



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329196 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101136563

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C07C211/61 (2006.01)

C07F5/02 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/04 美國

61/542,868

2012/06/04 美國

61/655,419

(71)申請人：普雷克科技公司 (美國) PLEXTRONICS, INC. (US)

美國

(72)發明人：賽雪德里 文卡塔拉曼納 SESHADRI, VENKATARAMANAN (IN)；夏普拉 妮

度 CHOPRA, NEETU (IN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：81 項 圖式數：9 共 146 頁

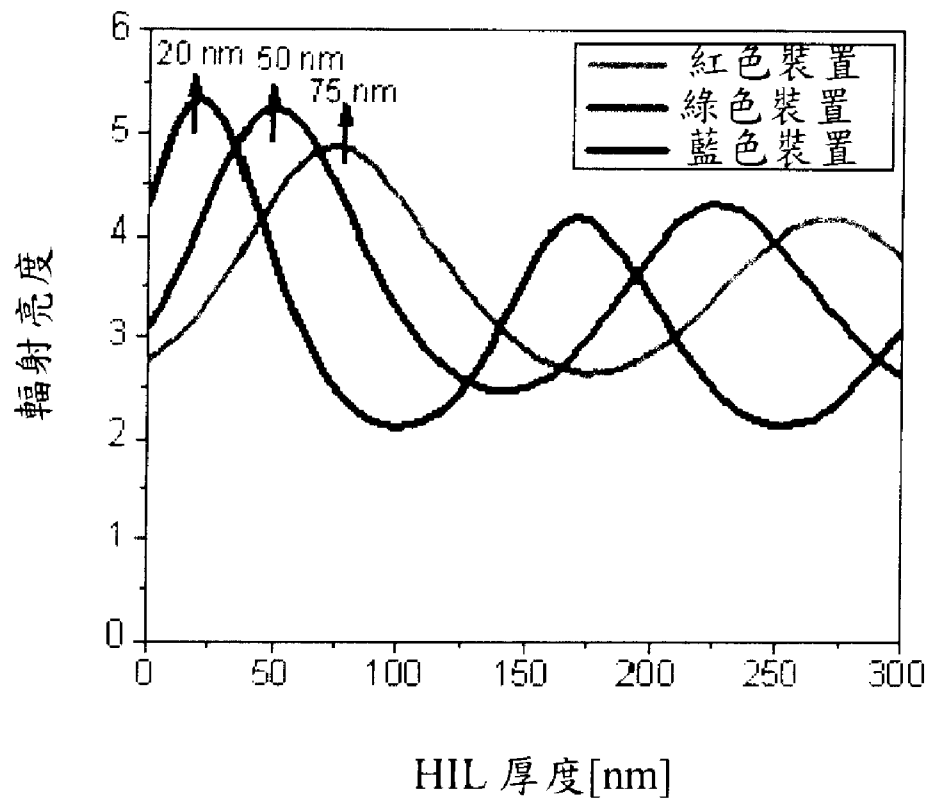
(54)名稱

用於電洞注射及傳送層之改良摻雜之方法

IMPROVED DOPING METHODS FOR HOLE INJECTION AND TRANSPORT LAYERS

(57)摘要

本發明係關於一種方法，其包括在第一溶劑系統中將至少一種呈中性形式之第一化合物與至少一種離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，及在第二溶劑系統中將該經分離之第一經摻雜反應產物與至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包括該共軛聚合物之氧化形式該第一化合物之中性形式之第二經摻雜反應產物。優點包括更佳之穩定性、易於使用及較低之金屬含量。應用包括有機電子裝置(包括 OLED)。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329196 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101136563

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C07C211/61 (2006.01)

C07F5/02 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/04 美國

61/542,868

2012/06/04 美國

61/655,419

(71)申請人：普雷克科技公司 (美國) PLEXTRONICS, INC. (US)

美國

(72)發明人：賽雪德里 文卡塔拉曼納 SESHADRI, VENKATARAMANAN (IN)；夏普拉 妮

度 CHOPRA, NEETU (IN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：81 項 圖式數：9 共 146 頁

(54)名稱

用於電洞注射及傳送層之改良摻雜之方法

IMPROVED DOPING METHODS FOR HOLE INJECTION AND TRANSPORT LAYERS

(57)摘要

本發明係關於一種方法，其包括在第一溶劑系統中將至少一種呈中性形式之第一化合物與至少一種離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，及在第二溶劑系統中將該經分離之第一經摻雜反應產物與至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包括該共軛聚合物之氧化形式該第一化合物之中性形式之第二經摻雜反應產物。優點包括更佳之穩定性、易於使用及較低之金屬含量。應用包括有機電子裝置(包括 OLED)。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：| 0 1 1 3 6 5 6 3

C09K11/66 (2006.01)

※ 申請日： 101. 10. 03

※IPC 分類：H01L

C07C21/61 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電洞注射及傳送層之改良摻雜之方法

IMPROVED DOPING METHODS FOR HOLE INJECTION AND
TRANSPORT LAYERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種方法，其包括在第一溶劑系統中將至少一種呈中性形式之第一化合物與至少一種離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，及在第二溶劑系統中將該經分離之第一經摻雜反應產物與至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包括該共軛聚合物之氧化形式該第一化合物之中性形式之第二經摻雜反應產物。優點包括更佳之穩定性、易於使用及較低之金屬含量。應用包括有機電子裝置(包括OLED)。

三、英文發明摘要：

A method including combining at least one first compound in a neutral form with at least one ionic dopant in a first solvent system to provide a first doped reaction product, isolating the first doped reaction product in solid form, and combining the isolated first doped reaction product with at least one conjugated polymer in neutral form in a second solvent system to form a second doped reaction product including an oxidized form of the conjugated polymer a neutral form of the first compound. Advantages include better stability, ease of use, and lower metal content. Applications include organic electronic devices including OLEDs.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

相關申請案

本申請案主張2011年10月4日申請之美國臨時申請案61/542,868及2012年6月4日申請之美國臨時申請案61/655,419之優先權，其各自之全文以引用方式併入本文中。

【先前技術】

儘管在諸如以有機物為主之有機發光二極體(OLED)、聚合物發光二極體(PLED)、磷光有機發光二極體(PHOLED)及有機光伏打裝置(OPV)等節能裝置中已經獲得有用進展，但在提供更佳處理及性能以供商業化方面仍需要進一步改良。舉例而言，有前景之材料係導電或共軛聚合物，包括(例如)聚噻吩。然而，可能出現摻雜、純度、溶解性、處理及/或不穩定性之問題。此外，具有對交替聚合物層之溶解性(例如，毗鄰層之間的正交或交替溶解性)之極好控制甚為重要。具體而言，舉例而言，考慮到競爭需要及對極薄但高品質膜之需求，電洞注射層與電洞傳送層可存在若干難題。該等材料之摻雜亦會導致若干問題。舉例而言，聚合物在摻雜後可能變得不可溶或聚集。另外，在摻雜後可能形成金屬之粒子及奈米粒子，其難以去除且會導致不期望之洩漏電流。

業內需要一種良好的平臺系統來控制電洞注射及傳送層之性質(例如溶解性、熱穩定性及電子能級，如HOMO及LUMO)，以使得該等材料可適用於不同應用且與不同材料(例如發光層、光活性層及電極)一起運行。具體而言，良

好的溶解性、難消除性及熱穩定性甚為重要。將系統調配用於具體應用並提供所需性質平衡之能力亦甚為重要。亦重要的係自不期望副產物純化材料之能力。

美國專利第7,879,461號闡述用於電致發光應用之電荷傳送膜。藉由將電子接收離子化合物與電洞傳送化合物混合來製備組合物。

【發明內容】

本文所述實施例包括(例如)組合物、製備該等組合物之方法及使用該等組合物之方法，包括在裝置及物件中之用途。組合物包括(例如)聚合物、單體、摻合物、膜、分散液、溶液、粉末及墨水調配物。其他實施例包括製備方法及使用裝置之方法。

舉例而言，一實施例提供方法，其包括：提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，其中該第一化合物之分子量小於1,000 g/莫耳；提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一種陽離子及至少一種陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式；提供至少一種具有中性形式及氧化形式之共軛聚合物，在第二溶劑系統中將該經分離第一經摻雜反應產物與該至少一

種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包含該共軛聚合物之氧化形式及該陰離子之第二經摻雜反應產物；其中摻雜產生該第一化合物之中性形式。

另一實施例提供方法，其包含：提供包含第一化合物之氧化形式及陰離子之第一經摻雜反應產物；提供至少一種具有中性形式及氧化形式之共軛聚合物，在第二溶劑系統中將該第一經摻雜反應產物與該至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包含該共軛聚合物之氧化形式及該陰離子之第二經摻雜反應產物；其中摻雜產生該第一化合物之中性形式。

另一實施例提供方法，其包含：提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一種陽離子及至少一種陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式；提供至少一種具有中性形式及氧化形式之包含聚(烷氧基噻吩)之共軛聚合物，在第二溶劑系統中將該經分離第一經摻雜反應產物與該至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包含該共軛聚合物之氧化形式及該陰離子之第二經摻雜反應產物；其中摻雜產生該第一化合物之中性形式，

且其中該第一化合物之功函數比共軛聚合物之功函數負值更高。

另一實施例提供套組，其包含：至少一種藉由以下方式製備之粉末：提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，其中該第一化合物之分子量小於1,000 g/莫耳；提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，及在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一種陽離子及至少一種陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；及分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式；及至少一種包含至少一種共軛聚合物之組合物，其中該粉末適於摻雜該共軛聚合物。

另一實施例提供包含HIL或HTL墨水之組合物，該墨水包含至少一種溶劑、至少一種視情況經摻雜之共軛聚合物及至少一種不同於該共軛聚合物且包含下列之共聚物：

(A) (i)至少一個芳基胺側基或(ii)至少一個稠合芳族側基，及

(B)至少一個包含至少一個羥基取代基之芳族側基。

另一實施例提供藉由包含以下之方法製備之組合物：提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，其中該第一化合物之分子量小於1,000 g/莫耳；提供至少一種

包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一種陽離子及至少一種陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式。

另一實施例提供包含至少一個包含至少一種藉由本文所述方法製備之經摻雜共軛聚合物之電洞注射層之OLED裝置，其中該電洞注射層具有約20 nm至約100 nm、或約60 nm至約200 nm、或約100 nm至約200 nm之厚度。

在另一實施例中，提供包含至少一個包含至少一種藉由本文所述方法製備之經摻雜共軛聚合物之電洞注射層之OLED裝置，其中對於25 nm至100 nm之厚度自400 nm至750 nm該電洞注射層具有至少95%之透射率。

本文所述至少一實施例之至少一個優點包括改良有機電子裝置(例如OLED、PHOLED或OPV裝置)之操作穩定性(包括例如長期穩定性)及總體延長的壽命。具體而言，與使用PEDOT/PSS對照相比，可實現改良。具體而言，可改良諸如電流密度及發光等性質。

至少一實施例之至少一個額外優點包括諸如以下等有機電子裝置之調配及構築具有更大靈活性：LED、OLED、PHOLED、OPV、電致變色裝置、金屬-金屬氧化物電容

器、超級電容器、致動器或電晶體、印刷電路板之晶種層。具體而言，自本文所述組合物製得之膜在澆注及退火後可能難以經甲苯消除。具體而言，當期望澆注發射層之後續層時，可使用本文所述組合物。

至少一實施例之至少一個額外優點包括在溶劑系統中摻雜可溶性共軛聚合物，同時維持自相同溶液處理其之能力。

至少一實施例之至少一個額外優點包括在溶液中摻雜聚噻吩，先前在一些實施例中因其摻雜形式之有限溶解性而將其排除。

至少一些本文所述實施例之另一益處係形成厚層之能力，該等厚層允許平坦化下伏透明金屬奈米結構及/或導電氧化物，同時維持總體透明度。

至少一些本文所述實施例之另一益處包括改良之熱穩定性，例如改良之熱致變色行為、或更具體而言改良之不熱致變色。

至少一些本文所述實施例之另一益處包括使摻雜期間自由基之產生最小化或將其消除，該自由基產生原本會導致造成降格之不期望副反應。

至少一些本文所述實施例之另一益處包括產生不含非揮發性殘餘物之純摻雜共軛聚合物。

本文所述至少一些實施例之另一益處包括更易於分離沈澱(例如，作為氧化反應之副產物形成之游離金屬沈澱)。

此外，至少一些實施例之另一益處可為可達成更佳摻雜

物製劑及更穩定摻雜物。

此外，至少一些實施例之另一益處可為利用對低pH或水性介質敏感之透明氧化物之更佳結果。

【實施方式】

介紹

本文所引用所有參考文獻之全文皆以引用方式併入本文中。

2011年10月4日申請之優先權美國臨時申請案61/542,868及2012年6月4日申請之美國臨時申請案61/655,419係各自之全文以引用方式併入本文中。

可用於實踐本文所述實施例之技術文獻包括(例如)：

2009年4月10日申請之美國專利公開案2009/0256117(受讓者：Plextronics公司)闡述一系列聚合物、摻雜系統及裝置，且其以引用方式併入本文中，包括其工作實例、圖式、共軛聚合物、摻雜物及申請專利範圍。美國專利第7,569,159號闡述電洞注射層及電洞傳送層及相關裝置。美國公開案2008/0248313 (2007年7月13日申請)闡述用於電洞注射層及電洞傳送層及相關裝置中之磺化材料。此外，美國專利公開案2006/0078761及2006/0076050 (2005年9月26日申請)闡述用於電致發光及光伏打裝置中之共軛聚合物。

共軛聚合物通常亦為業內已知。實例包括聚噻吩(包括區域規則性聚噻吩衍生物)、聚吡咯、聚(伸苯基伸乙烯基)、聚苯胺及諸如此類。用於有機電子裝置中之共軛聚

合物亦闡述於(例如)下列中：WO 2009/152,165 (2009年12月17日公開)；WO 2009/111,675 (2009年9月11日公開)；WO 2009/111,339 (2009年9月11日公開)。

共聚物及共聚物架構通常為業內已知。例如，參見 Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*，第3版，1984 (例如，第5章)；*Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (Kroschwitz編輯), 1990 「Copolymerization」及「Alternating Copolymers」。作為一實例，共聚物包括嵌段共聚物、分段共聚物、接枝共聚物、交替共聚物、無規共聚物及諸如此類。共聚物包括具有兩種或更多種不同類型重複基團之聚合物，包括三元聚合物。

有機電子裝置為業內已知。舉例而言，OLED顯示器及材料闡述於(例如) *Organic Light-Emitting Materials and Devices*，Li及Meng (編輯)，2006中。另外，有機場控電晶體及電洞傳送材料闡述於(例如) *Organic Field-Effect Transistors*，Bao及Lockline (編輯)，2007中。

有機材料及/或摻雜物之其他實例包括：EP 1725079；US 2007/0207341；WO 2009/102027；WO 2009/158069；美國專利第5,853,906號；美國專利第5,999,780號；及Nielsen等人，J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 9734-9746。

「視情況經取代」基團係指(例如)可經額外官能基取代或未經其取代之官能基。舉例而言，當基團未經額外基團取代時，其可稱為群名(例如烷基或芳基)。當基團經額外官能基取代時，其可更通常分別稱為經取代烷基或經取代

芳基。

「經取代」基團係指(例如)具有1至3個、且較佳1至2個選自由下列組成之群之取代基之基團：烷基、烷氧基、經取代烷氧基、鹼基、鹼基胺基、鹼氧基、胺基、經取代胺基、胺基鹼基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環及經取代雜環。

「芳基」係指(例如)具有單環(例如，苯基)或多個縮合環(例如，萘基或蒽基)之6至20個碳原子芳族碳環基團，該等縮合環可或可不為芳族，條件係附接點係在芳族碳原子處。較佳芳基包括(例如)苯基/萘基及諸如此類。

「烷基」係指(例如)具有1至20個碳原子、或1至15個碳原子、或1至10個、或1至5個、或1至3個碳原子之直鏈及具支鏈烷基。此術語由例如以下基團例示：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基、乙基己基、十二烷基、異戊基及諸如此類。

「烷氧基」係指(例如)基團「烷基-O-」，包括(例如)甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、1-乙基己-1-基氧基、十二烷氧基、異戊氧基及諸如此類。烷氧基之另一實例係烷氧基烷氧基或烷氧基烷氧基烷氧基及諸如此類。

「經取代烷氧基」係指(例如)基團「經取代烷基-O-」，包括(例如)氟化基團及全氟化基團。

「烯基」係指(例如)較佳具有2至6個碳原子且更佳2至4個碳原子且具有至少1個且較佳1至2個烯基不飽和位點之烯基。該等基團由乙烯基、烯丙基、丁-3-烯-1-基及諸如此類例示。

「經取代烯基」係指(例如)具有1至3個取代基、且較佳1至2個取代基之烯基，該等取代基選自由下列組成之群：烷氧基、經取代烷氧基、鹼基、鹼基胺基、鹼氧基、胺基、經取代胺基、胺基鹼基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環及經取代雜環，條件係無任一羥基取代附接至乙烯基(不飽和)碳原子。

「芳氧基」係指(例如)包括(例如)苯氧基、萘氧基及諸如此類之基團芳基-O-。

「炔基」係指(例如)較佳具有2至6個碳原子且更佳2至3個碳原子且具有至少1個且較佳1至2個炔基不飽和位點之炔基。

「經取代炔基」係指(例如)具有1至3個取代基且較佳1至2個取代基之炔基，該等取代基選自由下列組成之群：烷氧基、經取代烷氧基、鹼基、鹼基胺基、鹼氧基、胺基、經取代胺基、胺基鹼基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環及經取代雜環。

「芳氧基」可為(例如)基團芳基-O-，包括(例如)苯氧基、萘氧基及諸如此類。

「經取代芳氧基」可為(例如)經取代芳基-O-基團。

「環氧烷」或「伸烷基氧基」或「聚醚」可為(例如)基團 $-O(R_a-O)_n-R_b$ ，其中 R_a 係伸烷基且 R_b 係烷基或視情況經取代芳基且 n 為(例如) 1 至 6、或 1 至 3 之整數。環氧烷可為(例如)基於該等基團為環氧乙烷或環氧丙烷。環氧烷可(例如)在同一鏈中包括多個伸烷基片段，例如：



「共軛聚合物」係指(例如)在主鏈中包含至少一些共軛不飽和鍵之聚合物。

「聚噻吩」或「聚噻吩」係指(例如)在主鏈中包含噻吩之聚合物，包括聚噻吩、其衍生物、及其共聚物及三元聚合物。

「區域規則性聚噻吩」係指(例如)具有高度區域規則性之聚噻吩，包括(例如)至少 80%、或至少 90%、或至少 95%、或至少 98%、或至少 99%。

「伸烷基」可為(例如)由 $-[CH_2]_x$ 代表之基團，例如，伸乙基或伸丙基，包括經取代及未經取代形式二者。伸烷基可為(例如) C_1 - C_6 基團，例如， C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 或 C_6 基團。

氟化基團、部分或取代基可包含至少一個氟且可包括全氟化基團、部分或取代基。

應理解，在上文所定義之所有經取代基團中，本文意欲

不涵蓋藉由定義自身具有其他取代基之取代基(例如，具有經取代芳基作為取代基之經取代芳基等，其自身經經取代芳基取代)獲得之聚合物。在該等情形下，該等取代基之最大個數為三個。換言之，每一上文定義皆受限於(例如)以下限制：經取代芳基限於-經取代芳基-(經取代芳基)-經取代芳基。

同樣，應理解，上文定義意欲不包括不許可之取代樣式(例如，經5個氟基團取代之甲基或位於乙烯或乙炔不飽和之 α 位之羥基)。該等不許可之取代樣式為熟習此項技術者所熟知。

具有中性形式及氧化形式之第一化合物

在一實施例中，可提供具有至少中性形式及氧化形式之第一化合物。如本文所述，第一化合物可在其中性形式與其氧化形式之間循環。舉例而言，其可首先經氧化，且然後呈其氧化態，從而用作共軛聚合物之摻雜物。在摻雜後，其可轉化回到中性態。

第一化合物可為相對較低分子量化合物或「小分子」。舉例而言，分子量可小於1,000 g/莫耳、或小於750 g/莫耳、或小於600 g/莫耳、或小於500 g/莫耳。第一化合物不為具有許多重複單元之較長鏈聚合物。第一化合物不為高分子量共軛聚合物。

如下文所述，第一化合物可具有允許其摻雜共軛聚合物之功函數。該功函數可大於共軛聚合物之功函數。舉例而言，該功函數可高於聚噻吩(包括聚(3-烷氧基噻吩)，包括

本文所述聚(烷氧基噻吩)中之一或多者)之功函數。舉例而言，功函數可為至少 -4.7 eV、或至少 -5.0 eV、或至少 -5.3 eV。功函數可如業內已知藉由 AC-2 光電子光譜法來量測。

第一化合物可為電洞傳送材料或化合物。

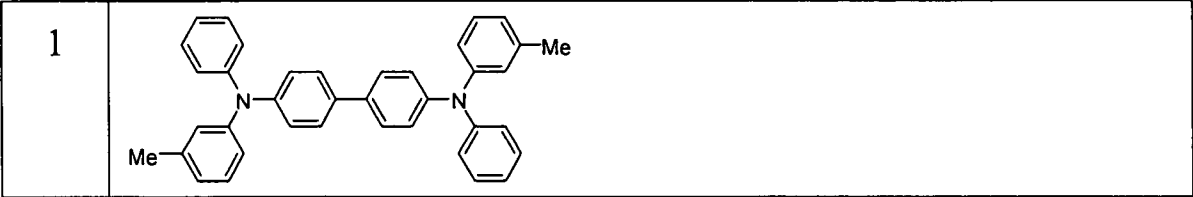
在一實施例中，第一化合物可為(例如)電洞傳送材料。電洞傳送材料係下文所述。舉例而言，第一化合物可為芳基胺或芳族胺化合物。在另一實施例中，電洞傳送材料不為芳基胺化合物。

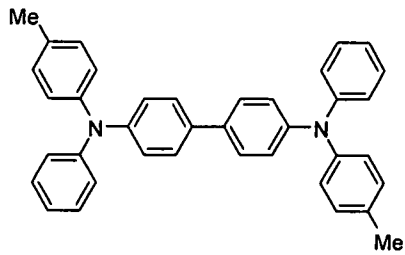
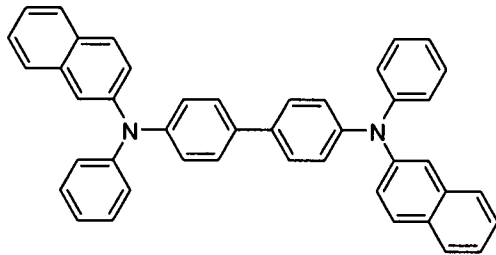
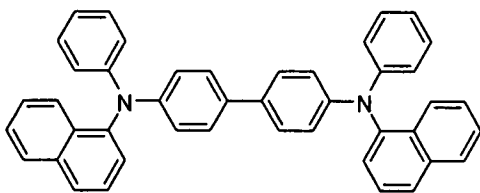
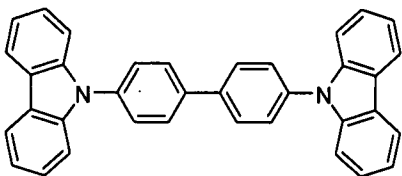
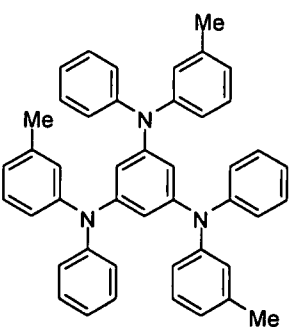
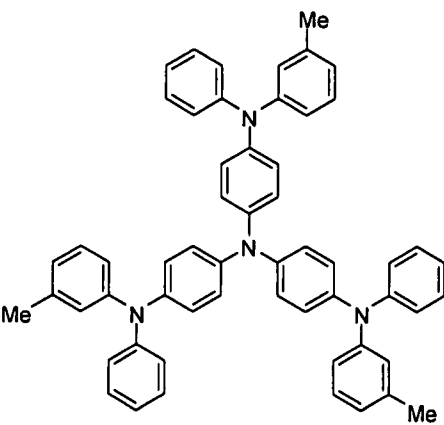
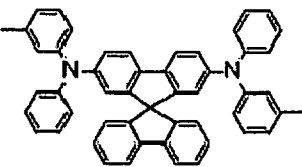
第一化合物可適於不具有將與金屬粒子及奈米粒子錯合之取代基。舉例而言，若第一化合物摻雜有銀化合物，且形成銀粒子及奈米粒子，則第一化合物應不結合至粒子及奈米粒子。結合使得純化困難，故難以去除粒子及奈米粒子。

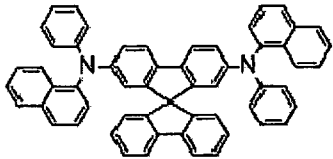
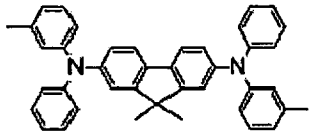
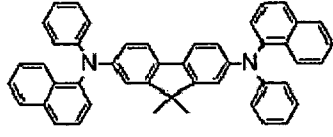
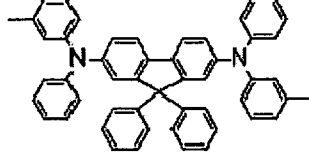
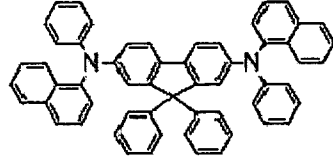
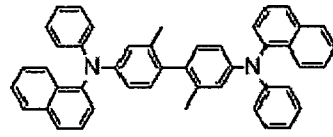
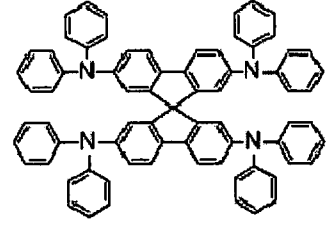
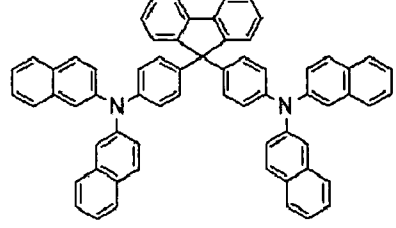
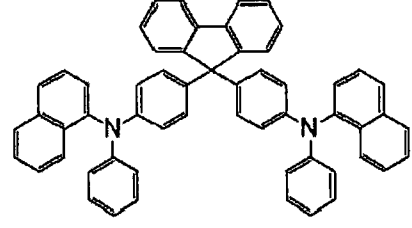
作為第一化合物之電洞傳送材料或化合物

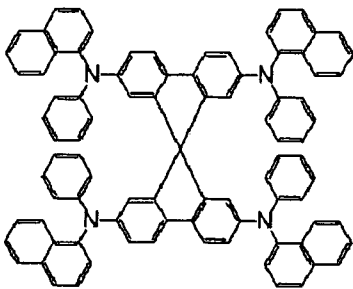
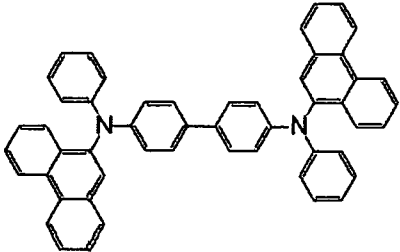
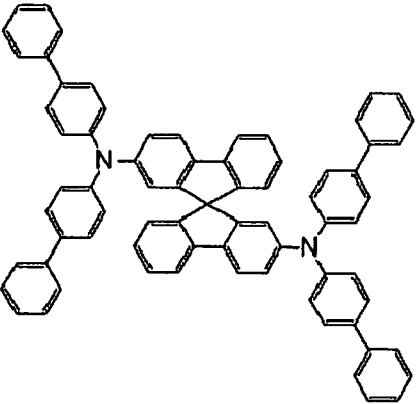
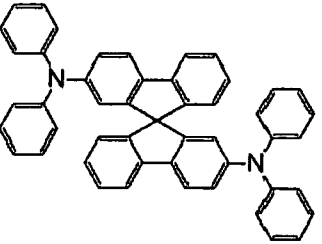
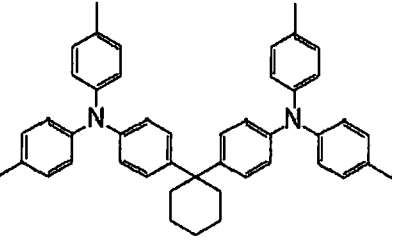
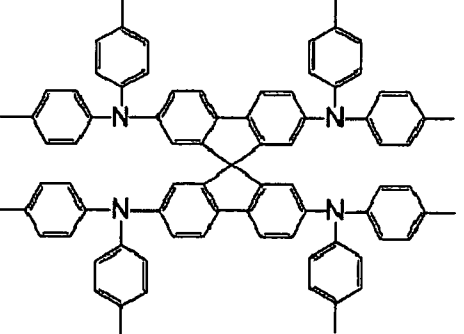
第一化合物可為電洞傳送化合物或材料。電洞傳送材料為業內已知且可自市面購得。其可為(例如)低分子量材料。其可為單體。視情況，舉例而言，其可含有可交聯官能基，例如乙烯基、苯并環丁烷、三氟乙烯氧基或丙烯酸酯基。

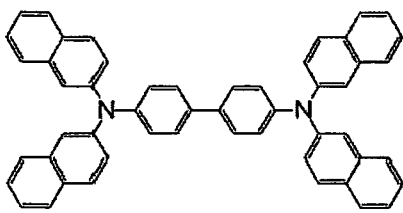
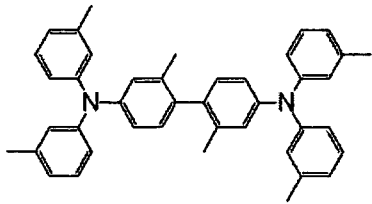
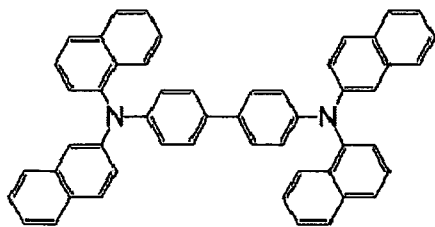
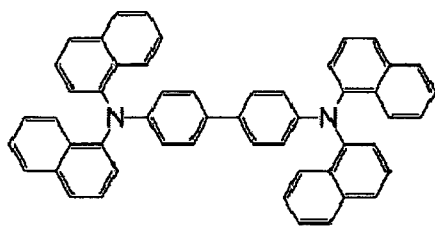
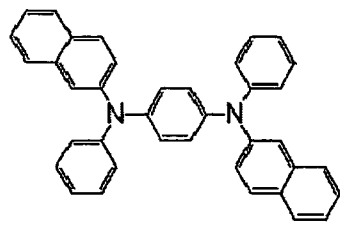
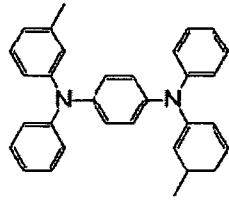
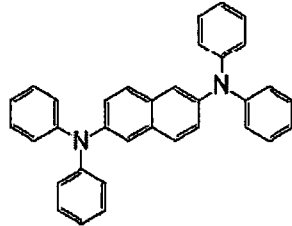
一種類型電洞傳送材料係芳基胺類別化合物，包括具有三級胺組份之化合物。舉例而言，電洞傳送材料可包括：

