(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103959392 B
(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201280057616.1

(22)申请日 2012.10.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103959392 A

(43)申请公布日 2014.07.30

(30)优先权数据
61/542,868 2011.10.04 US
61/655,419 2012.06.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.05.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/000443 2012.10.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/052096 EN 2013.04.11

(73)专利权人 索尔维美国有限公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 文卡塔拉曼南·塞沙德里
尼特·乔普拉

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司 72003
代理人 张福根 吴小瑛

(51)Int.Cl.
H01B 1/12(2006.01)
H05B 33/10(2006.01)
H05B 33/18(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102056959 A,2011.05.11,说明书第[0010],[0029]-[0037],[0051]-[0055],[0108]-[0122],[0097]-[0300],[0058]-[0061],[0010],[0059]-[0077],[0099]-[0100],[0128]-[0183],[0078],[0111],[0271]-[0290],[0060]-[0070],[0128]-[0055]段,表1.
US 2009/0256117 A1,2009.10.15,全文.
WO 2009158069 A1,2009.12.30,全文.
CN 101679714 A,2010.03.24,全文.

审查员 朱宇霖

权利要求书12页 说明书72页 附图4页

(54)发明名称

用于空穴注入和传输层的经改善的掺杂方法

(57)摘要

一种方法,包括在第一溶剂体系中将中性形式的至少一种第一化合物与至少一种离子掺杂剂反应,以提供第一掺杂反应产物;分离固体形式的第一掺杂反应产物;以及在第二溶剂体系中将分离的第一掺杂反应产物与中性形式的至少一种共轭聚合物结合,以形成包含共轭聚合物的氧化形式和第一化合物的中性形式的第二掺杂反应产物。优点包括更好的稳定性、便于使用、更低的金属含量。应用包括有机电子器件,包括OLED。

CN 103959392 B

1.一种用于掺杂共轭聚合物的方法,包括:

提供具有中性形式和氧化形式的至少一种第一化合物,其中所述第一化合物的分子量小于1,000g/摩尔;

提供包含阳离子和阴离子的至少一种离子掺杂剂,

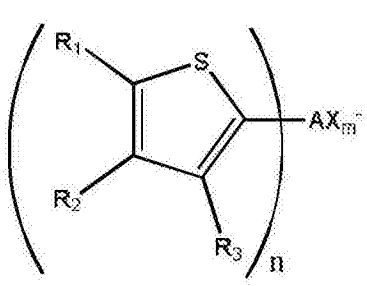
在第一溶剂体系中将中性形式的所述至少一种第一化合物与包含至少一种阳离子和至少一种阴离子的至少一种离子掺杂剂组合,以提供第一掺杂反应产物,其中所述组合产生所述阳离子的中性形式,且其中所述第一掺杂反应产物包含所述第一化合物的氧化形式和所述阴离子;

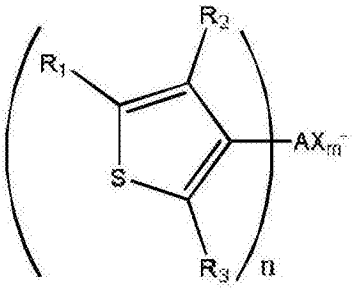
分离固体形式的所述第一掺杂反应产物,其包括从所述第一掺杂反应产物中除去所述阳离子的所述中性形式;

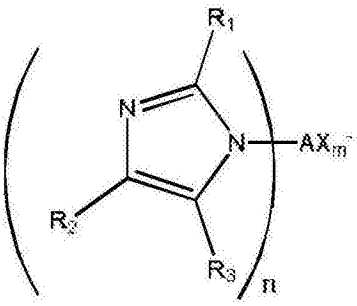
提供至少一种具有中性形式和氧化形式的共轭聚合物;

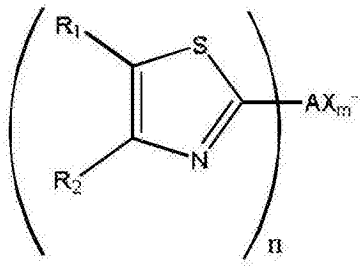
在第二溶剂体系中将分离的第一掺杂反应产物与所述至少一种共轭聚合物的中性形式组合,以形成包含所述共轭聚合物的氧化形式和所述阴离子的第二掺杂反应产物;其中掺杂产生所述第一化合物的中性形式,

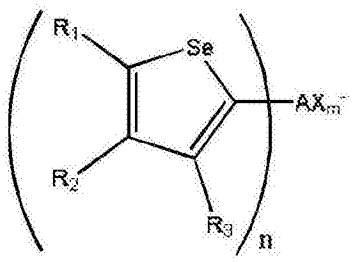
其中所述离子掺杂剂的阳离子为V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或Au的氧化形式;且所述离子掺杂剂的阴离子由下列结构中的至少一个表示:

