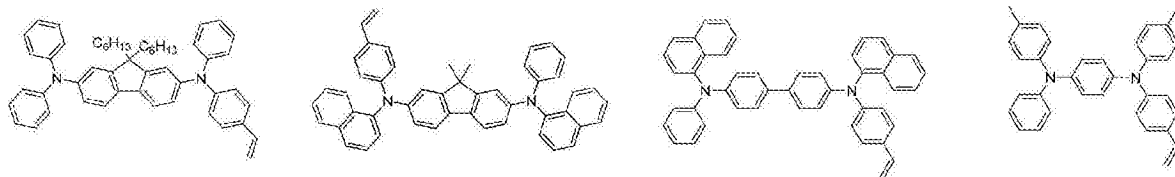
[0254] 基于空穴传输化合物,活化剂的用量可以是例如20wt.%或更小,或10wt.%或更小,或5wt.%或更小。

[0255] 一个交联基团

[0256] 在另一配制策略中,可调整基于第I及第II部分的化合物的制剂的交联度以帮助控制诸如膜收缩率的参数。举例而言,在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种不同于第一和第二芳基胺化合物的第三芳基胺化合物,其中该第三芳基胺化合物仅具有一个交联基团。交联部分可以是在苯乙烯对位的乙烯基。

[0257] 实例包括:

[0258]

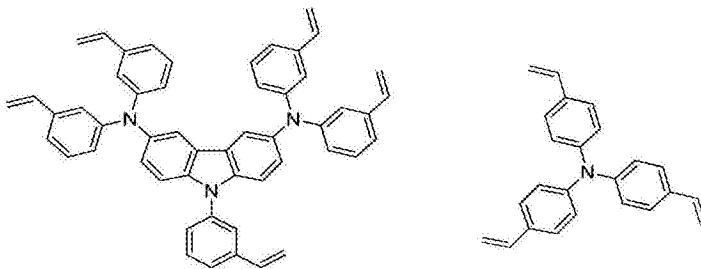


[0259] (同样的,己基为代表性基团;其可以是例如任何R C4至C20基团)。

[0260] 三个或更多个交联基团

[0261] 在另一配制策略中,也可调整基于第I及第II部分的化合物的制剂的交联度以控制耐溶剂性,包括提高耐溶剂性。举例而言,在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种不同于第一和第二芳基胺化合物的第三芳基胺化合物,其中该第三芳基胺化合物具有三个或更多个交联基团、或四个或更多个交联基团、或五个更多个交联基团。交联基团可以是例如苯乙烯单元的乙烯基。实例包括:

[0262]



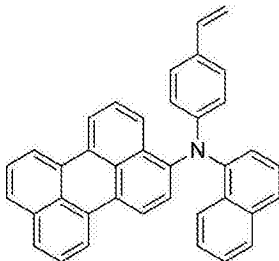
[0263] 可调整每分子单元的交联度以得到期望的结果。

[0264] 稳定剂

[0265] 在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种第三芳基胺化合物,其中该第三芳基胺化合物与第一化合物和第二化合物相比,具有较低的LUMO和较低或相似的HOMO。包含此类部分可帮助淬灭任何自发射层泄漏至空穴传输层的电子,由此稳定HTL,避免其因电子流而有任何降级。

[0266] 稳定剂的一个实例为:

[0267]



[0268] 聚合物的排除

[0269] 组合物在交联前可以不含或基本上不含聚合材料。举例而言,组合物可以不含或基本上不含具有超过5,000g/mol或更大分子量的材料,或不含具有超过10,000g/mol的分子量的材料。组合物在交联前可以仅包含具有诸如低于5,000g/mol或低于2,000g/mol或低于1,000g/mol的较低分子量的材料。举例而言,聚合物的量可以小于1wt.%或小于0.1wt.%或小于0.01wt.%。

[0270] 材料纯度

[0271] 通常应尽可能地纯化本文所述的化合物和材料,以具有良好的器件性能。举例而言,诸如金属(例如Pd、Sn)或卤素(例如Cl、Br)的杂质应减少至小于100ppm或小于80ppm或小于60ppm或小于40ppm或小于20ppm。

[0272] 空穴传输化合物的合成

[0273] 本领域技术人员可使用有机化学将核部分、芳基胺部分和一个或多个难处理基团键合在一起。合成描述于例如March's Advanced Organic Chemistry, 6th Ed., Wiley, 2007以及本文所引用的参考文献中。举例而言,合成空穴传输化合物的示意图示于图9中。用于HTL合成的主要反应的实例包括胺化反应、脱卤反应、去保护反应及Wittig反应。其它合成方法示于实施例。

[0274] 本文所述的空穴传输制剂、混合物和化合物可被进一步加工为墨水、膜及器件。

[0275] 第三部分

[0276] 墨水、制备膜和器件的方法

[0277] 墨水和溶剂体系

[0278] 本文所述的组合物可以以固体形式使用或可配制成如墨水的液体形式。因此,在一个实施方案中,组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水。溶剂体系是已知的。参见例如WO 2010/093592 (Cheon等人)。

[0279] 可针对具体应用调整墨水的固体含量。在一个实施方案中,组合物进一步包含溶剂体系以形成墨水,其中该墨水的固体含量为溶剂的至少0.1w/w%或溶剂的至少0.3w/w%或溶剂的至少1w/w%。

[0280] 溶剂体系可包含一种溶剂、两种溶剂或三种或更多种溶剂(例如可使用溶剂掺合物)。可使用有机溶剂。在一个实施方案中,溶剂体系包含甲苯作为溶剂。

[0281] 溶剂可以包括呈中性及氧化形式的芳香族烃。可使用诸如四氢呋喃、氯仿或呈中性及氧化形式的芳香族烃的溶剂。其它溶剂包括四氢呋喃、氯仿、烷基化苯、卤代苯、NMP、DMF、DMAc、DMSO、甲基乙基酮、环己酮、氯仿、二氯甲烷、丙酮、THF、二噁烷、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯或其组合。

[0282] 为了环保的要求,可以选择一种或多种非卤代溶剂。可以基本上或完全排除卤代溶剂(例如基于总溶剂载体的体积使用小于10%或小于5%或小于1%或小于0.1%)。在权衡这些额外因素时,查阅诸如以下的参考文献是有帮助的:Cheremisinoff, N.P., *Industrial Solvents Handbook*, 2nd Ed. (Marcel Dekker, New York, 2003); Ash, M., *Handbook of Solvents*, 2nd Ed. (Syapse Information Resources, 2003); Wypych, G., *Handbook of Solvents (Chemical)* (Noyes Publications, 2000); Hansen, C.M., Durkee, J. and Kontogeorgis, G., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* (Taylor and Francis, 2007); 所有参考文献均以全文引用的方式并入本文中。

[0283] 可考虑的溶剂可以包括醚(任选地被C1-C10烷基链取代),例如苯甲醚、乙氧基苯、二甲氧基苯和二醇醚,例如:乙二醇二醚,例如1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷;二乙二醇二醚,例如二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚;丙二醇二醚,例如丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚;二丙二醇二醚,例如二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二丁醚;以及上文提及的乙二醇醚和丙二醇醚的高级类似物(三-和四-乙二醇醚及-丙二醇醚)。

[0284] 还可考虑其它溶剂,例如乙二醇单醚乙酸酯及丙二醇单醚乙酸酯,其中该醚可选自例如:甲基醚、乙基醚、正丙基醚、异丙基醚、正丁基醚、仲丁基醚、叔丁基醚、环己基醚。也可以考虑以上所列的高级二醇醚类似物,例如二-二醇醚、三-二醇醚及四-二醇醚。实例包括,但不限于丙二醇甲基醚乙酸酯、2-乙氧基乙酸乙酯、2-丁氧基乙酸乙酯。

[0285] 其它可能的溶剂包括脂肪族酮及芳香族酮,诸如丙酮基丙酮、甲基异丁基酮、甲基异丁烯基酮、2-己酮、2-戊酮、苯乙酮、乙基苯基酮、环己酮、环戊酮。

[0286] 其它可能的溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、四亚甲基亚砜、乙腈、苯甲腈、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等等。

[0287] 其它实例包括环醚,例如四氢吡喃(THP)。可使用溶剂,从而避免溶剂聚合。另一实例为甲氧基丙腈。

[0288] 可以以变化的比例使用一种或多种溶剂,以改善墨水特性,例如基板可润湿性、溶剂移除简易性、粘度、表面张力及可喷射性。

[0289] 或者,选择一种以上溶剂(例如第一溶剂及第二溶剂)可以是有用的。在一实例中,

溶质在第一溶剂中的溶解度高于在第二溶剂中的溶解度。空穴传输化合物在第二溶剂中的溶解度也可以高于在第一溶剂中的溶解度。可以选择溶剂,使得在干燥步骤中第一溶剂的移除速率比第二溶剂快。

[0290] 组合物的反应和干燥形式

[0291] 本文也描述组合物,其中反应性组合物部分反应或完全反应。举例而言,在一个实施方案中,难处理基团为可聚合基团,且使可聚合基团反应。在一个实施方案中,通过使本文所述组合物的第一化合物和第二化合物的难处理基团反应来制备组合物。

[0292] 可通过本领域已知的方法将这些组合物转化成膜。因此,在一个实施方案中,难处理基团为可聚合基团,且使可聚合基团反应,且该组合物呈薄膜形式。

[0293] 成膜方法

[0294] 可形成被涂布的基板。可将一层或多层膜添加至先前存在的膜或基板。举例而言,另一实施方案提供一种方法,其包含:提供包含空穴注入层的基板,用至少一种包含至少一种含难处理基团的空穴传输材料的墨水涂布该基板以形成被涂布的基板,加热该被涂布的基板。该空穴传输材料可包含一种或多种本文所述的组合物。

[0295] 在一个实施方案中,在将墨水涂布于基板上之前,使墨水进行预交联。在一个实施方案中,在将墨水涂布于基板上之前,使墨水进行热预交联。在一个实施方案中,在将墨水涂布于基板上之前,使墨水进行热预交联以形成凝胶。在一个实施方案中,在将墨水涂布于基板上之前,使墨水在至少150℃下进行热预交联以形成凝胶。在一个实施方案中,在将墨水涂布于基板上之前,使墨水进行UV光预交联。

[0296] 在一个实施方案中,在加热该被涂布的基板之前,使被涂布的基板经受UV光以引发预交联。

[0297] 在一个实施方案中,加热被涂布的基板到至少200℃。在一个实施方案中,加热被涂布的基板到至少250℃。

[0298] 可通过光学显微法检查膜的质量,查找膜缺陷、聚集物及小珠的形成、膜的去润湿及针孔。

[0299] 在一比较实施方案中,加热后,被涂布的基板显示形成于这样的膜:在顶层形成有小珠,所述顶层散布有下层膜中顶部空穴传输层膜已被去润湿的区域(在光学显微镜中)。

[0300] 在一个实施方案中,加热后,被涂布的基板显示无缺陷、平滑及连续的膜,其在下层置放的空穴注入层上相似性和湿润性良好(在光学显微镜中)。

[0301] 可在低放大率及高放大率下评估膜,以查出大规模缺陷及小规模缺陷的存在且确保整体平滑连续的涂层。

[0302] 可通过本领域已知的方法形成膜,包括滴涂、旋涂、喷墨印刷、槽模涂布、喷嘴印刷、网版印刷等等。

[0303] 膜的表征

[0304] 在一个实施方案中,加热后,被涂布的基板对甲苯溶剂的洗涤稳定,因此保留至少90%的洗涤前初始厚度。在一个实施方案中,加热后,被涂布的基板对甲苯溶剂的洗涤稳定,因此保留至少95%的洗涤前初始厚度。

[0305] 在一个实施方案中,加热后,被涂布的基板对浸泡于甲苯中5-10分钟稳定,因此其保留至少90%的洗涤前初始厚度且未显示厚度增加超出初始厚度的110%。

[0306] 在一个实施方案中,加热后,被涂布的基板对浸泡于甲苯中5-10分钟稳定,因此其保留至少95%的洗涤前初始厚度且未显示厚度增加超出初始厚度的105%。

[0307] 可通过原子力显微术评估膜质量(平滑性),且膜可显示5nm或更小的均方根粗糙度(rms roughness)。AFM显微图可帮助确保纳米尺度下的良好膜质量,且有助于了解膜形态及其对器件性能的影响。

[0308] 在沉积于基板上的膜上可进行其它测量,例如可使用AC2测量膜的HOMO能量。可进行吸收测量(UV-VIS)以计算空穴传输材料的带隙。可通过自HOMO减去带隙来估算LUMO。也可在空穴传输膜上进行光致发光测量,以研究其发射特征。

[0309] 在一个实施方案中,被涂布的基板的涂层显示小于200°C或小于150°C的T_g。

[0310] 基板和空穴注入层

[0311] 用于OLED制造的溶液加工是本领域已知的。可使用正交溶解原理。具体而言,可将空穴传输化合物和制剂涂覆于空穴注入层(HIL)材料或膜的顶部上。空穴注入层可以是可溶于水或有机溶剂中的材料。溶液加工能够从液体介质(包括溶液、分散液、乳液、或其它形式)提供涂覆材料。

[0312] 在一个实施方案中,空穴注入层为水性空穴注入层。举例而言,HIL层材料可溶于水中。

[0313] 在一个实施方案中,空穴注入层为非水性空穴注入层。举例而言,HIL层材料可溶于有机溶剂中。

[0314] 在一个实施方案中,空穴注入层包含聚合物。在一个实施方案中,空穴注入层包含共轭聚合物。在一个实施方案中,空穴注入层包含聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含具有至少一个烷氧基取代基的聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含磺化聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含聚合芳基胺。在一个实施方案中,空穴注入层包含立体规则性聚噻吩。在一个实施方案中,空穴注入层包含可溶于水中的共轭聚合物。在一个实施方案中,空穴注入层包含可溶于有机溶剂中的共轭聚合物。

[0315] 举例而言,空穴注入层描述于以下美国专利公布(受让人:Plextronics)中:2006/0078761;2008/0248313;2009/0256117;2009/0230361;2010/0108954;20100292399;2010/0072462;2010/0109000;2011/0147725,其均以全文引用的方式并入本文中。

[0316] 水性空穴注入层的实例描述于2008/0248313(Seshadri等人)中。

[0317] 非水性空穴注入层的实例描述于2006/0078761及2009/0256117(Seshadri等人)中。举例而言,HIL可基于3,4-二取代聚噻吩,包括聚(3,4-二烷氧基噻吩)。

[0318] OLED器件也制造有发射层和OLED器件领域中已知的其它层。在一个实施方案中,该方法进一步包含将发射层涂布于被涂布的基板上的步骤。

[0319] 在一个实施方案中,墨水包含至少两种包含难处理基团的空穴传输材料。在一个实施方案中,墨水包含至少两种各包含不同的难处理基团的空穴传输材料。可使两种不同的难处理基团适于在成膜期间一起起作用。举例而言,一种难处理基团可在较低温度下反应,且一种难处理基团可在较高温度下反应。一般试图使所有或尽可能多的难处理基团反应。

[0320] 器件制造及表征

[0321] 可通过本领域已知的方法制造器件,且可通过本领域已知的方法进行表征。

[0322] 如图11中所说明的,有机发光二极管可包含一系列层,包括例如:

[0323] ●ITO:通常为透明阳极

[0324] ●HIL:利于电荷注入的空穴注入层

[0325] ●HTL:携带电荷的空穴传输层

[0326] ●EML:发射光的发射层

[0327] ●HBL:防止电荷泄漏的空穴阻挡层

[0328] ●ETL:利于电荷注入的电子传输层

[0329] ●阴极

[0330] 这些层可以由基板支撑,基板包括挠性、或刚性、或有机、或无机基板。

[0331] 层和器件的其它实例及相关的制造、测试和使用方法可参见如下美国专利公布:2005/0184287;2006/0032528;2008/0286566;2009/0159877;2010/0187500;2010/0187510;2010/0207109;2010/0213446;2010/0244665;WO 07076146;WO 07079103;WO 07120143;W007145979;WO 08024378;WO 08024379;WO 08024380;W008106210;WO 08150872;WO 08150943;WO 09018009;W009052085;WO 09055532;WO 09067419;WO 09097377;W009140570。