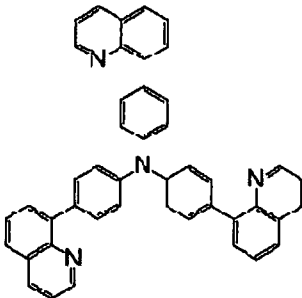
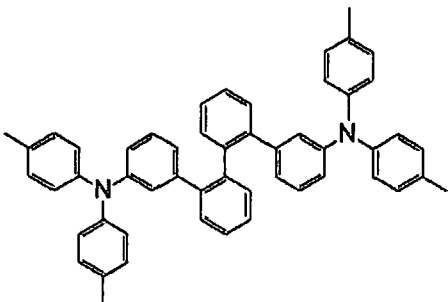
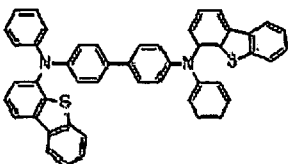


2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	

9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	

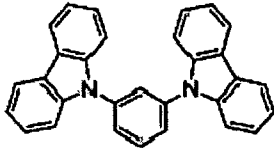
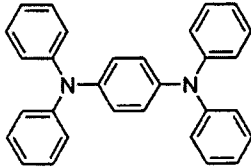
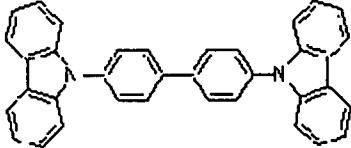
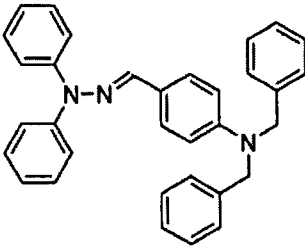
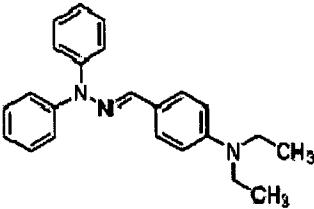
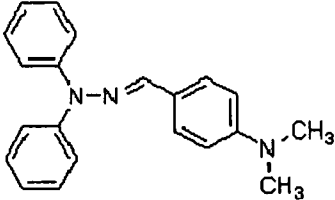
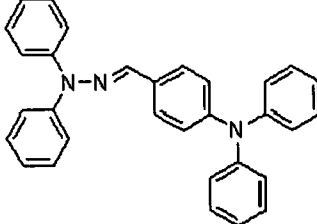
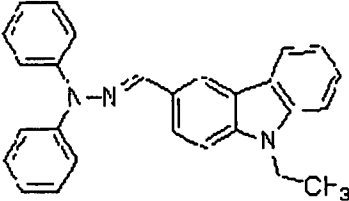
18	
19	
20	
21	
22	
23	

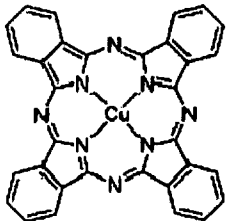
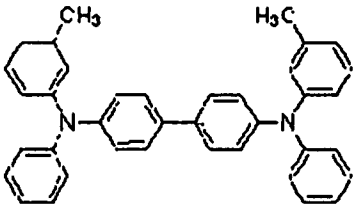
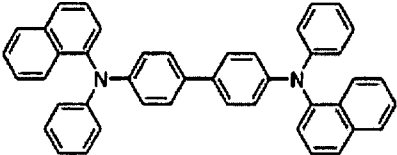
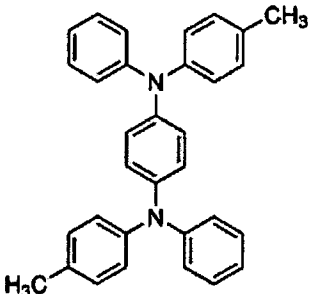
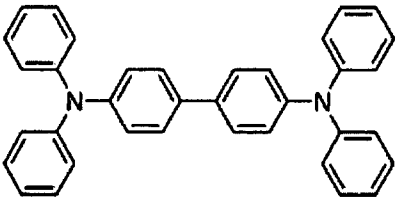
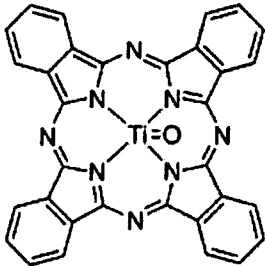
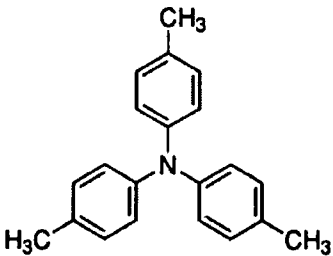
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	

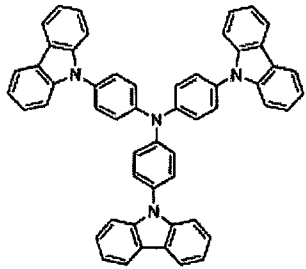
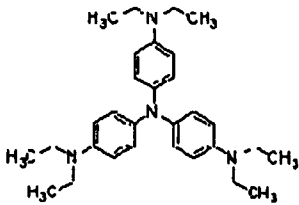
31	
32	
33	

其他實例包括：

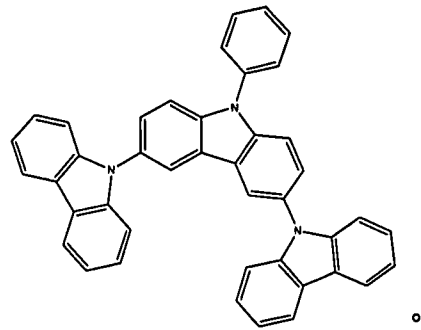
1		1,3,5-叁(二苯基胺基)苯
2		1,3,5-叁(2-(9-乙基咔唑基-3)伸乙基)苯
3		1,3,5-叁[(3-甲基苯基)苯基胺基]苯

4		1,3-雙(N-咔唑基)苯
5		1,4-雙(二苯基胺基)苯
6		4,4'-雙(N-咔唑基)-1,1'-聯苯
7		4-(二苄基胺基)苯甲醛-N,N-二苯基脞
8		4-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脞
9		4-(二甲基胺基)苯甲醛二苯基脞
10		4-(二苯基胺基)苯甲醛二苯基脞
11		9-乙基-3-咔唑甲醛二苯基脞

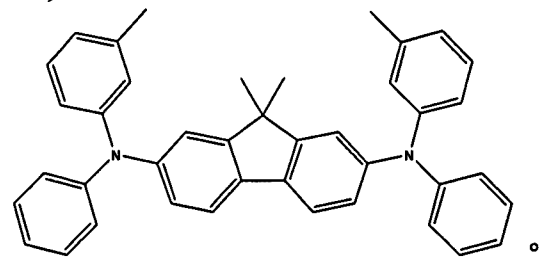
12		酞菁銅(II)
13		<i>N,N'</i> -雙(3-甲基苯基)- <i>N,N'</i> -二苯基聯苯胺
14		<i>N,N'</i> -二-[(1-萆基)- <i>N,N'</i> -二苯基]-1,1'-聯苯)-4,4'-二胺
15		<i>N,N'</i> -二苯基- <i>N,N'</i> -二-對-甲基苯基苯-1,4-二胺
16		四- <i>N</i> -苯基聯苯胺
17		氧鈦基酞菁染料內含物
18		三-對-甲基苯基胺

19		三(4-咔唑基-9-基苯基)胺
20		三[4-(二乙基胺基)苯基]胺

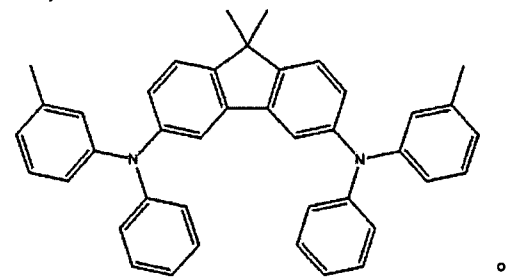
電洞傳送材料之另一實例可闡述為以下結構：



電洞傳送材料之另一實例可闡述為以下結構(DMFL-TPD)：

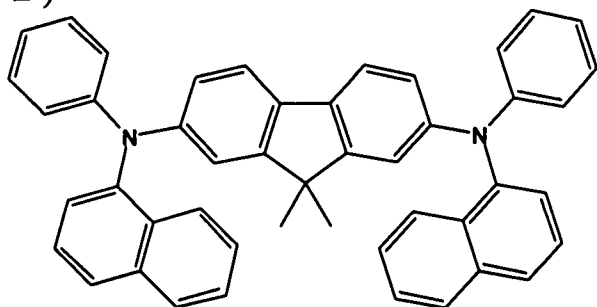


電洞傳送材料之另一實例可闡述為以下結構(DMFL-TPD)：

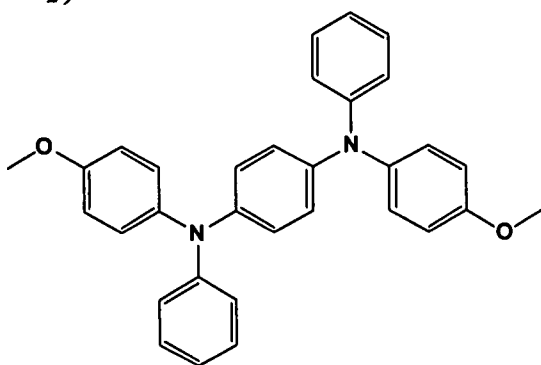


電洞傳送材料之另一實例可闡述為以下結構(DMFL-

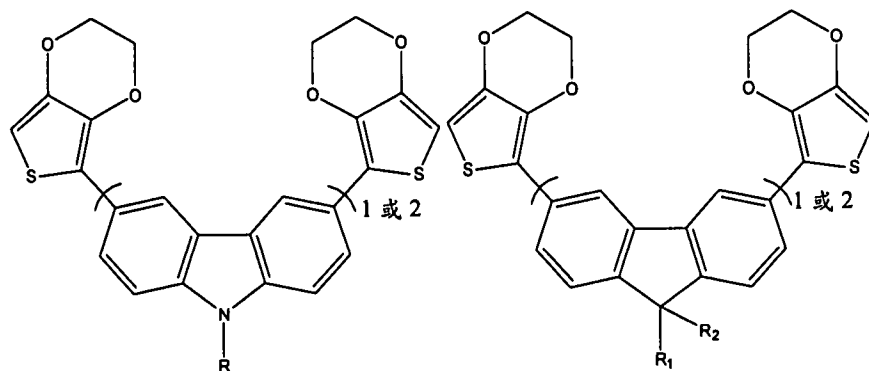
NPB)



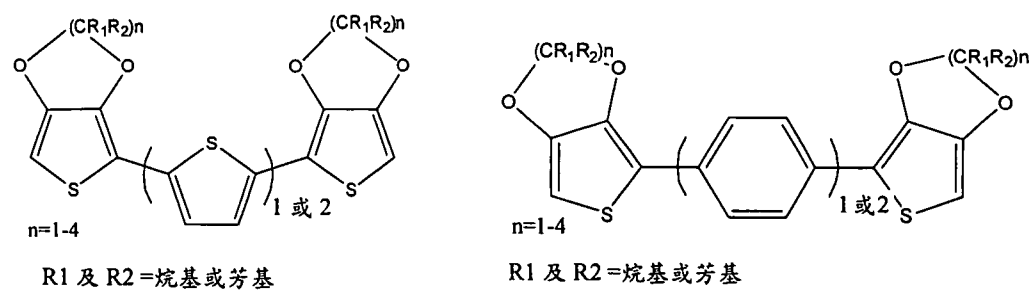
電洞傳送材料之另一實例可闡述為以下結構 (AMB-OMe₂) :



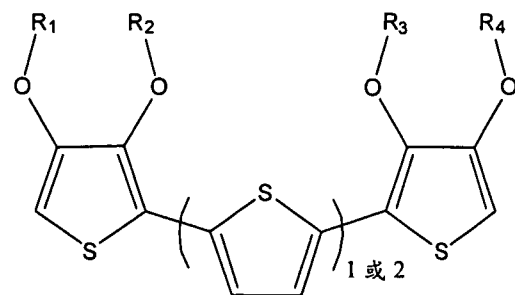
電洞傳送材料之額外實例係聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-丁基苯基)二苯基胺) (TFB)。額外實例包括：



其中 R、R₁ 及 R₂ 係 (例如) 視情況經取代烷基、烷氧基、芳基、雜芳基；

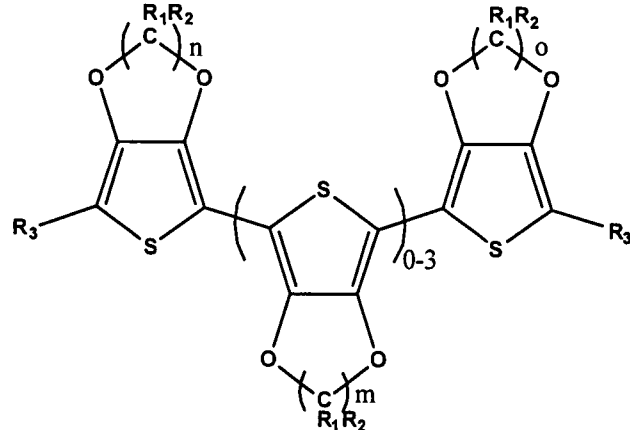


其中 R₁ 及 R₂ 係視情況經取代烷基、烷氧基、芳基、雜芳基；



其中 R₁、R₂、R₃ 及 R₄ 獨立地選自 H、視情況經取代烷基、烷氧基、芳基、雜芳基。

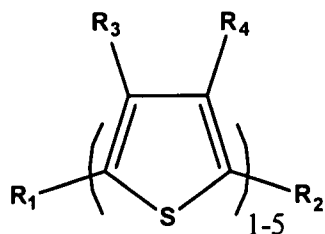
在另一實施例中，電洞傳送材料係：



其中 R₁、R₂ 及 R₃ 係視情況經取代烷基、烷氧基、芳基、雜芳基。

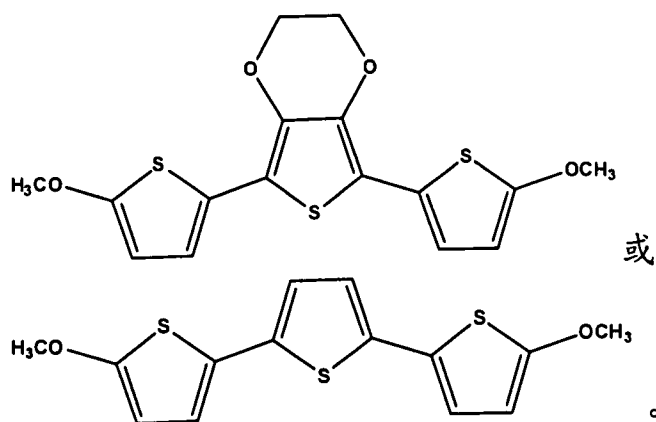
n、m 及 o 係 ≥ 1。

在另一實施例中，電洞傳送材料係：



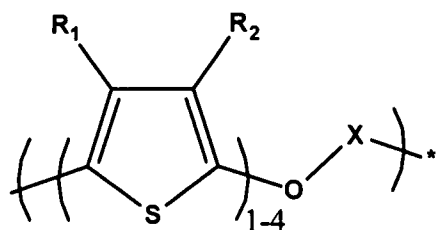
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立地為 H、視情況經取代烷基、烷氧基、芳基、雜芳基。

在另一實施例中，電洞傳送材料係：



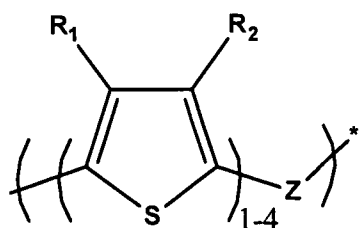
在另一實施例中，第一化合物係寬帶隙聚合物/共聚物，其中第一化合物之分子量小於 1,000 g/莫耳。

在另一實施例中，電洞傳送材料係



其中 R_1 及 R_2 係 H、視情況經取代烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜芳基、雜芳氧基且 X 係脂肪族或芳族二價基團，包括 C1-C20 基團，其中第一化合物之分子量小於 1,000 g/莫耳。

在另一實施例中，電洞傳送材料係



其中 R_1 及 R_2 係 H、視情況經取代烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜芳基、雜芳氧基且 Z 係二價基團，例如烷基、烷氧基或芳氧基，包括 C1-C20 基團，其中第一化合物之分子量小於 1,000 g/莫耳。

在另一實施例中，第一化合物係寡聚噻吩。

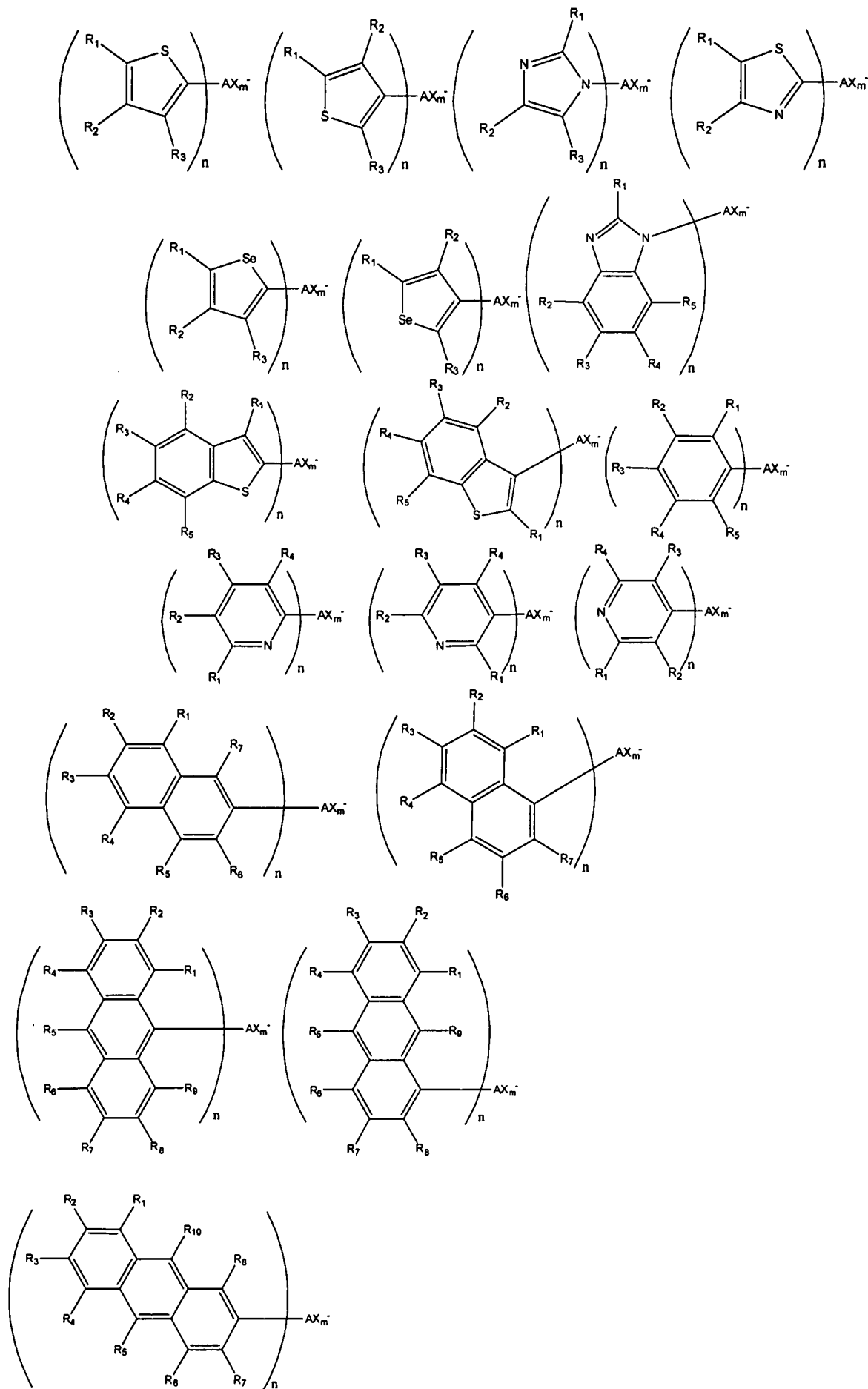
離子摻雜物

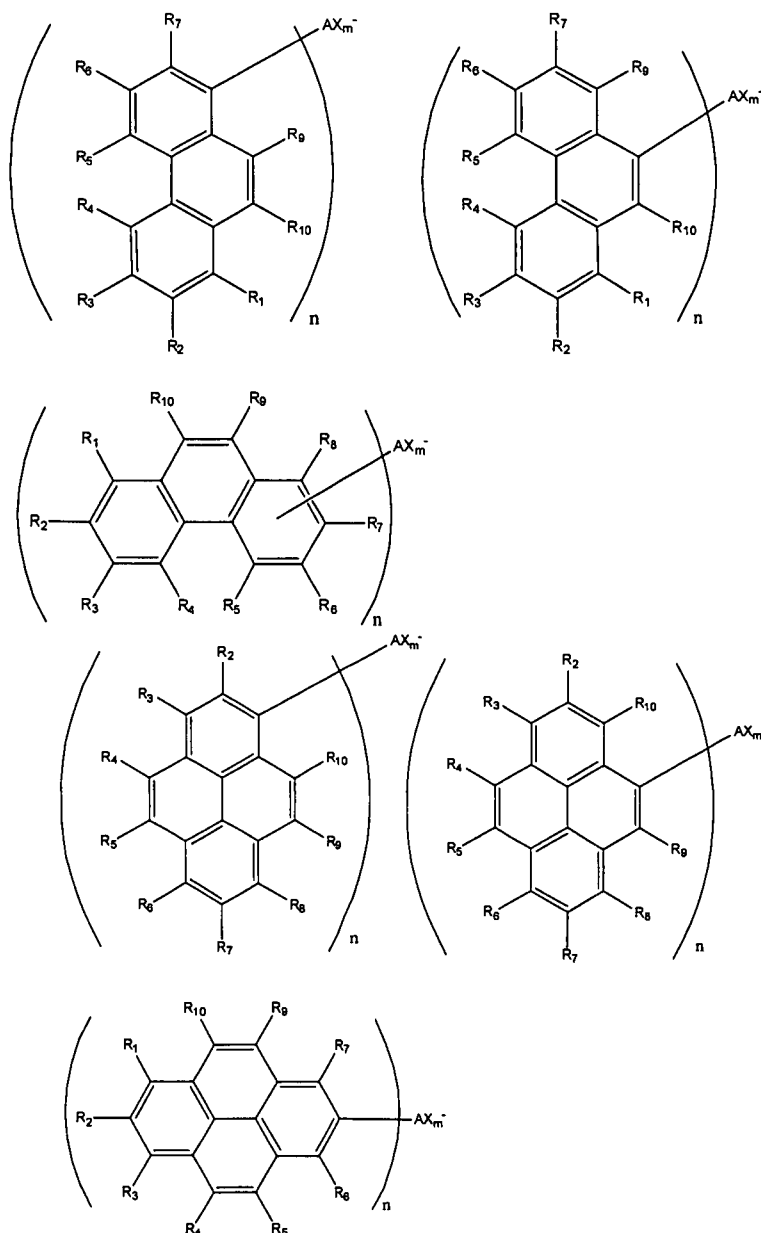
摻雜物為業內已知且可在摻雜反應中與第一化合物反應。摻雜物可為離子化合物。摻雜物可包含陽離子及陰離子。多種摻雜物闡述於(例如)US第13/104,598號(公開為為2011/0278559，受讓者：Plextronics公司)，其全文以引用方式併入本文中。

離子化合物之陽離子可為(例如)V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或Au。另外，離子化合物之陽離子可為(例如)金、鈿、銻、鐵及銀陽離子。銀陽離子係尤佳實例。

離子化合物之陰離子可為(例如)整個芳族或雜芳族陰離子。其可包含主族元素，例如硼。其可為(例如)芳基硼酸根陰離子。其可為(例如)視情況經取代四芳基硼酸根、或鹵化四芳基硼酸根、或四五氟苯基硼酸根(TPFB)。

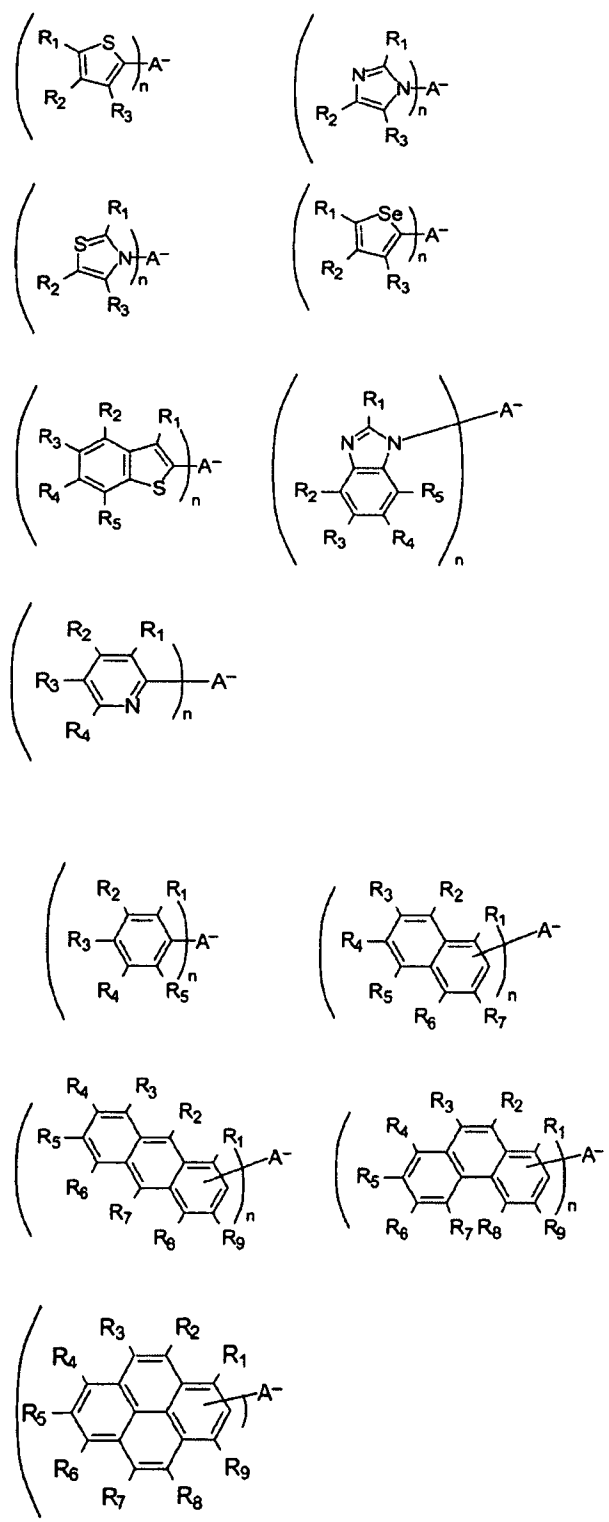
陰離子之實例包括由下列代表之結構：





其中R₁至R₁₀中之每一者獨立地為H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎵、磷、銻、SO₃或CO₂；X係F、Cl、Br、I或CN；n為0至6；且m係≤6-n。在一實施例中，n可為1至6。

在其他實施例中，陰離子可為由下列代表之結構中之至少一者：

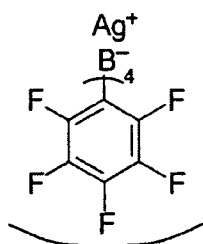


其中 R₁ 至 R₉ 可獨立地為 (例如) H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」可為硼、鎢、磷或銻；且 n 可為 n=1 至 6。舉例而言：若 A 係硼或鎢，則 n 為 4；若 A 係磷或銻，則 n 為 6。

在其他實施例中，摻雜物可為磺酸鹽或羧酸鹽，包括烷基、芳基及雜芳基之磺酸鹽及羧酸鹽。舉例而言，除硼、鎂、磷或銻外，上文12種結構中之A可為磺酸根或羧酸根基團。就該等12種結構之磺酸根及羧酸根實施例而言，n之值可為1。

磺酸鹽及羧酸鹽摻雜物之實例包括苯甲酸鹽化合物、甲磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽、對-甲苯磺酸鹽、五氟丙酸鹽、四氟硼酸鹽及/或三氟硼酸鹽。實例包括(2-硝基苯基)三氟硼酸鹽、苯并呋喃-5-三氟硼酸鹽、嘧啶-5-三氟硼酸鹽、吡啶-3-三氟硼酸鹽及2,5-二甲基噻吩-3-三氟硼酸鹽。其他實例包括陰離子，例如雙(三氟甲磺酰基)鹽亞胺根、七氟丁酸根、六氟銻酸根、六氟砷酸根、六氟磷酸根及四氟硼酸根。

在一較佳實施例中，摻雜物包含四(五氟苯基)-硼酸銀，且由下列代表：



陰離子 TPFB 為業內已知。例如，參見 Hijazi 等人，*European J. Inorganic Chemistry*, 2008, 18, 2892-2898；Ogawa 等人，*Organometallics*, 2005, 24(20), 4842-4844；Kuprat 等人，*Organometallics*, 2010, 29(6), 1421-1427 (表明 AgTPFB 之穩定性低於 LiTPFB)。TPFB 可與包括單價及

二價陽離子在內之多種陽離子錯合，且亦可與極性及非極性配體(例如乙腈、二氯甲烷、乙醚、戊烷、苯或甲苯)配位或錯合。具體而言，兩個乙腈配體可為TPFB錯合物之一部分。

在一實施例中，摻雜物可為銀鹽，例如四(五氟苯基)硼酸銀。銀離子可經歷至或自銀金屬及導電聚合物之電子轉移。例如，參見Lebedev等人，*Chem. Mater.*, 1998, 10, 156-163。

在最終調配物中，組合物可顯著不同於原始組份之組合。

一些實施例允許自摻雜過程去除反應副產物。舉例而言，可藉由過濾去除諸如銀等金屬。

在一實施例中，可自組合物排除諸如碘鎘鹽等陽離子及EP 1725079及/或US 2007/0207341中所述其他摻雜物陽離子。在一實施例中，可排除諸如以下等陰離子：不完全為芳族陰離子之陰離子，例如 $[\text{BF}_4]$ 、 $[\text{PF}_6]$ 及雙(三氟甲烷磺醯亞胺)。然而，該等陰離子在一些實施例中可以較小量使用以減小電阻率，同時維持良好的電洞注射。

摻雜物之其他實施例包含在美國專利第7,785,740號(「Overcharge Protection for Electrochemical Salts」)中發現之化合物及鹽(包括陰離子)，其全文以引用方式併入本文中。所述 M_aQ 過充保護鹽包含(作為Q)硼酸鹽及雜硼酸鹽簇，其中M係陽離子且a可為諸如1或2等整數。在其他實施例中，鹽之陰離子可表示為 $(\text{B}_{10}\text{F}_x\text{Z}_{10-x})^{2-}$ 及 $(\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x})^{2-}$ 。

，其中Z可代表H、Cl、Br或OR，其中R可為(例如)H、C₁₋₈烷基或氟烷基、或C₁₋₃烷基或氟烷基。x之值可為(例如)4至12、或7至12、或7至11。可使用鹽之混合物。

將第一化合物與離子摻雜物組合

在一實施例中，可在第一溶劑系統中將第一化合物(當呈其中性形式時)與離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物。離子摻雜物包含陽離子及陰離子。此組合可產生陽離子之中性形式。舉例而言，可將金屬陽離子轉化為零態金屬。因組合可形成粒子及/或奈米粒子。第一經摻雜反應產物可包含第一化合物之氧化形式及陰離子。

可在如業內已知控制溫度及壓力及溶劑之條件下實施組合步驟。舉例而言，溫度可為(例如)0°C至50°C。可使用環境溫度，例如，20°C至30°C。可使用大氣壓力。視需要，可排除光或UV光。