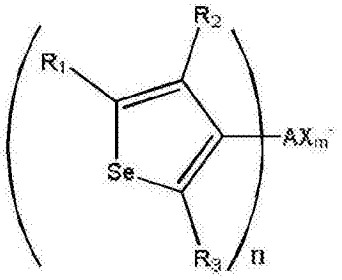


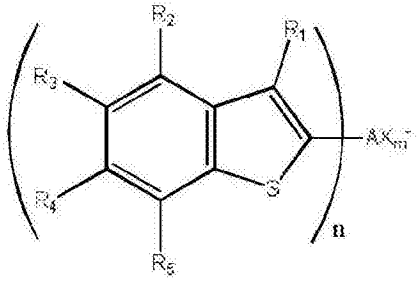


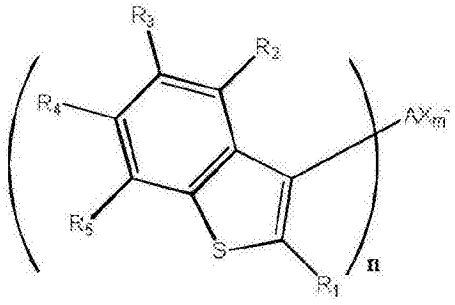


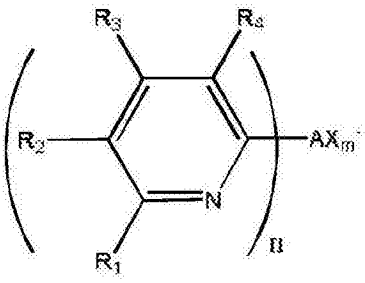


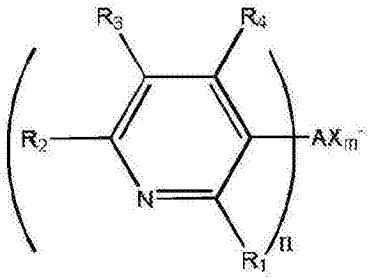


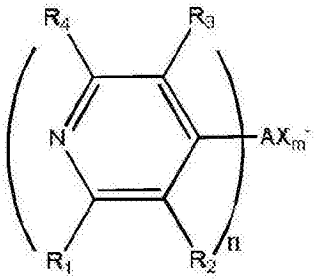


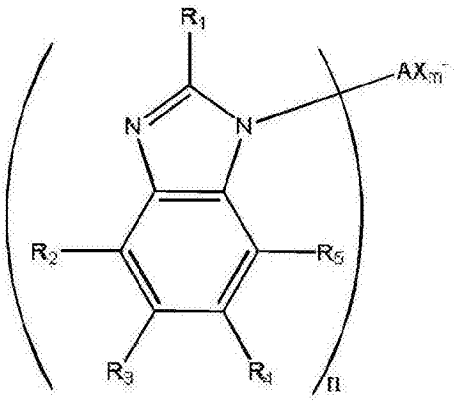


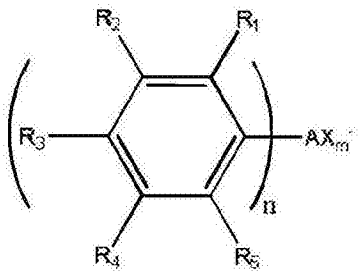


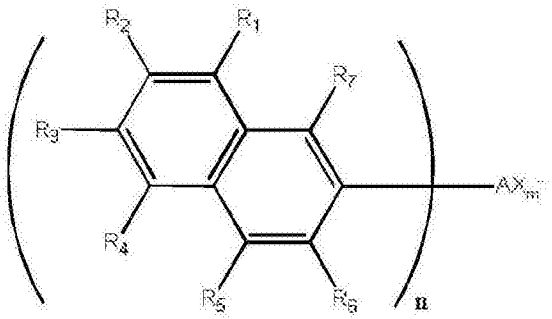


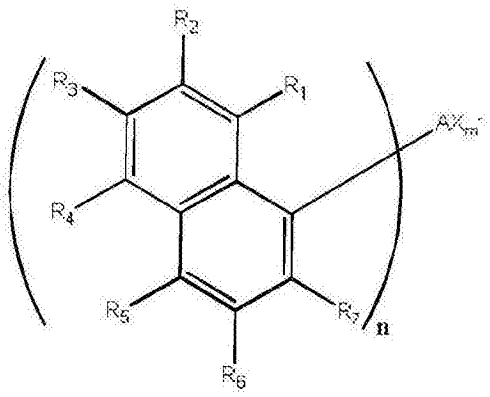


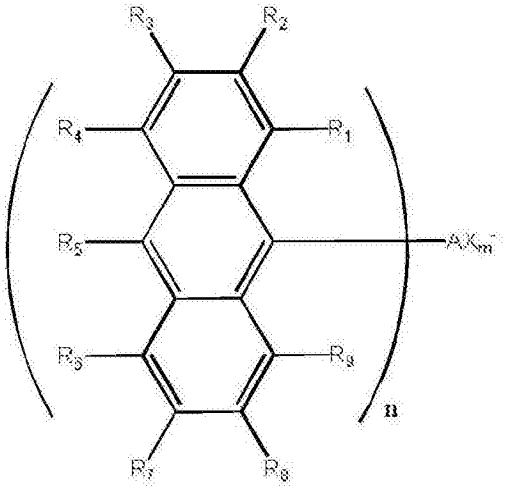


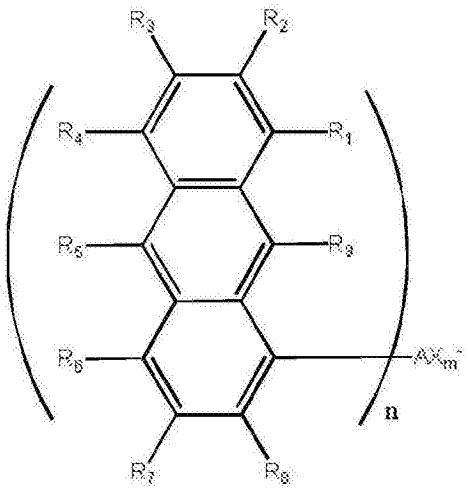


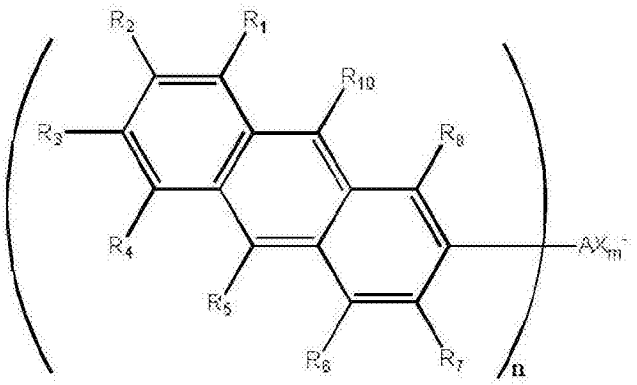


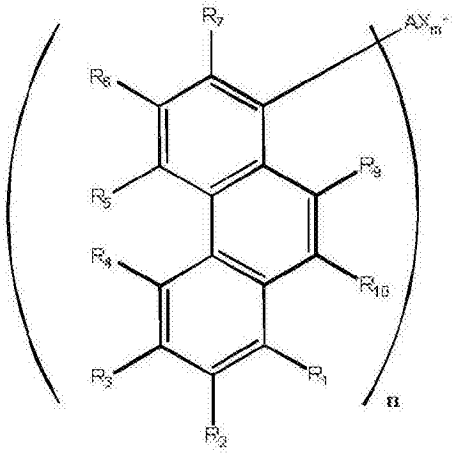


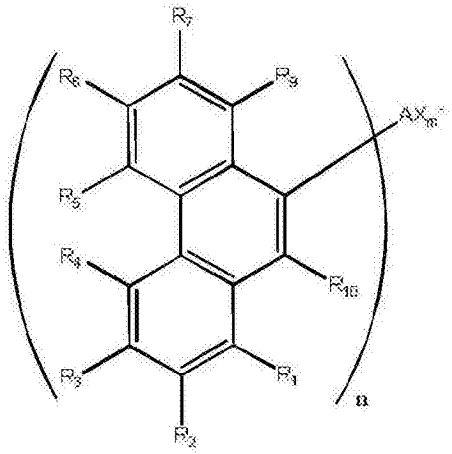


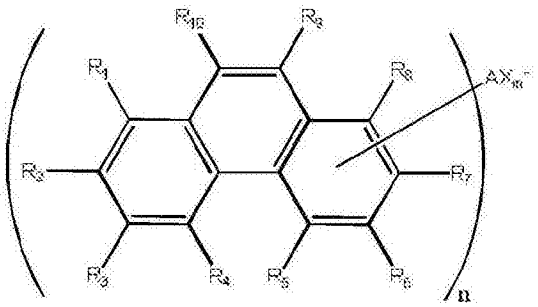


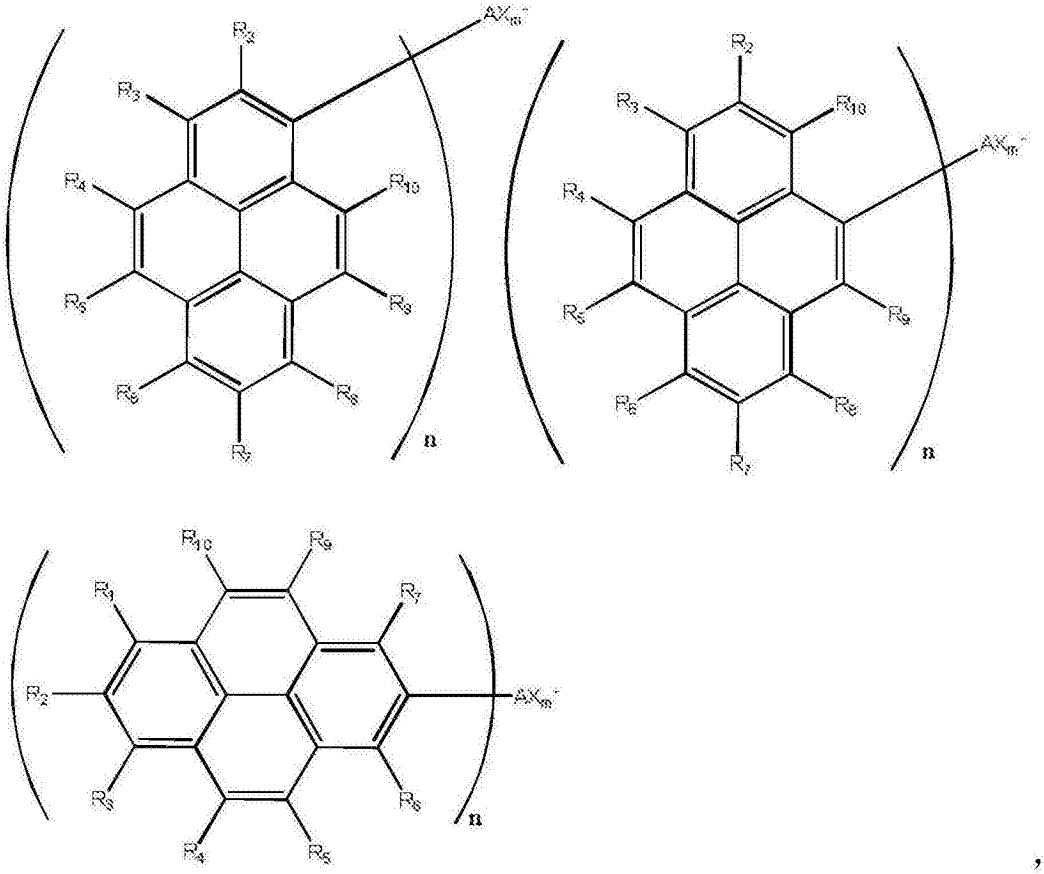