[0332] 应用

[0333] OLED可用于例如显示器或照明应用中。其它应用描述于例如(1) Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials (Ed.H.Yerrin), 2008, Wiley-VCH; (2) Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications (Eds.Mullen, Scherf), 2006; (3) Organic Light Emitting Methods and Devices, (Li and Meng), 2007, CRC。关于OLED、OPV、OFET及其它应用也参见Shirota et al., Chem.Rev., 2007, 107, 953-1010。

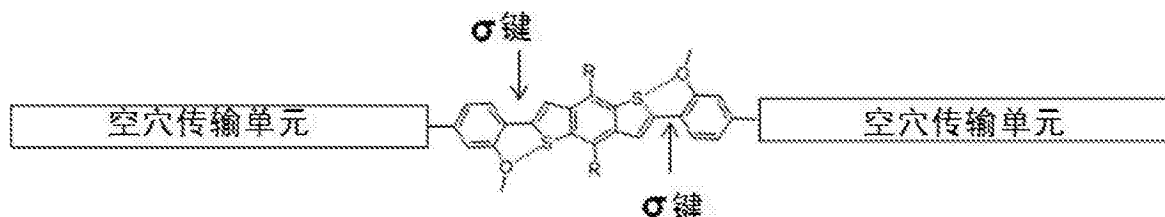
[0334] 来自美国临时申请61/361,147的实施方案

[0335] 本文也提供在2010年7月2日申请的优先美国临时申请61/361,147(受让人: Plextronics)中更充分描述的实施例,包括空穴传输材料,且出于本文的所有目的,此优先临时申请以全文引用的方式完全并入本文中。

[0336] 举例而言,一个实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种分子量为约5,000或更小的空穴传输化合物,其中该化合物包含至少一个硫原子及至少一个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用。在一个实施方案中,化合物进一步包含至少一个或至少两个或至少四个交联基团。在一个实施方案中,化合物进一步包含至少一个交联基团,且化合物被交联。在一个实施方案中,化合物进一步包含至少一个交联基团,其为乙烯基、全氟环丁烷、氧杂环丁烷、硅烷或苯并环丁烯基团。在一个实施方案中,化合物进一步包含至少一个包含烯键不饱和(ethylenic unsaturation)的交联基团。在一个实施方案中,化合物包含至少一个交联基团,其为乙烯基。在一个实施方案中,化合物进一步包含至少一个任选地经由间隔基与该化合物键合的包含烯键不饱和的交联基团。在一个实施方案中,化合物进一步包含至少一个任选地经由间隔基与该化合物键合的包含烯键不饱和的交联基团,其中该间隔基为 $-(CH_2)_n-$,其中n为0-6。在一个实施方案中,化合物进一步包含至少一个经由间隔基与该化合物键合的包含烯键不饱和的交联基团,其中该间隔基为 $(CH_2)_n-$,其中n为1-6。在一个实施方案中,化合物包含至少一个或至少两个或至少四

个芳基胺基团。在一个实施方案中,化合物包含至少一个芳基胺基团,其中该芳基胺基团包含咪唑基。在一个实施方案中,化合物包含至少一个芳基胺基团,其中该芳基胺基团为叔芳基胺。在一个实施方案中,化合物包含至少一个或至少两个噻吩基团。在一个实施方案中,化合物包含至少一个苯并二噻吩基团。在一个实施方案中,化合物包含至少一个苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩基团。在一个实施方案中,化合物包含至少两个硫原子、至少两个氧原子及至少两个硫-氧相互作用。在一个实施方案中,化合物包含至少一个苯并二噻吩基团,其在4位及8位被任选地取代的芳基环取代。在一个实施方案中,化合物包含至少一个苯并二噻吩基团,其在4位及8位被任选地取代的包含含氧取代基的芳基环取代。在一个实施方案中,化合物由B1-A-B2表示,其中B1及B2可独立地为相同或不同的。在一个实施方案中,化合物由B1-A-B2表示,其中B1及B2可独立地为相同或不同的,且A包含至少一个苯并二噻吩基团,且B1及B2各包含至少一个芳基胺基团。在一个实施方案中,化合物由B1-A-B2表示,其中B1及B2可独立地为相同或不同的,且A包含至少一个苯并二噻吩基团,且B1及B2各包含至少两个芳基胺基团。在一个实施方案中,化合物由B1-A-B2表示,其中B1及B2可独立地为相同或不同的,且A包含至少一个苯并二噻吩基团,且B1及B2各包含至少两个芳基胺基团,其中B1及B2在苯并二噻吩基的2位和6位与苯并二噻吩基团键合。在一个实施方案中,化合物表示如下:

[0337]



[0338] 在一个实施方案中,硫与氧通过三个碳原子连接。

[0339] 在一个实施方案中,硫与氧通过包含至少三个碳原子且包括至少一个 σ 键的连接部分连接。在一个实施方案中,化合物包含至少12个或至少15个苯环。在一个实施方案中,化合物包含至少12个苯环、至少2个噻吩环及至少2个氮原子。在一个实施方案中,化合物包含至少15个苯环、至少2个噻吩环及至少4个氮原子。在一个实施方案中,化合物可溶于诸如甲苯的有机溶剂中。在一个实施方案中,化合物显示至少 $10^{-5} \text{m}^2/\text{Vs}$ 或至少 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 或至少 $7.64 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率,或化合物可溶于有机溶剂中,且化合物显示至少 $7.64 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率。在一个实施方案中,硫-氧相互作用可由X射线衍射来检测。在一个实施方案中,硫-氧相互作用可由NMR法来检测。在一个实施方案中,组合物进一步包含至少一种额外的、不同的空穴传输化合物。在一个实施方案中,该化合物具有约2,000或更小的分子量。在一个实施方案中,化合物具有约800至约2,000的分子量。在一个实施方案中,化合物具有约-5.2eV至约-5.7eV的电离势。在一个实施方案中,化合物包含至少一个已交联的交联基团,且组合物显示95%的耐甲苯溶剂洗涤性。在一个实施方案中,化合物包含在2位和6位与空穴传输单元键合的苯并二噻吩核,各单元包含两个芳基胺基团,其中各空穴传输单元被至少一个交联基团进一步官能化。在一个实施方案中,化合物包含在2位和6位与空穴传输单元键合的苯并二噻吩核,各单元包含至少一个芳基胺基团,其中该苯并二噻吩在4位和8位被至少一个交联基团官能化。在一个实施方案中,化合物包含至少一个已交联的交联基

团、至少4个芳基胺基团、至少一个苯并二噻吩基团,在交联前具有约2,000或更小的分子量,在交联前可溶于有机溶剂中且在交联后具有至少 $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率。

[0340] 另一实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种包含至少一个第一噻吩环部分,且还包含至少一个第一苯环部分的化合物,其中第一噻吩环部分在噻吩环的2位或5位与第一苯环部分共价键合以形成第一苯环部分的噻吩取代基,且其中第一苯环部分包含至少一个在第一苯环部分的噻吩环取代基邻位的氧原子,且此外其中第一苯环部分与至少一个芳基胺基团连接。

[0341] 另一实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种分子量为约5,000或更小的芳基胺空穴传输化合物,其中该化合物包含至少一个作为噻吩环一部分的硫原子,及至少一个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用,其中该化合物进一步包含至少一个交联基团。

[0342] 另一实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种包含至少一个第一噻吩环部分,且还包含至少一个第一苯环部分的芳基胺化合物,其中第一噻吩环部分在噻吩环的2位或5位与第一苯环部分共价键合以形成第一苯环部分的噻吩取代基,且其中第一苯环部分包含至少一个在第一苯环部分的噻吩环取代基邻位的氧原子,且此外其中第一苯环部分与至少一个芳基胺基团连接,且其中该化合物进一步包含至少一个交联基团。

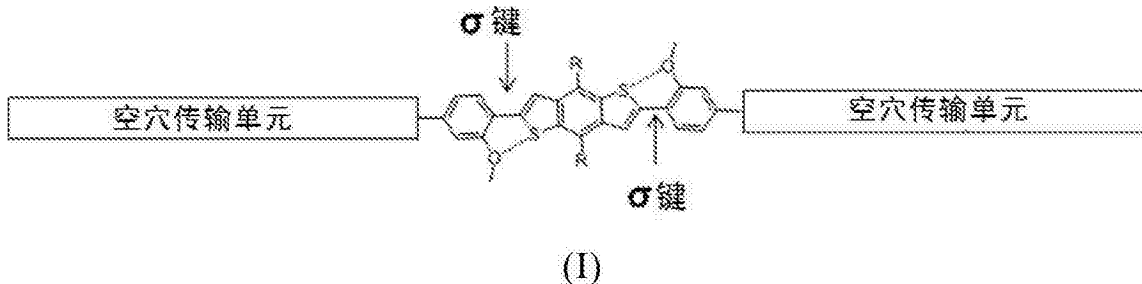
[0343] 另一实施方案提供一种组合物,其通过使包含至少一种分子量为约5,000或更小的空穴传输化合物的组合物交联来制备,其中该化合物包含至少一个硫原子及至少一个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用,其中该化合物进一步包含至少一个交联基团。

[0344] 另一实施方案提供一种器件,其包含:至少一个阳极、至少一个阴极、至少一个发光层、至少一个空穴传输层,其中该空穴传输层包含一种组合物,该组合物通过使包含至少一种分子量为约5,000或更小的空穴传输化合物的组合物交联来制备,其中该化合物包含至少一个硫原子及至少一个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用,其中该化合物进一步包含至少一个交联基团。

[0345] 另一实施方案提供一种被涂布的基板,其包含一种涂布组合物,该涂布组合物通过使包含至少一种分子量为约5,000或更小的空穴传输化合物的组合物交联来制备,其中该化合物包含至少一个硫原子及至少一个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用,其中化合物进一步包含至少一个交联基团。另一实施方案提供至少一种组合物,其包含:至少一种溶剂、至少一种分子量为约5,000或更小的空穴传输化合物,其中该化合物包含至少一个硫原子及至少一个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用,其中该化合物进一步包含至少一个交联基团。另一实施方案提供一种方法,其包含:提供至少一种墨水组合物,该墨水组合物包含至少一种溶剂及至少一种分子量为约5,000或更小的空穴传输化合物,其中该化合物包含至少一个硫原子及至少一个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用,其中该化合物进一步包含至少一个交联基团;将该组合物涂布于基板上,移除该至少一种溶剂,交联以得到被涂布的基板。

[0346] 另一实施方案提供一种组合物,其包含至少一个由式(I)表示的部分。

[0347]



[0348] 其中该空穴传输单元进一步包含至少一个交联基团。在一个实施方案中,提供一种组合物,其包含由式(I)表示的部分的交联形式。

[0349] 另一个实施方案提供一种组合物,其包含:至少一种分子量为约5,000或更小的空穴传输化合物,其中化合物包含至少两个苯并二噻吩部分及至少两个与苯并二噻吩部分连接的苄部分,且其中化合物包含至少两个硫原子及至少两个氧原子,其中硫原子及氧原子在化合物中的位置使得存在硫-氧分子内相互作用。

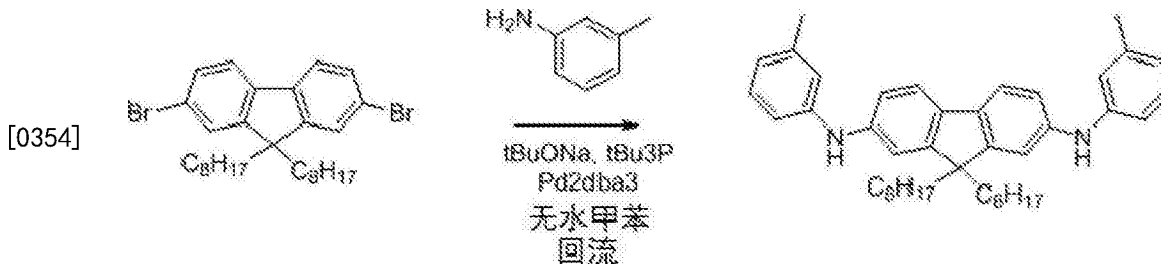
[0350] 制造这些化合物的方法还描述于优先权临时申请中。

实施例

[0351] 其它实施方案提供于以下实施例中。

[0352] 实施例1:PLX-D的合成

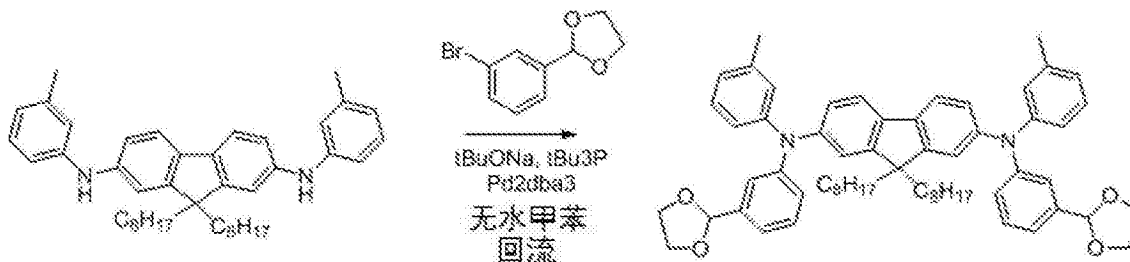
[0353] 9,9-二辛基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-苝-2,7-二胺 (1) 的合成



[0355] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加600mL自溶剂分配器获得的无水甲苯、50.0g 9,9-二辛基-2,7-二溴苝及23.7mL间甲苯胺。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含43.81g叔丁醇钠、3.34g三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0) (Pd₂dba₃) 及2.22g三叔丁基膦的30mL无水甲苯。将反应混合物加热至回流。三小时后,停止加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。通过快速层析来纯化产物(51.9g),对于第一柱使用己烷、含1%、随后3%乙酸乙酯的己烷,以及对于第二柱使用相同洗脱剂。通过NMR确认结构。

[0356] 合成2

[0357]

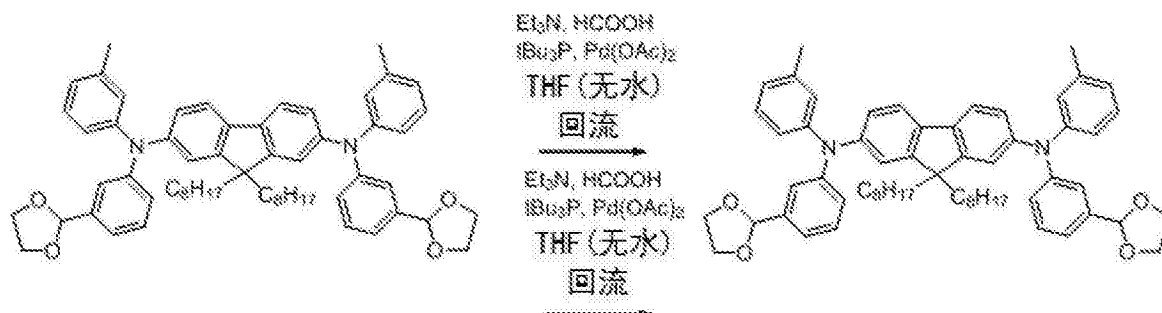


[0358] N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二辛基-N₂,N₇-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺(2)的合成

[0359] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加1000mL自溶剂分配器获得的无水甲苯、51.0g 9,9-二辛基-N₂,N₇-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺及38.3mL 2-(3-溴苯基)-1,3-二氧杂环戊烷。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含24.31g叔丁醇钠、3.09g三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0) (Pd₂dba₃)及2.05g三叔丁基磷的40mL无水甲苯。将反应混合物加热至回流。2小时后,停止加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。通过快速层析来纯化产物(61.7g),对于第一柱使用己烷及含5%乙酸乙酯的己烷,以及对于第二柱使用相同洗脱剂。通过NMR确认结构。

[0360] 合成3

[0361]