第一溶劑系統

第一溶劑系統可適於溶解第一化合物及第一離子摻雜物，且允許該等反應物之間之反應。第一溶劑系統在完成摻雜反應後可部分或全部去除。

可使用水性及非水性溶劑系統。在一實施例中，第一溶劑系統包含至少90 wt.%有機溶劑、或至少95 wt.%有機溶劑、或至少99 wt.%有機溶劑。在一實施例中，水係以小於1 wt.%、或小於0.1 wt.%、或小於0.01 wt.%存在。視需要，在第一溶劑系統中可存在一種以上溶劑。

通常，所用溶劑係非水性有機溶劑。更通常地，所用溶

劑係非質子非水性溶劑。在至少一些實例中，使用非質子非水性溶劑可提供增加利用對質子敏感之發射體技術之裝置之壽命的額外益處。該等裝置之實例包括PHOLED。

在一實施例中，溶劑不含氧。在一實施例中，溶劑不含質子，如(例如)參見ROH化合物(醇)。

可使用鹵化溶劑(包括二氯甲烷)。本溶劑系統中所用常見溶劑包括(例如)芳族溶劑。使用諸如四氫呋喃、氯仿、二氯甲烷或芳族烴形式之溶劑。額外溶劑包括四氫呋喃(THF)、氯仿、烷基化苯、鹵代苯、NMP、DMF、DMAc、DMSO、甲基乙基酮、環己酮、氯仿、二氯甲烷、乙腈、丙酮、THF、二噁烷、二噁烷、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈或其組合。共軛聚合物通常在該等溶劑中高度可溶且高度可處理。

就環境依從性而言，可選擇一或多種非鹵化溶劑。可實質上或完全地排除鹵化溶劑(例如，以總溶劑載劑體積計，以小於10%、或小於5%、或小於1%、或小於0.1%使用)。在衡量該等額外因素時，查閱諸如以下等參考文獻可有所幫助：Chereinisnoff, N.P, *Industrial Solvents Handbook*，第2版(Marcel Dekker, New York, 2003)；Ash, M, *Handbook of Solvents*，第2版(Syapse Information Resources, 2003)；Wypych, G. , *Handbook of Solvents (Chemical)* (Noyes Publications, 2000)；Hansen, C.M.、Durkee, J. 及 Kontogeorgis, G , *Hansen Solubility*

Parameters: A User's Handbook (Taylor and Francis, 2007); 所有參考文獻之全文皆以引用方式併入。關於包含兩種或更多種溶劑之溶劑系統之選擇的更詳細論述參見2008年8月20日申請之U.S. 61/090,464(亦參見美國專利公開案2010/0043876)，其全文以引用方式併入。

另一選擇為，選擇一種以上之溶劑以在溶劑系統中使用可能有用。

考慮之溶劑可包括醚(視情況經C₁-C₁₀烷基鏈取代)，例如苯甲醚、乙氧基苯、二甲氧基苯及二醇醚，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；以及上文所提及乙二醇及丙二醇醚之更高碳數類似物(三-及四-)。

可考慮又一些溶劑，例如乙二醇單醚乙酸酯及丙二醇單醚乙酸酯，其中該醚可選自(例如)：甲基醚、乙基醚、正丙基醚、異丙基醚、正丁基醚、第二丁基醚、第三丁基醚、環己基醚。此外，可考慮上列之更高碳數二醇醚類似物，例如二-、三-及四-。實例包括(但不限於)丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯。

再一些可能的溶劑包括脂肪族及芳族酮，例如丙酮基丙酮、甲基異丁基酮、甲基異丁烯基酮、2-乙酮、2-戊酮、苯乙酮、乙基苯基酮、環己酮、環戊酮、甲基乙基酮。在

一些實施例中，避免該等溶劑。在一些實施例中，避免在位於酮之 α 位之碳上具有質子之酮，例如環乙酮、甲基乙基酮及丙酮。

額外可能溶劑包括極性溶劑，例如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、四亞甲基亞砷及諸如此類。其他實例包括環醚，例如，四氫呋喃(THF)。可使用溶劑(例如1,3-二氧戊環、THF)以使得可避免溶劑之聚合。其他實例係腈溶劑，例如3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、3-丙氧基丙腈、3-丁氧基丙腈、苄腈、乙腈。再一些溶劑係碳酸酯，例如碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸丙酯。

較佳溶劑群係甲苯、二甲苯、四氫萘、均三甲苯、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、苯甲醚、四氫呋喃、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、1,2-二甲氧基乙烷、及二乙二醇二乙基醚及其組合。其他較佳溶劑組合顯示於工作實例部分中(包括二氯甲烷)。

分離第一經摻雜反應產物

可對第一經摻雜反應產物實施純化製程(包括經以固體形式分離)。舉例而言，溶劑可部分或全部去除。舉例而言，可自第一經摻雜反應產物去除陽離子之中性形式。此可能意指去除金屬之粒子及奈米粒子。去除方法包括(例如)過濾。另外，可添加更大粒子並收集該等粒子。

具體而言，可藉由(例如)通過矽藻土床或至少一種玻璃

纖維過濾器(堆疊或未堆疊；0.5微米)自第一反應產物清除金屬。舉例而言，可用玻璃注射器使約50 mL呈溶液形式之摻雜物通過矽藻土床(堆疊乾燥；直徑26 mm，厚15 mm)。可施加微弱壓力以提高溶液流動速率。在另一實施例中，可使用金屬粉末將產物游離金屬沈澱至該粉末上以使純化製程更有效。可分離氧化電洞傳送材料並以固體形式(例如粉末)提供。

可去除陽離子之中性形式(例如，零價金屬或銀金屬)以使得其以極低量(例如，小於1 wt.%、或小於0.1 wt.%、或小於0.01 wt.%)存在。

第一反應產物之功函數可比共軛聚合物之功函數更大、負值更高。舉例而言，其可為-4.7 eV至-6 eV。具體值包括(例如)-5.1 eV、-5.2 eV、-5.3 eV、-5.4 eV、-5.5 eV、-5.6 eV、-5.7 eV、-5.8 eV及更大、負值更高之值。

可藉由諸如AC-2儀器配置(Riken-Keiki)等方法來量測功函數。

共軛聚合物

另外，可提供具有中性形式及氧化形式之共軛聚合物。可在第二溶劑系統中將此共軛聚合物組合與經分離第一經摻雜反應產物以形成第二經摻雜反應產物。共軛聚合物與第一化合物不同。

共軛聚合物可具有(例如)至少5,000 g/mol、或至少10,000 g/mol、或至少20,000 g/mol之數量平均分子量。

共軛聚合物之功函數可為(例如)-4.2 eV至-6.0 eV、

或 -4.9 eV 至 -5.6 eV。

共軛聚合物之功函數可比第一經摻雜反應產物之功函數之負值低(例如)至少 0.3 eV、0.5 eV、0.8 eV、或至少 0.9 eV、或至少 1.0 eV、或至少 1.1 eV、或至少 1.2 eV、或至少 1.3 eV(例如，-4.3 eV 比第一經摻雜反應產物之 -5.6 eV 之負值低 1.3 eV)。

共軛聚合物(包括其在有機電子裝置中之用途)為業內已知。例如，參見 Friend, 「Polymer LEDs」 *Physics World*, 1992 年 11 月，5, 11, 42-46；例如，參見 Kraft 等人，「Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light」 *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 402-428。另外，導電或共軛聚合物闡述於 *The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, 1990，第 298 頁至第 300 頁中，其包括聚乙炔、聚(對伸苯基)、聚(對苯硫醚)、聚吡咯及聚噻吩，包括該等聚合物及該等聚合物系統中之衍生物之家族，該文獻之全文以引用方式併入本文中。此參考文獻亦闡述聚合物之摻合及共聚，包括嵌段共聚物形成。

共軛聚合物闡述於(例如)美國專利第 8,017,241 號及美國專利公開案 2006/0078761；2006/0175582；及 2009/0256117(受讓者：Plextronics)中。

共軛聚合物可為包括聚噻吩在內之任一共軛聚合物，且可為均聚物、共聚物或嵌段共聚物。合成方法、摻雜及聚合物特徵(包括具有側基之區域規則性聚噻吩)提供於(例

如)頒予 McCullough 等人之美國專利第 6,602,974 號及頒予 McCullough 等人之第 6,166,172 號中，該等專利之全文以引用方式併入本文中。額外說明可參見 Richard D. McCullough 之文章「The Chemistry of Conducting Polythiophenes」, *Adv. Mater.* 1998, 10, 第2期, 第93頁至第116頁及其中所引用的參考文獻中，其全文以引用方式併入本文中。熟習此項技術者可使用之另一參考文獻係 *Handbook of Conducting Polymers*, 第2版, 1998, 第9章, McCullough 等人, 「Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives」, 第225頁至第258頁, 該文獻之全文以引用方式併入本文中。此參考文獻亦闡述於「Electroluminescence in Conjugated Polymers」, 第29章, 第823頁至第846頁中, 其全文以引用方式併入本文中。

聚噻吩進一步闡述於(例如)Roncali, J., *Chem. Rev.* 1992, 92, 711 ; Schopf 等人, *Polythiophenes: Electrically Conductive Polymers*, Springer: Berlin, 1997中。例如, 亦參見美國專利第4,737,557號及第4,909,959號。

聚合物半導體闡述於(例如)Katz 等人之「Organic Transistor Semiconductors」, *Accounts of Chemical Research*, 第34卷, 第5期, 2001, 第359頁(包括第365頁至第367頁)中, 其全文以引用方式併入本文中。

共軛聚合物可(例如)包括嵌段共聚物在內之共聚物。嵌段共聚物闡述於(例如)Noshay 及 McGrath 之 *Block*

Copolymers, Overview and Critical Survey, Academic Press, 1977。舉例而言，此教材闡述A-B二嵌段共聚物(第5章)、A-B-A三嵌段共聚物(第6章)、及 $-(AB)_n$ -多嵌段共聚物(第7章)，在本發明中該等嵌段共聚物可形成嵌段共聚物類型之基礎。

包括聚噻吩在內之額外嵌段共聚物闡述於(例如)以下文獻中：Francois等人，*Synth. Met.* 1995, 69, 463-466，其全文以引用方式併入；Yang等人，*Macromolecules* 1993, 26, 1188-1190；Widawski等人之*Nature(London)*，第369卷，1994年6月2日，387-389；Jenekhe等人之*Science*，279，1998年3月20日，1903-1907；Wang等人，*J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6855-6861；Li等人，*Macromolecules* 1999, 32, 3034-3044；Hempenius等人，*J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 2798-2804。

可用於使具有側鏈之導電聚合物溶解之取代基包括烷氧基及烷基(其包括(例如) C_1 至 C_{25} 基團)、以及包括(例如)氧與氮之雜原子系統。具體而言，可使用具有至少三個碳原子、或至少五個碳原子之取代基。可使用混合取代基。該等取代基可為非極性、極性或官能性有機取代基。側基可稱為取代基R，其可為(例如)烷基、全鹵基烷基、乙烯基、炔基、烷氧基、芳氧基、乙烯氧基、硫代烷基、硫代芳基、羧游離基、硫代羧游離基，且視情況可經除氫外的原子取代。

共軛聚合物可包含雜環單體重複單元，且雜環聚合物尤

佳。尤佳系統係聚噻吩系統、區域規則性聚噻吩系統、3-取代之聚噻吩系統及3,4-二取代之聚噻吩系統。在一些實施例中，共軛聚合物包含至少一種在3位或4位或二個位置包含烷氧基取代基之聚噻吩。烷氧基可包含將該基團連接至聚噻吩主鏈之氧原子，亦視情況在基團(例如，聚酯側基)中包含額外雜原子(如氧)。聚合物可自Plextronics公司(Pittsburgh, PA)獲得，其包括例如以聚噻吩為主之聚合物(例如PLEXCORE、Plexcoat及類似材料)。

3-取代之聚聚噻吩

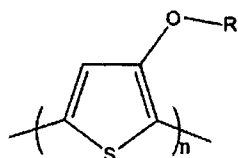
共軛聚合物及使用該聚合物之調配物及裝置之一個重要實例係3-取代之聚噻吩(包括均聚物及共聚物)。較佳地，3-取代之聚噻吩可為聚(3-烷氧基噻吩)。在本文所用聚(3-烷氧基噻吩)中，烷氧基側基經由氧原子鍵結至噻吩且在取代基中可存在額外原子，以使得該烷氧基可為(例如)聚醚。舉例而言，本文所用烷氧基可為(例如)甲氧基乙氧基乙氧基。

共軛聚合物可為立體無規或區域規則性材料。區域規則度可為(例如)約0%至100%、或約25%至99.9%、或約50%至98%。

具體而言，共軛聚合物及使用該聚合物之調配物及裝置之另一重要實例係區域規則性聚噻吩。較佳地，聚噻吩之區域規則度可為(例如)至少約85%、或至少約95%、或至少約98%。在一些實施例中，區域規則度可為至少約70%、或至少約80%。在再一實施例中，區域規則性聚噻

吩具有至少約90%之區域規則度、或至少約98%之區域規則度。

聚(3-烷氧基噻吩)之一實例可由下列代表：



其中R可為(例如) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$ -n(「rr-PBETh」)、或 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$ -n(「rr-PDBEPTh」)、或 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ (rr-PMEET)、或 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_5$ 。

聚合度「n」不受特別限制，但可為(例如)2至500,000或5至100,000或10至10,000、或10至1,000、10至500、或10至100。在許多情形下，且聚合物之數量平均分子量介於約5,000與100,000 g/mol之間。如業內已知，n可為代錶鏈長度之統計分佈之平均數量。在鏈中亦可存在最少量其他單體以使得使用共聚物。

3,4-二取代之聚噻吩

共軛聚合物及使用該聚合物之調配物及裝置之一個重要實例係3,4-二取代之聚噻吩(包括均聚物及共聚物)。較佳地，3,4-二取代之聚噻吩可為聚(3,4-二烷氧基噻吩)，其中如上文所述，烷氧基側基可包含複數個雜原子，且聚(3,4-二烷氧基噻吩)可為(例如)聚(3,4-二聚醚)-噻吩。聚醚係具有一個以上醚基之分子。烷氧基及聚醚側基可向聚合物主鏈鏈供給電子。

3,4-二取代之聚噻吩可具有對稱單體重複單元。通常，

3,4-二取代之聚噻吩包含3,4-取代之噻吩作為重複單元，其中氧原子直接附接至二取代噻吩之3-位及4-位且該重複單元經由2-位及5-位聚合。取代基可用於溶解具有側鏈之3,4-取代之噻吩，該等側鏈可包括烷氧基及聚醚，包括(例如)直鏈或具支鏈碳鏈，例如，C₁至C₂₅基團，其中該等鏈中之1個、2個、3個、4個、5個或6個碳原子可由雜原子(例如氧及/或氮)代替。

共軛聚合物可藉由使(例如)以下單體單元聚合來製備：2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩或2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-丁氧基丁氧基)丁氧基)噻吩；及2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-甲氧基甲氧基)甲氧基)噻吩。

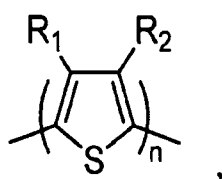
任何已知聚合方法皆可用來獲得3,4-二取代之聚噻吩。通常，聚合物本身可藉由使用鎳觸媒使二烷氧基噻吩或二聚醚噻吩之2,5-二溴衍生物進行GRIM聚合來獲得。

對稱單體之GRIM聚合闡述於(例如)Campos等人，*Photovoltaic Activity of a PolyProDOT Derivative in a Bulk Heterojunction Solar Cell*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006年8月中。

共軛聚合物可為3,4-二取代之聚噻吩，例如聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基、聚(3,4-雙(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-雙(2-(2-甲

氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基丁氧基)丁氧基)噻吩)-2,5-二基；及聚(3,4-雙(2-(2-甲氧基甲氧基)甲氧基)噻吩)-2,5-二基。

通常，共軛聚合物可為由下列代表之3,4-二取代之聚噻吩：



其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之烷氧基或烷氧基雜原子基團，例如，烷氧基烷氧基烷氧基部分，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之烷氧基烷氧基雜原子基團，例如，烷氧基烷氧基烷氧基部分；或

其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之烷基及視情況經取代之芳氧基，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之烷基及視情況經取代之芳氧基。可選取代之取代基之實例包括羥基、苯基及額外視情況經取代之烷氧基。該等烷氧基可進而視情況經羥基、苯基或烷氧基取代；或

其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之環氧烷，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之環氧烷。取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基；或

其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之環氧乙烷或視情況經取代之環氧丙烷或其他低碳伸烷氧基單元，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之環氧乙烷或視情況經取代之環氧丙烷或

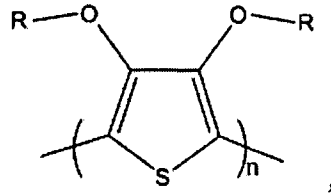
其他低碳伸烷氧基單元。取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基；或

其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之伸烷基，例如亞甲基或伸乙基，其中取代基為(例如)視情況經取代之伸烷氧基，伸乙氧基或伸丙氧基；取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之伸烷基，例如亞甲基或伸乙基，其中取代基為(例如)視情況經取代之伸烷氧基，例如伸乙氧基或伸丙氧基；取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基。

另外，取代基 R_1 及 R_2 可藉由氧原子(如烷氧基或苯氧基)連接至噻吩，其中該取代基之特徵在於分別為相應的醇或酚。舉例而言，醇可為直鏈或具支鏈，且可具有C2至C20、或C4至C18、或C6至C14個碳原子。醇可為(例如)烷基醇、或乙二醇、或丙二醇、或二乙二醇、或二丙二醇、或三丙二醇。額外實例可為單乙二醇醚及乙酸酯、二乙二醇醚及乙酸酯、三乙二醇醚及乙酸酯及諸如此類。可經由氧原子連接至噻吩環之醇之實例包括己基溶纖劑、Dowanol PnB、乙基卡必醇(carbitol)、Dowanol DPnB、苯基卡必醇、丁基溶纖劑、丁基卡必醇、Dowanol DPM、二異丁基甲醇、2-乙基己基醇、甲基異丁基甲醇、Dowanol Eph、Dowanol PnP、Dowanol PPh、丙基卡必醇、己基卡必醇、2-乙基己基卡必醇、Dowanol DPnP、Dowanol TPM、甲基卡必醇、Dowanol TPnB。該等商品名為業內熟知。聚噻吩取代基(包括各種烷氧基及聚醚取代基)及調配

物闡述於(例如)2007年7月13日申請之美國專利申請案11/826,394(美國公開案2008/0248313)中。

3,4二取代之聚噻吩之一實例可由下列代表：



其中R可由 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Bu}-n$ 代表。

上文所示結構之聚合度「n」無特別限制，但可為(例如)2至500,000或5至100,000或10至10,000、或10至1,000、10至500、或10至100。如業內已知，n可為統計平均值。在許多情形下，且聚合物具有介於約5,000 g/mol與100,000 g/mol之間之數量平均分子量。在一些實施例中，R可為單烷氧基、二烷氧基、三烷氧基或四烷氧基且共軛聚合物係聚(3,4-二烷氧基噻吩)或聚(3,4-二聚醚噻吩)。

側基之一實例係丁氧基乙氧基(乙氧基)且聚合物可為聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)。

在一實施例中， R_1 及 R_2 可為 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Bu}-n$ (「PDBEETH」)。

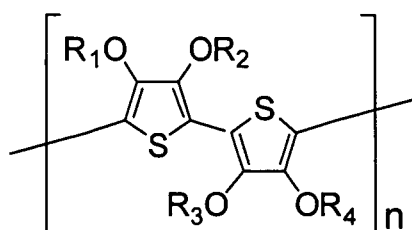
在一實施例中， R_1 及 R_2 可形成橋接單元(例如，可形成環)，如參見用於PEDOT/PSS中之PEDOT。橋接單元可為(例如)-O-BG-O-，其中BG係視情況經取代橋接基團(例如， $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$)。

在一實施例中， R_1 與 R_2 未形成橋接基團。其未形成環。

在另一實施例中，共軛聚合物可為包含包含3,4-二取代

之噻吩之重複單元之共聚物，利用在3-位及4-位處之氧原子將取代基連接至噻吩環，且利用在2-位及5-位處之碳-碳鍵鄰接重複單元。取代基可用於溶解具有側鏈之3,4-取代之噻吩，該等側鏈可包括烷氧基及聚醚，包括(例如)直鏈或具支鏈碳鏈，例如， C_1 至 C_{25} 基團，其中該等鏈中之1個、2個、3個、4個、5個或6個碳原子可由雜原子(例如氧及/或氮及/或硫)代替。3,4-二取代之聚噻吩可具有對稱單體重複單元。注意在環之3-位及4-位處之取代基可經由共價鍵彼此連接，如在3,4-伸乙基二氧基取代之實例中之情形。取代基之實例係提供於(例如)2009年4月10日申請之頒予Brown等人之美國專利申請案第12/422,159號(PCT/US09/040257)及2008年12月2號申請之頒予Brown等人之美國臨時申請案第61/119,239號中，二者之全文均以引用方式併入本文中。

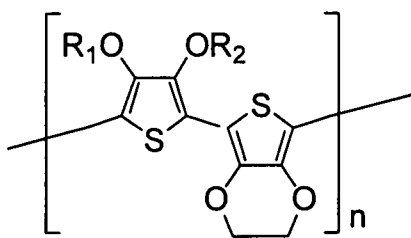
此共聚物之實例係由下列代表之交替共聚物：



其中 n 代表括號內部分在鏈中重複之次數； R_1 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基； R_2 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基； R_3 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情

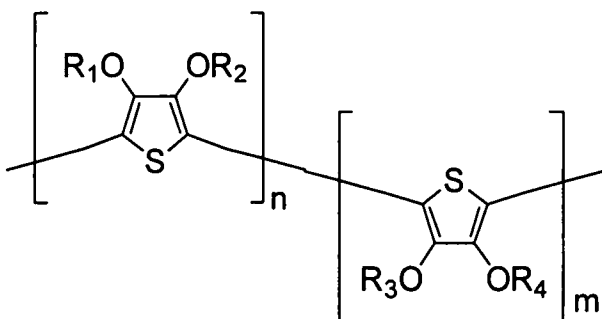
況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基；且 R_4 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基。 R_1 及 R_2 可由共價鍵連接。 R_3 及 R_4 可由共價鍵連接。

此共聚物之另一實例係由以下代表之交替共聚物：



其中 n 代表括號內部分在鏈中重複之次數； R_1 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基；且 R_2 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基。 R_1 及 R_2 可由共價鍵連接。

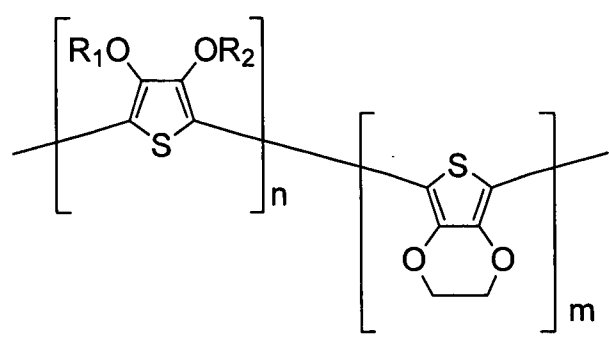
此共聚物之又一實例係由以下代表之無規共聚物：



其中 n 代表第一括號內部分在鏈中出現之次數且 m 代表第二括號內部分在鏈中出現之次數； R_1 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基。

經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基； R_2 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基； R_3 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基；且 R_4 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基。 R_1 及 R_2 可由共價鍵連接。 R_3 及 R_4 可由共價鍵連接。

此共聚物之再一實例係由以下代表之無規共聚物：

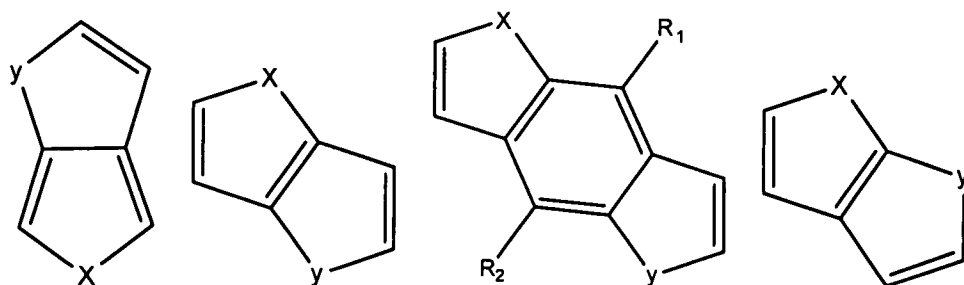


其中 n 代表第一括號內部分在鏈中出現之次數且 m 代表第二括號內部分在鏈中出現之次數； R_1 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基；且 R_2 獨立地包含烷基、視情況經取代烷基、烯基、視情況經取代烯基、炔基、視情況經取代炔基、芳基、視情況經取代芳基。 R_1 及 R_2 可由共價鍵連接。

在一些實施例中，共聚物包含至少一種第一噻吩單體及至少一種第二噻吩單體，各自利用在3-位及4-位處之氧原

子將取代基連接至噻吩環，其中第一噻吩單體上之取代基包含至少5個碳或雜原子之鏈且其中第二噻吩單體上之取代基包含少於5個碳或雜原子之鏈。

在另一實施例中，共軛聚合物可為單-及/或二-烷氧基噻吩共聚物。在一實施例中，共聚物由本文所述烷氧基噻吩單元構成。舉例而言，烷氧基噻吩可為頒予 V. Seshadri 等人之 PCT/US2010/061024 中所述彼等中之一或多者，該專利以引用方式併入本文中。在另一實施例中，共聚物由本文所述及/或業內已知之烷氧基噻吩單元構成。在另一實施例中，均聚物及/或共聚物包含一或多種由下列代表之單體子單元或由其組成：



其中 X 及 Y 獨立地選自 S、O、N、Se 及 Te。R₁ 及 R₂ 係 H，其視情況經取代。

將共軛聚合物與經分離第一經摻雜反應產物組合

可在第二溶劑系統中將經分離第一經摻雜反應產物與呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包含共軛聚合物之氧化形式及陰離子之第二經摻雜反應產物。可如業內已知控制反應條件(例如溫度及壓力)，且可使用環境溫度及大氣壓力。

另外，此摻雜產生第一化合物之中性形式。視需要可去

除由共軛聚合物之摻雜形成之第一化合物。

摻雜後，共軛聚合物之氧化形式之功函數可比共軛聚合物更大、負值更高。變至更大、負值更高數值之增量可為(例如)至少約0.5 eV、或至少約0.6 eV、或至少約0.7 eV變化量、或至少約0.8 eV變化量、或至少約1.1 eV變化量。

第二溶劑系統

第二溶劑系統可適於溶解共軛聚合物及經分離第一經摻雜反應產物，且允許發生摻雜反應。另外，第二溶劑系統可適用於後續墨水調配及用於自墨水形成膜。

第二溶劑系統可不同於第一溶劑系統。舉例而言，對於可旋塗調配物而言，其可為更輕之沸騰溶劑系統(例如，更低沸點且更易於沸騰)。或者，舉例而言，其可為揮發性溶劑以適於噴墨應用或槽模塗佈。

可使用水性及非水性溶劑系統作為第二溶劑系統。在一實施例中，第二溶劑系統包含至少90 wt.%有機溶劑、或至少95 wt.%有機溶劑、或至少99 wt.%有機溶劑。在一實施例中，水係以小於1 wt.%、或小於0.1 wt.%、或小於0.01 wt.%存於第二溶劑系統中。

在一實施例中，第二溶劑系統包含至少兩種溶劑，其中第一溶劑係以超過50 wt.%存在，且第二溶劑係以小於50 wt.%存在。若僅使用兩種溶劑，則總量為100 wt.%。舉例而言，第一溶劑之量可為約50 wt.%至約90 wt.%、或約60 wt.%至約70 wt.%。舉例而言，第二溶劑之量可為約10 wt.%至約50 wt.%、或約30 wt.%至約40 wt.%。

在一實施例中，將諸如鄰-二甲苯或苯甲醚等芳族溶劑(第一溶劑)與諸如3-甲氧基丙腈等極性溶劑(第二溶劑)混合。

可在第二溶劑系統中使用多種不同溶劑。通常，所用溶劑係非極性有機溶劑。更通常地，所用溶劑係非質子非極性溶劑。在至少一些實例中，使用非質子非極性溶劑可提供增加利用對質子敏感之發射體技術之裝置之壽命之額外益處。該等裝置之實例包括PHOLED。

本溶劑系統中所用常見溶劑包括(例如)芳族溶劑。使用諸如四氫呋喃、氯仿或芳族烴形式之溶劑。額外溶劑包括四氫呋喃(THF)、氯仿、烷化基苯、鹵代苯、NMP、DMF、DMAc、DMSO、甲基乙基酮、環己酮、氯仿、二氯甲烷、乙腈、丙酮、THF、二噁烷、二噁烷、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈或其組合。共軛聚合物通常在該等溶劑中高度可溶且高度可處理。

應環境依從性而言，可選擇一或多種非鹵化溶劑。可實質上或完全排除鹵化溶劑(例如，以總溶劑載劑體積計，以小於10%、或小於5%、或小於1%、或小於0.1%使用)。在衡量該等額外因素時，查閱諸如以下等參考文獻可有所幫助：Chereinisnoff, N.P, *Industrial Solvents Handbook*，第2版(Marcel Dekker, New York, 2003)；Ash, M，*Handbook of Solvents*，第2版(Syapse Information Resources, 2003)；Wypych, G.，*Handbook of Solvents*

(*Chemical*) (Noyes Publications, 2000) ; Hansen, C.M.、Durkee, J. 及 Kontogeorgis, G , *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* (Taylor and Francis, 2007) ; 所有參考文獻之全文皆以引用方式併入。關於包含兩種或更多種溶劑之溶劑系統之選擇的更詳細論述，參見2008年8月20日申請之U.S. 61/090,464 (043419-0256)，其全文以引用方式併入本文中。

考慮之溶劑可包括醚(視情況經C1-C10烷基鏈取代)，例如苯甲醚、乙氧基苯、二甲氧基苯及乙二醇醚，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；以及上文所提及乙二醇及丙二醇醚之更高碳數類似物(三-及四-)。

可考慮又一些溶劑，例如乙二醇單醚乙酸酯及丙二醇單醚乙酸酯，其中醚可選自(例如)：甲基醚、乙基醚、正丙基醚、異丙基醚、正丁基醚、第二丁基醚、第三丁基醚、環己基醚。此外，可考慮上文列表之更高碳數乙二醇醚類似物，例如二-、三-及四-。實例包括(但不限於)丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯。

再一些可能的溶劑包括脂肪族及芳族酮，例如丙酮基丙酮、甲基異丁基酮、甲基異丁烯基酮、2-乙酮、2-戊酮、苯乙酮、乙基苯基酮、環己酮、環戊酮、甲基乙基酮。在

一些實施例中，避免該等溶劑。在一些實施例中，避免在位於酮之 α 位之碳上具有質子之酮，例如環乙酮、甲基乙基酮及丙酮。

額外可能溶劑包括極性溶劑，例如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、四亞甲基亞砷及諸如此類。

其他實例包括環醚，例如，四氫呋喃(THF)。可使用溶劑以使得可避免溶劑聚合，例如1,3-二氧戊環、THF可發生之聚合。

其他實例係腈溶劑，例如3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、3-丙氧基丙腈、3-丁氧基丙腈、苄腈、乙腈。

再一些溶劑係碳酸酯，例如碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸丙酯。

較佳溶劑群係甲苯、二甲苯、四氫萘酮、均三甲苯、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、苯甲醚、四氫呋喃、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、1,2-二甲氧基乙烷、及二乙二醇二乙基醚及其組合。其他較佳溶劑組合顯示於工作實例部分中(包括二氯甲烷)。

墨水與可選基質材料之調配物

第二經摻雜反應產物可用於電洞傳送及注射應用。可調配墨水以製備HIL及HTL膜。舉例而言，視需要，一或多種可選基質材料亦可與第二經摻雜反應產物一起使用或混合至其中。可選基質材料可溶於第二溶劑系統中。可採用