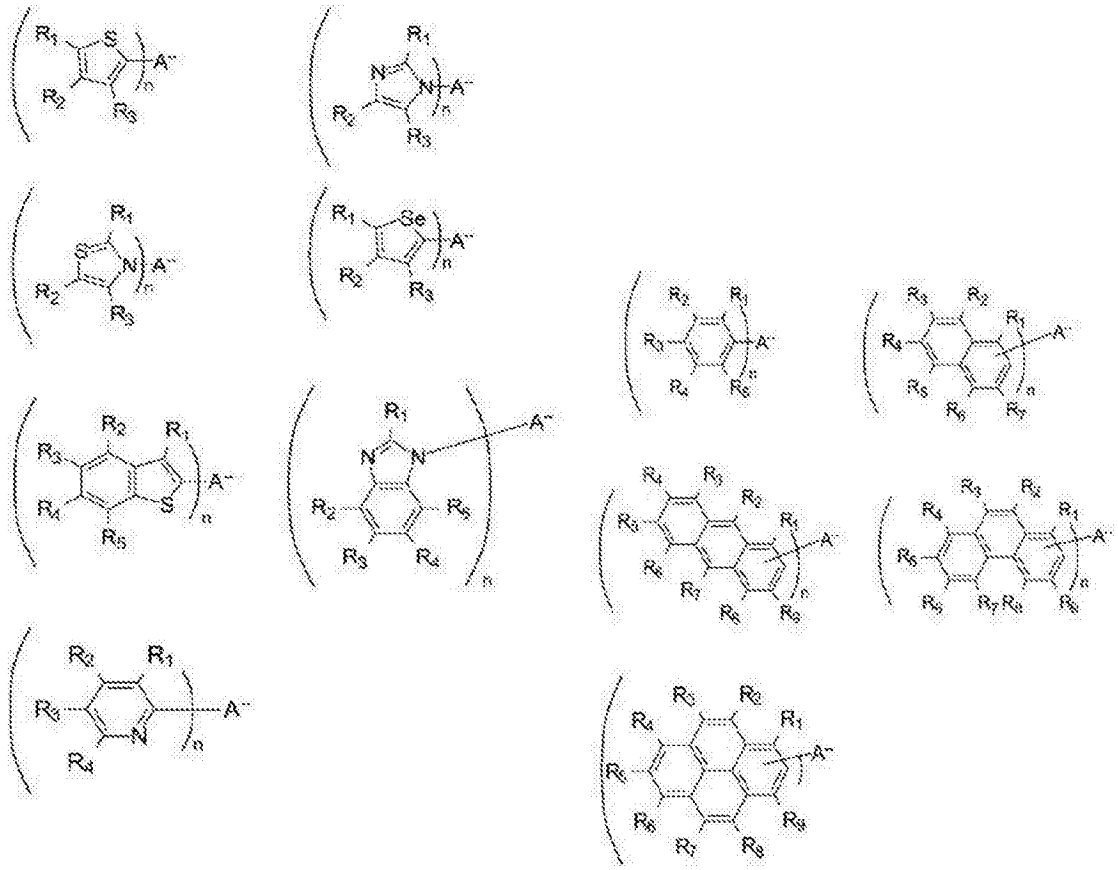




，

其中，R_1至R_{10}的每一个独立地是H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、任选取代的苯基或任选取代的萘基；“A”为硼、镓、磷、锑、SO_3或CO_2；X为F、Cl、Br、I或CN；n为0至6；且m为≤6-n，

或者



其中R_1至R_9的每一个独立地是H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、任选取代的苯基或任选取代的萘基;"A"为硼、镓、磷、锑;且n为1至6。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物是空穴传输化合物或非-空穴传输化合物。

3.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物是空穴传输化合物。

4.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物是芳基胺化合物。

5.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物是DMFL-TPD或AMB。

6.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物的空穴迁移率为至少约0.001cm^2/Vs。

7.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物的分子量低于750g/摩尔。