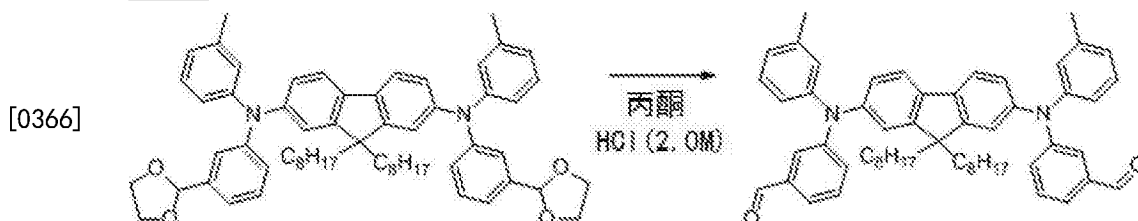


[0362] N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二辛基-N₂,N₇-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺的脱卤

[0363] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加60.0g N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二辛基-N₂,N₇-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺、1000mL无水THF、92.79mL三乙胺及25.12mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含1.49g乙酸钯(II)及2.02g三叔丁基磷的30mL甲苯。在将反应混合物加热至回流4小时后,移除加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物,且通过蒸发移除溶剂。真空干燥粗产物,且其未经进一步纯化即进行二次脱卤反应。

[0364] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加60.0g N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二辛基-N₂,N₇-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺、1000mL无水THF、92.79mL三乙胺及25.12mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含1.49g乙酸钯(II)及2.02g三叔丁基磷的30mL甲苯。在将反应混合物加热至回流4小时后,移除加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。通过快速层析使用己烷、含10%及15%乙酸乙酯的己烷来纯化产物(34.0g)。通过NMR确认结构。

[0365] 合成4

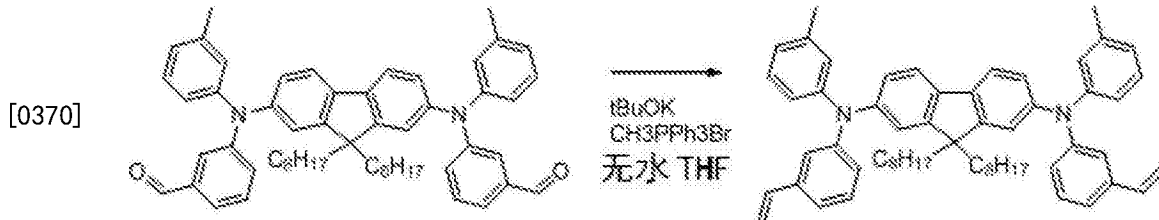


[0367] 3,3'-((9,9-二辛基-9H-芴-2,7-二基)双(间甲苯基氮二基))二苯甲醛的合成

[0368] 向三颈圆底烧瓶中添加34.0g N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-

二辛基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺及1000mL丙酮。将189.5mL 2M盐酸溶液经由加料漏斗缓慢地添加至反应混合物中。通过TLC监控反应。在TLC显示反应完成后,通过蒸发移除溶剂。添加1000mL乙酸乙酯,且使用DI水(3×750mL)萃取反应混合物。合并的有机层经硫酸镁干燥。过滤后,通过蒸发移除溶剂。获得产物(27.8g),且未经进一步纯化即进行下一反应。通过NMR确认结构。

[0369] 合成5 (PLX-D)

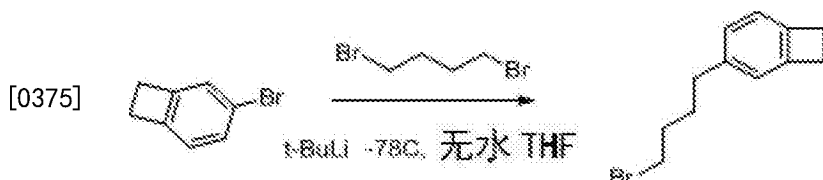


[0371] 9,9-二辛基-N2,N7-二-间甲苯基-N2,N7-双(3-乙烯基苯基)-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0372] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加500mL无水THF、11.95g叔丁醇钾及36.82g甲基三苯基溴化磷。搅拌混合物30分钟。将含27.8g 3,3'-((9,9-二辛基-9H-芴-2,7-二基)双(间甲苯基氮二基))二苯甲醛的500mL无水THF经30分钟经由加料漏斗逐滴添加至反应混合物中。搅拌反应混合物2小时后,经由硅藻土/硅胶塞过滤反应溶液,且通过蒸发移除溶剂。首先通过使用100%己烷、随后含1%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化产物。通过NMR确认结构。通过将柱纯固体溶解于最少量HPLC丙酮中,随后于HPLC甲醇中沉淀来进一步纯化,得到最终产物(9.79g)。通过NMR确认结构。

[0373] 实施例2:合成PLX-I

[0374] 合成6

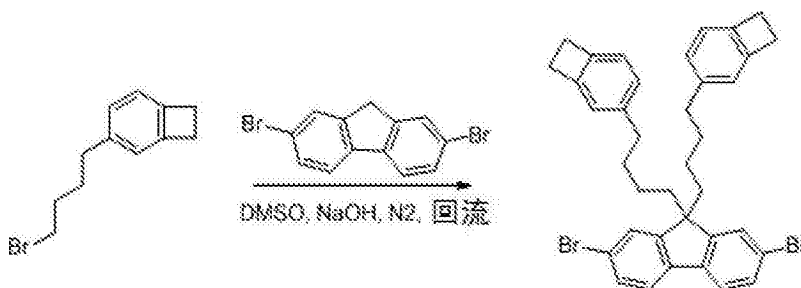


[0376] 3-(4-溴丁基)双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯的合成

[0377] 在氮气下,向配备有加料漏斗及温度计的烘干的三颈圆底烧瓶中添加500mL无水THF及25.0g 4-溴苯并环丁烷。随后反应混合物在丙酮/干冰浴中冷却至-73°C。161mL叔丁基锂(2M)经由加料漏斗逐滴添加至反应混合物中,同时保持反应温度在-65°C以下。添加叔丁基锂后,移除干冰/丙酮浴,并将反应混合物升温至-20°C,接着在干冰/丙酮浴中冷却至-73°C。经由注射器逐滴添加65.7mL 1,4-二溴丁烷,确保反应温度保持在-65°C以下。将反应混合物缓慢升温至室温,过夜。通过添加异丙醇(25mL)淬灭反应,且通过旋转蒸发移除溶剂。添加乙酸乙酯(500mL),随后用DI水(1000mL×2)及盐水(200mL×5)萃取。合并的有机层经无水硫酸镁干燥,且通过蒸发移除溶剂。通过在90°C下真空蒸馏移除过量的起始物质1,4-二溴丁烷。经由硅藻土/硅胶塞过滤,得到24.1g NMR及GC-MS纯的产物。

[0378] 合成7

[0379]

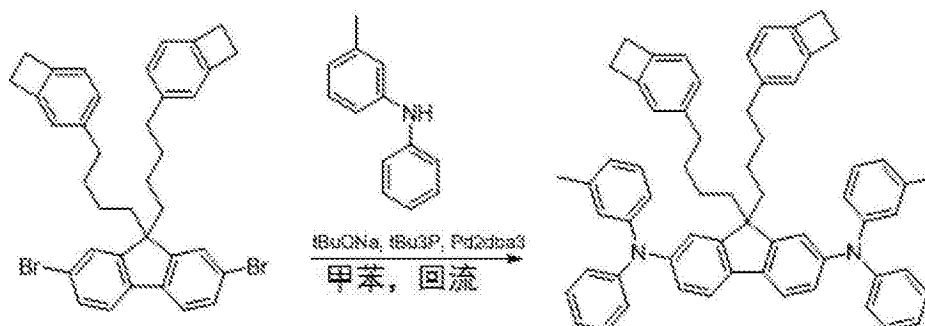


[0380] 9-(4-(双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯-3-基)丁基)-9-(4-(双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)丁基)-2,7-二溴-9H-芴的合成

[0381] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加25.97g 2,7-二溴芴、32.06g氢氧化钠、1.33g KI及300mL无水DMSO。经由套管添加含46g 3-(4-溴丁基)双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯的300mL无水DMSO。将反应混合物加热至80℃。4小时后,通过添加DI水(10mL)淬灭反应。通过过滤移除过量的盐。添加500mL乙酸乙酯,且用DI水(3×300mL)及盐水(3×300mL)萃取。合并的有机层经无水硫酸镁干燥。通过过滤移除硫酸镁,且通过旋转蒸发移除溶剂。通过使用己烷进行快速层析来纯化产物(43g)。通过NMR确认结构。

[0382] 合成8 (PLX-1)

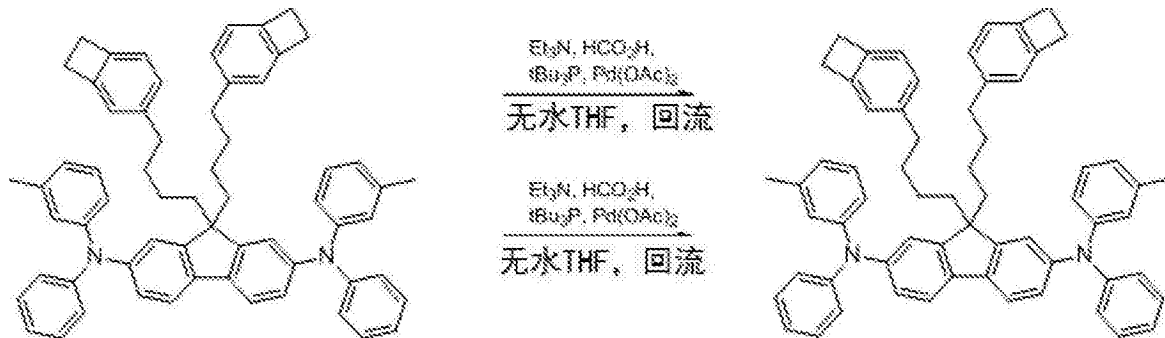
[0383]



[0384] 9-(4-(双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯-3-基)丁基)-9-(4-(双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)丁基)-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0385] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加600mL无水甲苯、14.3g 9-(4-(双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯-3-基)丁基)-9-(4-(双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)丁基)-2,7-二溴-9H-芴及9.2mL 3-甲基二苯胺。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含6.44g叔丁醇钠、0.82g三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0) (Pd₂dba₃)及0.54g三叔丁基膦的15mL甲苯。将反应混合物加热至回流。3小时后,停止加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。通过使用己烷、含1%、随后5%乙酸乙酯的己烷溶液进行快速层析来纯化产物(13.1g)。通过NMR确认结构。

[0386]



[0387] 9-(4-(双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯-3-基)丁基)-9-(4-(双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)丁基)-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺的脱卤

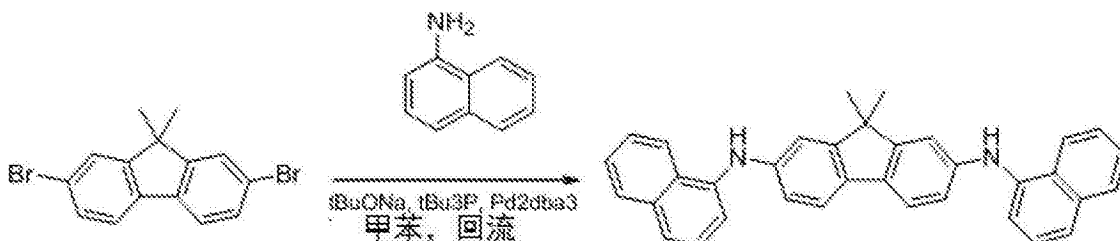
[0388] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加13.1g 9-(4-(双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯-3-基)丁基)-9-(4-(双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)丁基)-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺、500mL无水THF、21.6mL三乙胺及5.8mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,将含0.35g乙酸钯(II)及0.47g三叔丁基膦的15mL甲苯添加至反应混合物中。在将反应混合物加热至回流4小时后,移除加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物,且通过蒸发器移除溶剂。粗产物未经进一步纯化即进行二次脱卤。

[0389] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加13.1g 9-(4-(双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯-3-基)丁基)-9-(4-(双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)丁基)-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺、500mL无水THF、21.6mL三乙胺及5.8mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,将含0.35g乙酸钯(II)及0.47g三叔丁基膦的15mL甲苯添加至反应混合物中。在将反应混合物加热至回流4小时后,移除加热且反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物,且通过蒸发器移除溶剂。首先通过使用己烷及含1%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化产物。通过NMR确认结构。通过将柱纯固体溶解于最少量HPLC丙酮中,随后于HPLC甲醇中沉淀来进一步纯化,得到最终产物(12.38g)。通过NMR确认结构。

[0390] 实施例3:PLX-C的合成

[0391] 合成9

[0392]

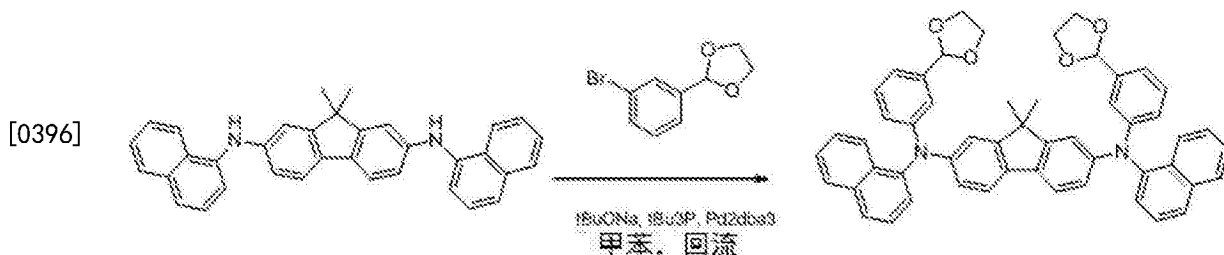


[0393] 9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0394] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加自溶剂分配器获得的1000mL无水甲苯、50.05g 2,7-二溴-9,9-二甲基-9H-芴、48.89g萘-1-胺。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含41.02g叔丁醇钠、5.21g三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0) (Pd_2dba_3)及3.52g三叔丁基膦的15mL甲苯。将反应混合物加热至回流。3小时后,停止加热并将反应混合物冷却至

室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。首先通过最初使用己烷及含2.5%、随后5%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化粗产物。通过升华纯化最终纯产物。通过NMR确认结构。

[0395] 合成10

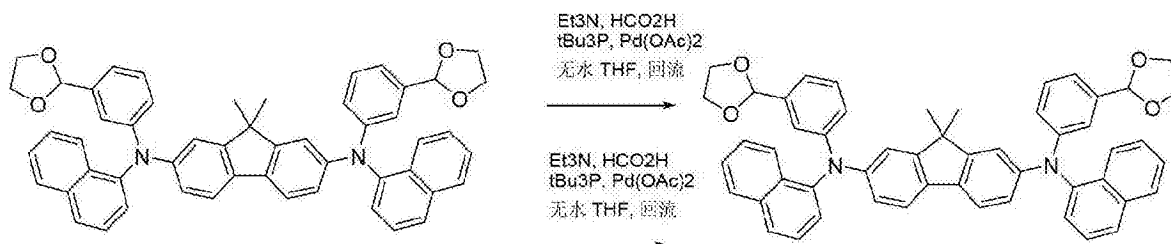


[0397] N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N₂,N₇-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0398] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加500mL无水二噁烷、5.8g 9,9-二甲基-N₂,N₇-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺、5.9mL 2-(溴苯基)-1,3-二氧杂环戊烷。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含3.25g叔丁醇钠、0.45g三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0) (Pd₂dba₃)及0.30g三叔丁基膦的10mL甲苯。将反应混合物加热至回流。4小时后,停止加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。通过最初使用己烷及含10%、随后高至30%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化产物(4.1g)。

[0399] 合成11

[0400]