溶劑系統，且可使用額外添加劑。基質材料闡述於(例如)美國專利公開案 2010/0072462；2010/0108954；2010/0109000；2009/0230361；及 2010/0292399(受讓者：Plextronics)中。

在至少一實施例中，可將基質材料納入組合物中用以形成透明電洞注射層(HIL)或電洞傳送層(HTL)。透射率係重要的，且在較高膜厚度下具有良好的透射率尤其重要。舉例而言，可製備可透射約85%至約90%或更大(即， $\%T > 85-90\%$)波長為約400 nm至800 nm之光之HIL或HTL。

在一實施例中，HIL層之厚度係(例如)約5 nm至約500 nm、或約5 nm至約150 nm、或約20 nm至約100 nm、或約20 nm至約60 nm。厚度之另一範圍係(例如)約60 nm至約200 nm、或約100 nm至約200 nm。

因此，本實施例之額外優點可為形成具有中高厚度之實質上透明之HIL或HTL。厚HIL或HTL可亦用於消除半導體裝置之缺陷而不會對操作電壓產生不利影響。

在一些實施例中，組合物包含至少一種基質材料。基質材料可為較低或較高分子量材料。基質材料可為(例如)不同於共軛聚合物之合成聚合物。例如，參見2006年8月10日公開之美國公開案第2006/0175582號。合成聚合物可包含(例如)碳主鏈。在一些實施例中，合成聚合物具有至少一個聚合物側基，其包含氧原子或氮原子。合成聚合物可為路易士鹼(Lewis base)。通常，合成聚合物包含碳主鏈且玻璃轉化溫度大於25°C。合成聚合物亦可為玻璃轉化溫

度等於或低於25°C且熔點大於25°C之半結晶或結晶聚合物。合成聚合物可包含酸性基團。另外，共軛聚合物可包含酸性基團。在一些實施例中，共軛聚合物與第二聚合物二者均包含酸性基團。

可為第二聚合物之基質材料可為平坦化劑。基質材料或平坦化劑可包含(例如)聚合物或寡聚物，例如有機聚合物，例如聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯)衍生物、聚(乙酸乙烯酯)或其衍生物、聚(乙二醇)或其衍生物、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)、聚(吡咯啉酮)或其衍生物(例如，聚(1-乙烯基吡咯啉酮-共-乙酸乙烯酯))、聚(乙烯基吡啶)或其衍生物、聚(甲基丙烯酸甲酯)或其衍生物、聚(丙烯酸丁酯)、聚(芳基醚酮)、聚(芳基砜)、聚(芳基醚砜)、聚(酯)或其衍生物、或其組合。

更通常而言，基質材料或平坦化劑可包含諸如以下等單體構建之聚合物或寡聚物： $\text{CH}_2\text{CH Ar}$ (其中Ar=任何芳基或官能化芳基)、異氰酸酯、環氧乙烷、共軛二烯、 $\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{R}$ (其中 R_1 =烷基、芳基、或烷基/芳基官能團且 $\text{R}=\text{H}$ 、烷基、Cl、Br、F、OH、酯、酸或醚)、內醯胺、內酯、矽氧烷、及ATRP大分子起始劑。平坦化劑亦可為聚合物，其包含視情況經取代之稠合芳族環或視情況經取代之多環芳族烴側基。另外，下文所述電洞傳送化合物亦可為平坦化劑。

在其他實施例中，基質材料或平坦化劑可包含(例如)至少一種半導體基質組份。半導體基質組份不同於上文所述

共軛聚合物。半導體基質組份可為半導體小分子(例如電洞傳送化合物)或通常包含重複單元之半導體聚合物，該等重複單元在主鏈及/或在側鏈中包含電洞傳送單元。半導體基質組份可呈中性形式或可經摻雜，且通常可溶於諸如以下等有機溶劑中：甲苯、氯仿、THF、乙腈、環己酮、苯甲醚、氯苯、鄰-二氯苯、苯甲酸乙酯及其混合物。

適用作基質組份之半導體小分子、電洞傳送材料及聚合物之實例闡述於Marks等人之標題為「Hole Transport Layer Compositions and Related Diode Devices」之美國專利申請公開案第2005/0147846 A1號；及Mathai等人之2009年10月26日申請之美國專利申請案第12/605,768號中，該等專利之全文以引用方式併入本文中。

量

第一摻雜反應(第一化合物與離子摻雜物之反應)

在第一摻雜反應中，可實施完全摻雜或部分摻雜反應。舉例而言，摻雜物對第一分子之莫耳比可過量，可為3:1或更小、或2:1或更小、或1.5:1或更小。其可為至少1:1。

第二摻雜反應(共軛聚合物與經分離第一經摻雜反應產物之反應)

在一實施例中，摻雜物對共軛聚合物之重量比為約4:1至約0.5:1、或約3:1至約1:1、或約2.5:1至約1.5:1。

在一實施例中，共軛聚合物可以每個重複單元約0.3莫耳至每個重複單元約0.4莫耳之量摻雜。

在一實施例中，共軛聚合物可以每個重複單元約0.2莫耳至每芳族環約0.5莫耳、或每個重複單元約0.3莫耳至每芳族環約0.4莫耳之量經摻雜。

在一實施例中，共軛聚合物在墨水調配物中相對於固體含量之重量量為約1 wt.%至約20 wt.%、或約3 wt.%至約15 wt.%、或約5 wt.%至約12 wt.%。

在一實施例中，摻雜物在墨水調配物中相對於固體含量之重量量為約5 wt.%至約50 wt.%、或約10 wt.%至約25 wt.%、或約12 wt.%至約20 wt.%。

在一實施例中，基質在墨水調配物中相對於固體含量之重量量為約50 wt.%至約99 wt.%、或約60 wt.%至約90 wt.%、或約70 wt.%至約80 wt.%。

在一實施例中，固體含量之量為約0.1 wt.%至100 wt.%，其中100 wt.%代表乾燥材料，例如乾燥粉末。在一實施例中，固體含量為約0.3 wt.%至約10 wt.%。在另一實施例中，固體含量為約0.5 wt.%至約5 wt.%。在另一實施例中，固體含量為約1.0 wt.%至約3.0 wt.%。

在一實施例中，乾燥粉末係藉由去除溶劑來製備。結果可為乾燥或實質上乾燥材料，例如粉末。殘餘溶劑之量可為(例如)10 wt.%或更小、或5 wt.%或更小、或1 wt.%或更小。乾燥或實質上粉末可再分散或再溶於新溶劑系統中。

可純化材料以去除(例如)鹵素及金屬。鹵素包括(例如)溴及碘。金屬包括(例如)摻雜物之陽離子(包括摻雜物之陽離子之還原形式)、或自觸媒或起始劑殘餘物留下之金

屬。金屬包括(例如)銀、鎳及鎂。量可小於(例如)500 ppm、或小於250 ppm、或小於100 ppm、或小於10 ppm、或小於1 ppm。

具體而言，可去除金屬(包括銀)。在一實施例中，金屬(例如，銀)含量之量可為(例如)0-10%(呈乾燥粉末)及/或0-0.5%(呈溶液)。在另一實施例中，金屬(例如，銀)含量之量可為(例如)0-1%(呈乾燥粉末)、及/或0-0.05%(呈溶液)。在另一實施例中，金屬(例如，銀)含量之量可為(例如)0-0.5%(呈乾燥粉末)、及/或0-50 ppm(呈溶液)。

金屬含量(包括銀含量)可藉由ICP-MS或中子激活分析量測，尤其對於大於50 ppm之濃度而言。

亦可存在未反應摻雜物或將其去除，包括未反應陽離子，包括未反應銀離子。

在一實施例中，固體含量之量為約0.1 wt.%至100 wt.%，其中100 wt.%代表乾燥材料，例如乾燥粉末。在一實施例中，固體含量為約0.3 wt.%至約10 wt.%。在另一實施例中，固體含量為約0.5 wt.%至約5 wt.%。

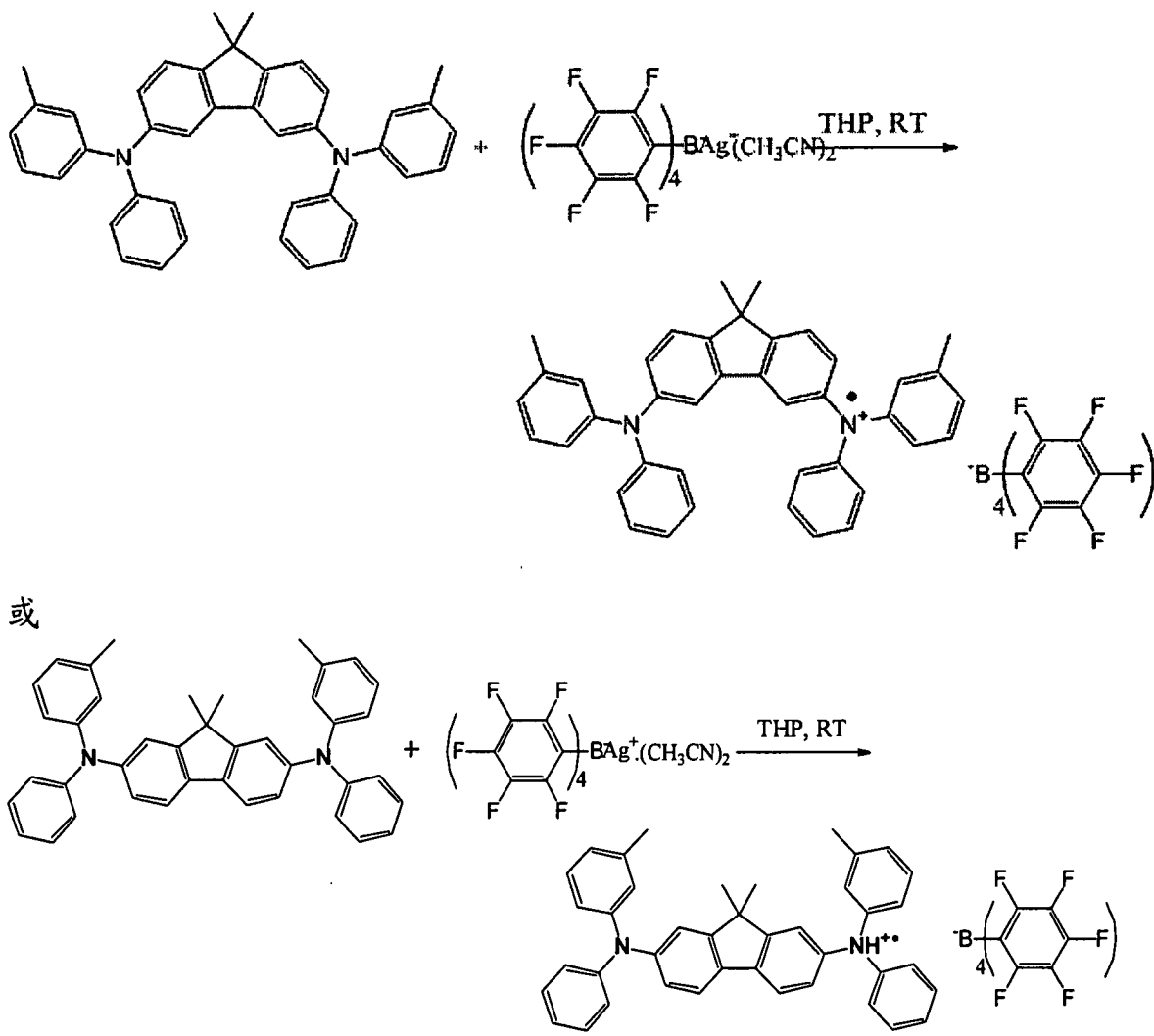
在一實施例中，乾燥粉末係藉由去除溶劑來製備。結果可為乾燥或實質上乾燥材料，例如粉末。殘餘溶劑之量可為(例如)10 wt.%或更小、或5 wt.%或更小、或1 wt.%或更小。乾燥或實質上粉末可再分散或再溶於新溶劑系統中。

可控制可選基質材料之量並將其量測為相對於電洞傳送材料及摻雜物之組合量之重量百分比。舉例而言，該量可為0至99.5 wt.%、或約10 wt.%至約98 wt.%、或約20 wt.%至

約 95 wt.%。在使用 0 wt.% 之實施例中，不使用基質材料。

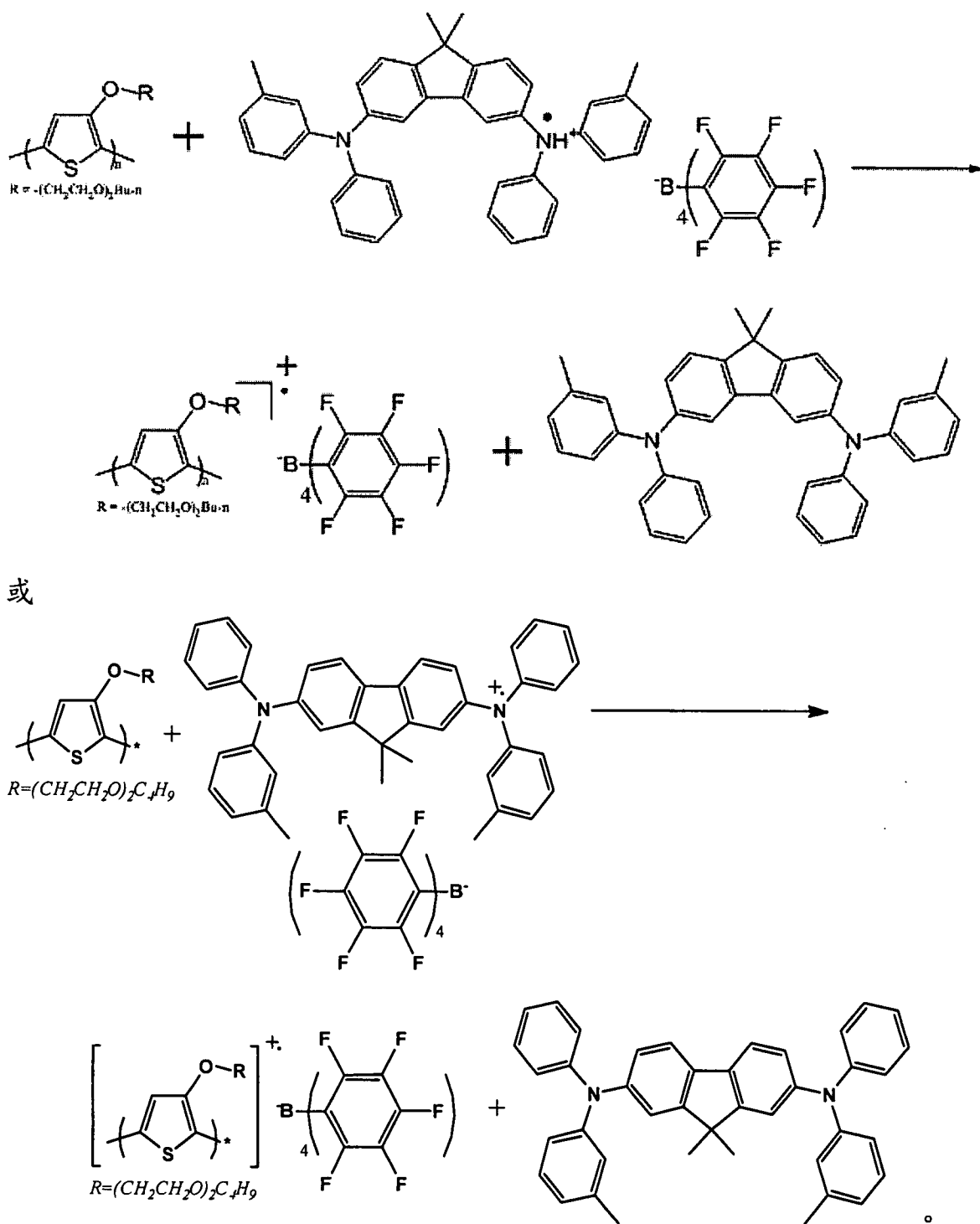
製備步驟之方法之實施例

在一例示性實施例中，第一化合物與離子摻雜物在一實施例中之反應可由下列代表：

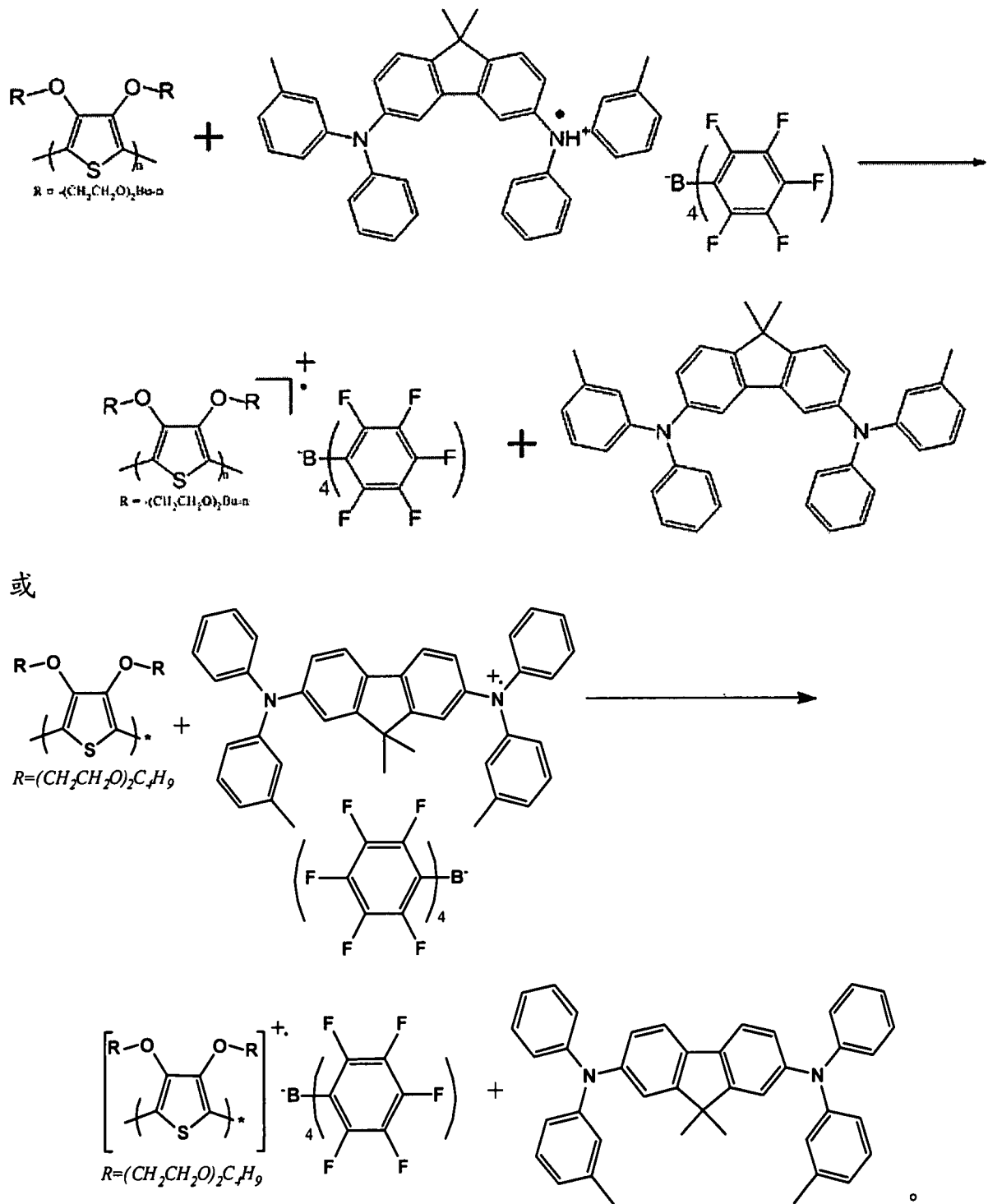


其中亦產生零價銀，其可自溶液沈澱並將其去除。

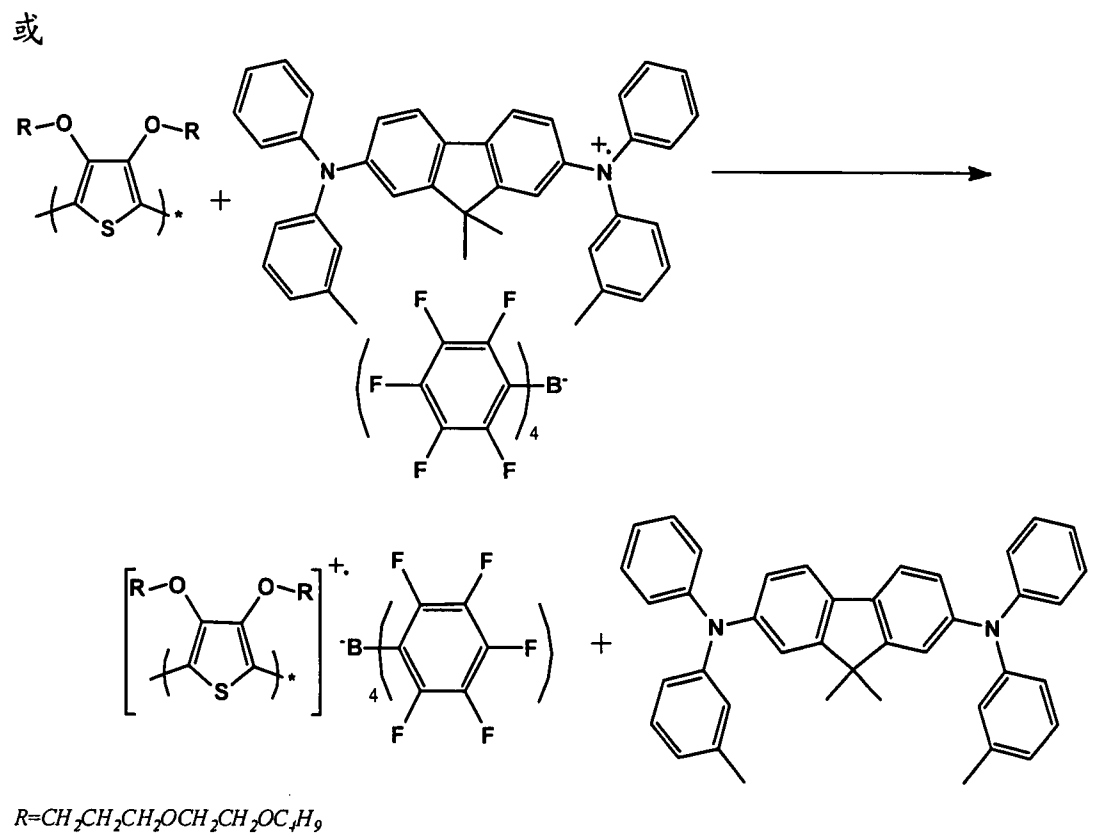
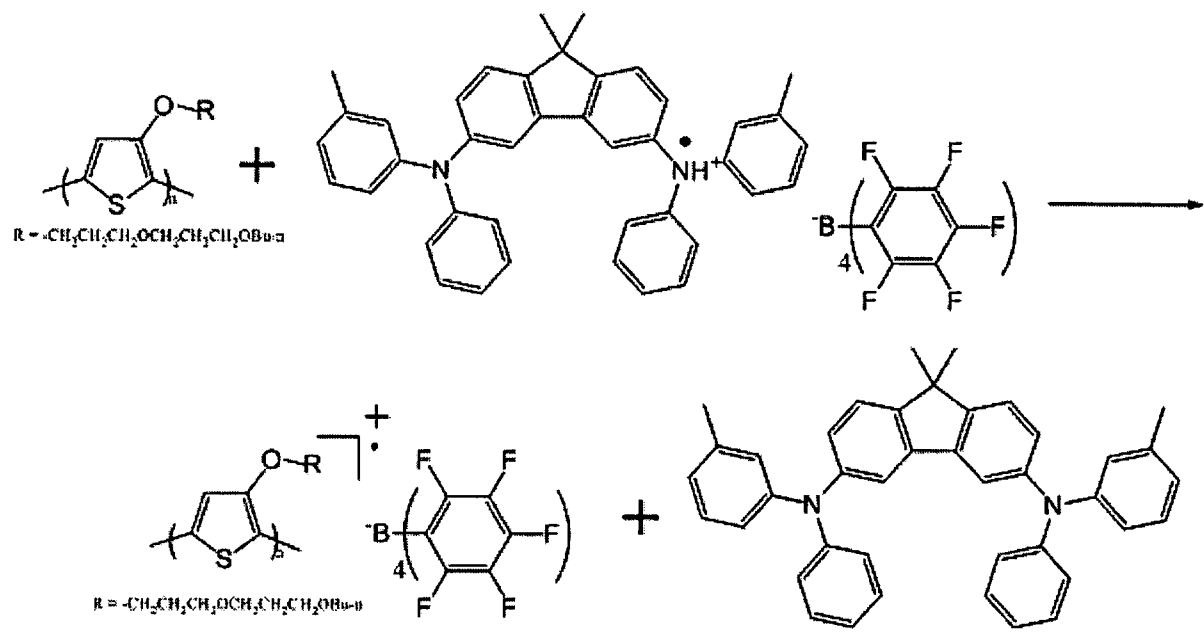
在此第一摻雜反應後之下一步驟中，第二摻雜反應之一實施例可由下列代表：



第二反應之另一實施例可由下列代表：



第二反應之另一實施例可由下列代表：



第二摻雜反應之產物可乾燥並形成粉末。

裝置(及使用方法)

本文所述裝置可藉由業內已知方法製得，該等方法包括(例如)溶液處理。可藉由業內已知方法施加墨水並去除溶劑。可使用業內已知方法來製作有機電子裝置，包括(例

如) OLED及OPV裝置。可使用業內已知方法來量測亮度、效率及壽命。OLED專利包括(例如)美國專利第4,356,429號及第4,539,507號(Kodak)。發光之導電聚合物闡述於(例如)美國專利第5,247,190號及第5,401,827號(Cambridge Display Technologies)中。亦參見Kraft等人「Electroluminescent Conjugated Polymers — Seeing Polymers in a New Light」, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 402-428, 其包括裝置架構、物理原理、溶液處理、多層化、摻合物、及材料合成及調配, 其全文以引用方式併入本文中。

可使用該項技術中已知且可自市面購得之光發射體, 包括各種導電聚合物以及有機分子, 例如自Sumation、Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources (ADS)、Kodak(例如, AlQ3及諸如此類)、且甚至Aldrich(例如BEHP-PPV)購得之材料。該等有機電致發光材料之實例包括:

(i) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸苯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(ii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸乙烯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(iii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸苯基部分上不同位置處經取代且在該伸乙烯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(iv) 聚(伸芳基伸乙烯基), 其中該伸芳基可為諸如萘、蒽、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑及諸如此類的部分;

(v) 聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如上文(iv)中一樣，且另外在該伸芳基上不同位置處具有取代基；

(vi) 聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如上文(iv)中一樣，且另外在該伸乙烯基上不同位置處具有取代基；

(vii) 聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如上文(iv)中一樣，且另外在該伸芳基上不同位置處具有取代基且在該伸乙烯基上不同位置處具有取代基；

(viii) 伸芳基伸乙烯基寡聚物之共聚物，例如彼等在(iv)、(v)、(vi)、及(vii)中具有非共軛寡聚物者；及

(ix) 聚對伸苯基及其在該伸苯基部分不同位置處經取代之衍生物，其包括梯形聚合物衍生物，例如聚(9,9-二烷基芴)及諸如此類；

(x) 聚(伸芳基)，其中該伸芳基可為諸如萘、蒽、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑及諸如此類；及其在伸芳基部分上不同位置處經取代之衍生物；

(xi) 寡聚伸芳基之共聚物，例如彼等在(x)中具有非共軛寡聚物者；

(xii) 聚喹啉及其衍生物；

(xiii) 聚喹啉與對-伸苯基之共聚物，該對-伸苯基在該伸苯基上經(例如)烷基或烷氧基取代以提供溶解性；及

(xiv) 剛性棒狀聚合物，例如聚(對-伸苯基-2,6-苯并雙噻唑)、聚(對-伸苯基-2,6-苯并雙噁唑)、聚對-伸苯基-2,6-苯

并咪唑)及其衍生物。

(xv) 具有聚萘單元之聚萘聚合物及共聚物。

較佳有機發射聚合物包括發射綠色、紅色、藍色或白光之 SUMATION 發光聚合物(「LEP」)或其家族、共聚物、衍生物、或其混合物；SUMATION LEP購自 Sumation KK。其他聚合物包括自 Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany (現屬於Merck®)購得之類聚螺萘聚合物。

另一選擇為，發射螢光或磷光之小有機分子而非聚合物可用作有機電致發光層。小分子有機電致發光材料之實例包括：(i)叁(8-羥基喹啉根基)鋁(Alq)；(ii)1,3-雙(N,N-二甲基胺基苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-8)；(iii)-側氧基-雙(2-甲基-8-喹啉根基)鋁；(iv)雙(2-甲基-8-羥基喹啉根基)鋁；(v)雙(羥基苯并喹啉根基)鈹(BeQ.sub.2)；(vi)雙(二苯基乙烯基)聯苯(DPVBI)；及(vii)經芳基胺取代之聯苯乙烯(distyrylarylene)(DSA胺)。

該等聚合物及小分子材料為業內已知且闡述於(例如)頒予 VanSlyke之美國專利第 5,047,687 號；及 Bredas, J.-L.、Silbey, R.編輯之 *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Press, Dordrecht (1991)中。

裝置中HIL之實例包括：

1) OLED(包括PLED及SMOLED)中之電洞注射；例如對於PLED中之HIL，可使用共軛涉及碳或矽原子之所有類型共軛聚合物發射體。對於SMOLED中之HIL而言，以下係

實例：含有螢光發射體之 SMOLED；含有磷光發射體之 SMOLED；除該 HIL 層外包括一或多個有機層之 SMOLED；及小分子層係自溶液或氣溶膠噴霧或任何其他處理方法處理之 SMOLED。另外，其他實例包括基於樹枝狀聚合物或寡聚有機半導體之 OLED 中之 HIL；雙極性發光 FET 中之 HIL，其中該 HIL 用於改進電荷注射或作為電極；

2) OPV 中之電洞抽取層：

3) 電晶體中之通道材料

4) 包含電晶體組合(例如邏輯閘)之電路中的通道材料

5) 電晶體中之電極材料

6) 電容器中之閘極層

7) 化學感測器，其中由於預感測物質與該導電聚合物結合而達成摻雜程度之改進。

在 OPV 裝置中可使用多種光作用層。光伏打裝置可利用包含與(例如)導電聚合物混合之富勒烯衍生物之光活性層來製備，如美國專利第 5,454,880 號 (Univ. Cal.)；第 6,812,399 號；及第 6,933,436 號中所述。舉例而言，亦可參見 Wienk 等人，*Applied Physics Letters*, 88, 153511 (2006)；Campos 等人，*Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 3531-3546。此外，光活性層可包含導電聚合物之摻合物、導電聚合物與半導體奈米粒子之摻合物及雙層小分子，例如金色染料、富勒烯及卟啉。

可使用普通電極材料及基板、以及囊封材料。

在一實施例中，陰極包含 Au、Ca、Al、Ag 或其組合。

在一實施例中，陽極包含氧化銦錫。在一實施例中，光發射層包含至少一種有機化合物。

可使用介面修飾層及光學間隔物層。

可使用電子傳送層。

製備裝置之方法通常包含以下步驟：提供基板；使透明導體在該基板上成層；提供HIL或HTL墨水組合物，其包含存於本文所述溶劑中摻雜有摻雜物之共軛聚合物；使該組合物在該透明導體上成層，以形成電洞注射層或電洞傳送層；使作用層在該電洞注射層或電洞傳送層上成層；及使陰極在該作用層上成層。