8.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物的功函数为至少-4.7eV。

9.如权利要求1所述的方法,其中所述第一化合物的功函数高于所述共轭聚合物的功函数。

10.如权利要求1所述的方法,其中所述阳离子是银。

11.如权利要求1所述的方法,其中所述阴离子是芳基硼酸盐阴离子。

12.如权利要求1所述的方法,其中所述阳离子是银,且所述阴离子是芳基硼酸盐阴离子。

13.如权利要求1所述的方法,其中所述离子掺杂剂是四(五氟苯基)硼酸银、四(2-(1,3,4,5,6,7)-六氟)萘基)硼酸银,或其组合。

14.如权利要求1所述的方法,其中中性形式的所述第一化合物与所述至少一种阳离子和至少一种阴离子在第一溶剂中的组合在低于约50℃下进行。

15.如权利要求1所述的方法，其中所述第一溶剂体系包含至少90wt.％的有机溶剂。

16.如权利要求1所述的方法，其中所述第一溶剂体系包含四氢吡喃或二氯甲烷。

17.如权利要求1所述的方法，其中除去所述阳离子的所述中性形式包括在形成所述第一掺杂反应产物之后用银粉将零价金属从所述第一溶液中除去。

18.如权利要求1所述的方法，其中用卤代溶剂进行固体形式的所述第一掺杂反应产物的分离。

19.如权利要求1所述的方法，其中分离的第一掺杂反应产物的功函数比-4.7eV更大、更负。

20.如权利要求1所述的方法，其中分离的第一掺杂反应产物的功函数比-5.0eV更大、更负。

21.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物的功函数的大小、负性低于-4.7eV。

22.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物的功函数的大小、负性低于-4.5eV。

23.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物和分离的第一掺杂反应产物的功函数相差至少0.3eV。

24.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物和分离的第一掺杂反应产物的功函数相差至少0.5eV。

25.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物包含聚噻吩。

26.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物包含立体规则性聚噻吩。

27.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物包含至少一种在3-位点、4-位点或两者上具有烷氧基取代基的聚噻吩。

28.如权利要求1所述的方法，其中所述共轭聚合物的数均分子量为至少5,000g/摩尔。

29.如权利要求1所述的方法，其中分离的掺杂反应产物和中性形式的至少一种共轭聚合物在第二溶剂中的组合在低于50℃的温度下进行。

30.如权利要求1所述的方法，其中所述第二溶剂体系包含至少一种芳香烃溶剂和至少一种腈溶剂。

31.如权利要求1所述的方法，其中由所述第二掺杂反应产物配制成墨水，且所述墨水进一步包含至少一种基质材料。

32.如权利要求1所述的方法，其中由所述第二掺杂反应产物配制成墨水，且所述墨水进一步包含至少一种基质材料，所述基质材料包含至少一种具有芳基胺侧基和对羟基苯基侧基的共聚物。