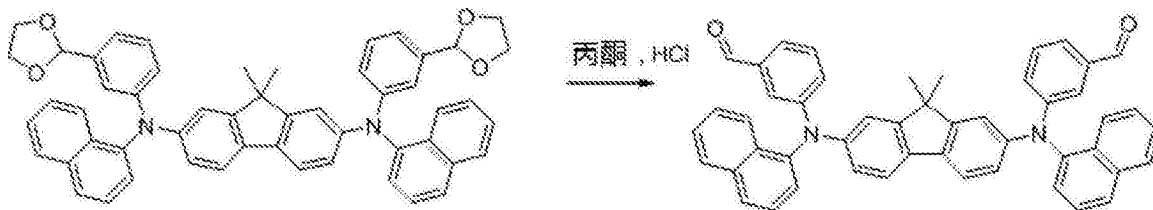
[0401] N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N₂,N₇-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺的脱卤

[0402] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加8.0g N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N₂,N₇-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺、500mL无水THF、14.43mL三乙胺及3.91mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含0.232g乙酸钯(II)及0.314g三叔丁基膦的5mL甲苯。在将反应混合物加热至回流过夜后,移除加热并将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物,且通过蒸发器移除溶剂。粗产物未经进一步纯化即进行二次脱卤。

[0403] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加8.0g N₂,N₇-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N₂,N₇-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺、500mL无水THF、14.43mL三乙胺及3.91mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含0.232g乙酸钯(II)及0.314g三叔丁基膦的5mL甲苯。在将反应混合物加热至回流过夜后,移除加热且反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物,且通过蒸发器移除溶剂。粗产物未经进一步纯化即进行二次脱卤。

[0404] 合成12

[0405]

[0406] 3,3'-((9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二基)双(萘-1-基氮二基))二苯甲醛的合成

[0407] 向三颈圆底烧瓶中添加8.0g N2,N7-双(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺及100mL丙酮。将41.1mL2M盐酸溶液经由加料漏斗缓慢添加至反应混合物中。在TLC显示反应完成后,通过蒸发移除溶剂。添加200mL乙酸乙酯,且使用DI水(4×200mL)萃取反应混合物。有机层经由硫酸钠干燥。过滤后,通过蒸发移除溶剂。真空干燥后获得产物(6.9g),且未经进一步纯化即进行下一步骤。通过NMR确认结构。

[0408] 合成13 (PLX-C)

[0409]

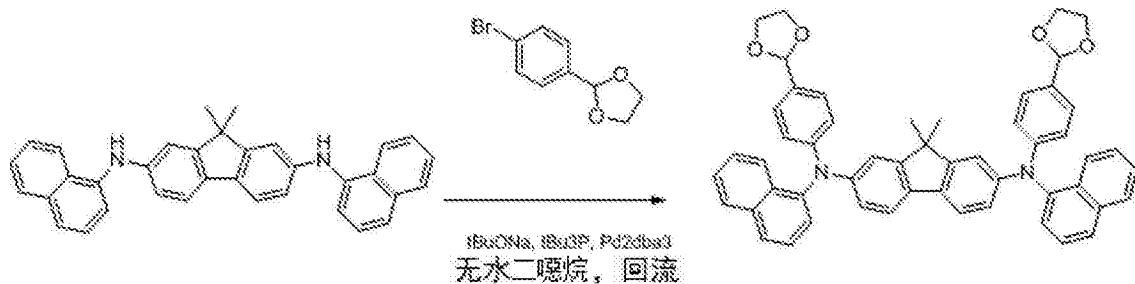


[0410] 9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-双(3-乙烯基苯基)-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0411] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加500mL无水THF、3.51g叔丁醇钾及10.80g甲基三苯基溴化磷。搅拌混合物10分钟。将含6.9g 3,3'-((9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二基)双(萘-1-基氮二基))二苯甲醛的250mL无水THF经30分钟经由加料漏斗逐滴添加至反应混合物中。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应溶液,且通过旋转蒸发移除溶剂。首先通过使用己烷及含1%、随后2%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化产物。通过NMR确认结构。通过将柱纯固体溶解于最少量HPLC丙酮中,随后于HPLC甲醇中沉淀来进一步纯化,得到最终产物(1.57g)。通过NMR确认结构。

[0412] 实施例4:PLX-B的合成[0413] 合成14

[0414]



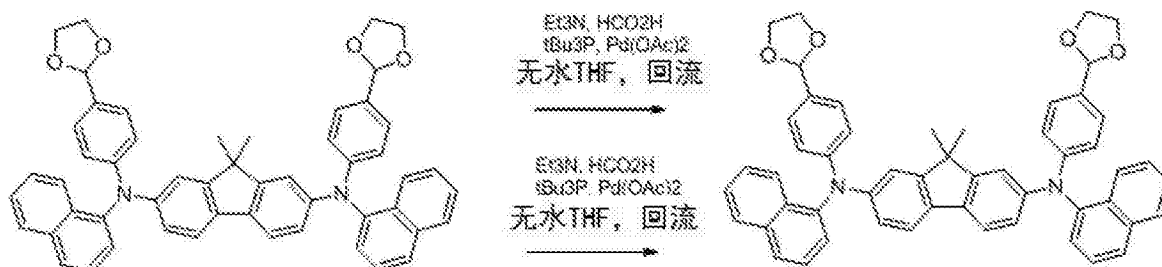
[0415] N2,N7-双(4-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0416] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加700mL无水二噁烷、5.0g 9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺及4.8mL 2-(4-溴苯基)-1,3-二氧杂环戊烷。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含3.05g叔丁醇钠、0.38g三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0) (Pd₂dba₃)及0.26g三叔丁基膦的10mL甲苯。将反应混合物加热至回流。4小时后,停止加热且将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。通过使用己烷及含5%、随后高至30%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化,得到在TCL板上具有3点的产物(3.0g)。NMR显示其为产物及去保护的醛副产物。进行以下再保护的反应。

[0417] 在氮气下,向配备有迪安-斯达克分水器(Dean-Stark)的烘干的三颈圆底烧瓶中添加250mL甲苯、3.0g柱纯化的产物、4.6mL乙二醇及0.150g对甲苯磺酸单水合物。使反应混合物回流,且在整个白天尽可能多地排空迪安-斯达克分水器,但使之充满过夜。在TCL板上仅存在单个点后,停止加热且将反应混合物冷却至室温。用DI水(4×200mL)萃取反应混合物,且用甲基叔丁基醚(2×200mL)萃取合并的水层。合并的有机层经硫酸钠干燥。通过过滤移除硫酸钠,且通过蒸发移除溶剂。将粗产物溶解于20mL丙酮中且于500mL MeOH中沉淀。通过过滤获得固体且真空干燥,得到2.42g产物。通过NMR确认结构。

[0418] 合成15

[0419]

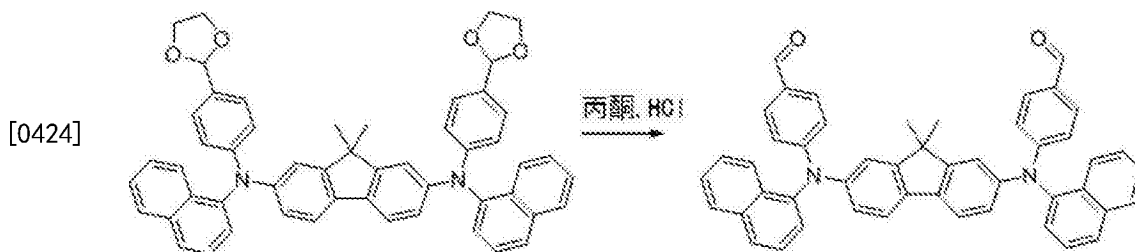


[0420] N2,N7-双(4-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺的脱卤

[0421] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加2.4g N2,N7-双(4-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺、250mL无水THF、4.36mL三乙胺及1.18mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含0.07g乙酸钯(II)及0.095g三叔丁基膦的5mL甲苯。在将反应混合物加热至回流过夜后,移除加热且将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物,且通过蒸发器移除溶剂。粗产物未经进一步纯化即进行二次脱卤。

[0422] 在氮气下,向干净且干燥的圆底烧瓶中添加2.4g N2,N7-双(4-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺、250mL无水THF、4.36mL三乙胺及1.18mL甲酸。在用强氮气流使反应混合物脱气30分钟后,添加含0.07g乙酸钯(II)及0.095g三叔丁基膦的5mL甲苯。在将反应混合物加热至回流过夜后,移除加热且将反应混合物冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物,且通过蒸发器移除溶剂。粗产物未经进一步纯化即进行下一去保护反应。

[0423] 合成16

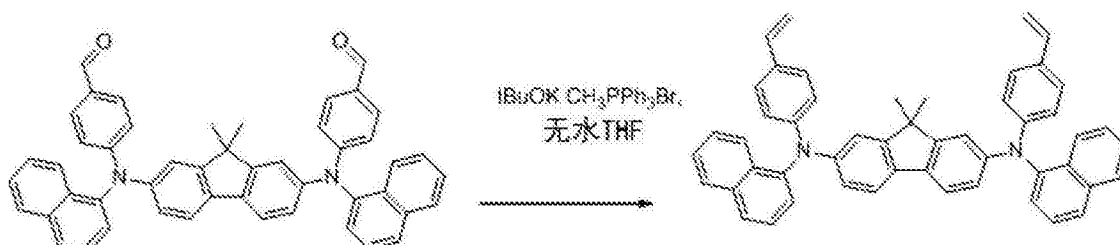


[0425] 4,4'-(9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二基)双(萘-1-基氮二基)二苯甲醛的合成

[0426] 向三颈圆底烧瓶中添加2.42g N2,N7-双(4-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-9H-芴-2,7-二胺及250mL丙酮。将20mL 2M盐酸溶液经由加料漏斗缓慢添加至反应混合物中。在TLC显示反应完成后,通过蒸发移除溶剂。添加400mL乙酸乙酯,且使用DI水(4×200mL)萃取反应混合物。有机层经硫酸钠干燥。过滤后,通过蒸发移除溶剂。通过使用己烷及含5%和高至15%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化产物(1.7g)。通过NMR确认结构。

[0427] 合成17 (PLX-B)

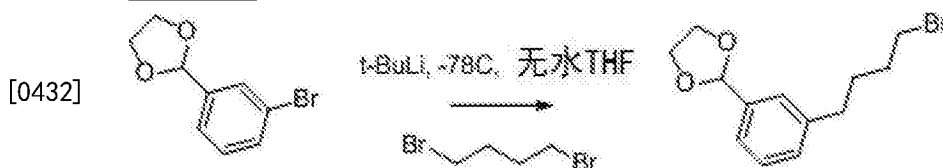
[0428]



[0429] 9,9-二甲基-N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-双(4-乙烯基苯基)-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0430] 在氮气下,向烘干的三颈圆底烧瓶中添加175mL无水THF、0.91g叔丁醇钾及2.78g甲基三苯基溴化磷。搅拌混合物10分钟。将含1.7g 4,4'-(9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二基)双(萘-1-基氮二基)二苯甲醛的125mL无水THF经30分钟经由加料漏斗逐滴添加至反应混合物中。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应溶液,且通过旋转蒸发移除溶剂。通过使用100%己烷、随后含1%乙酸乙酯的己烷进行快速层析来纯化产物(0.95g)。通过NMR确认结构。

[0431] 实施例5:

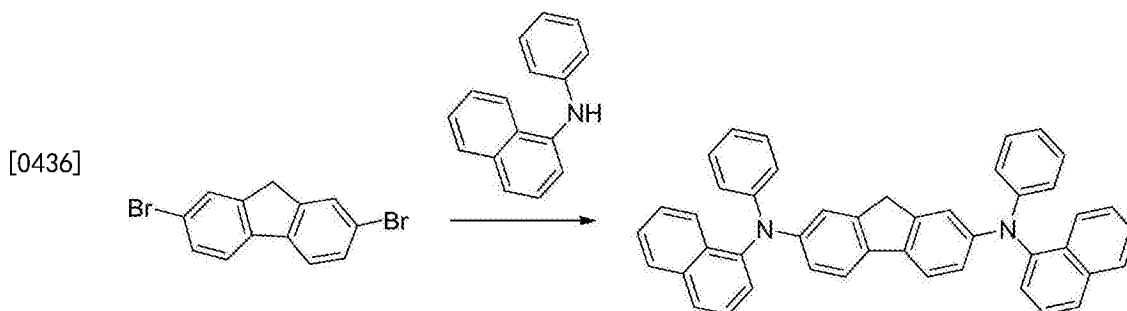


[0433] 2-(3-(4-溴丁基)苯基)-1,3-二氧杂环戊烷的合成

[0434] 在氮气下,向干净且干燥的配备有500mL加料漏斗、低温温度计及磁性搅拌棒的2000mL圆底烧瓶中转移无水四氢呋喃(800.0mL)。将2-(3-溴苯基)-1,3-二氧杂环戊烷(33.0mL,0.2183mol)通过注射器添加至此烧瓶中。反应容器置于干冰/丙酮浴中,直至温度<-65°C。接着在550rpm的搅拌速度下搅拌反应混合物45分钟,以验证搅拌装置在此温度下的完整性。将叔丁基锂溶液(257.0mL,0.4690mol)通过套管转移至加料漏斗中,接着逐滴添加至反应混合物中,决不允许温度升至-65°C以上。在添加后,搅拌反应混合物30分钟的时间。接着将容器自干冰/丙酮浴中移出且升温至-20°C的温度。随后将该容器再次置于干冰/

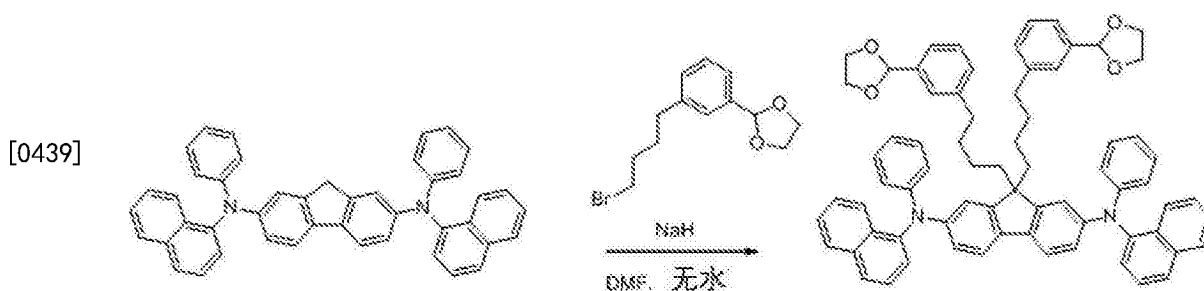
丙酮浴中,直至温度 $<-65^{\circ}\text{C}$ 。将1,4-二溴丁烷(103.5ml,0.8740mol)经由注射器逐滴添加至反应混合物中,维持当前温度。添加后,在此温度下搅拌反应混合物30分钟。反应混合物经随后12小时缓慢升温至室温。在升温后,通过经注射器添加异丙醇(20.0ml)淬灭反应。

[0435] 淬灭后,通过使用 70°C 的最高温度旋转蒸发来移除溶剂。添加甲基叔丁基醚(700.0ml)且用去离子水(200.0ml \times 8)洗涤溶液。收集有机部分且将其经无水硫酸钠干燥。接着通过经硅藻土床真空过滤而移除固体。通过使用 70°C 的最高温度旋转蒸发来移除溶剂。接着通过在 100°C 下真空蒸馏4小时移除大部分1,4-二溴丁烷来纯化粗产物。通过在硅胶上使用3%乙酸乙酯/97%己烷作为洗脱剂进行自动快速柱层析进一步纯化。得到纯产物,由NMR及GC-MS确认。