在另一實施例中，製造裝置之方法包含施加包含如本文所述存於溶劑中之摻雜有經摻雜電洞注射材料之共軛聚合物的HIL或HTL墨水組合物，其在OLED、光伏打裝置、ESD、SMOLED、PLED、感測器、超級電容器、陽離子轉換器、藥物釋放裝置、電致變色裝置、電晶體、場效電晶體、電極修飾物、用於有機場控電晶體之電極修飾物、致動器或透明電極中作為HIL或HTL層之一部分，在金屬-金屬氧化物介電電容器中作為電極、作為用於改良鋰離子電池之活性組份(例如，氧化鈷鋰、磷酸鐵鋰等)之導電性之添加劑、用於印刷電路之晶種層、控制熱量流動之IR吸收器(例如，窗)。

組合物及裝置之性質/熱穩定性

熱穩定性係重要參數且可藉由一或多種熱分析方法(例如，熱重分析(TGA))來量測。

膜層及包含膜層之裝置之熱穩定性係重要的。諸如銀鹽摻雜物(例如，四(五氟苯基)硼酸銀(AgTPFB))等一些摻雜物可提高熱穩定性。鋰鹽係不合意的，此乃因鋰會降低共軛聚合物之摻雜或不對其進行摻雜。鋰鹽之還原電位遠低於銀鹽。因此，在本實施例中，銀鹽(例如 AgTPFB)為較佳。

銀鹽之穩定性可視處理方法而定。舉例而言，AgTPFB較佳係藉由使四(五氟苯基)-硼酸鋰(LiTPFB)與硝酸銀進行複分解且藉由在乙腈中溶解、隨後在水中沈澱來製備。不受具體理論限制，在此一複分解反應中，乙腈可與銀錯合，藉此改良其光解穩定性。

在一個態樣中，穩定性可視為光解穩定性或抗變色穩定性。可獲得藉由使LiTPFB複分解及在乙腈中溶解所製備之穩定AgTPFB，其呈在環境條件下不改變色彩之白色粉末。另一方面，不使用乙腈製備之不穩定AgTPFB在24小時內開始褐變且持續如此。

因此，對於該等實施例之銀鹽摻雜物而言，鋰量可降低至低於檢測限值之程度。

可將包含共軛聚合物、氧化第一化合物(例如，氧化電洞傳送材料)及溶劑之組合物以膜形式澆注於基板上並使其退火，該基板視情況含有用於改良最終裝置之電子性質之電極或額外層。該等膜可能難以經有機溶劑消除，該有機溶劑可為在裝置製作期間用於隨後塗佈或沈積層之墨水中之溶劑。該等膜可能難以經甲苯消除，該甲苯可為在裝

置製作期間用於隨後塗佈或沈積層之墨水中之溶劑。

在一實施例中，HIL層經熱退火。在一實施例中，HIL層係在約25℃至約250℃之溫度下熱退火。在一實施例中，HIL層係在約25℃至約250℃之溫度及 10^{-6} 托至760托之減壓下熱退火。在一實施例中，HIL層係在約90℃至約170℃之溫度下熱退火約5至約15分鐘。在一實施例中，HIL層經加熱以去除溶劑。

膜形成可藉由業內已知方法實施，包括(例如)旋轉澆注、浸漬澆注、浸塗、狹縫-模具塗佈、噴墨印刷、凹版塗佈、刮塗及業內已知用於製作(例如)有機電子裝置之任何其他方法。

套組

在其他實施例中，提供套組。套組可包含一或多個如本文所述包括一或多種組合物之元件、一或多個容器、一或多個封裝、及使用套組之元件之說明書。

舉例而言，一實施例係包含下列之套組：

至少一種藉由以下方式製備之粉末：提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，其中該第一化合物之分子量小於1,000 g/莫耳；提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，及在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一種陽離子及至少一種陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰

離子；及分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式；

至少一種包含至少一種共軛聚合物之組合物，其中該粉末適於摻雜該共軛聚合物。

在一實施例中，套組可包含第一化合物之氧化形式及共軛聚合物作為組份。

可提供顯示組合使用該粉末與該包含經摻雜共軛聚合物之組合物之說明書。

HIL或HTL組合物及基質聚合物

其他實施例係基於基質材料。其他實施例提供包含HIL或HTL墨水之組合物，該墨水包含至少一種溶劑、至少一種視情況經摻雜之共軛聚合物及至少一種不同於該共軛聚合物且包含下列之共聚物：

(A) (i)至少一個芳基胺側基或(ii)至少一個稠合芳族側基，及

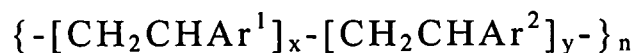
(B)至少一個包含至少一個羥基取代基之芳族側基。

在一實施例中，共聚物包含稠合芳族側基。舉例而言，兩個、三個或四個芳族環可稠合。視情況，稠合芳族側基可經業內已知取代基取代。一實例係萘基。在一實施例中，共聚物包含芳基胺側基。芳基胺基團可包含(例如)一個、兩個或三個氮原子。

在一實施例中，共軛聚合物經摻雜。在一實施例中，共軛聚合物係以每個重複單元約0.2莫耳至每個重複單元約0.5莫耳、或每個重複單元約0.3莫耳至每個重複單元約0.4

莫耳之量經摻雜。

共聚物可包含碳主鏈。共聚物可藉由兩種或更多種單體之共聚來製備。可使用自由基共聚。共聚物可表示為：



其中 Ar^1 係側基，例如芳基胺或稠合芳族側基；且 Ar^2 係包含至少一個羥基取代基之芳族側基。 n 之值可為(例如)約 10 至約 100,000、或約 20 至約 50,000、或約 30 至約 25,000。 x 對 y 之莫耳比可適於具體應用及墨水調配物，但可為(例如)約 10:1 至 1:10、或約 5:1 至 1:5、或約 3:1 至 1:3。 Ar^1 基團可為稠合芳族基團或芳基胺基團。 Ar^2 基團可為包含芳族基團與至少一個羥基部分之基團。

在一實施例中，包含羥基取代基之芳族側基係對-羥基苯基側基。

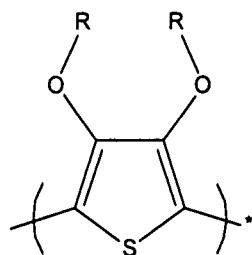
工作實例

在以下非限制性工作實例中提供其他實施例。注意：

「RM」係「反應混合物」。

I. 合成

實例 1

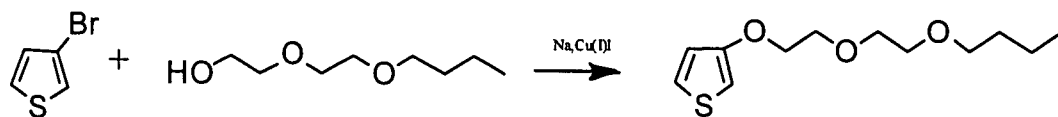


根據頒予 Seshadri 等人之美國專利公開案 2009/0256117 (受讓者：Plextronics) 中所報導之程序合成聚(3,4-雙(2-(2-

聚(3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)。

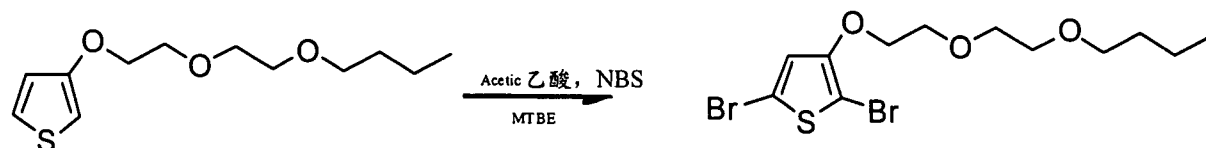
實例 2

丁氧基乙氧基乙氧基噻吩之合成



向配備有冷凝器、氣體入口及溫度計之經烘箱乾燥之 1 L 3NRBF 中裝填 373 g 二乙二醇丁基醚，隨後裝填 26.41 g 鈉金屬。在氮氣下攪拌直至所有鈉溶解。向此溶液中添加 125.2 g 3-溴噻吩，隨後添加 14.6236 g Cu(I)I。在 100°C 下將混合物攪拌 2.5 小時。經由 GC-MS 證實反應完成。自反應混合物真空蒸餾出 150 g 二乙二醇丁基醚。用 500 mL 己烷稀釋罐殘餘物並過濾。將濾液用 400 mL×2 水洗滌，隨後用 250 mL×4 飽和 NH₄Cl 溶液洗滌且然後用 300 mL×3 水洗滌有機層。經無水 MgSO₄ 乾燥有機層，過濾並在旋轉蒸發儀上濃縮，得到 168 g 材料。在真空下蒸餾此材料，得到 137.4 g 純丁氧基乙氧基乙氧基噻吩。在 GC-MS 上為單峰，其中分子離子峰在 m/z=245 處。

丁氧基乙氧基乙氧基噻吩之溴化



向配備有溫度計及氣體入口之經烘箱乾燥之 500 ml 3NRBF 中裝填 20.869 g 丁氧基乙氧基乙氧基噻吩、175 mL MTBE 及 11.0 mL 冰乙酸。將混合物攪拌 10 min 且然後在冰浴中冷卻至 -1°C 並繼續攪拌 30 min。將 33.448 g NBS 按四

等份以 30 min 間隔添加至此混合物中並保持溫度一直在 -1°C 與 5°C 之間。在最後 NBS 添加後 1.5 小時，經由 TLC 及 GC-MS 證實反應完成。將反應混合物倒入 200 mL 水中並劇烈攪拌 30 min。將此反應混合物用 100 mL $\times$ 3 水、100 mL $\times$ 2 飽和 NaHCO_3 溶液洗滌(直至排出物呈鹼性)，隨後用 100 mL $\times$ 3 水洗滌(直至排出物呈中性)。將 5 mL 三乙胺添加至有機層中且然後無水 MgSO_4 乾燥，過濾並濃縮。用管柱純化粗製樣品，得到 25.1 g 二溴丁氧基乙氧基乙氧基噻吩。在 GC-MS 上為單峰，其中分子離子峰在 $m/z=323$ 處。

聚合

向配備有冷凝器、氣體入口及熱電偶之經烘箱乾燥之 1 L 3NRBF 中裝填 17.54 g 單體及 353 g THF，隨後裝填 1 mL 十二烷。在氮氣及室溫下將此混合物攪拌 30 min。將異丙基氯化鎂(2.0 M 存於 THF 中)滴注至混合物中，經由 GC-MS 監測轉化，直至 96.3% 單體轉化。將 0.3242 g Ni(dppp)Cl_2 (30 dpn) 添加至混合物中。在氮氣及室溫下攪拌 1 小時並添加 0.4340 g Ni(dppp)Cl_2 。將混合物回流 24 小時。在 30°C 下用 3.0 mL 飽和 NH_4Cl 溶液中止反應混合物並與 5.31 g DMG 一起攪拌。在氮氣下蒸餾出 162.5 g THF。將剩餘物沈澱至 1250 mL 水中，攪拌 30 min 且然後倒入 1250 mL 水中，再攪拌 30 min。然後濾出聚合物並用 300 mL 1:1 MeOH-水混合物洗滌。在 30°C 至 35°C 下將聚合物在 250 mL MeOH 中攪拌 30 min 並倒入 250 mL 水中，用 5 mL 濃 HCl 酸化並繼續攪拌 30 min 以上，過濾並用 300 mL 1:1 MeOH-水洗滌。重複

此步驟。第3次重複此程序，但未添加HCl。用150 mL水實施最後洗滌。在60℃下在真空烘箱中將聚合物乾燥過夜，得到8.8 g。

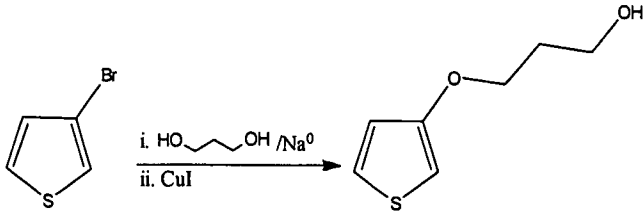
已藉由改變觸媒裝載量來達成不同聚合度。

除非已指明，否則在使用2個 Varian PL-Gel Mixed D管柱及1個 Varian PL-Gel保護管柱之PL-220 GPC上在80℃下使用氯苯作為洗脫溶劑來實施凝膠滲透層析(GPC)。樣品濃度為0.8 mg/mL；流速為0.8 mL/min；注射量為200 μL；聚苯乙烯標準品達277,000 Da。

GPC				TGA		DSC
Mp	Mn	Mw	PDI	5%重量損失, °C	開始溫度, °C	Tg/Tm, °C
20,927	13,049	18,181	1.39	286	337	直至分解為止，未觀察到Tg或Tm

實例 3

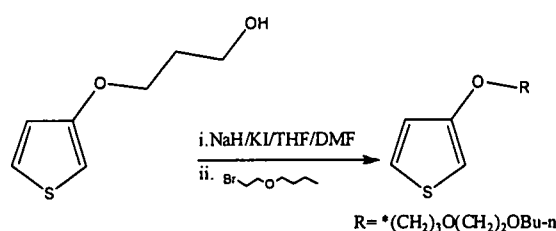
3-噻吩氧基-3-(1-丙醇)之合成



向配備有冷凝器、氮氣入口及溫度計轉接器之經烘箱乾燥之1 L 3NRBF中添加496.7 g 1,3-丙二醇，隨後添加15.076 g鈉金屬。在氮氣下將反應混合物攪拌直至所有鈉溶解。在65℃下，添加71.79 g 3-溴噻吩，隨後添加8.386 g 碘化亞銅(I)。在120℃下繼續攪拌2.5小時。反應混合物之GC-MS分析顯示98.8%完成。使反應混合物冷卻至35℃且然後倒入具有10 g氯化銨之1 L冰冷水中。使用1 N HCl

中和混合物。藉由用 400 mL MTBE 洗滌 3 次自混合物萃取材料。將合併之有機層用 200 mL 飽和氯化銨溶液洗滌 4 次，隨後用 200 mL DI 水洗滌 3 次。經無水 MgSO_4 乾燥萃取物，過濾並蒸發掉溶劑，得到 56.2 g 粗製材料。將約 50 g 粗製樣品溶於熱己烷中並冷凍於冷凍機中以回收固體。重複上文方法並在室溫及真空下乾燥固體，得到 46.68 g 材料。在 GC-MS 上為單峰，其中分子離子峰在 $m/z=158$ 處。

3-丁氧基乙氧基丙氧基噻吩之合成

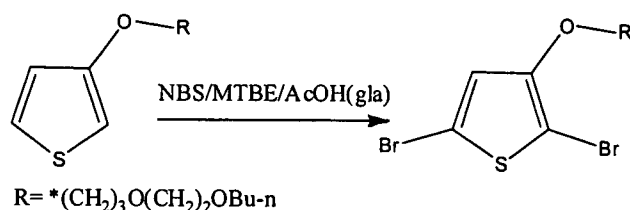


在手套箱內部向配備有溫度計轉接器及氮氣入口之乾燥 250 mL 3NRBF 中添加 6.513 g 氫化鈉粉末。將 50 mL THF 經由套管針添加至燒瓶中並在氮氣及室溫下攪拌。經 1 小時經由注射器向此懸浮液中緩慢添加 28.596 g 3-噻吩氧基(1-丙醇)溶解於 12 mL DMF 及 50 mL THF 中之溶液。此後添加 4.504 g 碘化鉀且然後添加 49.201 g 1-(2-溴乙氧基)丁烷。藉由 GC-MS 來監測轉化。44 小時後，42% 醇轉化。添加 1.099 g NaH，添加時注意起泡。在攪拌額外 1.5 小時後，醇至最終產物之轉化增加至 49% 且因此添加額外 1.046 g NaH 並再繼續攪拌 16 小時以獲得 67% 轉化。同時再添加 1.115 g NaH 並繼續反應額外 24 小時並倒入 200 mL 飽和 NH_4Cl 溶液中。然後首先用 200 mL 甲基第三丁基醚(MTBE)萃取水層。在分離有機層後，將水層用 MTBE 萃取 4 次。然

後按以下順序洗滌合併之有機層：100 ml飽和 NH_4Cl 溶液；100 mL 水 (水層 $\text{pH} > 7$)；100 mL 酸化水 (5 mL 1 N HCl) $\times 3$ (水層 $\text{pH} < \text{酸性}$)；及100 mL去離子水 $\times 4$ (水層 $\text{pH} = \text{中性}$)。

然後經無水 MgSO_4 乾燥有機層，過濾並濃縮，獲得35.6 g深琥珀色液體。將該琥珀色液體溶於300 mL己烷中並當分離出琥珀色固體時在冷凍室(約 -10°C)中冷卻。傾析上清液溶液並濃縮，獲得25.6 g淺琥珀色液體。藉由使此液體通過矽膠管柱來實施進一步純化，獲得16.8 g呈黃色液體形式之最終產物。在GC-MS上為單峰，其中分子離子峰在 $m/z=259$ 處。

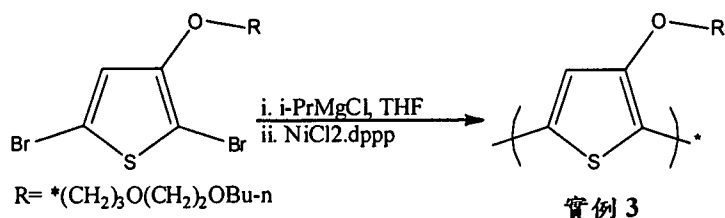
3-丁氧基乙氧基丙氧基噻吩之溴化



向配備有氮氣入口及溫度計轉接器之500 ml 3NRBF中添加16.8 g 3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩、150 mL MTBE及8.5 mL冰乙酸。將反應混合物冷凍於鹽-冰浴中並經1.5小時按四份添加25.643 g N-溴琥珀醯亞胺，同時將反應溫度維持在 -3°C 與 0°C 之間。在完成NBS添加1小時後，藉由GC-MS證實反應完成。將反應混合物倒入200 mL去離子水中並劇烈攪拌30 min。將溶劑混合物轉移至分液漏斗中並在分離水層後，用100 mL DI水部分將有機層洗滌三次，用100 mL飽和碳酸氫鈉溶液洗滌兩次(直至 $\text{pH} > 7$)並用

100 mL水洗滌三次(直至pH呈中性)。然後將有機層經無水MgSO₄乾燥，過濾並在旋轉蒸發器上濃縮。經由使該化合物通過矽膠管柱來純化，獲得16.78 g二溴化物(產率為62.8%)。經由¹H-NMR證實產物之結構。

2,5-二溴-3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩之聚合



對配備有熱電偶、冷凝器及氣體入口之1 L 3NRBF進行火焰乾燥及氮氣吹掃。向此燒瓶中添加14.391 g 2,5-二溴-3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩、302 g THF及0.5 mL 十二烷。添加異丙基氯化鎂溶液(2.0 M存於THF中)且然後冷凍於冰浴中。向此經冷凍反應混合物中添加0.299 g NiCl₂.dppp並在該冰浴中繼續反應30 min且然後移走冰浴。在達到室溫後，添加0.295 g NiCl₂.dppp並將反應混合物回流24小時。使反應混合物冷卻至低於30°C且然後添加5 mL飽和氯化銨溶液並攪拌20 min。然後添加10.054 g 丁二酮肟並繼續攪拌1小時。在大氣壓力下蒸餾出約140 g THF並在劇烈攪拌下將聚合物沈澱於1750 mL甲醇(層析溶劑(chromasolv)級，購自Aldrich)中。然後添加1.5 L去離子水並將懸浮聚合物進一步攪拌30 min。然後過濾聚合物並用200 mL 1:1 (v/v)甲醇-水混合物洗滌。然後將聚合物懸浮於300 mL甲醇中並加熱至40°C至50°C，保持30 min，添加300 mL去離子水並繼續再加熱攪拌30分鐘。然後過濾

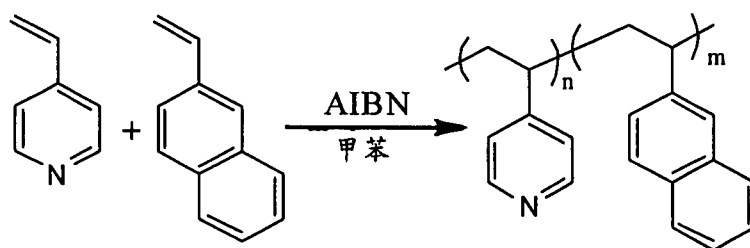
聚合物並用 200 mL 1:1 甲醇-水洗滌。將此甲醇-水處理再重複兩次且最後在真空烘箱中在 60°C 下乾燥聚合物，獲得 7.6 g 聚合物。

使用以下參數實施 GPC：

除非已指明，否則在使用 2 個 Varian PL-Gel Mixed D 管柱及 1 個 Varian PL-Gel 保護管柱之 PL-220 GPC 上在 80°C 下使用氯苯作為洗脫溶劑來實施凝膠滲透層析(GPC)。樣品濃度為 0.8 mg/mL；流速為 0.8 mL/min；注射量為 200 μ L；聚苯乙烯標準品達 277,000 Da。

注意：聚合方法闡述於(例如)美國專利第 7,569,159 號；第 7,888,427 號；及第 8,017,241 號中。聚((3-甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基)可藉由其中所述方法來製備。

實例 4 (乙烯基萘-乙烯基吡啶共聚物)



程序 1

向配備有冷凝器及氮氣入口之經火焰乾燥之 250 mL 2NRBF 中添加 2.507 g 2-乙烯基萘、5.123 g 4-乙烯基吡啶及 70 mL 甲苯。攪拌反應混合物(RM)直至所有固體溶解並將 0.162 g AIBN 添加至罐中。向反應混合物中鼓吹氮氣 2 小時並將溫度升高至回流。將反應混合物繼續回流 16 小時。藉由倒入 700 mL 己烷中來沈澱聚合物。在將漿液攪拌額外

30 min後，濾出聚合物，用150 mL己烷洗滌並在漏斗上進行抽吸乾燥。然後藉由重新溶於70 mL THF中並再次沈澱於700 mL己烷中來純化聚合物。將懸浮聚合物進一步攪拌30 min且然後過濾並用200 mL己烷洗滌。在烘箱中在室溫下真空乾燥過夜後，獲得3.518 g(產率為46%)灰白色聚合物。 $M_n=6155$ ； $M_w=14931$ ； $PDI=2.42$ 。TGA-5%重量損失， 337°C ；開始溫度 361°C 。

程序2

向經火焰乾燥之100 mL 2頸圓底燒瓶燒瓶中添加1.501 g 2-乙烯基萘，隨後添加50 mL無水THF。在乙烯基萘溶解後，添加3.059 g 4-乙烯基吡啶。使用乾冰異丙醇浴將反應混合物冷卻至 -78°C 。向此溶液中添加0.21 mL存於己烷中之2.5 M n-BuLi溶液並在氮氣下繼續攪拌將反應混合物，過夜。然後將聚合物沈澱至500 mL己烷中。在使聚合物在己烷中懸浮1小時後，過濾並用100 mL己烷洗滌。隨後在漏斗上對聚合物進行抽吸乾燥並自50 mL THF再沈澱於500 mL己烷中。將經沈澱聚合物在己烷中攪拌1小時，過濾並用100 mL洗滌，然後真空乾燥過夜。獲得0.482 g灰白色固體(產率為11%)。GPC係如先前所提及獲得。 $M_n=2669$ ， $M_w=3956$ 且 $PDI=1.48$ 。TGA-5%重量損失， 306°C ；開始溫度 364°C 。

程序3

向無水250 mL 2NRBF中添加6.970 g 4-乙烯基吡啶(購自Aldrich並通過1 cm高矽膠床以去除抑制劑)、2.87 g抑制劑

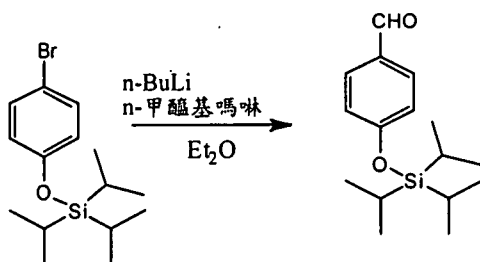
游離2-乙烯基萘、0.357 g AIBN及100 mL二甲基亞碸。然後將反應器內含物用氮氣充分鼓吹2.5小時且然後開始加熱至80℃至85℃。在此溫度下繼續反應過夜(18小時)。然後在旋轉蒸發器上濃縮反應混合物以去除溶劑。向黏性液體中添加100 mL THF並邊劇烈攪拌邊倒入1 L己烷中。聚合物沈澱為黏性膏糊。將該黏性膏糊溶於60 mL氯仿中並再次沈澱至1.2 L己烷中。然後濾出聚合物，用100 mL己烷洗滌並在漏斗上進行抽吸乾燥。將聚合物再次自50 mL氯仿溶液沈澱至700 mL己烷中，過濾，用100 mL己烷洗滌並在漏斗上進行抽吸乾燥。然後隨後在真空烘箱中在75℃下將聚合物乾燥48小時，獲得8.3 g灰白色粉末。

實例5(4-三異丙基氧基苯乙烯)

4-溴三異丙基甲矽烷基氧基苯之合成

向經氮氣吹掃之10 L反應器中添加6.5 L無水二乙基醚及500 g 4-溴苯酚。在所添加溴苯酚溶解後，添加484 g二氮雜二環十一碳烯(DBU)並攪拌30 min。經1 h向此經攪拌溶液中添加621 g三異丙基甲矽烷基氧基並在室溫下再進一步攪拌1小時。GC-MS指示苯酚之酯化完成且因此依次用3 L去離子水洗滌兩次，用1.5 L氫氧化鈉溶液(0.5 N)洗滌兩次並用1.5 L去離子水洗滌兩次。經無水MgSO₄乾燥醚性層，過濾並在旋轉蒸發器上濃縮。然後在減壓下蒸餾4-溴三異丙基甲矽烷基氧基苯。產量為880 g(92.6%)。在GC-MS上為單峰，其中分子離子峰在 $m/z=328$ 處。

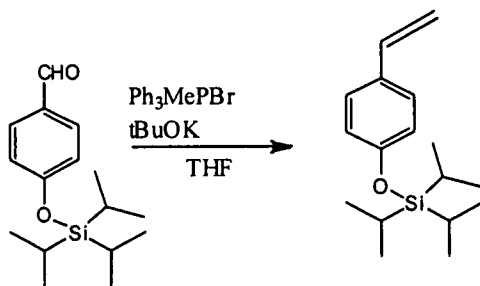
4-三異丙基甲矽烷基氧基苯甲醛之合成



向配備有溫度計轉接器之經烘箱乾燥之1 L 2NRBF中裝填76.246 g(4-溴苯氧基)三異丙基矽烷，隨後裝填600 mL無水二乙基醚。將反應混合物在乾冰-丙酮浴中冷凍至 -70°C 並經1小時添加97.5 mL存於己烷中之2.5 M正丁基鋰溶液。使反應混合物升溫至室溫並在攪拌3小時後，經再冷凍至 0°C 。然後經11 min逐滴添加29.521 g $n\text{-甲醯基嗎啉}$ 。在室溫及氮氣下將混合物攪拌過夜。

然後將混合物添加至500 mL飽和鹽水溶液中並萃取至500 mL MTBE中。然後將有機層用300 mL去離子水洗滌三次，經無水 MgSO_4 乾燥，過濾並在旋轉蒸發器上濃縮。然後經由矽膠管柱層析來純化粗製樣品，獲得48 g透明無色液體。經由 $^1\text{H-NMR}$ 證實產物之結構。

4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯之合成

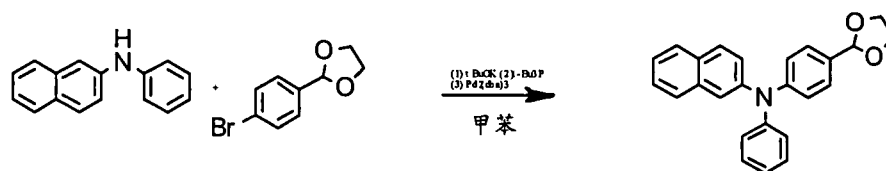


向配備有加料漏斗及氣體轉接器之經烘箱乾燥之1 L 2NRBF中裝填250 mL THF、13.7127 g第三丁醇鉀及32.0772 g甲基三苯基溴化磷。將混合物攪拌30 min。藉由將20.1593 g材料溶於150 mL THF中來製備4-三異丙基甲矽烷基氧基

苯甲醛溶液。用鋁箔覆蓋反應器以避光。經由加料漏斗將該醛溶液滴注至反應器中。將混合物攪拌過夜。在旋轉蒸發器上蒸發掉溶劑。將材料再溶於400 mL MTBE中並用300 mL×3水洗滌。經無水MgSO₄乾燥有機層且然後濃縮。對粗製樣品實施管柱純化，得到15.7358 g 4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯。經由¹H-NMR證實產物之結構。

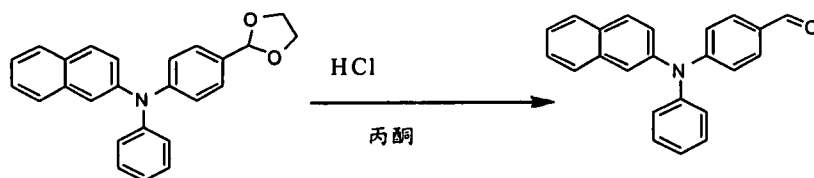
實例6

芳基胺化



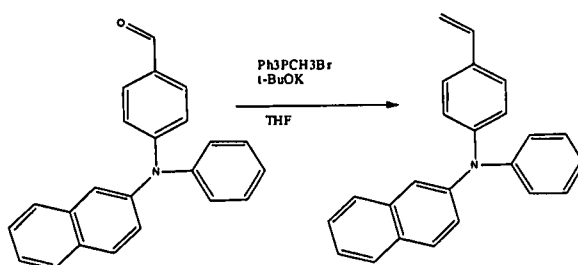
向配備有冷凝器、氣體入口及熱電偶轉接器之乾燥500 ml 3NRBF中添加17.779 g N-苯基-2-萘基胺、18.412 g第三丁醇鉀、20.606 g 2-(4-溴苯基)-1,3-二噁烷及270 mL甲苯至反應器。將反應混合物用氮氣吹掃40 min且然後注射12 mL存於甲苯中之1.0 M三(第三丁基膦)。另外一次性添加3.711 g Pd₂(dba)₃觸媒並在氮氣氣氛下將反應混合物加熱至95℃至100℃，保持18小時。然後藉助3 cm厚矽藻土床過濾反應混合物，倒入水中並萃取至MTBE中。濃縮有機層並經由管柱層析純化，得到26.8 g最終產物(產率為90%，產物X)。¹H-NMR(DMF, Bruker 300 MHz NMR) 3.95-4.19 ppm (5H), 5.72-5.75(1H), 7.04-7.19(6H), 7.25-7.32(1H), 7.33-7.53(8H), 7.71-7.79(1H), 7.85-7.94(2H), 7.98-8.08 (1H)

4-(萘-2-基(苯基)胺基)苯甲醛之合成



將 18.10 g 來自先前實例之化合物 X 吸收於配備有滴液漏斗之 2 L 3NRBF 中並添加 900 mL 丙酮以溶解該化合物。然後經 20 min 藉助滴液漏斗添加 300 mL 2.0 M HCl。縮醛之水解在 1 小時內完成並經由 TLC 由不存在起始材料證實。在蒸發掉所有丙酮後，獲得懸浮於水層中之固體。緩慢傾析上清液水層。然後將固體溶於 300 mL 乙酸乙酯中，隨後依次用水、飽和碳酸氫鈉溶液及水洗滌。隨後，經無水 MgSO_4 乾燥有機層，過濾並濃縮至乾燥。經由矽膠管柱層析使用己烷及乙酸乙酯混合物來進一步純化化合物，獲得 11.75 g (74%) 產物。