33.如权利要求1所述的方法，其中由所述第二掺杂反应产物配制成墨水，且所述墨水进一步包含至少一种基质材料，所述基质材料包含至少一个具有稠合芳香性侧基和对羟基苯基侧基的共聚物。

34.如权利要求1所述的方法，其中所述阳离子是银，且其中银在所述第一掺杂反应产物中的量低于500ppm。

35.如权利要求1所述的方法，其中所述阳离子是银，且其中银在所述第一掺杂反应产物中的量低于250ppm。

36.如权利要求1所述的方法，其中所述第一化合物是空穴传输化合物，所述离子掺杂剂是芳基硼酸银掺杂剂，且所述共轭聚合物是聚噻吩。

37.如权利要求1所述的方法，其中所述第一化合物是芳基胺化合物，所述离子掺杂剂是芳基硼酸银掺杂剂，且所述共轭聚合物是聚(烷氧基噻吩)，且其中分离的第一掺杂反应产物的功函数比所述共轭聚合物的功函数更大、更负。

38.如权利要求1所述的方法，其中所述至少一种共轭聚合物包含聚(烷氧基噻吩)；且其中所述第一化合物的功函数比所述共轭聚合物的功函数更负。

39.如权利要求38所述的方法，其中所述第一化合物的功函数和所述共轭聚合物的功函数相差至少1eV。

40.如权利要求38所述的方法，其中所述第一化合物的功函数和所述共轭聚合物的功函数相差至少1.3eV。

41.如权利要求38所述的方法，其中所述共轭聚合物的功函数的大小和负性低于-4.6eV，且其中掺杂的第一反应产物的功函数的大小和负性大于-5.5eV。

42.如权利要求38所述的方法，其中所述第一化合物不包含烷氧基取代基。

43.如权利要求38所述的方法，其中所述第一化合物是空穴传输化合物。

44.如权利要求38所述的方法，其中所述第一化合物是芳基胺。

45.如权利要求38所述的方法，其中所述阴离子是烷基硼酸盐阴离子。

46.如权利要求38所述的方法，其中所述阳离子是银。

47.如权利要求38所述的方法，其中所述聚(烷氧基噻吩)包含聚醚侧基。

48.一种用于有机电子器件的组合物，其包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种共轭聚合物。

49.一种墨水制剂，其包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种经掺杂的共轭聚合物。

50.一种有机电子器件，其包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种经掺杂的共轭聚合物。

51.如权利要求50所述的电子器件，其中所述器件是OLED、OPV、SMOLED、PLED、ESD、传感器、超级电容器、介电电容、阳离子传感器、药物释放装置、电致变色器件、晶体管、电极调节器、用于有机场晶体管的电极调节器、致动器、透明电极、用于印刷电路的种子层或电池中的电导辅助物。

52.如权利要求51所述的电子器件，其中所述晶体管是场效应晶体管。

53.一种OLED器件，其包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种经掺杂的共轭聚合物。

54.一种有机光伏器件，其包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种经掺杂的共轭聚合物。

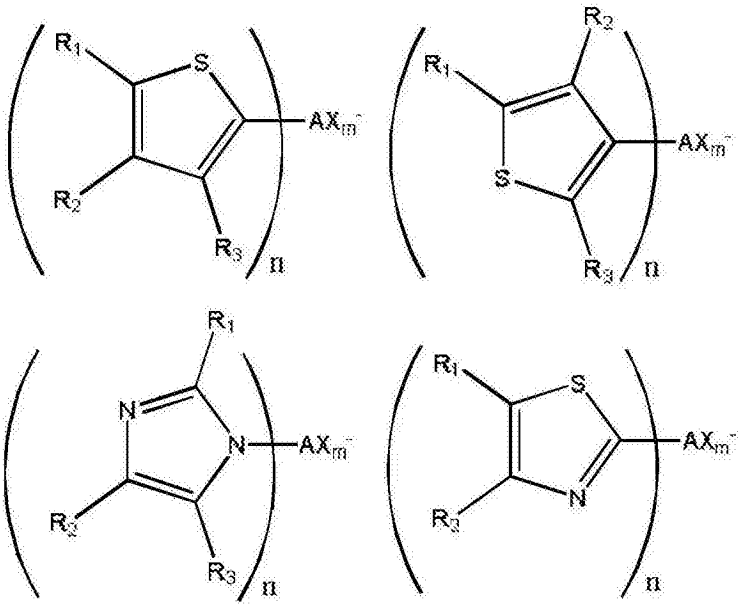
55.一种晶体管，其包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种经掺杂的共轭聚合物。