[0437] N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-二苯基-9H-芴-2,7-二胺的合成

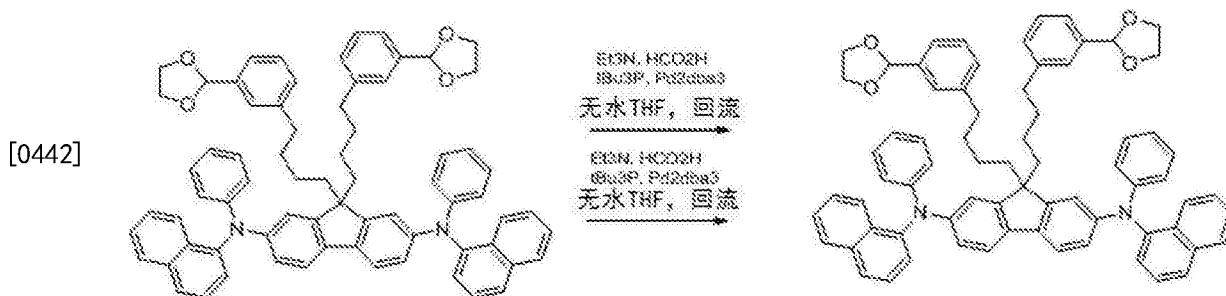
[0438] 通过套管向2升三颈圆底烧瓶中添加无水甲苯(1000mL)。将2,7-二溴芴(50.0g)添加至此烧瓶中,接着搅拌直至全部溶解。接着添加N-苯基-1-萘胺(81.14g)。用强氮气流吹扫反应容器30分钟,接着通过漏斗添加叔丁醇钠(44.5g)。将三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0)(5.65g)添加至反应混合物中。经由注射器添加含三叔丁基膦(3.75g)的无水甲苯(20mL)。将反应混合物加热至回流,保持2小时且通过薄层层析确认反应完全。将容器自加热中移出且冷却至室温。经由硅藻土/硅胶塞过滤反应溶液,接着通过旋转蒸发移除溶剂。起初通过快速层析纯化粗物质,随后升华,得到NMR纯产物。



[0440] 9,9-双(4-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)丁基)-N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-二苯基-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0441] 将配备有磁性搅拌棒、高温温度计及加料漏斗的1升三颈圆底烧瓶置于惰性氛围手套箱中。向此烧瓶中放置氢氧化钠(0.63g)且以橡胶隔膜密封。在惰性氛围中,制备N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-二苯基-9H-芴-2,7-二胺(5.00g)于无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(125mL)中的溶液。此时,将全部设备自惰性氛围手套箱中移出。将矿物油鼓泡器连接于反应烧瓶。接着将反应容器置于冷水浴中。接着将N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-二苯基-9H-芴-2,7-二胺/无水DMF溶液经由注射器缓慢逐滴添加至反应混合物中。在水浴中搅拌反应混合物30分钟。接着将容器自水浴中移出且在室温下再搅拌30分钟。接着制备2-(3-(4-溴丁基)

苯基)-1,3-二氧杂环戊烷(5.71g)于无水DMF(15mL)中的溶液且将其经由注射器逐滴添加至反应混合物中。在室温下搅拌反应混合物1小时,接着再置于80°C的油浴中1小时。通过薄层层析确认反应完全,且将其自加热中移出。通过在剧烈搅拌下逐份缓慢添加至微冰的DI水(400mL)中来淬灭反应。接着将乙酸乙酯(100mL)添加至此烧瓶中,并搅拌15分钟。将此混合物倾倒入2升分液漏斗中且添加另一份乙酸乙酯(100mL)。再用乙酸乙酯(350mL)萃取水相且合并所有有机部分并用DI水(3×350mL)洗涤。用无水硫酸钠干燥所得有机部分,且通过重力过滤来移除固体。向所得无水溶液添加硅胶,且通过旋转蒸发移除溶剂,留下粗物质吸附于硅胶。使用乙酸乙酯/己烷作为溶剂体系进行快速层析。通过自最小量丙酮沉淀于冷甲醇(2×950mL)中来进一步纯化,得到NMR纯产物。

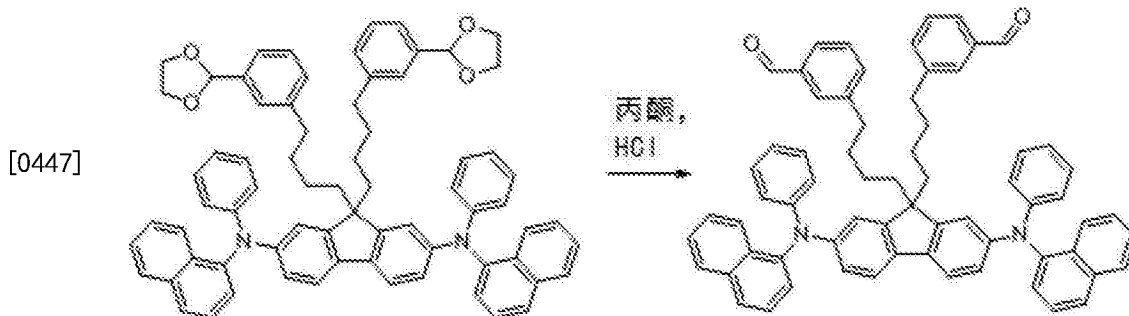


[0443] 9,9-双(4-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)丁基)-N₂,N₇-二(萘-1-基)-N₂,N₇-二苯基-9H-芴-2,7-二胺的首次脱卤

[0444] 向1升三颈圆底烧瓶中放置9,9-双(4-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)丁基)-N₂,N₇-二(萘-1-基)-N₂,N₇-二苯基-9H-芴-2,7-二胺(12.3g)。接着将无水四氢呋喃(THF)(500mL)添加至此烧瓶中。接着将三乙胺(17.0mL)及甲酸(4.6mL)经由注射器添加至反应混合物中。用强氮气流吹扫反应容器30分钟。乙酸钡(II)(0.27g)添加至反应混合物中。接着通过注射器添加含三叔丁基膦(0.36g)的无水甲苯(10mL)且将反应混合物加热至回流。2小时后,将反应混合物自加热中移出且冷却至室温。经由硅藻土及硅胶塞过滤反应溶液。通过旋转蒸发移除溶剂。

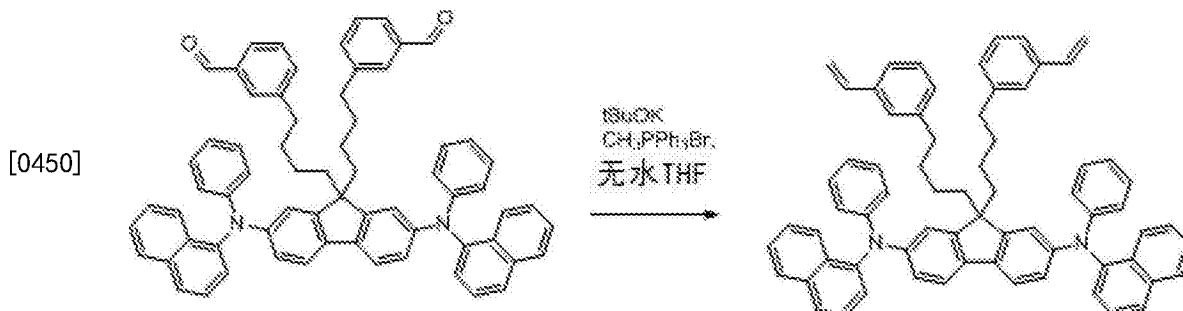
[0445] 9,9-双(4-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)丁基)-N₂,N₇-二(萘-1-基)-N₂,N₇-二苯基-9H-芴-2,7-二胺的二次脱卤

[0446] 向1升三颈圆底烧瓶中放置9,9-双(4-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)丁基)-N₂,N₇-二(萘-1-基)-N₂,N₇-二苯基-9H-芴-2,7-二胺(12.3g)。接着将无水四氢呋喃(THF)(500mL)添加至此烧瓶中。接着将三乙胺(17.0mL)及甲酸(4.6mL)经由注射器添加至反应混合物中。用强氮气流吹扫反应容器30分钟。将乙酸钡(II)(0.27g)添加至反应混合物中。接着通过注射器添加含三叔丁基膦(0.36g)的无水甲苯(10mL)且将反应混合物加热至回流。2小时后,将反应混合物自加热中移出且冷却至室温。经由硅藻土及硅胶塞过滤反应溶液。通过旋转蒸发移除溶剂。



[0448] 3,3' - ((2,7-双(萘-1-基(苯基)胺基)-9H-芴-9,9-二基)双(丁-4,1-二基))二苯甲醛的合成

[0449] 向配备有磁性搅拌棒及加料漏斗的1升三颈圆底烧瓶中转移9,9-双(4-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)丁基)-N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-二苯基-9H-芴-2,7-二胺(12.3g)于丙酮(500mL)中的溶液。将盐酸溶液(61.0mL,2.0M)通过注射器转移至反应烧瓶顶部的加料漏斗中。在剧烈搅拌下,将酸溶液逐滴添加至反应混合物中。在添加酸后,再搅拌反应混合物30分钟。通过薄层层析确认反应完全,且通过旋转蒸发移除溶剂。向所得混合物中添加乙酸乙酯(750mL),且用DI水(5×200mL)洗涤此溶液。收集有机部分且将其经无水硫酸镁干燥。通过重力过滤移除固体。将硅胶添加至溶液中且通过旋转蒸发移除溶剂,留下粗物质吸附于硅胶。起初通过使用乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂进行快速柱层析来纯化粗产物。将所得物质溶解于最小量丙酮中且于冷甲醇(3×750mL)中沉淀。干燥通过真空过滤收集的固体且通过NMR确定为纯产物。



[0451] N2,N7-二(萘-1-基)-N2,N7-二苯基-9,9-双(4-(3-乙烯基苯基)丁基)-9H-芴-2,7-二胺的合成

[0452] 在氮气下,向1升三颈圆底烧瓶中添加无水THF(400mL)、叔丁醇钠(2.69g)、甲基三苯基溴化磷(8.28g)。搅拌反应混合物10分钟。接着经由加料漏斗逐滴添加含3,3' - ((2,7-双(萘-1-基(苯基)胺基)-9H-芴-9,9-二基)双(丁-4,1-二基))二苯甲醛(7.12g)的无水THF(15mL)。30分钟后,经由硅藻土/硅胶塞过滤反应混合物。通过蒸发移除溶剂。通过快速层析(含1-3%乙酸乙酯的己烷)纯化,得到6.8g NMR纯产物。将产物溶解于HPLC级丙酮中,且于MeOH中沉淀,得到最终产物(6.32g)。

[0453] 实施例6:墨水制剂

[0454] 用一系列用于实验室电池器件制造的有机溶剂,包括甲苯、氯苯和邻二甲苯配制墨水。用氩气吹扫无水溶剂过夜,以移除溶剂中存在的任何残余氧;接着使用经吹扫的溶剂配制HTL墨水。所有墨水均在氮气环境下的手套箱中配制且储存于琥珀色小瓶中并避免任何暴露于光,以防止任一种光降解及光氧化。

[0455] 为了配制称为PLX-A的墨水,将HTL材料PLX-D及PLX-I以70:30的重量比掺合且以1wt/wt%的总固体含量溶解于甲苯中。将两种分子称重且混合于小瓶中,其后添加经吹扫的溶剂。将物质溶解于墨水中不需要加热。

[0456] 为了配制墨水B(下文),将材料PLX-D及PLX-B以90:10的重量比掺合且以1wt/wt%的总固体含量溶解于甲苯中。

[0457] 为了配制墨水C(下文),将材料PLX-L及PLX-B以50:50的重量比掺合且以1wt/wt%的总固体含量溶解于甲苯中。

[0458] 实施例7:成膜

[0459] 通过在溶解状态下热聚合而由PLX-D制备称为PLX-N的墨水。在经氩气吹扫的无氧甲苯中制备30重量%总固体的单体浓缩溶液。将单体溶液及搅拌棒装载于干净的压力反应器中。在氮气手套箱中,在150-155°C的砂浴中加热反应混合物。加热反应混合物13小时,此时已形成凝胶。冷却反应混合物且将其稀释至1%总固体,加热回至80°C以溶解所有固体。接着经由1 μ m玻璃过滤器过滤此溶液,得到0.32%总固体的墨水。

[0460] 为研究上述墨水(例如PLX-A)的膜性质,使用0.45 μ m PTFE过滤器预过滤墨水,随后将其分配于基板上并旋涂于空穴注入层顶部上。

[0461] 膜研究

[0462] PLX-A的HOMO为-5.28eV,且在甲苯洗涤后保留约100%膜。

[0463] 墨水B的HOMO为-5.36eV,且在甲苯洗涤后保留约100%膜。

[0464] 墨水C的HOMO为-5.38eV,且在甲苯洗涤后保留约100%膜。

[0465] HTL表征 (PLX-A)

参数	单位	值/评估
HOMO (来自 AC2)	eV	5.28
LUMO (计算)	eV	2.04
[0466] 带隙(来自吸收光谱)	eV	3.24
膜对甲苯的耐溶剂性	%	约 0 (保留约 100% 膜)
	厚度变化	
粘度	cP	0.67 cP @ 25°C

[0467] 实施例8:光学显微法及膜质量

[0468] 对于PLX-A,500X下的光学显微影像显示良好的膜质量(图1),且来自AFM的均方根粗糙度为0.24nm。

[0469] 相比之下,当在基于NQ(NQ为非水性)的HIL顶部上退火小分子HTL材料PLX-A时,观察到膜上形成小珠(图2)。

[0470] 虽然不受理论限制,但问题可能取决于T_g和较低分子量。

[0471] 实施例9:预聚合

[0472] 经由进行预聚合反应增加物质的分子量,以抵消T_g且降低聚集物/小珠形成率。经由三种不同方法进行预聚合:

[0473] 1) 热预交联

[0474] 将HTL (PLX-D) 以较高浓度 (30wt/wt%) 溶解于经氩气吹扫的无氧甲苯中,随后在置于手套箱中的砂浴中于压力反应器中加热至150-155℃,直至形成凝胶。接着将此凝胶再溶解于甲苯中以达到目标浓度。如图3的显微图中所示,随着分子量增大,成功解决了小珠形成问题。

[0475] 2) 墨水的UV预交联

[0476] 将HTL化合物W (上文结构) 溶解于无氧甲苯中以配制墨水。在制备HTL墨水后,将墨水暴露于UV光以部分交联。在暴露于UV后,墨水增稠且被稀释回至目标墨水浓度以达到所需的膜厚度。接着使墨水旋转且在200℃下退火。500x下的光学显微影像显示良好的膜质量 (图4)。还用化合物W与PLX-D的掺合物尝试相同的实验,得到相似的结果。

[0477] 3) 膜的UV预交联

[0478] 将HTL PLX-D溶解于无氧甲苯中以配制墨水。在将HTL墨水旋涂于HIL上后,将膜在UV下退火,随后在热 (200℃) 退火下退火。500x下的光学显微影像显示良好的膜质量 (图5)。

[0479] 实施例10: 间位与对位的比较, PLX-B与PLX-C的比较

[0480] 为了研究反应速率,即与交联速率相比的结晶速率 (分子聚集的亲合力) 及对形态的影响,用PLX-C及PLX-B进行了膜研究。研究了间位取代对比对位取代的影响。PLX-C (对位) 的性能不如PLX-B (间位) 好 (分别参见图6及7)。不同取代得到差异极大的成膜。

[0481] 实施例11: 寿命测试

[0482] 制备包含PLX-D与PLX-I的混合物的组合物。改变两种组分的重量比来测定对寿命测试的影响 (参见图8)。基于在PHOLED器件中筛选HTL墨水制剂来选择当前制剂,不同掺合物的相对寿命性能示于表2和图9中。(加速LT80测试: 器件的亮度值降低至80%所需的时间)。参考HTL的此量度值 (scale) 是在0.7。在此研究中,70:30的比率提供器件的最佳寿命。