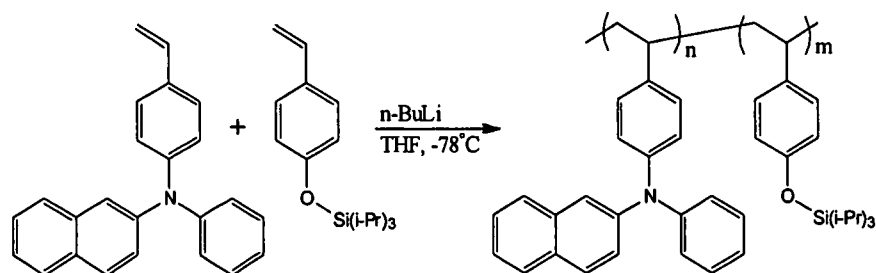
N-苯基-*N*-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺之合成



在手套箱內部向配備有氣體入口、加料漏斗之經烘箱乾燥 (165°C ，過夜)、經氮氣吹掃之 1 L 3NRBF 添加 14.912 g 甲基三苯基溴化磷及 6.241 g 第三丁醇鉀，隨後添加 250 mL 無水 THF。在氮氣下攪拌反應混合物且同時攪拌，添加溶於 100 mL 無水 THF 中之 10.04 g 4-(萘-2-基(苯基)胺基)苯甲醛。在醛添加後 2.5 小時內完成反應，且經由 TLC 由不存在醛證實。在旋轉蒸發器上自反應混合物蒸發掉 THF 後，將

其溶於MTBE中並用水洗滌。然後經無水MgSO₄乾燥有機層，過濾並蒸發，獲得粗製固體。藉由使化合物通過矽膠管柱來進行最終純化，得到4 g產物。

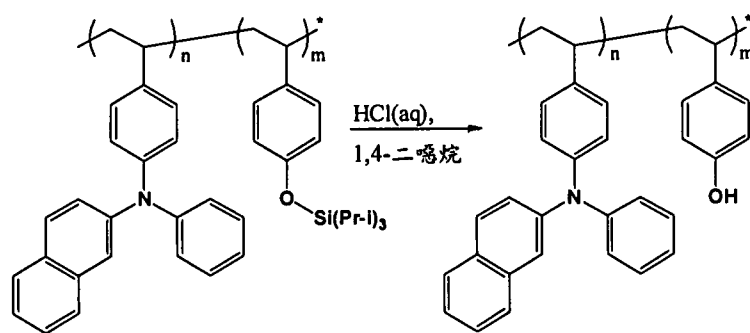
共聚



在氮氣下向經火焰乾燥之2NRBF添加1.458 g N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺，隨後添加THF(100 mL)。在單體溶解後，添加4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯並在IPA-乾冰浴中將反應混合物冷凍1小時以將溫度降低至-78°C。將0.9 mL存於己烷中之2.5 M丁基鋰添加至反應混合物中。反應混合物變藍，此指示在N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺單體上形成陰離子。在乾冰浴中將反應混合物繼續攪拌過夜並將聚合物沈澱至900 mL甲醇(層析溶劑級，購自Aldrich)中。在攪拌額外30 min後，過濾並用200 mL MeOH洗滌聚合物。在真空烘箱中將聚合物乾燥過夜並溶於50 mL THF中，隨後沈澱至700 mL甲醇中。將懸浮於甲醇溶液中之聚合物進一步攪拌30 min，過濾並用200 mL MeOH洗滌。然後在真空烘箱中在50°C下對聚合物進行最終乾燥，得到5.931 g (產率為91%)。藉由¹NMR分析來證實產物之結構。

聚(N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺-共-4-三異丙基甲矽

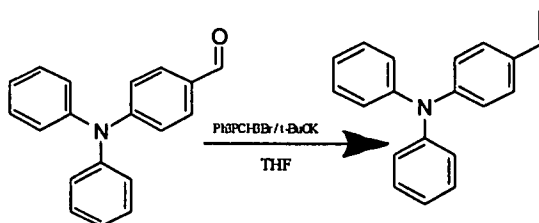
烷基氧基苯乙烯)之水解



將 3.808 g 聚(N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺-共-4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯)添加至配備有冷凝器、氣體入口及塞子之乾淨的乾燥 250 mL 2NRBF 中。此後添加 38 mL 1,4-二噁烷以溶解聚合物，隨後添加 6.5 mL 11 N 鹽酸並回流 24 小時。在室溫下將聚合物沈澱至 450 mL 去離子水中並繼續攪拌 45 min。然後濾出聚合物，用水洗滌，直至濾液呈中性，且然後在烘箱中在 50°C 下乾燥過夜。然後將聚合物再溶於 38 mL 1,4-二噁烷中並再沈澱至 450 mL 水中。在水層中將經懸浮聚合物攪拌額外 30 min 後，過濾並用 1 L 水洗滌並在烘箱中在 50°C 下乾燥。再次將聚合物自 20 mL 存於 THF 中之溶液再沈澱至 250 mL 己烷(層析溶劑)中。在己烷層中將經懸浮聚合物攪拌 30 min 後，濾出聚合物，用 100 mL 己烷洗滌並在烘箱中在 50°C 下乾燥。重複上文自 THF 至己烷中之沈澱步驟一次以上，然後在真空烘箱中在 50°C 下對聚合物進行最終乾燥，過夜。獲得 1.605 g (產率為 69.5%) 產物。TGA-5% 重量損失， 352°C ；降解開始溫度 410°C 。DSC-T_g 141°C 。藉由 ^1H NMR 分析來進一步表徵產物之結構。

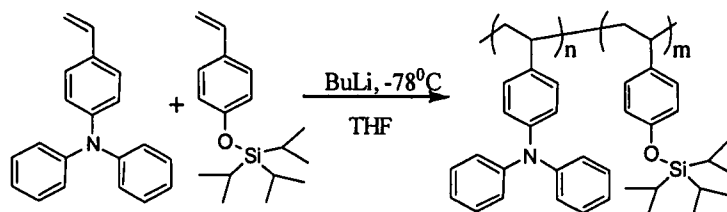
實例 7

乙烯基三苯基胺之合成



在手套箱內部向配備有加料漏斗及氮氣入口之乾淨的經火焰乾燥之 500 ml 3NRBF 中添加 26.466 g 甲基三苯基溴化磷、11.084 g 第三丁醇鉀。然後將 130 mL THF 經套管添加至燒瓶中。在氮氣下將反應混合物攪拌 1 小時且然後藉助額外漏斗逐滴添加溶於 100 mL 無水 THF 中之 14.995 g 4-(二苯基胺基)苯甲醛。在室溫下繼續攪拌 1 小時後，經由 TLC 由不存在起始醛來證實反應完成。在旋轉蒸發器上自反應混合物蒸發掉 THF 後，將其溶於 MTBE 中並用水洗滌。然後經無水 MgSO_4 乾燥有機層，過濾並蒸發，獲得粗製固體。藉由使化合物通過矽膠管柱來進行最終純化，得到 12.6 g 產物 (產率為 84.6%)。 $^1\text{H-NMR}$ (丙酮，Bruker 300 MHz NMR) 5.09-5.19 ppm (1H), 5.63-5.75 (1H), 6.71-6.78 (1H), 6.92-7.13 (8H), 7.20-7.43 (6H)。

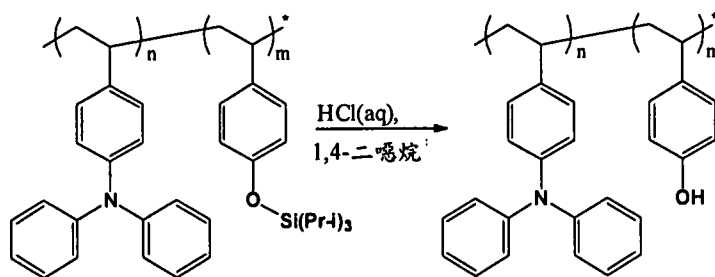
聚(4-乙烯基三苯基胺-共-4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙
烯)之合成



在氮氣下向經火焰乾燥之 250 mL 2NRBF 添加 3.543 g 4-

乙烯基三苯基胺及 120 mL 無水 THF (120 mL)。在單體溶解後，添加 11.995 g 4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯並攪拌 10 min。然後在丙醇-乾冰浴中經 1 小時將反應混合物至 -78°C 並一次性添加 0.5 mL 存於己烷中之 2.5 M 正丁基鋰。反應混合物變為橙色，此指示陰離子轉移至單體。在乾冰浴條件下繼續反應過夜並將聚合物沈澱至 1.3 L 甲醇中。使聚合物在經劇烈攪拌之甲醇中懸浮額外 30 min，過濾並用 600 mL 甲醇洗滌。然後在真空烘箱中在 50°C 下乾燥聚合物，過夜，獲得 15.04 g 聚合物 (產率為 96.8%)。 $M_n=48,859$ ； $M_w=53,176$ ； $PDI=1.09$ 。藉由 ^1H NMR 分析來進一步證實產物之結構。

聚(4-乙烯基三苯基胺-共-4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯)之水解

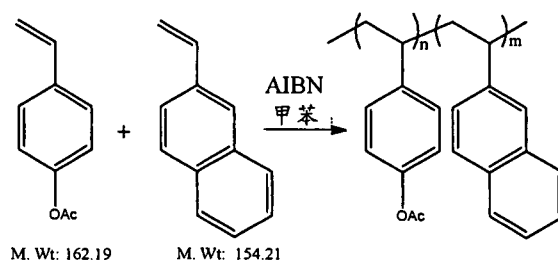


藉由將 12.024 g 聚(4-乙烯基三苯基胺-共-4-三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯)於 120 mL 1,4-二噁烷中之溶液與 20 mL 11 N 鹽酸回流 24 小時來達成三異丙基甲矽烷基氧基苯乙烯之水解。然後將聚合物沈澱至 1500 mL 去離子水中，再攪拌 30 min 且然後過濾。然後用去離子水洗滌聚合物直至濾液呈中性且然後在真空烘箱中在 50°C 下乾燥。然後將聚合物再次溶於 100 mL 1,4-二噁烷中並沈澱至 1200 mL 水中。

在進一步攪拌30 min後，濾出聚合物，用1200 mL水洗滌且然後在真空中在烘箱中在50℃下乾燥。藉由將聚合物於70 mL THF中之溶液再沈澱至900 mL己烷中對聚合物實施一次以上純化。在攪拌額外30 min後，停止攪拌並緩慢傾析上清液溶劑。將聚合物固體進一步懸浮於600 mL己烷中，過濾並用200 mL己烷洗滌，然後在真空烘箱中在50℃中乾燥。重複以上THF-己烷再沈澱製程一次以上並在烘箱中進行最終乾燥後，獲得6.62 g產物。TGA-5%重量損失，324℃；開始溫度333℃；DSC-TG 121℃及147℃。藉由¹H NMR分析來進一步證實產物之結構。

實例8

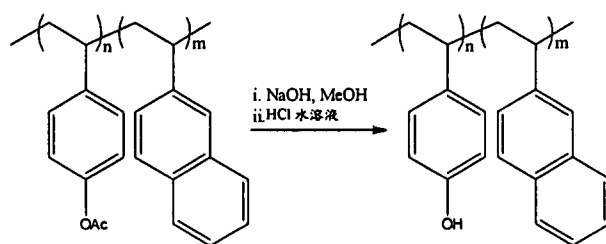
聚(乙醯氧基苯乙烯-共-乙烯基萘)之合成



向配備有回流冷凝器及氮氣入口之乾燥500 mL 2NRBF中添加抑制劑游離15.03 g對-乙醯氧基苯乙烯、9.50 g抑制劑游離2-乙烯基萘、0.379 g AIBN及250 mL甲苯。將燒瓶及內含物用氮氣吹掃2小時，此藉由將氣體鼓吹至溶液中達成。然後將反應混合物加熱至回流，過夜。然後將聚合物沈澱至2.5 L己烷中。然後濾出聚合物，用己烷洗滌並在漏斗上風乾48小時。將聚合物再溶於82 g THF中並再次沈澱於1 L己烷中。最後，濾出聚合物，用500 mL己烷洗

滌，在漏斗上進行抽吸乾燥，獲得14 g白色鬆散固體。

聚(羥基苯乙烯-共-乙烯基萘)之合成



將14 g上文聚合物懸浮於112 g甲醇(層析溶劑級，購自Aldrich)及29 mL去離子水中。向上文混合物中添加5.23 g氫氧化鈉並開始加熱反應混合物至回流。將反應回流約25小時且然後藉助1.0微米玻璃過濾器過濾。隨後將聚合物沈澱於1.5 L使用15 mL濃縮濃鹽酸酸化之去離子水。然後濾出溶脹聚合物粒子並用500 mL去離子水洗滌。然後在70°C及真空下將聚合物乾燥過夜。在乾燥後，將聚合物再溶於100 mL層析溶劑級丙酮中，藉助0.2 μm PTGE注射器式過濾器過濾並沈澱至1.4 L去離子水中。然後在漏斗上對聚合物進行抽吸乾燥且隨後在真空烘箱中在70°C下乾燥。 $^1\text{H-NMR}$ 指示乙酸酯水解完成。 $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ ；9 ppm(s, br, -OH), 6-8 ppm(m, br, Ar-H), 1.5-2.3 ppm(s, br, CH-CH₂)。基於-OH(約9 ppm, br)及-CH₂CH-(約1-2 ppm br)之峰面積，聚合物中萘對苯酚單體之比率經計算為40/60。在使用2-Varian PL-Gel Mixed D管柱、1 Varian PL-Gel保護管柱之Varian PL-220 GPC上在80°C下以0.8 mL/min之流速對照聚苯乙烯標準品來實施GPC(在具有1 mM LiBr之NMP中)。Mn=13,308；Mw=50,277；

PDI=3.78。

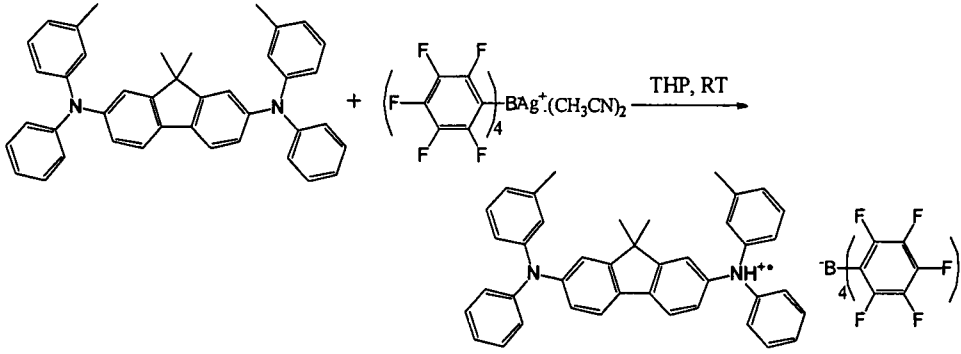
II. 經摻雜芳基胺製備之一般程序

在不同實例中，電洞傳送材料(HTM)及(四五氟苯基硼酸)銀之儲備溶液(0.5-5%)均係在四氫呋喃中製備。將銀粉末(5-8 μm)添加至含有電洞傳送體之儲備溶液中並劇烈攪拌溶液以使得銀粉末充分懸浮於溶液中。向此經充分攪拌之溶液中逐滴添加1莫耳當量摻雜物儲備溶液。將溶液進一步繼續攪拌約16小時且然後藉助一系列2.0 μm及0.7 μm玻璃注射器式過濾器過濾。使溶液進一步靜置額外48小時，然後藉助一系列2.0 μm及0.7 μm玻璃注射器式過濾器過濾。然後將溶液置於圓底燒瓶中並在旋轉蒸發器上在40℃下濃縮至乾燥。將乾燥粉末在4至5托下進一步乾燥24小時。另一選擇為，四氫呋喃亦可經二氯甲烷代替。

HIL編號	HTM	溶劑	總固體%	Ag, ppm*
1	DMFL-TPD	四氫呋喃	5.0	9,200
1	DMFL-TPD	四氫呋喃	1.5	5,600
1	DMFL-TPD	四氫呋喃	0.5	2,349
1	DMFL-TPD	二氯甲烷	0.5	28
2	AMB	四氫呋喃	0.5	222

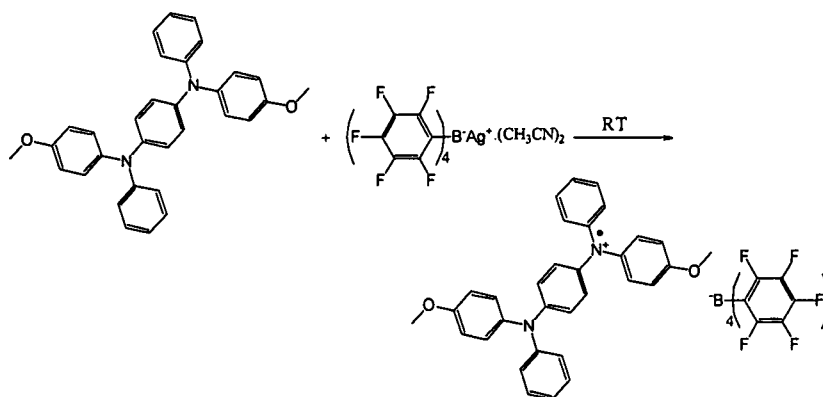
*藉由中子活化分析來量測

實例 9(HIL 1)



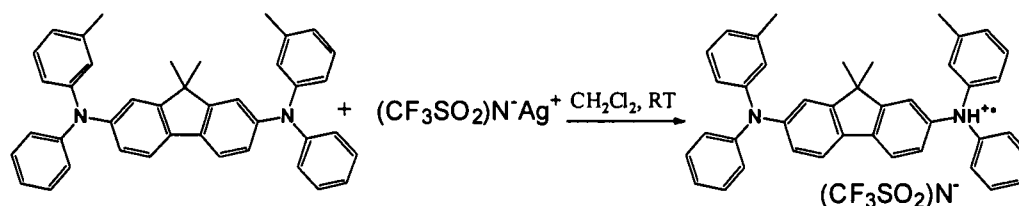
按照一般程序使1當量9,9-二甲基-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-間-甲苯基-9H-芴-2,7-二胺(DMFL-TPD)與1當量(四五氟苯基硼酸)銀反應並純化。

實例 10(HIL 2)



按照上文一般程序使1當量N¹,N⁴-雙(4-甲氧基苯基)-N¹,N⁴-二苯基苯-1,4-二胺(AMB)與1當量(四五氟苯基硼酸)銀反應並純化。

實例 11(HIL 3)



按照一般程序使1當量9,9-二甲基-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-間-甲苯基-9H-芴-2,7-二胺與1當量雙(三氟甲磺基)鹽亞胺銀反應並純化。

實例 12(使用實例 9 或 10 摻雜聚噻吩之一般程序)

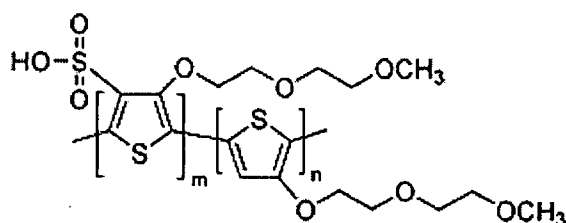
在所選溶劑系統中製備聚噻吩及摻雜物之儲備溶液。若需要對聚噻吩溶液施加略微加熱以加速聚合物溶解。然後將針對特定摻雜程度之摻雜物儲備溶液之適當量逐滴添加

至聚噻吩溶液中，同時將聚噻吩溶液在攪拌板上攪動。

實例 13(調配 HIL 墨水與基質材料之一般程序)

在所選溶劑系統中製備基質材料之儲備溶液。向如實例 12 中所闡述之經摻雜聚噻吩溶液之經攪拌溶液中逐滴添加經計算量之基質材料溶液以獲得表 1 中所闡述之各種摻合物。

各種 HIL 墨水調配物之組成資訊提供於表 1 中。表 2 提供包括表 1 中組合物之用途之裝置數據。在表 2 中，使用包括對照 HIL 層(其包括如美國專利第 8,017,241 號中所闡述之水性磺化聚噻吩調配物)之對照裝置。HIL A 係 Plextronics AQ1100；HIL B 係 Plextronics AQ1200(Plextronics, Pittsburgh, PA)。代表性結構為：

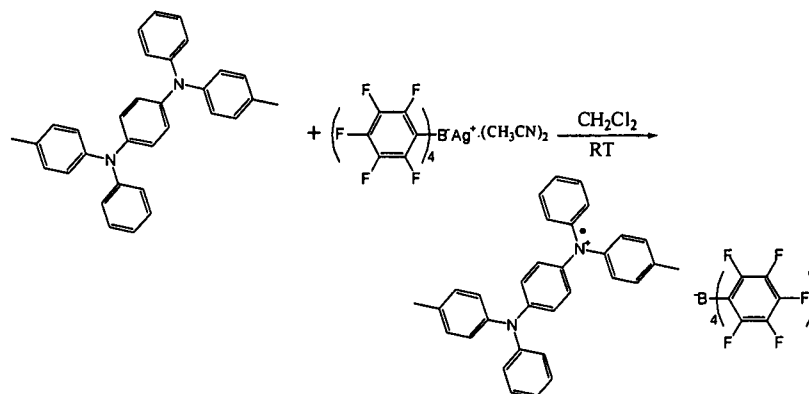


其中 m 及 n 可(例如)在 1:9 至 9:1 之莫耳比內變化。

實例 14

在另一工作實例中，亦提供光譜 UV-VIS 吸收數據。參見圖 16。

實例 15



按照上文一般程序使1當量N₁,N₄-二苯基-N₁,N₄-二-對-甲
 苯基苯-1,4-二胺與1當量(四五氟苯基硼酸)銀反應並純
 化。

實例 16

雙(5-甲氧基(2-噻吩基))噻吩之合成

向安裝有冷凝器、氣體入口及溫度計之經烘箱乾燥經氮
 氣吹掃之1 L 3NRBF中轉移7.17 g(0.0628 mol) 2-甲氧基噻
 吩，隨後轉移561 g無水THF。在室溫下用氮氣使混合物脫
 氣約1小時。在乾冰IPA浴中將混合物冷凍至-78℃。經1½
 小時滴注28.0 mL存於己烷中之2.5 M n-BuLi溶液，同時維
 持溫度低於-75℃。將10.25 g(0.0752 mol)氯化鋅添加至混
 合物中。半小時後，去除冷浴並使混合物升溫至16℃。添
 加6.38 g(0.0264 mol) 2,5-二溴噻吩。滴注溶於6 mL THF中
 之0.26 g(1.3 mmol) 三第三丁基磷茂(tert-tributyl
 phosphene)。添加0.29 g(0.32 mmol) Pd₂(dba)₃並將混合物
 回流過夜。在室溫下，藉助3.5 cm高矽藻土床來過濾反應
 混合物。用300 mL乙酸乙酯洗滌。在旋轉蒸發器上蒸發到
 溶劑。在真空下在Schlenck線(Schlenck line)上進一步乾
 燥。將固體溶於氯仿中並與活化炭一起攪拌。過濾並沈澱

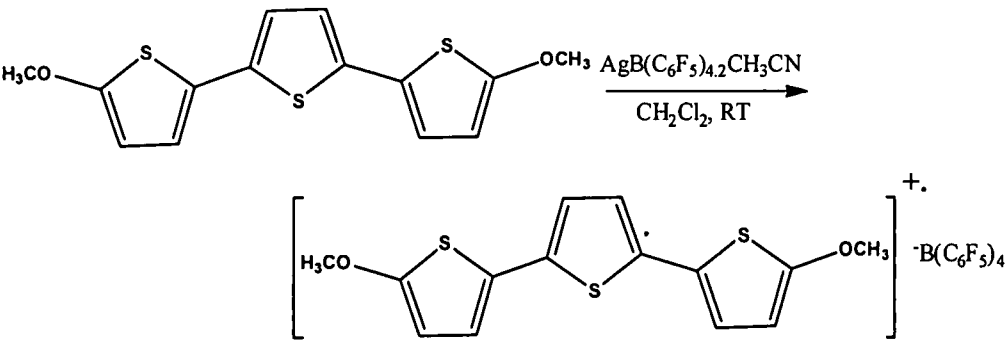
至1200 mL 甲醇中。乾燥固體並裝載於裝填有乙酸乙酯之15 cm×8 cm矽膠管柱上。用乙酸乙酯洗脫，蒸發掉洗脫液並乾燥，得到4 g黃色粉末。m.p. 133°C。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 3.9(s, 6H), 6.1(d, 2H), 6.76(d, 2H), 6.84(s, 2H)。

實例 17

雙(5-甲氧基(2-噻吩基))-3,4-伸乙基二氧基噻吩之合成

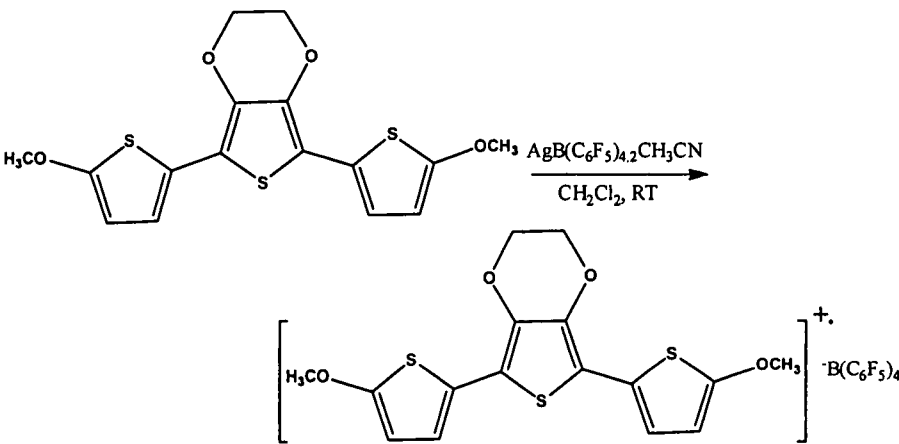
向安裝有冷凝器、氣體入口及溫度計之經烘箱乾燥經氮氣吹掃之500 mL 3NRBF中轉移6.08 g(0.0533 mol) 2-甲氧基噻吩，隨後轉移238 g無水THF。在室溫下用氮氣使混合物脫氣約30 min。在乾冰IPA浴中將混合物冷凍至-75°C。經35 min滴注23.5 mL存於己烷中之2.5 M n-BuLi溶液，同時維持溫度低於-71°C。將8.71 g(0.0639 mol)氯化鋅添加至混合物中。45 min後，去除冷浴並使混合物升溫至22°C。添加6.71 g(0.0224 mol) 2,5-二溴-3,4-伸乙基二氧基噻吩。添加溶於6 mL THF中之0.22 g(1.1 mmol)三第三丁基膦。添加0.24 g(0.26 mmol) Pd₂(dba)₃並將混合物回流過夜。使其冷卻至室溫並在旋轉蒸發器上蒸發掉溶劑。將由此獲得之液體溶於500 mL乙酸乙酯中並與5勺活性炭一起攪拌。藉助矽藻土-矽膠組合床(各自為5 cm高)過濾。在旋轉蒸發器上濃縮彩色濾液。經由管柱層析實施純化，得到4.14 g乾燥黃色粉末。m.p. 101°C(藉由DSC)。¹H-NMR(CDCl₃, ppm): ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 3.92(s, 6H), 4.4(s, 4H), 6.23(d, 2H), 6.84(s, 2H)。

實例 18



按照一般程序使1當量雙(5-甲氧基(2-噻吩基))噻吩與1當量四(五氟苯基)硼酸銀乙腈錯合物反應並純化。藉由在UV區域中中性三聚噻吩峰之損失來證實產物。

實例 19



按照一般程序使1當量雙(5-甲氧基(2-噻吩基))-3,4-伸乙基二氧基噻吩與1當量四(五氟苯基)硼酸銀乙腈錯合物並純化。藉由在UV區域中中性三聚噻吩峰之損失來證實產物。

表 1：

HIL編號	組份	重量%	WF, eV	電阻率
			藉由AC2	歐姆.cm
2	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.43	5.22	4,017
	實例10	0.82		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥基苯乙烯)(27/73)	1.25		

	甲苯	27.62		
	二甲苯	55.25		
	3-甲氧基丙腈	14.63		
5	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.22	5.34	9,049
	實例10	0.41		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥基苯乙烯)(27/73)	1.88		
	甲苯	21.52		
	二甲苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.60		
6	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.43	5.21	2,265
	實例10	0.82		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥基苯乙烯)(27/73)	1.25		
	甲苯	21.52		
	二甲苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.61		
7	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.26	5.17	5,150
	實例10	0.37		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥基苯乙烯)(27/73)	1.88		
	甲苯	21.52		
	二甲苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.61		
8	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.52	5.19	1,746
	實例10	0.73		

	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥基苯乙烯)(27/73)	1.25		
	甲苯	21.52		
	二甲苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.61		
9	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.52	5.14	1,760
	實例10	0.98		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙烯基萘)(60/40)	1.50		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
12	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.49	N/A	N/A
	實例9	1.01		
	二甲苯	65.67		
	3-甲氧基丙腈	32.83		
15	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.45	5.12	3,308
	實例9	0.92		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥基苯乙烯)(27/73)	1.38		
	二甲苯	64.83		
	3-甲氧基丙腈	32.42		
21	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.19	N/A	N/A
	實例9	0.38		

	9,9- 二 甲 基 -N2,N7- 二 苯 基 - N2,N7- 二 - 間 - 甲 苯 基 -9H- 第 - 2,7-二胺	1.69		
	甲 苯	21.58		
	二 甲 苯	43.48		
	3-甲氧基丙腈	32.68		
23	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.21	5.10	487
	實例9	0.42		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥基苯乙烯)(27/73)	1.88		
	甲 苯	20.17		
	二 甲 苯	43.71		
	3-甲氧基丙腈	33.62		
25	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.21	5.25	12,031
	實例9	0.42		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙烯基萘)(73/27)	1.88		
	甲 苯	21.54		
	二 甲 苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.61		
26	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.41	5.24	7,370
	實例9	0.84		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙烯基萘)(73/27)	1.25		
	甲 苯	21.52		
	二 甲 苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.61		

32	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.25	5.34	25,955
	實例9	0.50		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙烯基萘)(60/40)	2.25		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
33	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.25	5.60	$> 10^6$
	實例9	0.50		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺)	2.25		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
35	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.25	5.58	132,672
	實例9	0.50		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-4-乙烯基三苯基胺)	2.25		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
41	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.25	5.34	21,979
	實例9	0.50		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙烯基萘)(60/40)	2.25		
	甲苯	21.41		

	二甲苯	21.58		
	四氫萘	21.58		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
44	聚(3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.51	N/A	N/A
	實例9	0.99		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-4-乙烯基三苯基胺)	0.53		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙烯基萘)(60/40)	0.98		
	甲苯	21.63		
	二甲苯	42.60		
	3-甲氧基丙腈	32.76		
46	聚(3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.51	5.24	1,205
	實例9	0.99		
	二甲苯	65.67		
	3-甲氧基丙腈	32.83		
47	聚(3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.26	5.31	5,585
	實例9	0.49		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙烯基萘) 40	2.25		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
48	聚(3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.43	5.33	1,323
	實例9	0.82		