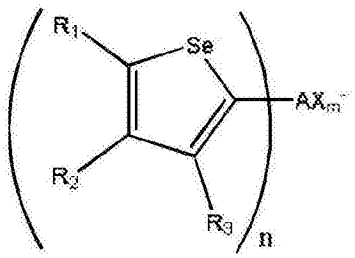
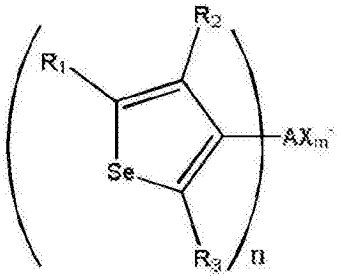
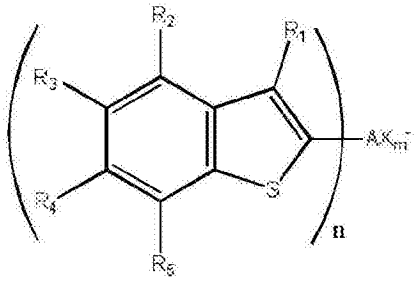
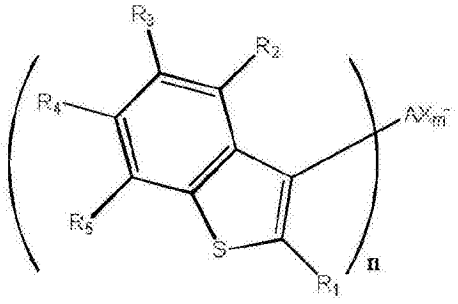
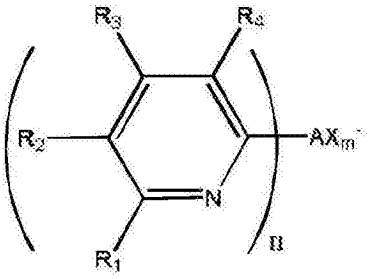
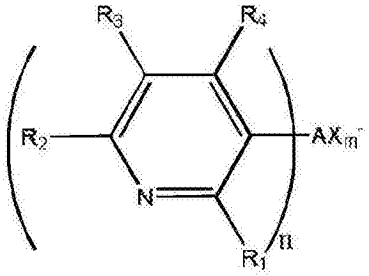
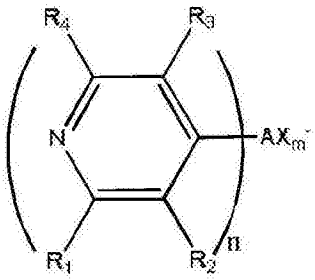
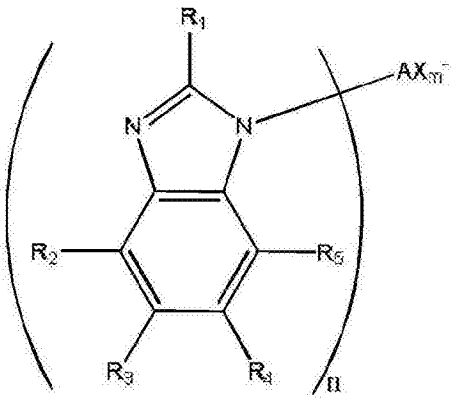
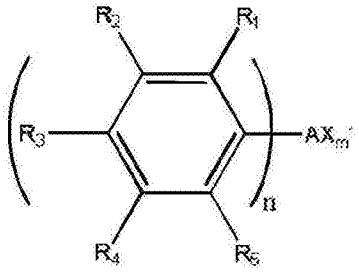
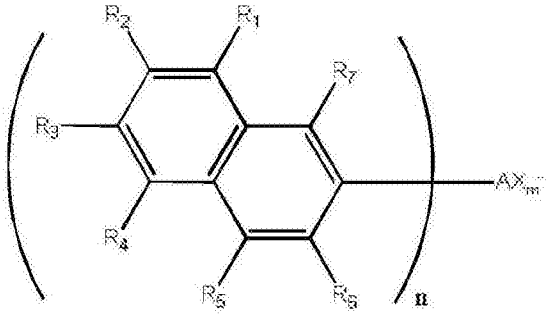
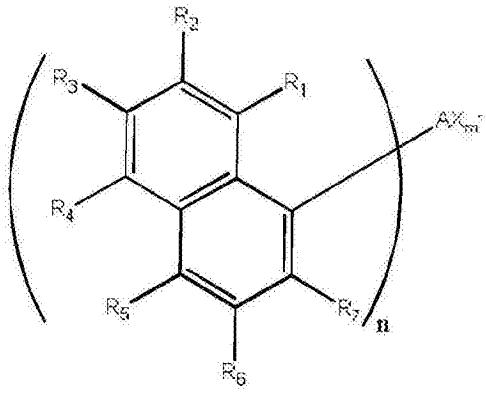
56.一种试剂盒，包括：