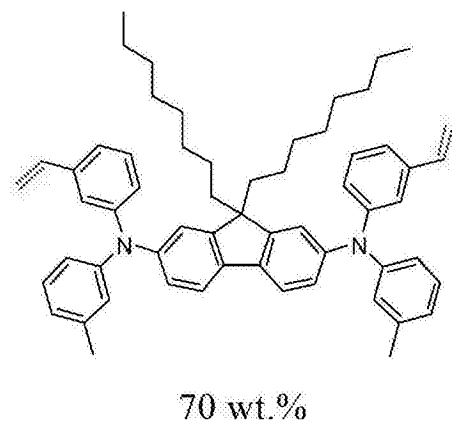
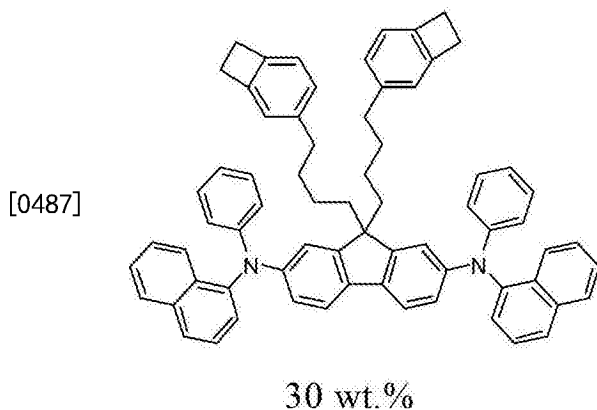
[0483] 表2

[0484]

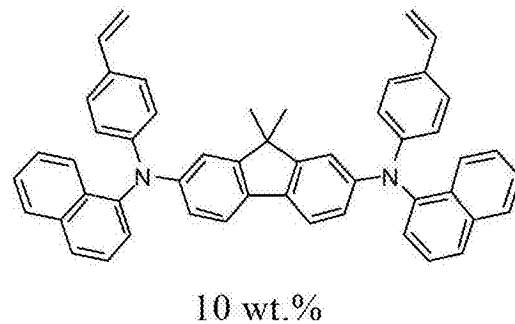
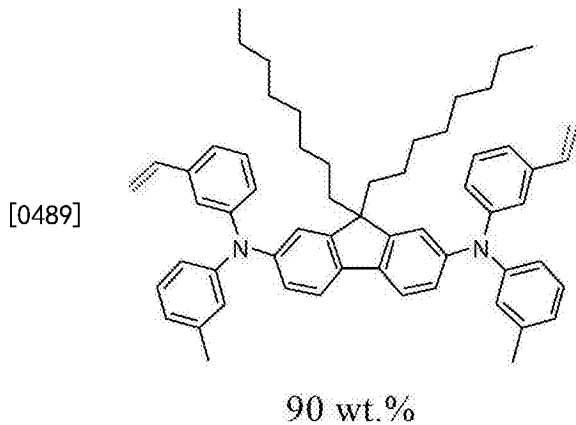
墨水*	退火T (°C)	成膜
墨水A	250	AQ
墨水B	200	AQ/NQ
墨水C	200	AQ/NQ

[0485] *结构进一步如下所述

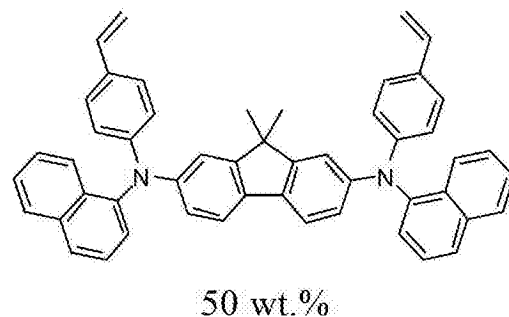
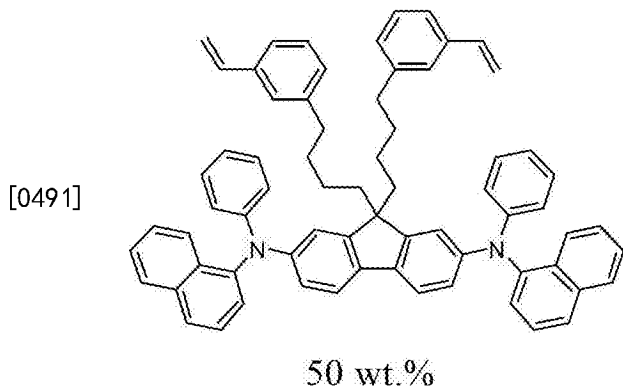
[0486] 表2中,墨水A包含:



[0488] 墨水B包含:



[0490] 墨水C包含:

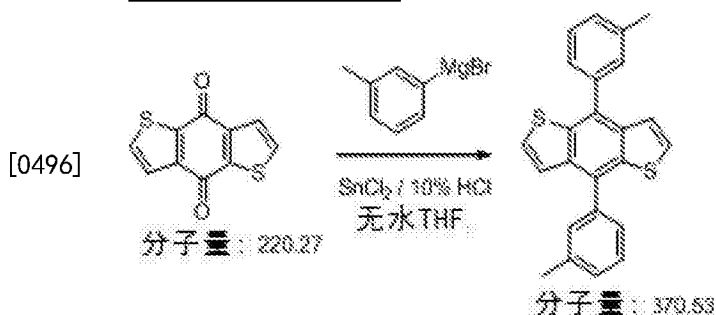


[0492] 实施例12:由TLC所测量的稳定性测试

[0493] 通过TLC测量法测量化合物PLX-D及PLX-I的相对稳定性。将固体样品储存于手套箱中的琥珀色小瓶中六周(化合物PLX-D)及七周(PLX-I)。TLC单个点指示仅存在产物,未有分解。若存在多个点,则其指示存在分解。化合物PLX-D显示两个点(较不稳定)。化合物PLX-I显示一个点(较稳定)。

[0494] 其它合成:

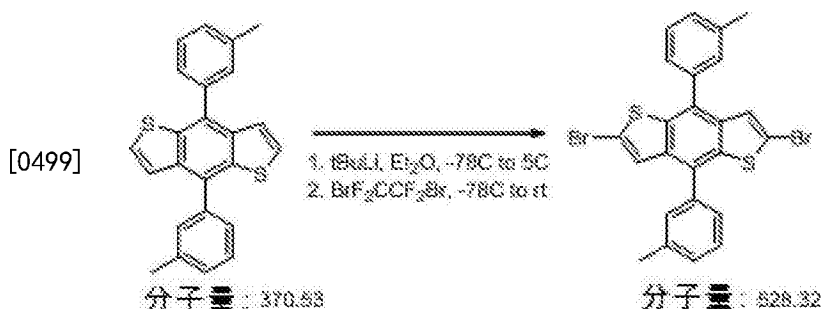
[0495] 实施例13:核的合成



[0497] 4,8-二-间甲苯基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩的合成

[0498] 准备干净且干燥的配备有回流冷凝器、磁性搅拌棒及具有转接器的温度计的2000ml圆底烧瓶,吹扫,随后加载4,8-二氢苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮(7.34g, 0.0333mol)。接着将无水四氢呋喃(900.0ml)通过套管添加至此烧瓶中且开始搅拌。加热反应容器以溶解此物质。将反应容器置于水浴中且经由套管添加间甲苯基溴化镁溶液(100ml, 0.1000mol)。在添加后,将容器自水浴中移出且加热至回流,保持1小时。接着将反

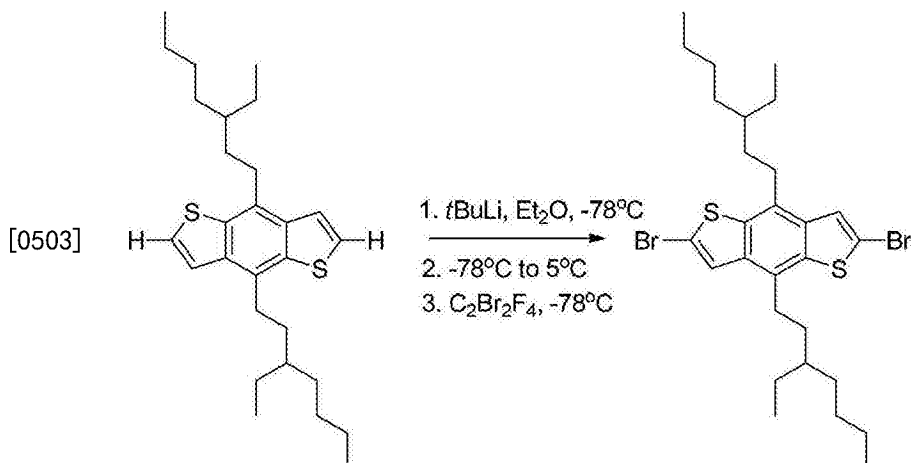
应混合物自加热中移出且冷却至室温。经由套管添加间甲苯基溴化镁溶液(100ml, 0.1000mol)且再加热反应混合物至回流,保持1小时。通过GC-MS监测反应进程,且不存在起始物质。随后将反应混合物自加热中移出且冷却至室温过夜。接着制备盐酸(160.0ml, 10%)/氯化锡(II)(30.05g, 0.1333mol)溶液且将其经由注射器添加至反应混合物中。再加热反应容器至回流,保持1小时,接着自加热中移出且冷却至室温。通过旋转蒸发移除溶剂。添加乙酸乙酯(500.0ml)且几乎溶解粗混合物。用DI H₂O(500mL)洗涤内含物(volume)一次,且收集含有固体的有机层。通过真空过滤移除固体,收集且于热甲醇中洗涤。滤液经无水硫酸镁干燥,过滤且通过旋转蒸发移除溶剂。向剩余粗物质中添加丙酮(25.0ml)及甲醇(500.0ml)且在研磨中加热至回流,保持1小时。真空过滤且收集溶液中的所得固体。通过NMR光谱学证明在纯化期间收集的所有固体为纯的。



[0500] 2,6-二溴-4,8-二-间甲苯基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩的合成

[0501] 向配备有加料漏斗、磁性搅拌棒及具有转接器的低温温度计的1000ml圆底烧瓶中加载4,8-二-间甲苯基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(TH-1-180, 4.50g, 0.0121mol)。接着在搅拌的同时将无水四氢呋喃(300.0ml)经由套管添加至此烧瓶中。重要的是注意此起始物质在四氢呋喃中的溶解度极低。在剧烈搅拌下,通过空气加热枪加热反应容器,直至所有4,8-二-间甲苯基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩溶解。将反应混合物置于干冰/丙酮浴中,直至达到小于-70℃的温度。将叔丁基锂溶液(19.5ml, 0.0330mol)通过注射器转移至加料漏斗中且逐滴添加至反应混合物中。监测温度,使其不会升温至大于-68℃。在添加后,在此温度下搅拌反应混合物30分钟。将反应混合物自干冰/丙酮浴中移出且升温至5℃以上的温度。将反应混合物再置于干冰/丙酮浴中,直至达到小于-70℃的温度。将二溴四氟乙烷(12.6g, 0.0486mol)经由注射器逐滴添加至反应混合物中,且搅拌30分钟。将反应容器自干冰/丙酮浴中移出且经周末缓慢升温至室温。使用TLC确认反应完全。接着通过经注射器添加DI H₂O(20.0ml)来淬灭反应。通过旋转蒸发移除溶剂。将所得粗物质溶解于热氯仿(500.0ml)中且用DI H₂O(1×300.0ml)洗涤。收集有机部分且将其经无水硫酸镁干燥。通过过滤移除固体且通过旋转蒸发移除溶剂。将甲醇/DI H₂O 1:1的溶液(300.0ml)添加至粗产物中且在研磨中加热至回流,保持45分钟。冷却烧瓶且真空过滤固体。将甲醇(250.0ml)添加至粗固体中且在剧烈搅拌下,在研磨中再加热至回流,保持1小时。自热甲醇溶液真空过滤固体且真空干燥。得到纯产物,由GC-MS及NMR确认。

[0502] 实施例14-核的合成

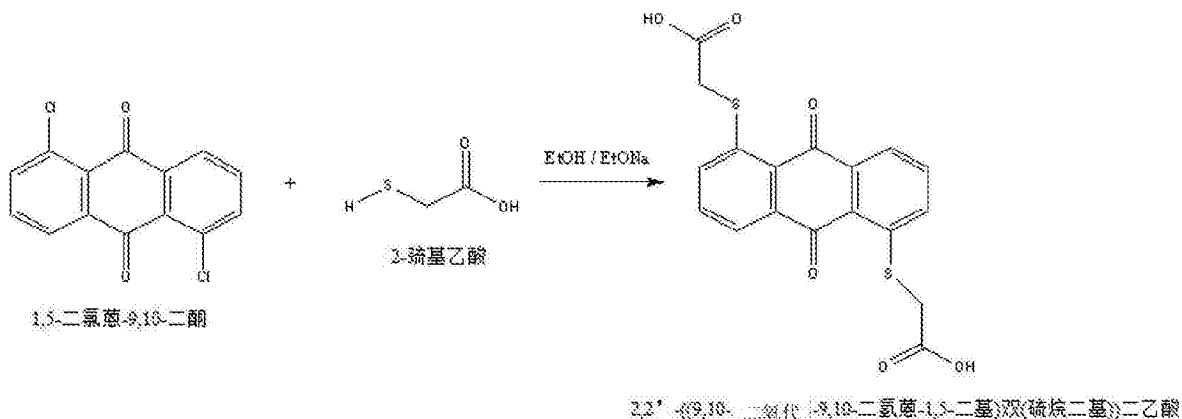


[0504] 2,6-二溴-4,8-双(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩的合成

[0505] 用氮气吹扫干燥的三颈烧瓶且经由套管加载4,8-双(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(30.7g,0.0693mol)及乙醚(Et_2O)(700mL,0.1M)。将反应烧瓶冷却至 -78°C 且经由脱氧注射器逐滴添加1.3M叔丁基锂于己烷中的溶液(144mL,0.187mol)。在 -78°C 下搅拌30分钟后,将溶液升温至 5°C 且持续搅拌5分钟,此时将反应混合物冷回至 -78°C 。将二溴四氟乙烷(33mL,0.277mol)逐滴添加至反应烧瓶中且在 -78°C 下持续搅拌1小时。移除冷却浴且将反应混合物升温至环境温度。当反应完全时,将冷的DI水(20mL)缓慢添加至反应烧瓶中。接着,将反应混合物倾入冷的DI水中且用甲基叔丁基醚萃取三次。将合并的有机层用水洗涤两次且经无水硫酸镁(MgSO_4)干燥。在过滤产物后,通过旋转蒸发移除溶剂。将粗产物溶解于四氢呋喃中且于冷甲醇中沉淀。通过过滤获得沉淀以得到纯产物。可通过浓缩甲醇/四氢呋喃滤液来回收额外量的产物。

[0506] 实施例15:核合成

[0507]

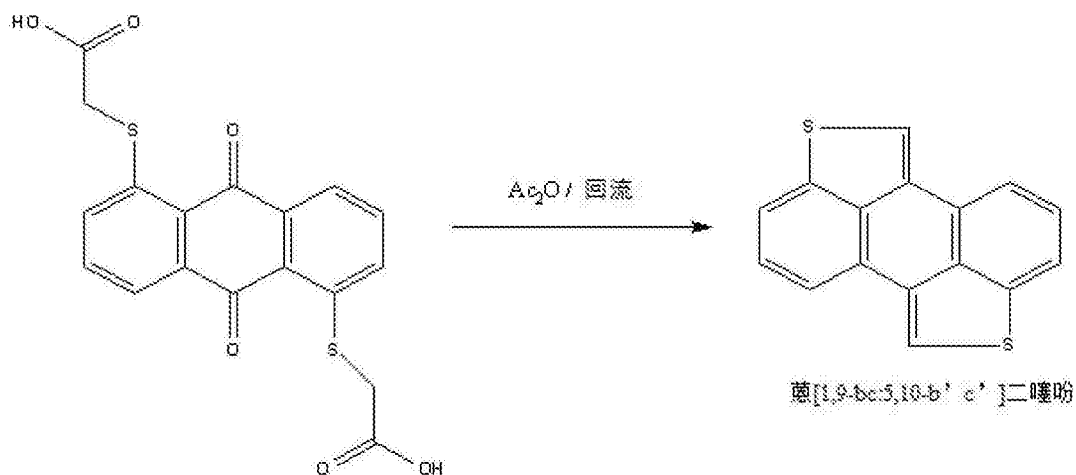


[0508] 2,2'-((9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-1,5-二基)双(硫烷二基))二乙酸的合成