	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙氧基 萘) 40	1.25		
	甲苯	21.52		
	二甲苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.61		
50	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基) 乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.56	5.44	549,150
	實例9	0.69		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥 基苯乙烯)(27/73)	1.25		
	甲苯	27.62		
	二甲苯	55.25		
	3-甲氧基丙腈	14.63		
51	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基) 乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.67	N/A	13,892
	實例9	0.83		
	四氫萘	65.67		
	3-甲氧基丙腈	32.83		
56	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基) 乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.67	5.3	$< 10^6$
	實例9	0.83		
	苯甲醚	59.10		
	3-甲氧基丙腈	39.40		
59	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基) 乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.43	5.3	4,920
	實例9	0.82		
	聚(對-己氧基苯乙烯-共-對-羥 基苯乙烯)(27/73)	1.25		
	甲苯	21.52		
	二甲苯	43.37		

	3-甲氧基丙腈	32.61		
61	聚(3-(2-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.51	5.2	72
	實例9	0.99		
	四氫呋喃	65.67		
	3-甲氧基丙腈	32.83		
65	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.49	4.9	12,969
	實例9	1.01		
	聚(2-乙炔基萘-共-4-乙炔基吡啶)	1.50		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
67	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.49	5.1	31,306
	實例10	1.01		
	聚(2-乙炔基萘-共-4-乙炔基吡啶)	1.50		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
68	聚(3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.51	5.4	N/A
	實例9	0.99		
	聚(對-羥基苯乙烯-共-2-乙炔基萘)(60/40)	1.50		
	甲苯	21.63		
	二甲苯	42.60		
	3-甲氧基丙腈	32.77		

69	聚(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.58	5.30	22
	實例9	1.42		
	γ -丁內酯	65.33		
	3-甲氧基丙腈	32.67		
70	聚(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.58	5.30	38
	實例9	1.42		
	γ -丁內酯	65.33		
	N-甲基吡咯啉酮	32.67		
71	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.53		
	實例13	0.97		
	聚(4-乙烯基苯酚)	1.50		
	苯甲酸甲酯	64.67		
	3-甲氧基丙腈	32.33		
72	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.26		
	實例13	0.49		
	聚(4-乙烯基苯酚)	2.25		
	苯甲酸甲酯	64.67		
	3-甲氧基丙腈	32.33		
73	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.42		
	實例13	0.78		
	聚(4-乙烯基苯酚)	1.80		
	苯甲酸甲酯	64.67		
	3-甲氧基丙腈	32.33		
74	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.50		

	實例13	0.70		
	聚(4-乙基基苯酚)	1.80		
	苯甲酸甲酯	64.67		
	3-甲氧基丙腈	32.33		
75	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基	1.42		
	實例13	1.58		
	苯甲酸甲酯	64.67		
	3-甲氧基丙腈	32.33		
76	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基	0.36		
	實例13	0.84		
	聚(4-乙基基苯酚)	1.80		
	苯甲酸甲酯	64.67		
	3-甲氧基丙腈	32.33		
77	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基	0.32		
	實例13	0.88		
	聚(4-乙基基苯酚)	1.80		
	苯甲酸甲酯	64.67		
	3-甲氧基丙腈	32.33		

表 2：

表 I， HIL 式	裝置 類型	裝置堆疊	HIL 厚 度， nm	本發明			對照性能			
				在10 mA/cm ² 下之V	在10 mA/cm ² 下之cd/A	在10 mA/cm ² 下之 lm/W	HIL	在10 mA/c m ² 下之 V	在10 mA/cm ² 下之 cd/A	在10 mA/cm ² 下之 lm/W
15	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB- IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen- CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	3.04 (± 0.09)	12.7 (± 0.4)	13.1 (± 0.3)	764	2.72 (± 0.01)	10.6 (± 0.1)	12.3 (± 0.1)
12	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	25	2.02 (± 0.01)	N/A	N/A	691	1.91 (± 0.03)	N/A	N/A
56	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	25	2.04 (± 0.15)	N/A	N/A	691	1.91 (± 0.03)	N/A	N/A
46	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	25	2.03 (± 0.02)	N/A	N/A	691	1.91 (± 0.03)	N/A	N/A
12	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	25	2.33 (± 0.02)	N/A	N/A	691	1.87 (± 0.01)	N/A	N/A
46	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	25	2.10 (± 0.01)	N/A	N/A	691	1.87 (± 0.01)	N/A	N/A
61	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	25	2.58 (± 0.04)	N/A	N/A	691	1.87 (± 0.01)	N/A	N/A
23	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	3.50 (± 0.04)	N/A	N/A	691	2.04 (± 0.01)	N/A	N/A

25	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.66 (± 0.01)	N/A	N/A	691	2.04 (± 0.01)	N/A	N/A
26	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.54 (± 0.05)	N/A	N/A	691	2.04 (± 0.01)	N/A	N/A
59	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.41 (± 0.01)	N/A	N/A	691	2.01 (± 0.01)	N/A	N/A
50	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.68 (± 0.04)	N/A	N/A	691	1.90 (± 0.01)	N/A	N/A
47	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.14 (± 0.03)	N/A	N/A	691	1.90 (± 0.01)	N/A	N/A
48	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.09 (± 0.01)	N/A	N/A	691	1.90 (± 0.01)	N/A	N/A
49	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	2.87 (± 0.02)	11.2 (± 0.2)		764	2.72 (± 0.01)	9.8 (± 2.0)	11.4 (± 2.4)
50	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	2.78 (± 0.02)	11.0 (± 0.5)		764	2.72 (± 0.01)	9.8 (± 2.0)	11.4 (± 2.4)

1	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	3.55 (± 0.07)	11.5 (± 0.2)		764	2.72 (± 0.01)	9.8(± 2.0)	11.4 (± 2.4)
2	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	3.71 (± 0.03)	11.8(±0.3)		764	2.72 (± 0.01)	9.8 (± 2.0)	11.4 (± 2.4)
62	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	4.92 (± 0.15)	N/A	N/A	691	1.92 (± 0.01)	N/A	N/A
63	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	3.53 (± 0.06)	N/A	N/A	691	1.92 (± 0.01)	N/A	N/A
5	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	6.31 (± 0.06)	N/A	N/A	691	1.92 (± 0.01)	N/A	N/A
6	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	7.24 (± 0.10)	N/A	N/A	691	1.92 (± 0.01)	N/A	N/A
27	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	4.38 (± 0.06)	N/A	N/A	691	3.55 (± 0.01)	N/A	N/A
28	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	4.35 (± 0.03)	N/A	N/A	691	3.55 (± 0.01)	N/A	N/A
7	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	10.89	N/A	N/A	691	3.55	N/A	N/A

		nm)/Al(100 nm)		(± 0.18)					(± 0.01)			
8	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	10.44 (± 0.08)	N/A	N/A	691	3.55 (± 0.01)	N/A	N/A		
62	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	4.71 (± 0.01)	10.6 (± 0.1)	7.0 (± 0.1)	764	3.92 (± 0.03)	10.7 (± 0.6)	8.6 (± 0.5)		
63	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	3.23 (± 0.02)	10.4 (± 0.2)	10.1 (± 0.2)	764	3.92 (± 0.03)	10.7 (± 0.6)	8.6 (± 0.5)		
5	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	3.83 (± 0.02)	12.2 (± 0.1)	10.0 (± 0.1)	764	3.92 (± 0.03)	10.7 (± 0.6)	8.6 (± 0.5)		
6	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/Al(100 nm)	100	3.88 (± 0.04)	12.1 (± 0.2)	9.8 (± 0.2)	764	3.92 (± 0.03)	10.7 (± 0.6)	8.6 (± 0.5)		

		nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen- CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)																	
29	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.42(± 0.02)	N/A	N/A	N/A	691	1.90 (± 0.01)	N/A	N/A	N/A							
32	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.50(± 0.01)	N/A	N/A	N/A	691	1.90 (± 0.01)	N/A	N/A	N/A							
65	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	21	N/A	N/A	N/A	691	1.84 (± 0.01)	N/A	N/A	N/A							
67	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	21	N/A	N/A	N/A	691	1.84 (± 0.01)	N/A	N/A	N/A							
58	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB- IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen- CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	2.87 (± 0.01)	14.0 (± 0.03)	15.3 (± 0.1)	764	2.96 (± 0.01)	14.4 (± 0.04)	15.3 (± 0.1)	15.3 (± 0.1)								
59	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB- IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen- CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	2.84 (± 0.02)	13.7 (± 0.04)	15.2 (± 0.1)	764	2.96 (± 0.01)	14.4 (± 0.04)	15.3 (± 0.1)	15.3 (± 0.1)								

32	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	3.08 (± 0.02)	13.4 (± 0.1)	13.6 (± 0.2)	764	2.96 (± 0.01)	14.4 (± 0.04)	15.3 (± 0.1)
47	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.10 (± 0.02)	N/A	N/A	691	2.04 (± 0.02)	N/A	N/A
48	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.14 (± 0.05)	N/A	N/A	691	2.04 (± 0.02)	N/A	N/A
47	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	2.91 (± 0.03)	14.3 (± 0.1)	15.4 (± 0.2)	764	3.97 (± 0.05)	12.5 (± 0.03)	9.9 (± 0.03)
48	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB-IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen-CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	2.92 (± 0.01)	14.5 (± 0.1)	15.7 (± 0.2)	764	3.97 (± 0.05)	12.5 (± 0.03)	9.9 (± 0.03)
33	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/Al(100 nm)	100	9.63	13.8	4.5	764	3.57	15.3	13.4

		nm)/NPB- IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen- CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)		(± 0.02)	(± 0.2)	(± 0.05)		(± 0.02)	(± 0.2)	(± 0.1)
35	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30 nm)/NPB- IrPhQ(20%)(20 nm)/BAIQ(10 nm)/Bphen- CsCO3(10%)(45 nm)/Al(100 nm)	100	7.46 (± 0.08)	11.2 (± 0.1)	4.7 (± 0.05)	764	3.57 (± 0.02)	15.3 (± 0.2)	13.4 (± 0.1)
41	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.25 (± 0.05)	N/A	N/A	691	1.90 (± 0.03)	N/A	N/A
44	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	6.43 (± 0.05)	N/A	N/A	691	1.95 (± 0.01)	N/A	N/A
68	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.27 (± 0.01)	N/A	N/A	691	1.95 (± 0.01)	N/A	N/A
71	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.29 (± 0.17)	N/A	N/A	691	1.85 (± 0.01)	N/A	N/A
72	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.85 (± 0.91)	N/A	N/A	691	2.04 (± 0.01)	N/A	N/A
73	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.46 (± 0.33)	N/A	N/A	691	1.95 (± 0.01)	N/A	N/A
74	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.74	N/A	N/A	691	1.87	N/A	N/A

		nm)/Al(100 nm)		(± 0.10)	N/A	N/A		(± 0.01)		
75	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.27 (± 0.26)	N/A	N/A	691	1.97 (± 0.02)	N/A	N/A
76	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.29 (± 0.02)	N/A	N/A	691	1.97 (± 0.02)	N/A	N/A
77	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.30 (± 0.03)	N/A	N/A	691	1.97 (± 0.02)	N/A	N/A
71	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100 nm)	100	2.29 (± 0.17)	N/A	N/A	691	1.85 (± 0.01)	N/A	N/A

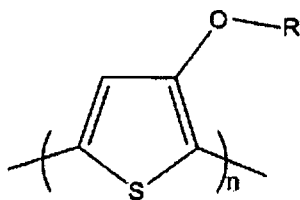
其他實施例

本文所述 OLED 裝置(包括電洞注射層)可與電洞傳送層聯合使用，如(例如) 2012 年 1 月 5 日公開之美國專利公開案第 2012/0001127 號中所述。

至少一個實施例之至少一個額外優點係電洞注射材料及電洞注射層可不含酸。

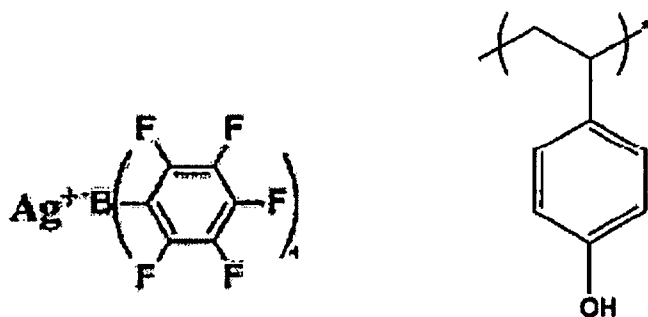
至少一個實施例之至少一個額外優點係溶劑系統可實質上不含或不含水。舉例而言，水之量可相對於溶劑載體小於 5 wt.%，或相對於溶劑載體小於 1 wt.%。

在一實施例(「實施例 NQ」)中，使用以下材料來調配電洞注射層。共軛聚合物係：

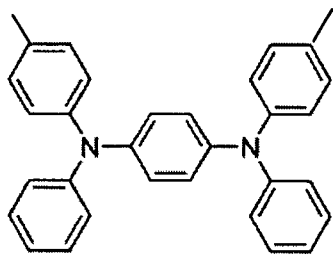


其中 R 係 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9^n$ ；

且摻雜物及基質材料分別為：



另外，電洞傳送材料為：



AMB-Me2

最後，溶劑系統係 2:1 苯甲酸甲酯:3-甲氧基丙腈，且總固體為 3 wt.%。

OLED堆疊之代表性實施例係：

陰極
電子傳送層(ETL)
電洞阻擋層(HBL)
發射層(EML)
電洞傳送層(HTL)
電洞注射層(HIL，例如，如本文中所述)
陽極(例如，ITO)

在一實施例中，HIL層之設計規則包括：(1)非酸性組份、無水或質子溶劑，(2)高透明度，(3)平坦化。

HIL層之額外特性如下：

關鍵特性	值
透射率	對於100 nm膜厚度，> 95%
功函數(在AirPESA中之光電子光譜)	-5.4 eV
電阻率	> 10,000歐姆 cm
折射率	約1.54-1.66
黏度	2-5 cP
乾燥溫度	170-200°
接觸角(在HIL膜上之甲苯)	< 10°
耐溶劑性	芳族烴(例如甲苯、二甲苯等)
施加方法	旋塗、狹縫-模具塗佈、噴墨印刷

以下用於「單載子電洞裝置(hole only device)」(HOD)之裝置結構可用於評價電洞注射及傳送。

Au
NPB(1500 nm)
HIL
ITO

圖1圖解說明，對於最佳峰輻射亮度，模擬顯示HIL厚度可在20 nm與75 nm之間變化。設計之靈活性係優點。對於模擬，紅色之峰波長為610 nm，綠色之峰波長為550 nm，且藍色之峰波長為460 nm。利用實際光學常數來實施模擬。

圖2顯示，對於該等膜厚度(例如，20 nm至100 nm)，電壓性能不存在折衷，如在單載子電洞裝置中所顯示。

圖3顯示，該等膜在期望膜厚度(25 nm及100 nm)上維持大於95%光學透射率。

圖4圖解說明，使用暗注射量測技術，HIL與蒸氣沈積HAT-CN及MoOx HIL相比顯示更高之電洞注射效率。參見Small等人，「Origin of Enhanced Hole Injection in Inverted Organic Devices with Electron Accepting Interlayer」, *Advanced Functional Materials*, 2012, 1-6。注射效率量測為瞬時DI電流密度與自Child定律計算之電流密度之比率。自暗注射時間(t_{DI})計算遷移率。使用暗注射量測，NQ(非水性)實施例與沈積HAT-CN及MoOx HIL相比顯示更高之電洞注射效率。

圖5顯示在單載子電洞裝置中之良好的電洞注射。

圖 6 顯示為獲得圖 7 及圖 8 中所顯示數據使用之 OLED 堆疊。該等圖式顯示在橙色磷光 OLED 測試裝置中，塗層按常態電壓、效率及壽命性能遞送並降低 dV/dt 。

【圖式簡單說明】

圖 1 圖解說明，對於最佳峰輻射亮度，模擬顯示 HIL 厚度可在 20 nm 與 75 nm 之間變化。設計之靈活性係優點。對於模擬而言，紅色之峰波長為 610 nm (顯示 75 nm 峰)、綠色之峰波長為 550 nm (顯示 50 nm 峰)，且藍色之峰波長為 460 nm (顯示 20 nm 峰)。利用實際光學常數來實施模擬。

圖 2 顯示，對於該等膜厚度 (例如，20 nm 至 100 nm)，電壓性能不存在折衷，如在單載子電洞裝置中所顯示。

圖 3 顯示，該等膜在期望膜厚度 (25 nm 及 100 nm) 上維持大於 95% 之光學透射率。

圖 4 圖解說明，使用暗注射量測技術，HIL 與蒸氣沈積 HAT-CN 及 MoOx HIL 相比顯示更高之電洞注射效率。

圖 5 顯示在單載子電洞裝置中之良好的電洞注射。

圖 6 顯示為獲得圖 7 及圖 8 中所顯示數據使用之 OLED 堆疊。該等圖式顯示在橙色磷光 OLED 測試裝置中，塗層按常態電壓、效率及壽命性能遞送並降低 dV/dt 。

圖 7 及 8 顯示圖 6 中所顯示堆疊之非水性 (NQ) 及水性 (AQ) HIL 性能數據。

圖 9 顯示各實例之光譜 UV-VIS 吸收數據。

七、申請專利範圍：

1. 一種方法，其包含：

提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，其中該第一化合物之分子量係小於1,000 g/莫耳；

提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，

在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一陽離子及至少一陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；

分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式；

提供至少一種具有中性形式及氧化形式之共軛聚合物，

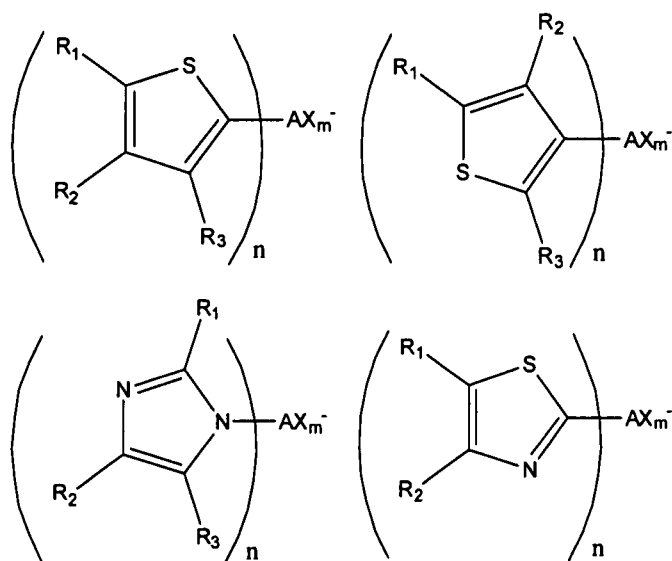
在第二溶劑系統中將經分離之第一經摻雜反應產物與該至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合，以形成包含該共軛聚合物之氧化形式及該陰離子之第二經摻雜反應產物；其中摻雜產生該第一化合物之中性形式。

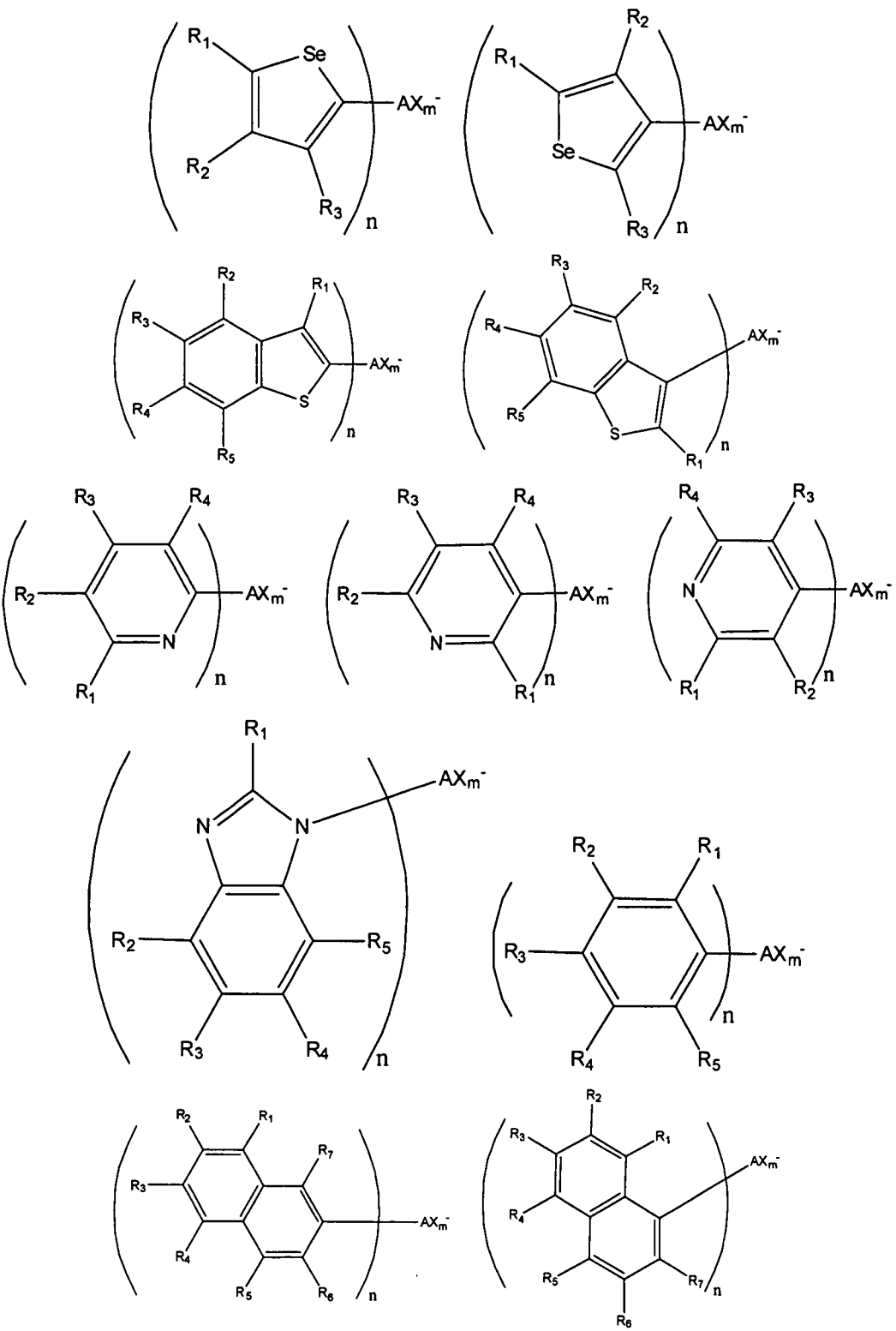
2. 如請求項1之方法，其中該第一化合物係電洞傳送化合物或非電洞傳送化合物。

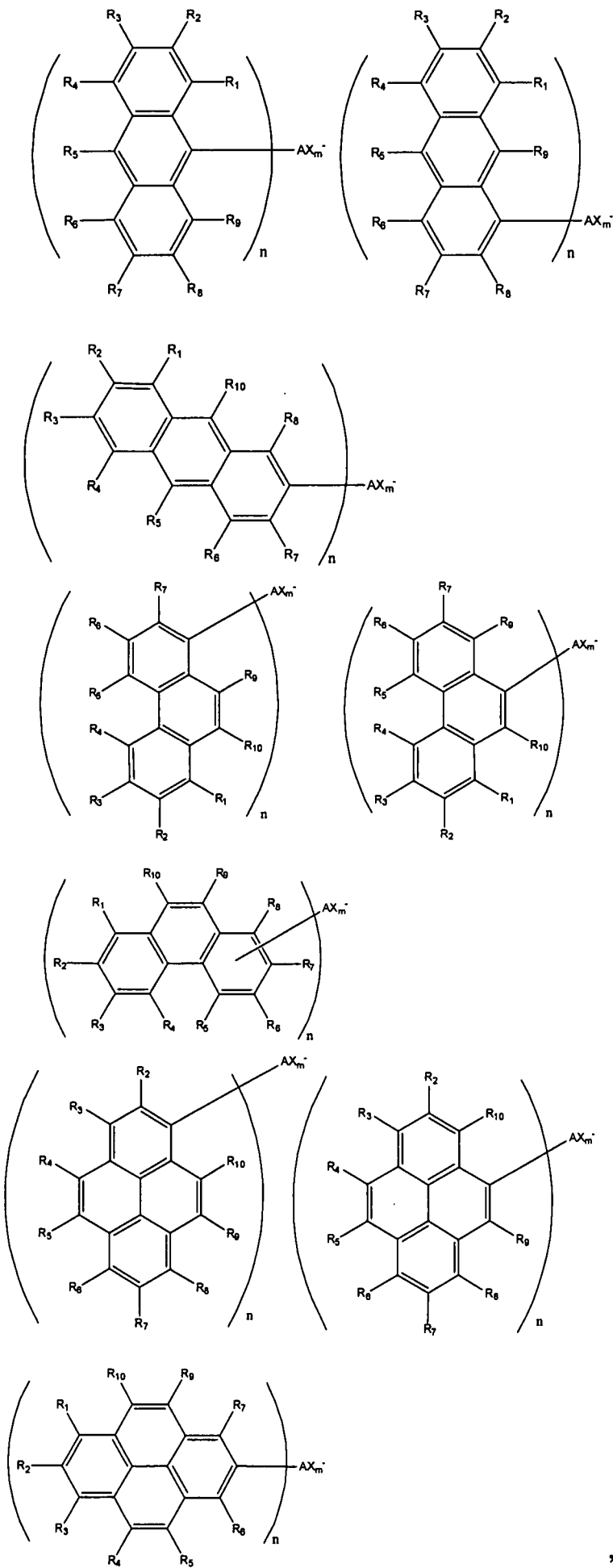
3. 如請求項1之方法，其中該第一化合物係電洞傳送化合物。

4. 如請求項1之方法，其中該第一化合物係芳基胺化合物。

5. 如請求項1之方法，其中該第一化合物係 DMFL-TPD 或 AMB。
6. 如請求項1之方法，其中該第一化合物具有至少約 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電洞遷移率。
7. 如請求項1之方法，其中該第一化合物具有小於 750 g/莫耳 之分子量。
8. 如請求項1之方法，其中該第一化合物具有至少 -4.7 eV 之功函數。
9. 如請求項1之方法，其中該第一化合物之功函數大於該共軛聚合物之功函數。
10. 如請求項1之方法，其中該離子摻雜物之陽離子係 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt 或 Au 之氧化物質；且該離子摻雜物之陰離子係由以下結構中之至少一者代表：

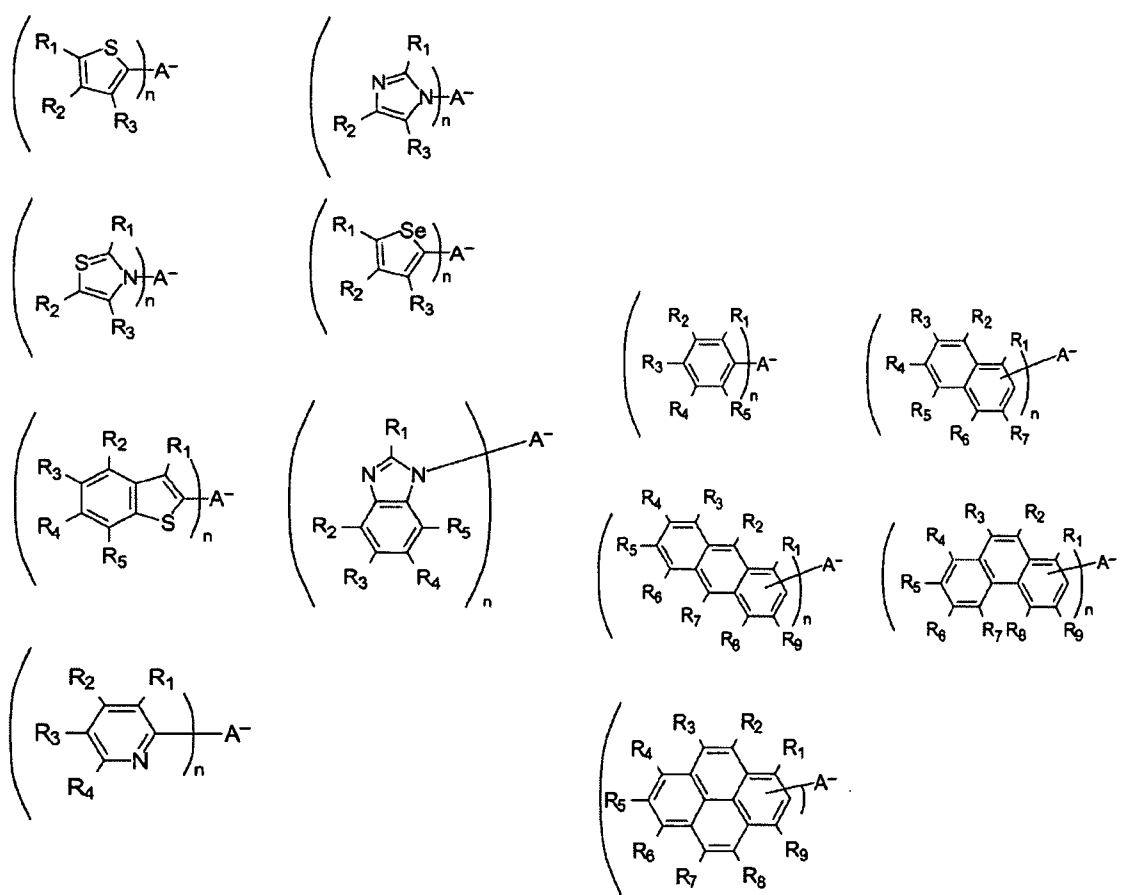






其中 R₁至 R₁₀中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷、銻、SO₃或 CO₂；X係 F、Cl、Br、I或 CN；n為 0至 6；且 m係 ≤6-n。

11. 如請求項 1 之方法，其中該離子化合物之陽離子係 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或 Au；且該離子化合物之陰離子係由以下結構中之至少一者代表：



其中 R₁至 R₉中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷或銻；

且 n 為 1 至 6。

12. 如請求項 1 之方法，其中該離子摻雜物之陽離子係 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt 或 Au 之氧化物；且該離子摻雜物之陰離子係由以下結構中之至少一者代表：

雙(三氟甲烷)磺醯胺、全氟丁烷磺酸根、全氟辛烷磺酸根、三氟甲烷磺酸根、4,4,5,5,6,6-六氟-1,3,2-二噻嗪烷(dithiazinan)-2-化物 1,1,3,3-四氧化物、六氟磷酸根、四氟硼酸根。

13. 如請求項 1 之方法，其中該陽離子係銀。
14. 如請求項 1 之方法，其中該陰離子係芳基硼酸根陰離子。
15. 如請求項 1 之方法，其中該陽離子係銀且該陰離子係芳基硼酸根陰離子。
16. 如請求項 1 之方法，其中該離子摻雜物係四(五氟苯基)硼酸銀、四(2-(1,3,4,5,6,7-七氟)萘基)硼酸銀或其組合。
17. 如請求項 1 之方法，其中該在第一溶劑中將該呈中性形式之第一化合物與該至少一陽離子及至少一陰離子組合係在低於約 50°C 之溫度下實施。
18. 如請求項 1 之方法，其中該第一溶劑系統包含至少 90 wt.% 有機溶劑。
19. 如請求項 1 之方法，其中該第一溶劑系統包含四氫呋喃或二氯甲烷。

20. 如請求項1之方法，其中該去除該陽離子之該中性形式包含在形成該第一經摻雜反應產物後利用銀粉末自該第一溶液去除零價金屬。
21. 如請求項1之方法，其中該分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物係利用鹵化溶劑實施。
22. 如請求項1之方法，其中該經分離之第一經摻雜反應產物具有比-4.7 eV負值更高之更大功函數。
23. 如請求項1之方法，其中該經分離之第一經摻雜反應產物具有比-5.0 eV負值更高之更大功函數。
24. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物具有比-4.7 eV負值更低之更小功函數。
25. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物具有比-4.5 eV負值更低之更小功函數。
26. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物與該經分離第一經摻雜反應產物之功函數之間的差為至少0.3 eV。
27. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物與該經分離第一經摻雜反應產物之功函數之間的差為至少0.5 eV。
28. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物包含聚噻吩。
29. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物包含區域規則性聚噻吩。
30. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物包含至少一種在3位、4位或二個位置處包含烷氧基取代基之聚噻吩。
31. 如請求項1之方法，其中該共軛聚合物具有至少5,000 g/莫耳之數量平均分子量。