[0509] 将无水乙醇(2000.0ml)添加至5000ml配有回流冷凝器、机械搅拌器及具有转接器的温度计的三颈圆底烧瓶中。经1.5至2小时的时段小份缓慢添加钠(24g,1.0439mol)。接着,将1,5-二氯蒽-9,10-二酮(45.6g,0.1646mol)、2-巯基乙酸(25.6ml,0.3668mol)、二氧化锰(8g,0.0920mol)及15-冠-5(0.8g,0.0036mol)添加至反应混合物中。在氮气下,在 70°C 下加热混合物10小时。在冷却至室温后,在搅拌的同时将DI H_2O (1500ml)添加至悬浮液中。过滤所得溶液,且将2.0N HCl 添加至滤液中,产生黄色沉淀。通过离心收集该黄色固体,用

DI H₂O洗涤三次,随后在烘箱中干燥,得到54g产物(84%收率)。

[0510]

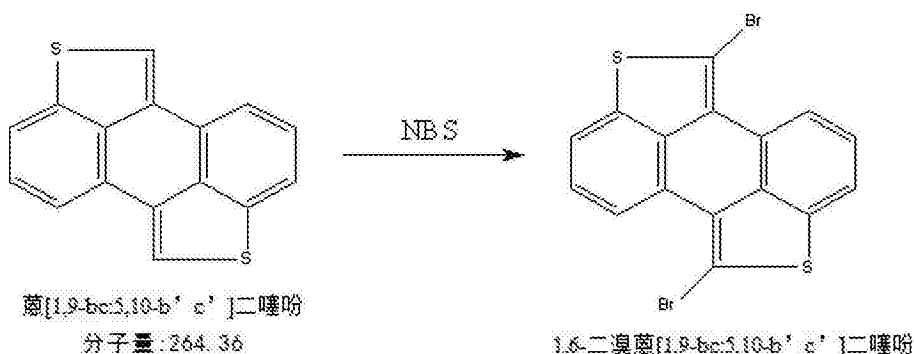


2,2'-(9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-1,5-二基)双(硫烷二基)二乙酸
分子量: 388.41

[0511] 蒽[1,9-bc:5,10-b'c']二噻吩的合成

[0512] 将细粉状2,2'-(9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-1,5-二基)双(硫烷二基)二乙酸(120g,0.3090mol)缓慢添加至3000ml配备有回流冷凝器的三颈圆底烧瓶中的无水乙酸酐(1800ml)中。在氮气下使反应混合物回流4小时,直至完全停止放出细气流。将反应混合物冷却至室温,得到黑色粗产物。分离黑色粗产物且在真空下升华,得到纯产物57.7g(71%收率)。

[0513]



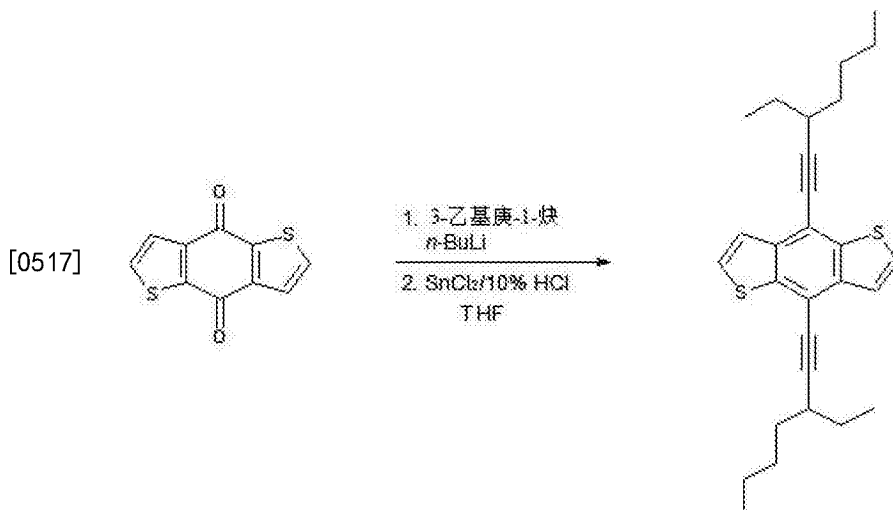
蒽[1,9-bc:5,10-b'c']二噻吩
分子量: 264.36

1,6-二溴蒽[1,9-bc:5,10-b'c']二噻吩

[0514] 1,6-二溴蒽[1,9-bc:5,10-b'c']二噻吩的合成

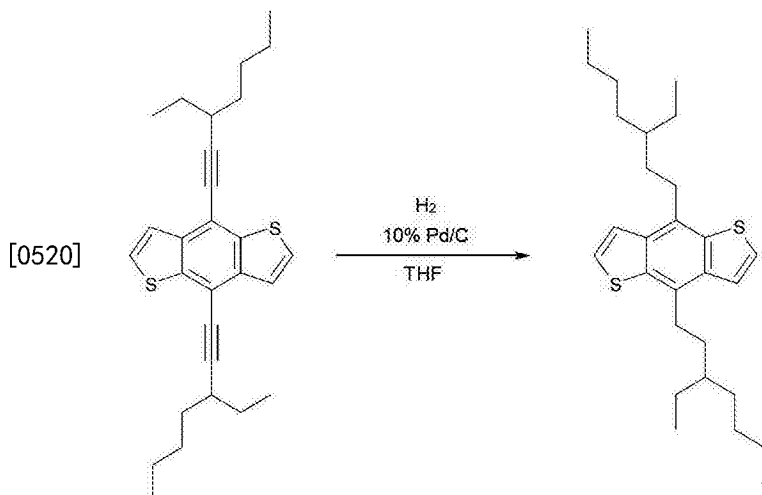
[0515] 将蒽[1,9-bc:5,10-b'c']二噻吩(18g,0.0681mol)添加至2000ml三颈圆底烧瓶中的无水DMF(1125ml)中。在氮气流下加热悬浮液至140℃,直至所有起始物质均完全溶解。将溶液冷却至约60℃。将含N-溴代丁二酰亚胺(30.3g,0.1702mol)的无水DMF(191ml)缓慢添加至反应烧瓶中。产物即刻沉淀出。在剧烈搅拌下,加热混合物至约80℃,保持1小时。冷却后,过滤沉淀,用丙酮洗涤且干燥,得到27.44g产物(95%收率)。

[0516] 实施例16:核合成



[0518] 4,8-双(3-乙基庚-1-炔基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩的合成

[0519] 用N₂吹扫干燥的连接有回流冷凝器的500mL三颈烧瓶且经由脱氧注射器加载3-乙基庚-1-炔(10.5g,0.084mol)及THF(200mL,0.4M)。将反应烧瓶冷却至0℃且经由脱氧注射器逐滴添加2.5M正丁基锂于己烷中的溶液(32.2mL,0.080mol)。在0℃下搅拌30分钟后,将溶液升温至环境温度且逐份添加苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮(4.43g,0.02mol)。在环境温度下搅拌反应混合物3天。当反应完全时,将冷的DI水(3mL)缓慢添加至反应烧瓶中。将SnCl₂(3g)溶解于10%HCl(10mL)中的溶液添加至反应混合物中且搅拌,升高温度至回流,保持1小时,随后将反应混合物冷却至环境温度。将反应混合物倾入具有10mL 10%HCl的200mL冷水中且用己烷(300mL)萃取三次。合并的有机层经无水硫酸镁(MgSO₄)干燥。在过滤产物后,通过旋转蒸发移除溶剂。使用硅胶柱层析,用己烷/氯仿(梯度)来纯化产物,得到无色油状物(3.0g,35%)。

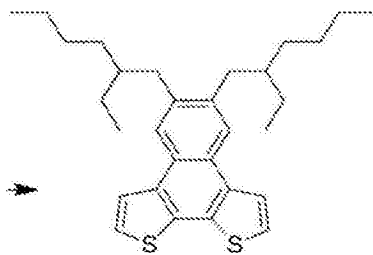


[0521] 4,8-双(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩的合成

[0522] 用N₂吹扫干燥的250mL单颈烧瓶且加载4,8-双(3-乙基庚-1-炔基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩(3.04g,0.007mol)、Pd/C湿载体(0.82g,10%)及THF(15mL,0.5M)。抽空烧瓶且再充以氢气。将烧瓶保持在氢气氛围下且通过TLC监测。在反应完全后,经由硅藻土过滤混合物且通过旋转蒸发移除溶剂。

[0523] 实施例17:核合成

[0524]

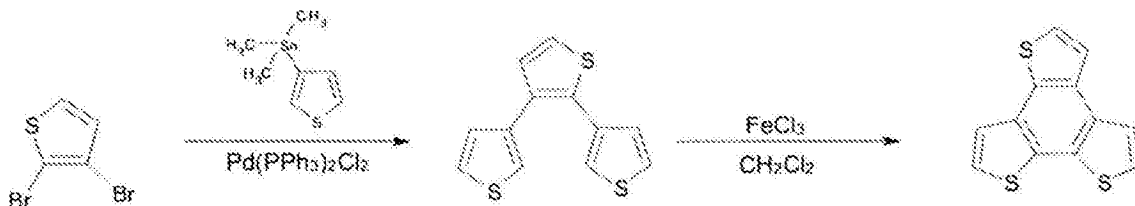


[0525] 此化合物的合成描述于美国专利公布第2011/0028644号(受让人:Plextronics, Inc.)。

[0526] 实施例18:核合成

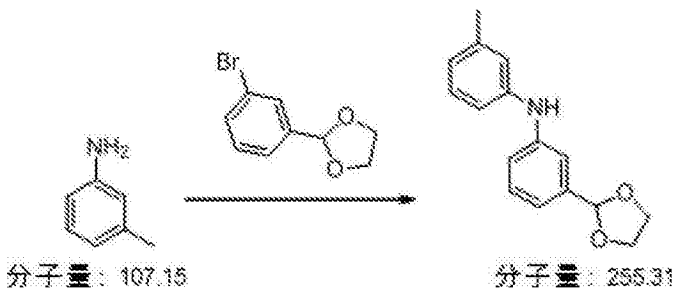
[0527] 下面所示的包含与中央苯环稠合的三个噻吩的部分可用作核来制备芳基胺空穴传输化合物。合成方案描述于美国专利公布第2011/0028644号中。

[0528]



[0529] 实施例19:芳基胺,稳定基团合成

[0530]

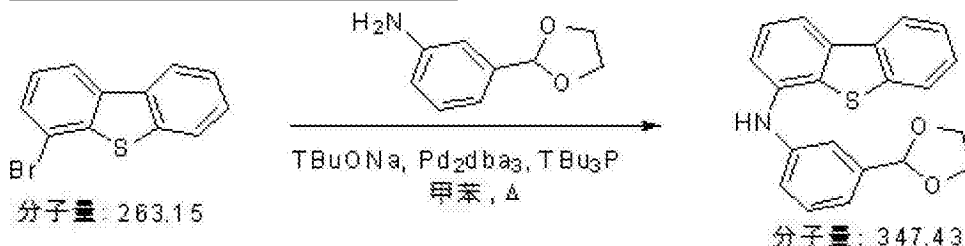


[0531] N-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)-3-甲基苯胺的合成

[0532] 用氮气吹扫干净且干燥的配备有回流冷凝器及磁性搅拌棒的500ml圆底烧瓶,且通过套管添加无水甲苯(250.0ml)。将间甲苯胺(5.1ml,0.0467mol)通过注射器添加至反应烧瓶中。接着通过注射器添加2-(3-溴苯基)-1,3-二氧杂环戊烷(7.8ml,0.0513mol)。用强氮气流吹扫反应溶液30分钟。随后手动添加叔丁醇钠(6.73g,0.0701mol)及Pd₂dba₃(0.85g,0.0009mol),接着经由注射器添加含三叔丁基膦(0.57g,0.0028mol)的甲苯(约8ml)。将容器加热至回流,保持约4小时。随后将反应混合物冷却至室温且经由硅藻土及硅胶垫过滤。通过旋转蒸发移除溶剂。将粗物质部分溶解于10%乙酸乙酯/己烷溶液(20.0ml)中且通过快速柱层析纯化,得到近乎纯的产物。使用自动柱层析系统,使用5%乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂来进一步纯化。得到纯产物,由NMR确认。

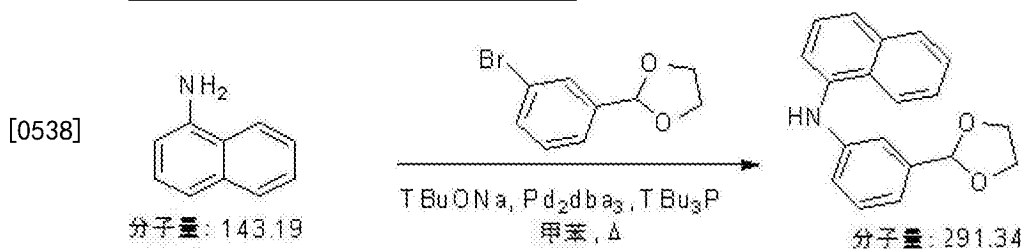
[0533] 实施例20:芳基胺,稳定基团合成

[0534]

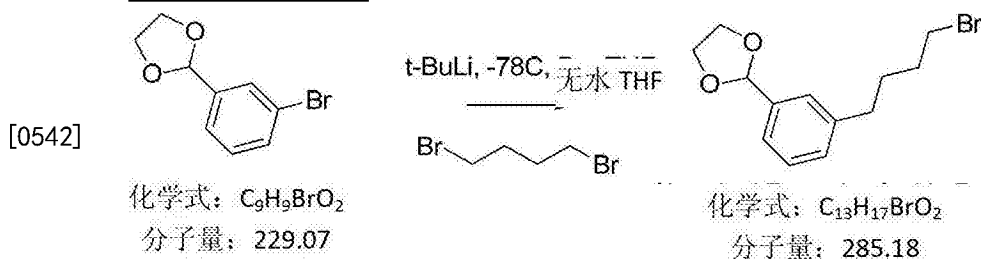


[0535] N-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)二苯并[b,d]噻吩-4-胺的合成

[0536] 准备干净且干燥的配有回流冷凝器、磁性搅拌棒及具有转接器的温度计的1000ml圆底烧瓶且用氮气吹扫。接着制备4-溴二苯并[b,d]噻吩(RS-1-170,10.7g,0.0407mol)于无水甲苯(500.0ml)中的溶液且将其经由套管转移至反应烧瓶中。通过注射器添加3-胺基苯甲醛乙二醇缩醛(8.1g,0.0488mol)。用强氮气流吹扫反应溶液20分钟。随后手动添加叔丁醇钠(5.86g,0.0610mol)及Pd₂dba₃(1.10g,0.0012mol),接着经由注射器添加含三叔丁基膦(0.65g,0.0032mol)的甲苯(约10ml)。将容器加热至回流,保持约2小时。随后将反应混合物冷却至室温且经由硅藻土及硅胶垫过滤。通过旋转蒸发移除溶剂。将粗物质溶解于2:1己烷/乙酸乙酯溶液中,通过使用乙酸乙酯/己烷的梯度洗脱系统进行快速柱层析来纯化。得到纯产物,由NMR确认。

[0537] 实施例21:芳基胺,稳定基团合成[0539] N-(3-(1,3-二氧杂环戊-2-基)苯基)萘-1-胺的合成

[0540] 准备干净且干燥的配有回流冷凝器、磁性搅拌棒及具有转接器的温度计的500ml圆底烧瓶且用氮气吹扫。将无水甲苯(250.0ml)通过套管转移至此烧瓶中。通过注射器添加2-(3-溴苯基)-1,3-二氧杂环戊烷(6.0ml,0.0397mol),随后手动添加1-萘胺(5.08g,0.0355mol)。用强氮气流吹扫反应溶液30分钟。随后手动添加叔丁醇钠(5.60g,0.0583mol)及Pd₂dba₃(0.65g,0.0007mol),接着经由注射器添加含三叔丁基膦(1.30g,0.0064mol)的甲苯(约10ml)。将容器加热至回流,保持约5小时。接着将反应混合物冷却至室温且经由硅藻土及硅胶垫过滤,用丙酮及氯仿充分洗涤。通过旋转蒸发移除溶剂。通过使用乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂进行快速柱层析来纯化粗物质。得到纯产物,由NMR光谱确认。

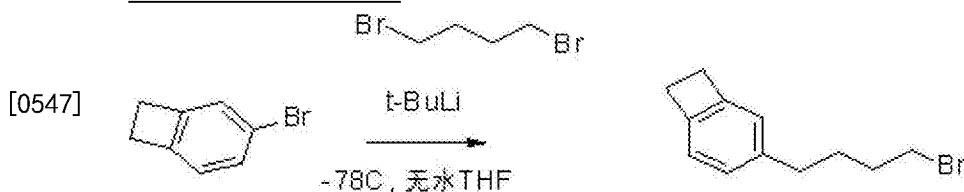
[0541] 实施例22:中间体[0543] 2-(3-(4-溴丁基)苯基)-1,3-二氧杂环戊烷的合成

[0544] 在氮气下,向干净且干燥的配有500ml加料漏斗、低温温度计及磁性搅拌棒的2000ml圆底烧瓶中转移无水四氢呋喃(800.0ml)。将2-(3-溴苯基)-1,3-二氧杂环戊烷(33.0ml,0.2183mol)通过注射器添加至此烧瓶中。将反应容器置于干冰/丙酮浴中,直至温度<-65℃。接着在550rpm的搅拌速度下搅拌反应混合物45分钟,以验证搅拌装置在此温度下的完整性。将叔丁基锂溶液(257.0ml,0.4690mol)通过套管转移至加料漏斗,接着逐滴添加至反应混合物中,决不允许温度升至-65℃以上。在添加后,搅拌反应混合物30分钟的时候

间。接着将容器自干冰/丙酮浴中移出且升温至 -20°C 的温度。随后将该容器再置于干冰/丙酮浴中,直至温度 $<-65^{\circ}\text{C}$ 。将1,4-二溴丁烷(103.5ml,0.8740mol)经由注射器逐滴添加至反应混合物中,维持当前温度。添加后,在此温度下搅拌反应混合物30分钟。将反应混合物经随后12小时缓慢升温至室温。在升温后,通过经注射器添加异丙醇(20.0ml)淬灭反应。

[0545] 淬灭后,通过使用 70°C 的最高温度旋转蒸发来移除溶剂。添加甲基叔丁基醚(700.0ml)且用去离子水($200.0\text{ml}\times 8$)洗涤溶液。收集有机部分且将其经无水硫酸钠干燥。接着通过经硅藻土床真空过滤移除固体。通过使用 70°C 的最高温度旋转蒸发来移除溶剂。接着通过在 100°C 下真空蒸馏4小时而移除大部分1,4-二溴丁烷来纯化粗产物。通过在硅胶上使用3%乙酸乙酯/97%己烷作为洗脱剂进行自动快速柱层析来进一步纯化。得到纯产物,由NMR及GC-MS确认。

[0546] 实施例23:中间体-2



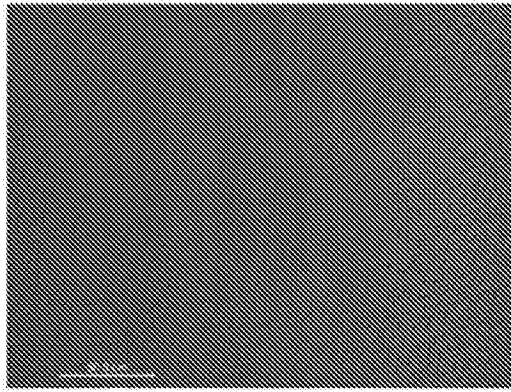
[0548] 3-(4-溴丁基)双环[4.2.0]辛-1(6),2,4-三烯的合成

[0549] 在氮气下,向干净且干燥的配备有250ml加料漏斗、低温温度计及磁性搅拌棒的1000ml圆底烧瓶中转移无水四氢呋喃(500.0ml)。将4-溴苯并环丁烷(25.0g,0.1370mol)通过注射器添加至此烧瓶中。将反应容器置于干冰/丙酮浴中,直至温度 $<-70^{\circ}\text{C}$ 。接着在550rpm的搅拌速度下搅拌反应混合物45分钟,以验证搅拌装置在此温度下的完整性。将叔丁基锂溶液(161ml,0.2730mol)通过套管转移至加料漏斗,接着逐滴添加至反应混合物中,决不允许温度升至 -65°C 以上。在添加后,搅拌反应混合物30分钟的时间。接着将容器自干冰/丙酮浴中移出且升温至 -20°C 的温度。随后将该容器再置于干冰/丙酮浴中,直至温度 $<-70^{\circ}\text{C}$ 。将1,4-二溴丁烷(64.7ml,0.5460mol)经由注射器逐滴添加至反应混合物中,维持当前温度。添加后,在此温度下搅拌反应混合物30分钟。将反应混合物经随后12小时缓慢升温至室温。通过GC-MS确认反应完全。在升温后,通过经注射器添加异丙醇(25.0ml)淬灭反应。

[0550] 淬灭后,通过旋转蒸发移除溶剂。添加乙酸乙酯(500.0ml)且用DI水/盐水($1000\text{ml}\times 2,200\text{ml}\times 5$)洗涤溶液。收集有机部分且将其经无水硫酸钠干燥。接着通过重力过滤移除固体且通过旋转蒸发移除溶剂。接着通过在 90°C 的温度下真空蒸馏4小时而移除过量1,4-二溴丁烷来纯化粗产物。得到纯产物,由NMR及GC-MS确认。

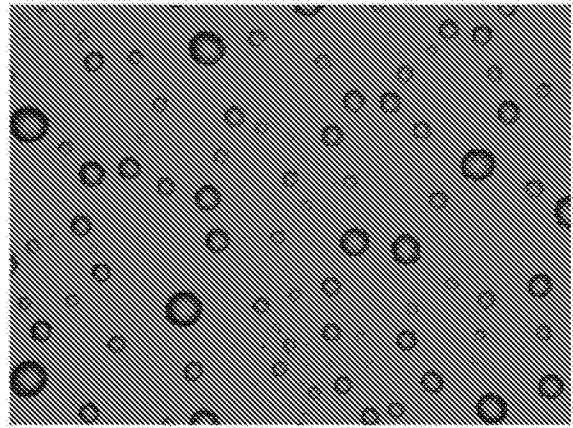
[0551] 比较实例A

[0552] 使用具有相似交联官能性的聚合物作为HTL制剂中的掺合物,以增加总分子量且亦充当小分子之间的间隔基,由此试图防止HTL中形成小珠状结构。然而,这些膜在用甲苯洗涤时显示5-20%之间的任一百分比的膜损失。



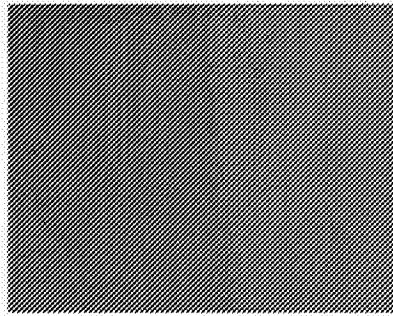
Plexcore® 0C HIL顶部500X放大倍率的影像

图1



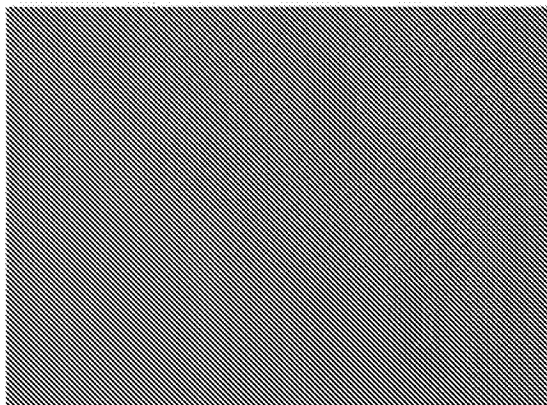
NAQ HIL上的初始成膜 (500x)

图2



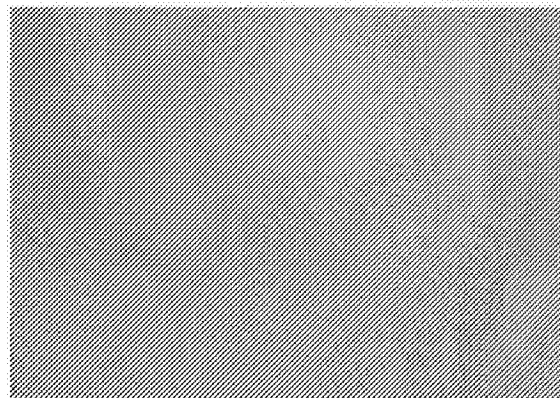
通过PLX-D的交联反应而获得的预聚合物 (500x), 膜退火200°C

图3



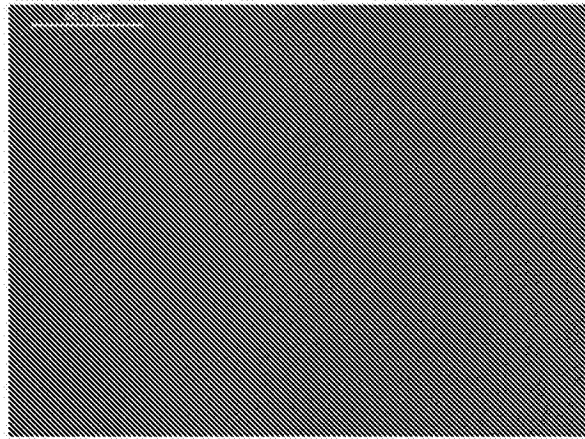
经UV改性的墨水 (500x)

图4



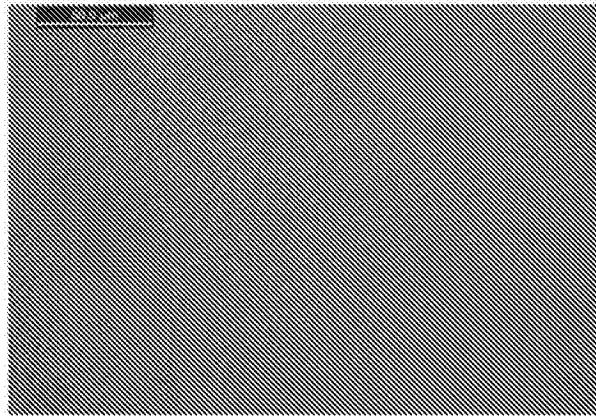
经改良的方法 (500x)

图5



PLX-C (500x), 膜在200°C退火(与图7相比, 斑点可见)

图6



PLX-B (500x), 膜在200°C退火(与图6相比, 斑点不可见)

图7

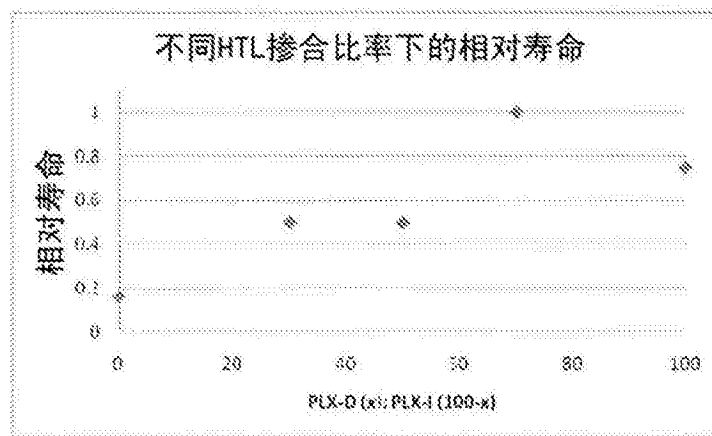
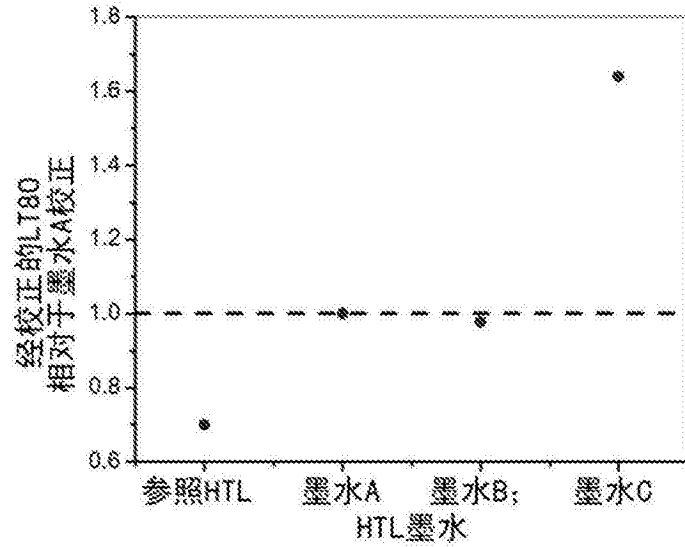


图8



寿命测试

图9-与表2相关的图 (实施例11)

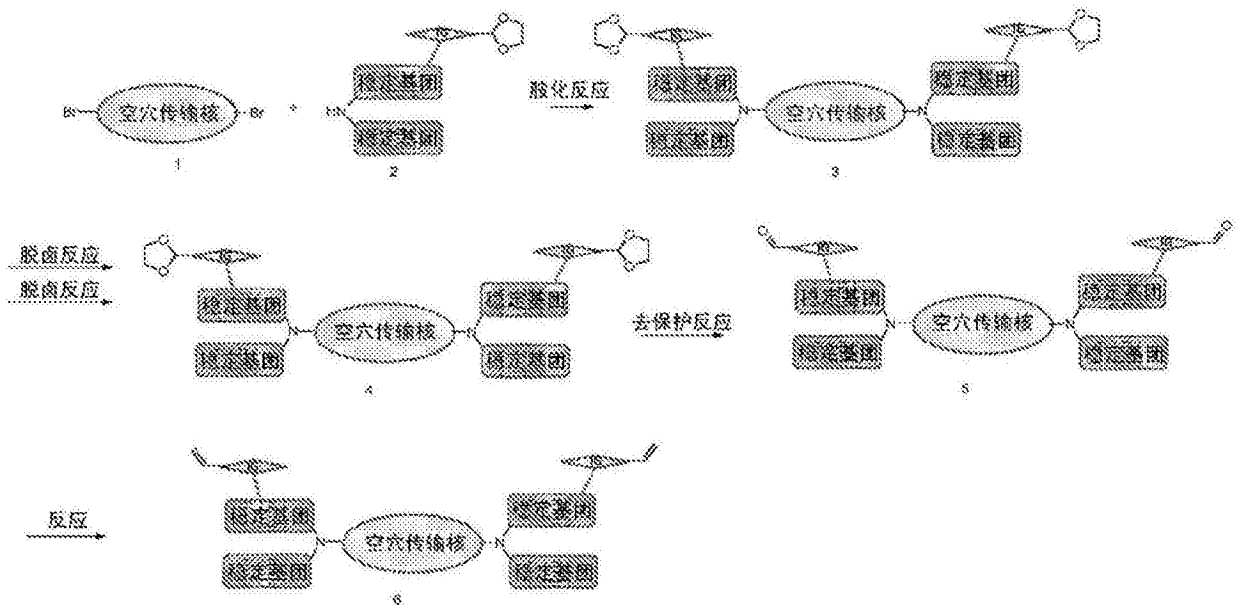
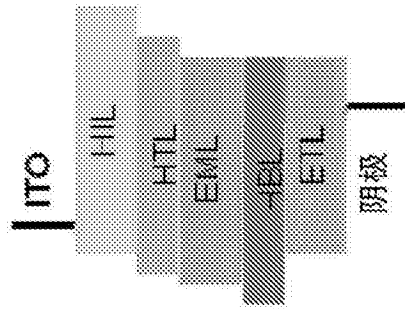


图10-合成策略示意图



其中：

- ITO: 通常为透明阳极
- HIL: 利于电荷注入的空穴注入层
- HTL: 携带电荷的空穴传输层
- EML: 发射光的发射层
- HBL: 防止电荷泄漏的空穴阻挡层
- ETL: 利于电荷注入的电子传输层
- 阴极

图11