32. 如請求項1之方法，其中該在第二溶劑中將該經分離之經摻雜反應產物與該至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合係在低於50°C之溫度下實施。
33. 如請求項1之方法，其中該第二溶劑系統包含至少一種芳族烴溶劑及至少一種腈溶劑。
34. 如請求項1之方法，其中自該第二經摻雜反應產物調配墨水，且該墨水進一步包含至少一種基質材料。
35. 如請求項1之方法，其中自該第二經摻雜反應產物調配墨水，且該墨水進一步包含至少一種基質材料，該基質材料包含至少一種包含芳基胺側基及對-羥基苯基側基之共聚物。
36. 如請求項1之方法，其中自該第二經摻雜反應產物調配墨水，且該墨水進一步包含至少一種基質材料，該基質材料包含至少一種包含稠合芳族側基及對-羥基苯基側基之共聚物。
37. 如請求項1之方法，其中該陽離子係銀，且其中銀在該第一經摻雜反應產物中之量小於500 ppm。
38. 如請求項1之方法，其中該陽離子係銀，且其中銀在該第一經摻雜反應產物中之量小於250 ppm。
39. 如請求項1之方法，其中該第一化合物係電洞傳送化合物，該離子摻雜物係芳基硼酸銀摻雜物，且該共軛聚合物係聚噻吩。
40. 如請求項1之方法，其中該第一化合物係芳基胺化合物，該離子摻雜物係芳基硼酸銀摻雜物，且該共軛聚合

物係聚(烷氧基噻吩)，且其中該經分離第一經摻雜反應產物之功函數比該共軛聚合物之功函數更大且負值更高。

41. 一種方法，其包含：

提供包含第一化合物之氧化形式及陰離子之第一經摻雜反應產物；

提供至少一種具有中性形式及氧化形式之共軛聚合物，

在第二溶劑系統中將該第一經摻雜反應產物與該至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包含該共軛聚合物之氧化形式及該陰離子之第二經摻雜反應產物；其中摻雜產生該第一化合物之中性形式。

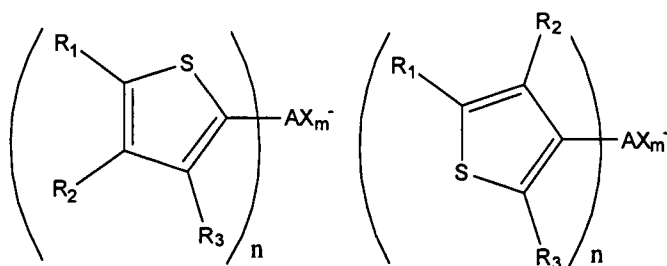
42. 如請求項41之方法，其中該第一經摻雜反應產物係呈固體形式。

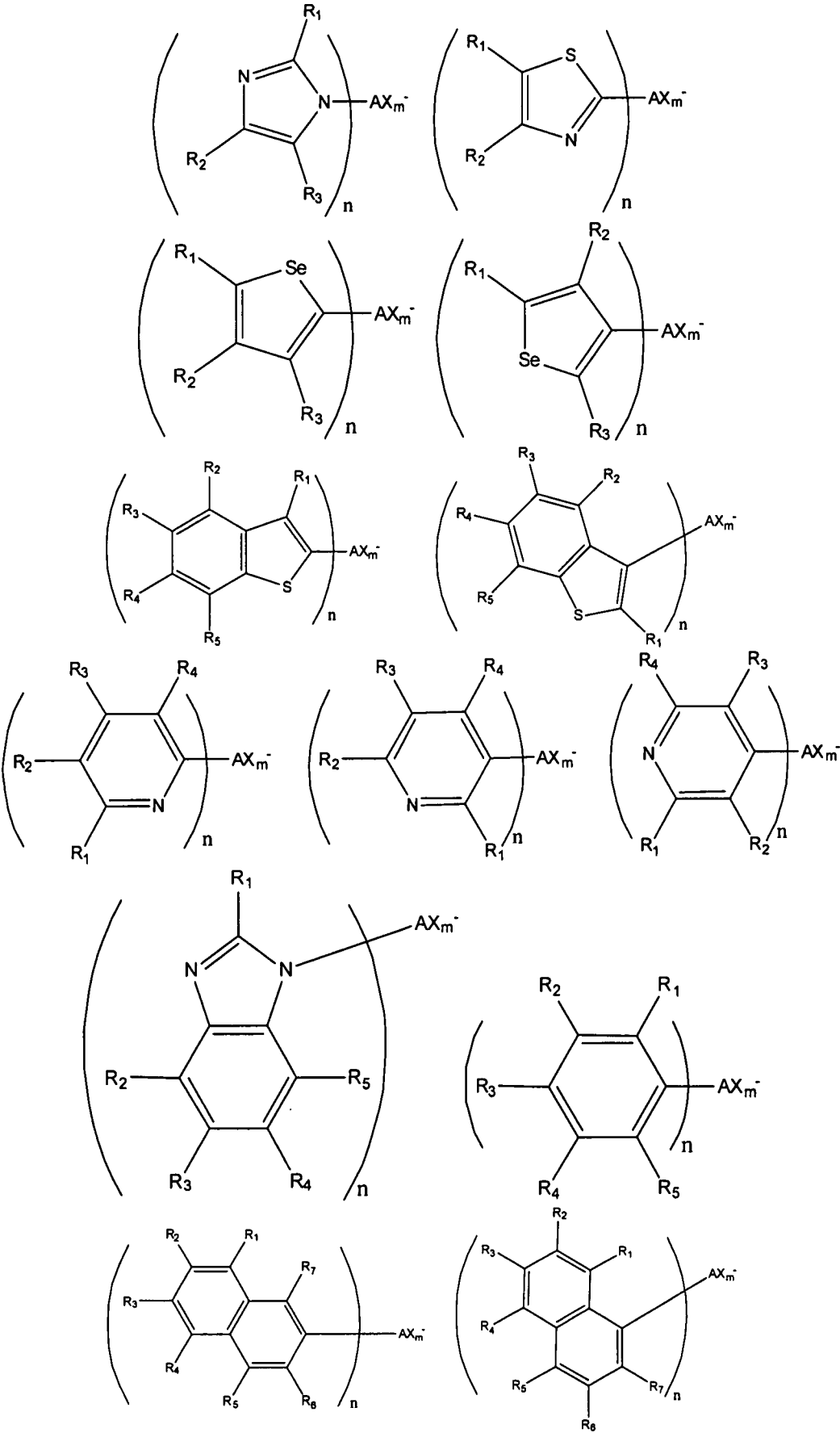
43. 如請求項41之方法，其中該第一化合物係電洞傳送化合物。

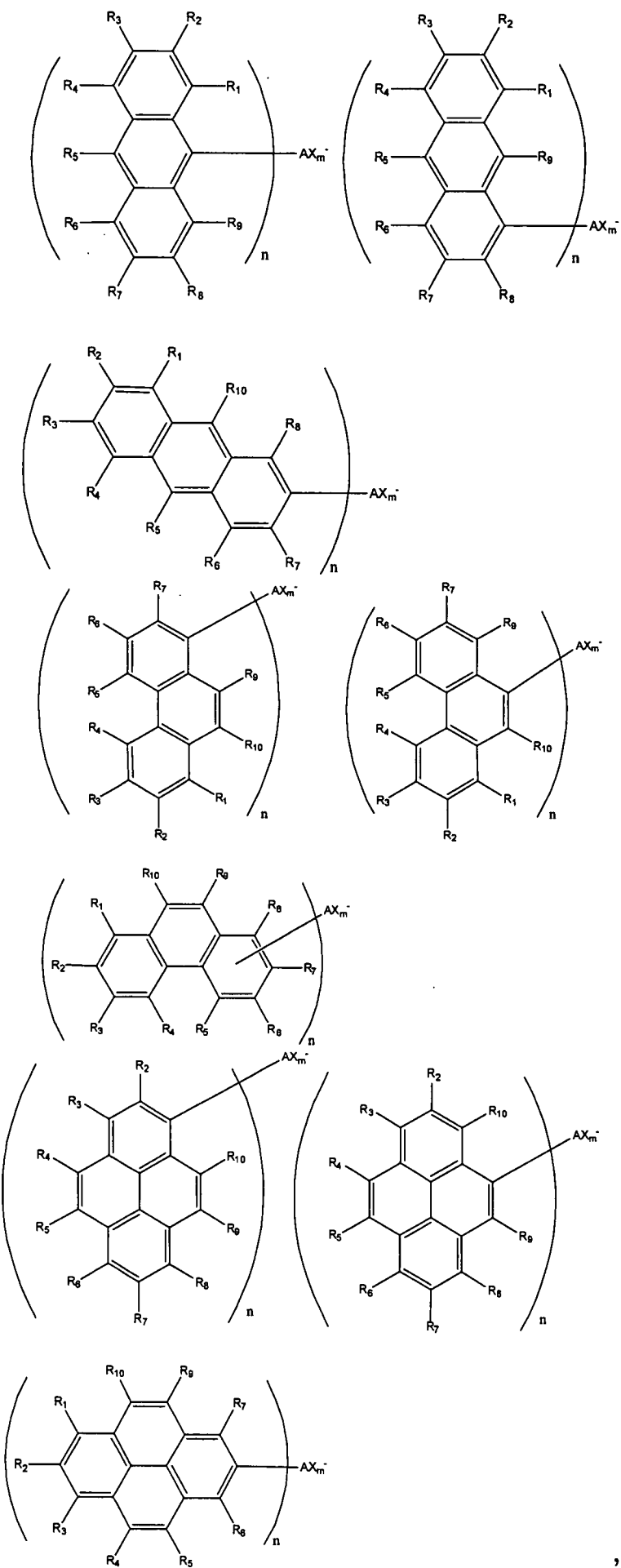
44. 如請求項41之方法，其中該第一化合物係芳基胺。

45. 如請求項41之方法，其中該陰離子係芳基硼酸根陰離子。

46. 如請求項41之方法，其中該陰離子係由下列中至少一者代表：

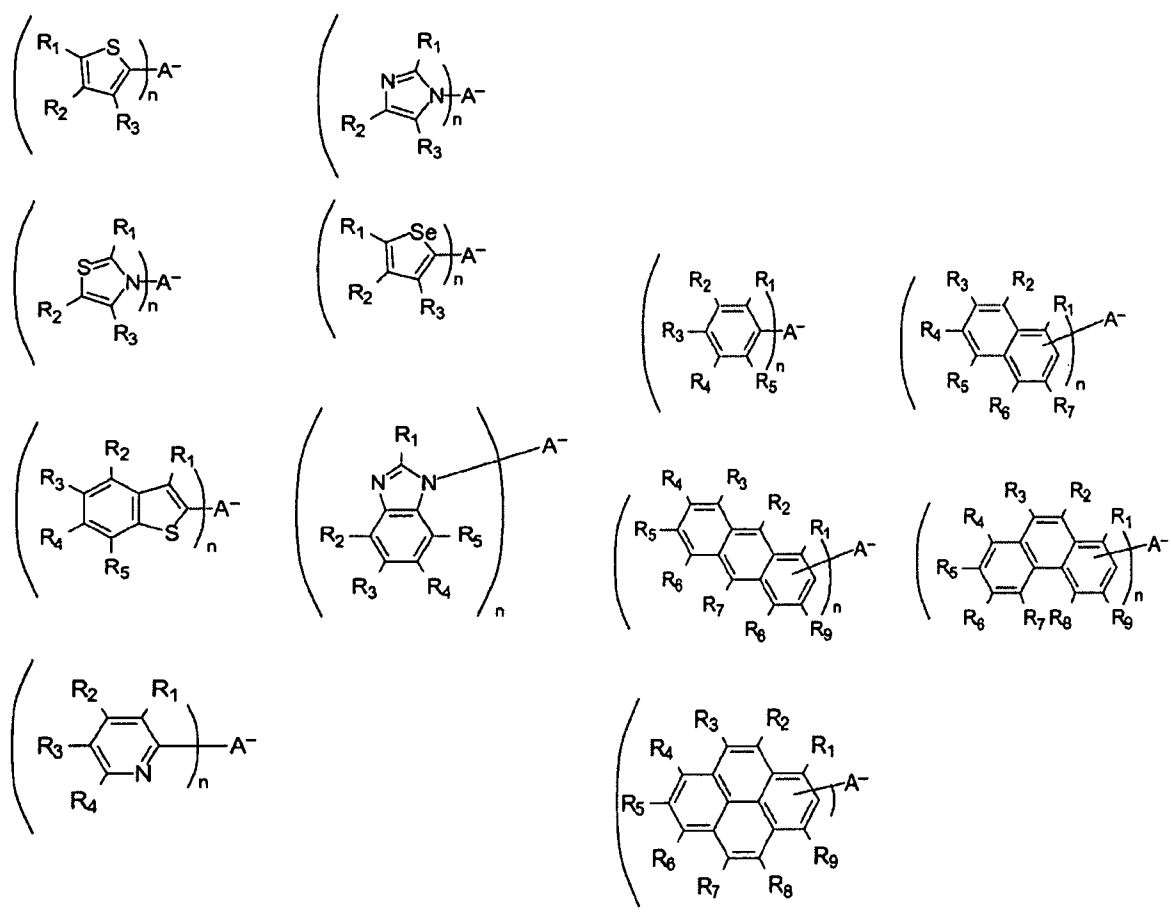






其中 R_1 至 R_{10} 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷、銻、 SO_3 或 CO_2 ；X 係 F、Cl、Br、I 或 CN；n 為 0 至 6；且 m 係 $\leq 6-n$ 。

47. 如請求項 41 之方法，其中該陰離子係由下列中至少一者代表：



其中 R_1 至 R_9 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷或銻；且 n 為 1 至 6。

48. 如請求項 41 之方法，其中該共軛聚合物係聚噻吩。

49. 如請求項41之方法，其中該共軛聚合物包含區域規則性聚噻吩。

50. 如請求項41之方法，其中該共軛聚合物包含至少一種在3位、4位或二個位置處包含烷氧基取代基之聚噻吩。

51. 一種方法，其包含：

提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，

在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一陽離子及至少一陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；

分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式；

提供至少一種具有中性形式及氧化形式之包含聚(烷氧基噻吩)之共軛聚合物，

在第二溶劑系統中將該經分離第一經摻雜反應產物與該至少一種呈中性形式之共軛聚合物組合以形成包含該共軛聚合物之氧化形式及該陰離子之第二經摻雜反應產物；其中摻雜產生該第一化合物之中性形式，且

其中該第一化合物之第一功函數比該共軛聚合物之功函數負值更高。

52. 如請求項51之方法，其中該第一功函數與該第二功函數相差至少1 eV。

53. 如請求項51之方法，其中該第一功函數與該第二功函數相差至少 1.3 eV。
54. 如請求項51之方法，其中該共軛聚合物具有比 -4.6 eV 負值更低之更小功函數，且其中該經摻雜第一反應產物具有比 -5.5 負值更高之更大功函數。
55. 如請求項51之方法，其中該第一化合物不含烷氧基取代基。
56. 如請求項51之方法，其中該第一化合物係電洞傳送化合物。
57. 如請求項51之方法，其中該第一化合物係芳基胺。
58. 如請求項51之方法，其中該陰離子係芳基硼酸根陰離子。
59. 如請求項51之方法，其中該陽離子係銀。
60. 如請求項51之方法，其中該聚(烷氧基噻吩)包含聚醚側基。
61. 一種組合物，其包含至少一種藉由如請求項1之方法製備之共軛聚合物。
62. 一種墨水調配物，其包含至少一種藉由如請求項1之方法製備之經摻雜共軛聚合物。
63. 一種裝置，其包含至少一種藉由如請求項1之方法製備之經摻雜共軛聚合物。
64. 一種有機電子裝置，其包含至少一種藉由如請求項1之方法製備之經摻雜共軛聚合物。
65. 一種 OLED 裝置，其包含至少一種藉由如請求項1之方法

製備之經摻雜共軛聚合物。

66. 一種有機光伏打裝置，其包含至少一種藉由如請求項1之方法製備之經摻雜共軛聚合物。

67. 一種電晶體，其包含至少一種藉由如請求項1之方法製備之經摻雜共軛聚合物。

68. 如請求項63之裝置，其中該裝置係OLED、OPV、SMOLED、PLED、ESD、感測器、超級電容器、介電電容器、陽離子轉換器、藥物釋放裝置、電致變色裝置、電晶體、場效電晶體、電極修飾物、用於有機場效電晶體之電極修飾物、致動器、透明電極、用於印刷電路之晶種層或電池中之傳導助劑。

69. 一種套組，其包含：

至少一種藉由以下方式製備之粉末：提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，其中該第一化合物之分子量小於1,000 g/莫耳；提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，及在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一陽離子及至少一陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；及分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式；

至少一種包含至少一種共軛聚合物之組合物，其中該

粉末適於摻雜該共軛聚合物。

70. 一種包含HIL或HTL墨水之組合物，該墨水包含至少一種溶劑、至少一種視情況經摻雜之共軛聚合物及至少一種不同於該共軛聚合物且包含下列之共聚物：

(A)(i)至少一個芳基胺側基或(ii)至少一個稠合芳族側基，及

(B)至少一個包含至少一個羥基取代基之芳族側基。

71. 如請求項70之組合物，其中該共聚物包含稠合芳族側基。

72. 如請求項70之組合物，其中該共聚物包含芳基胺側基。

73. 如請求項70之組合物，其中該共軛聚合物係經摻雜。

74. 如請求項70之組合物，其中該共軛聚合物係以每個重複單元約0.3莫耳至每個重複單元約0.4莫耳之量經摻雜。

75. 如請求項70之組合物，其中該包含該羥基取代基之芳族側基係對-羥基苯基側基。

76. 如請求項70之組合物，其中僅存在一個羥基。

77. 一種藉由包含下列步驟之方法製備之組合物：

提供至少一種具有中性形式及氧化形式之第一化合物，其中該第一化合物之分子量係小於1,000 g/莫耳；

提供至少一種包含陽離子及陰離子之離子摻雜物，

在第一溶劑系統中將該至少一種呈中性形式之第一化合物與該至少一種包含至少一陽離子及至少一陰離子之離子摻雜物組合以提供第一經摻雜反應產物，其中該組合產生該陽離子之中性形式，且其中該第一經摻雜反應

產物包含該第一化合物之氧化形式及該陰離子；

分離呈固體形式之該第一經摻雜反應產物，包括自該第一經摻雜反應產物去除該陽離子之該中性形式。

78. 一種 OLED 裝置，其包含至少一個包含至少一種藉由如請求項 1 之方法製備之經摻雜共軛聚合物之電洞注射層，其中該電洞注射層具有約 20 nm 至約 100 nm 之厚度。
79. 一種 OLED 裝置，其包含至少一個包含至少一種藉由如請求項 1 之方法製備之經摻雜共軛聚合物之電洞注射層，其中該電洞注射層具有約 60 nm 至約 200 nm 之厚度。
80. 一種 OLED 裝置，其包含至少一個包含至少一種藉由如請求項 1 之方法製備之經摻雜共軛聚合物之電洞注射層，其中該電洞注射層具有約 100 nm 至約 200 nm 之厚度。
81. 一種 OLED 裝置，其包含至少一個包含至少一種藉由如請求項 1 之方法製備之經摻雜共軛聚合物之電洞注射層，其中該電洞注射層在 25 nm 至 100 nm 之厚度下具有至少 95% 之 400 nm 至 750 nm 透射率。

八、圖式：

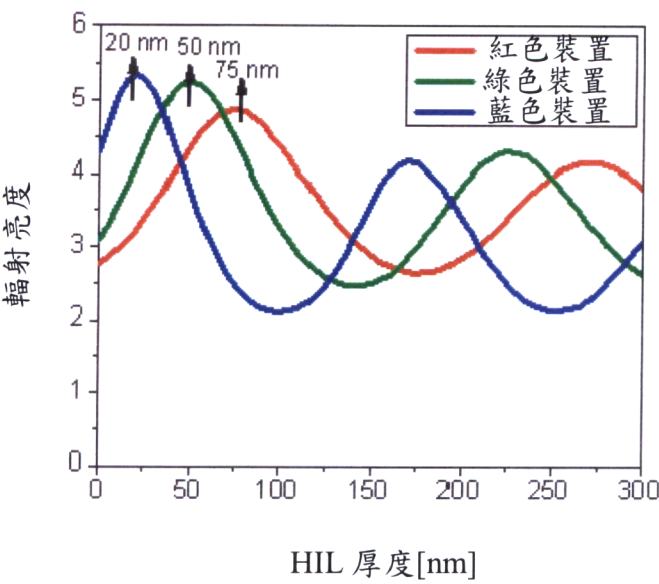


圖 1

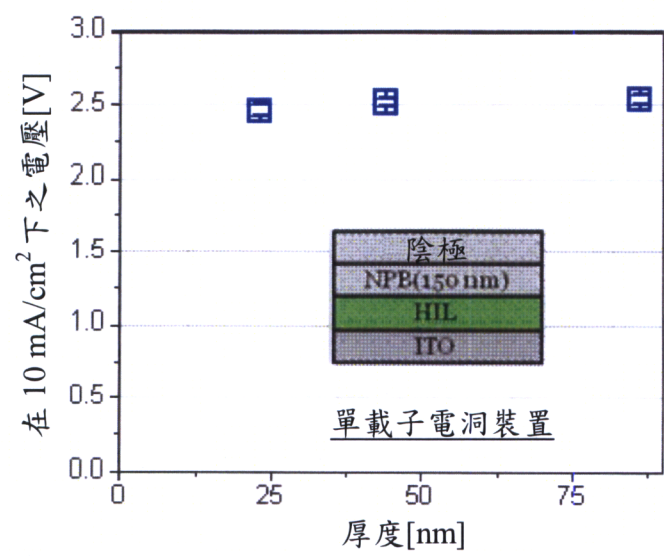


圖 2

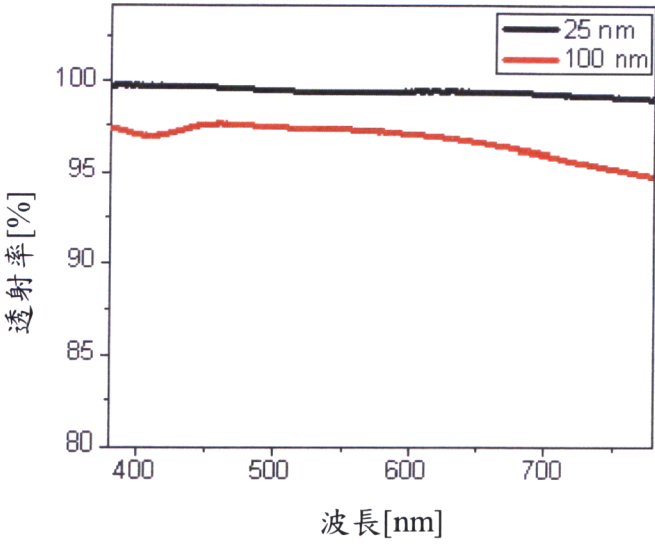


圖 3

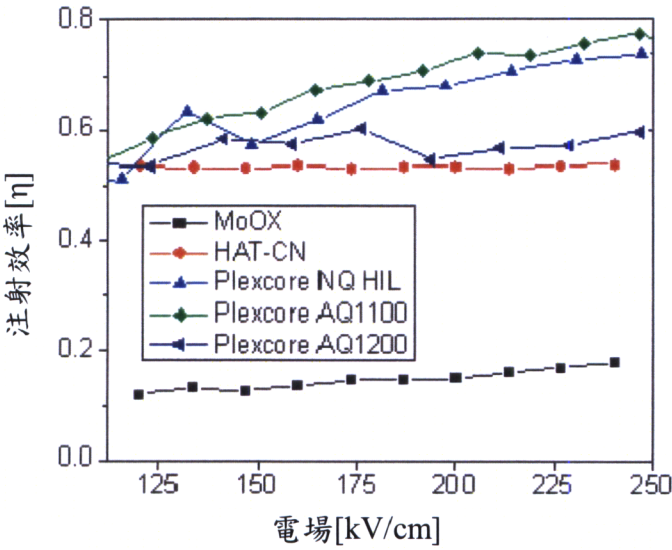


圖 4

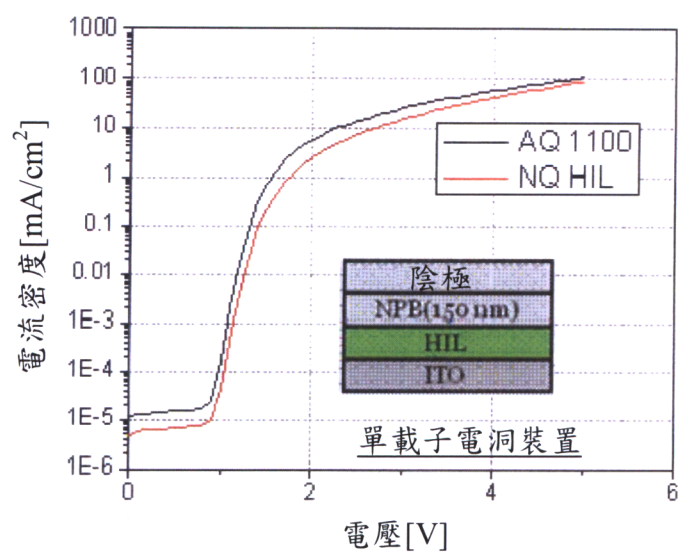


圖 5

鋁
Bphen:CsCO ₃ (45 nm)
BAIq (10 nm)
NPB:Ir(2-phq) ₃ (20 nm)
NPB (30 nm)
HIL (50 nm)
玻璃/ITO

橙色磷光 OLED

圖 6

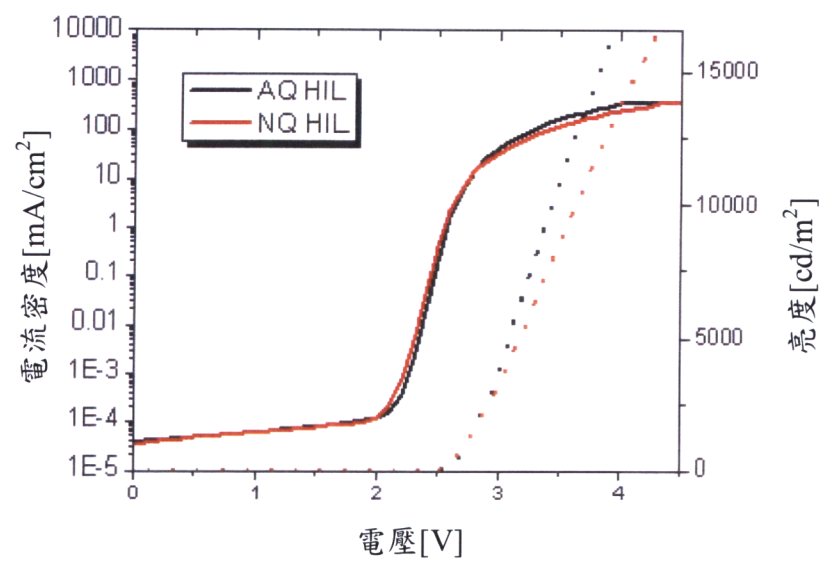


圖 7

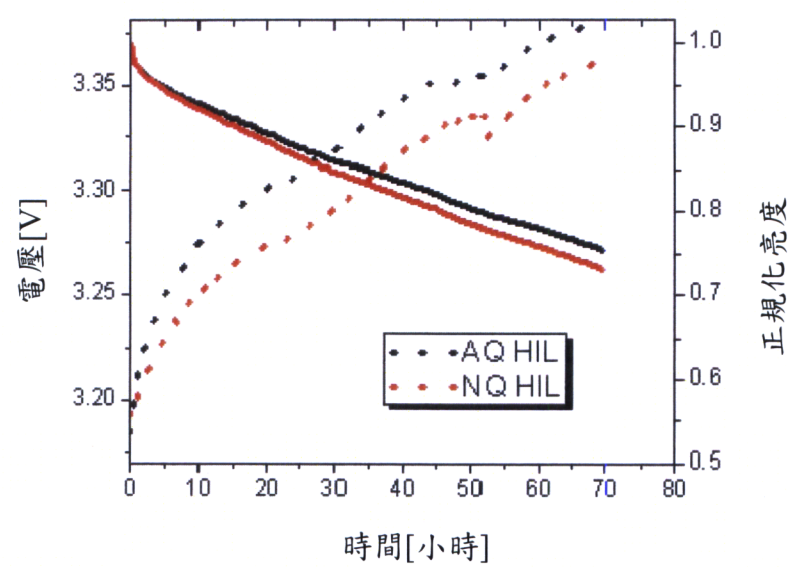


圖 8

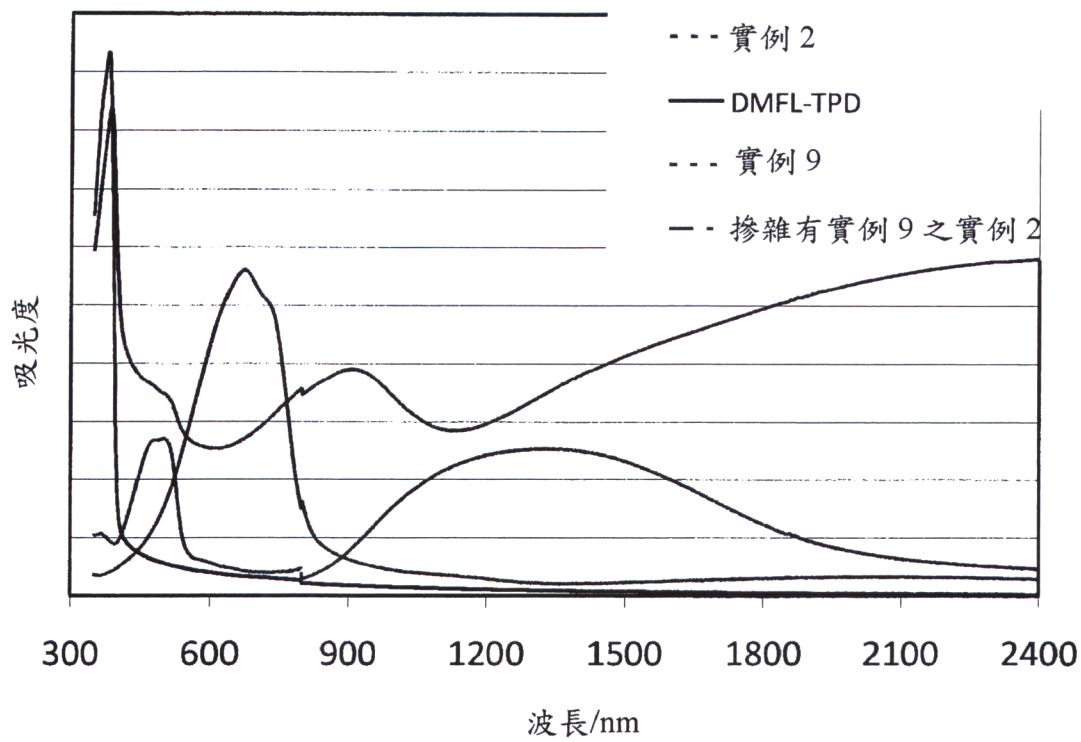


圖 9