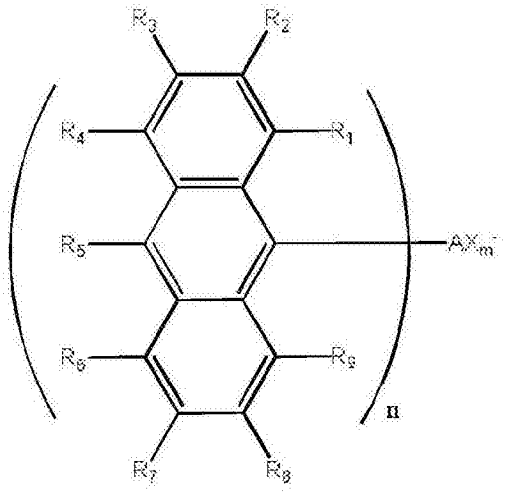
通过如下制备的至少一种粉末：提供具有中性形式和氧化形式的至少一种第一化合物，其中所述第一化合物的分子量低于1,000g/摩尔；提供包括阳离子和阴离子的至少一种离子掺杂剂，

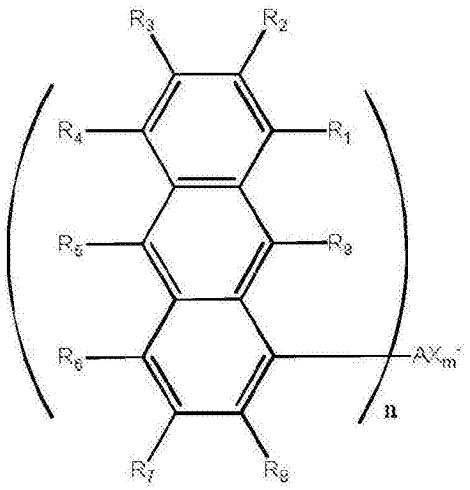
其中所述离子掺杂剂的阳离子为V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、

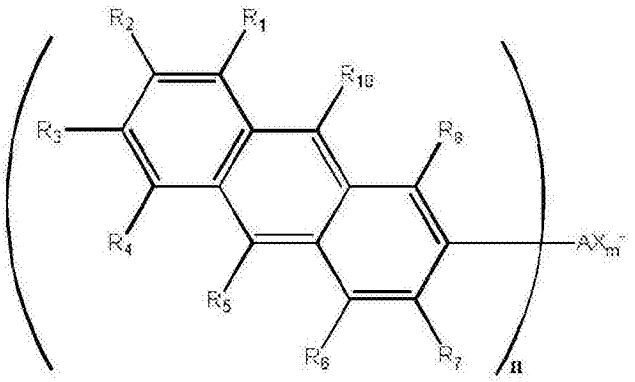
W、Re、Os、Ir、Pt或Au的氧化形式；且所述离子掺杂剂的阴离子由下列结构中的至少一个表示：

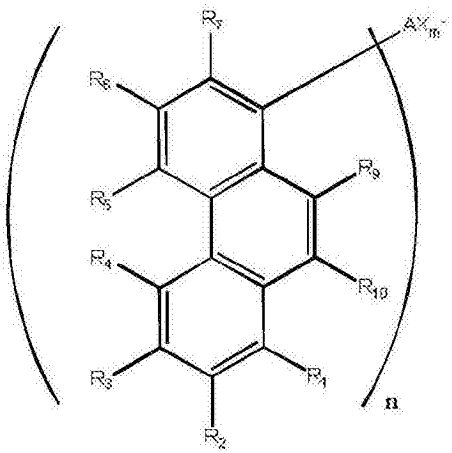


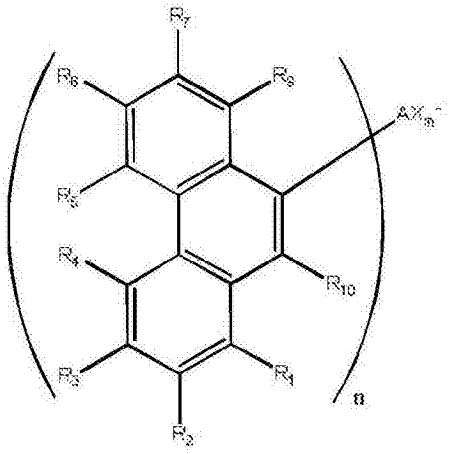












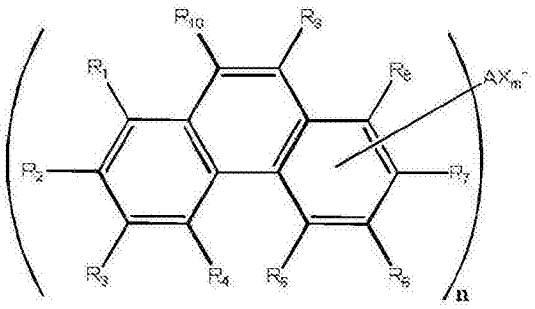


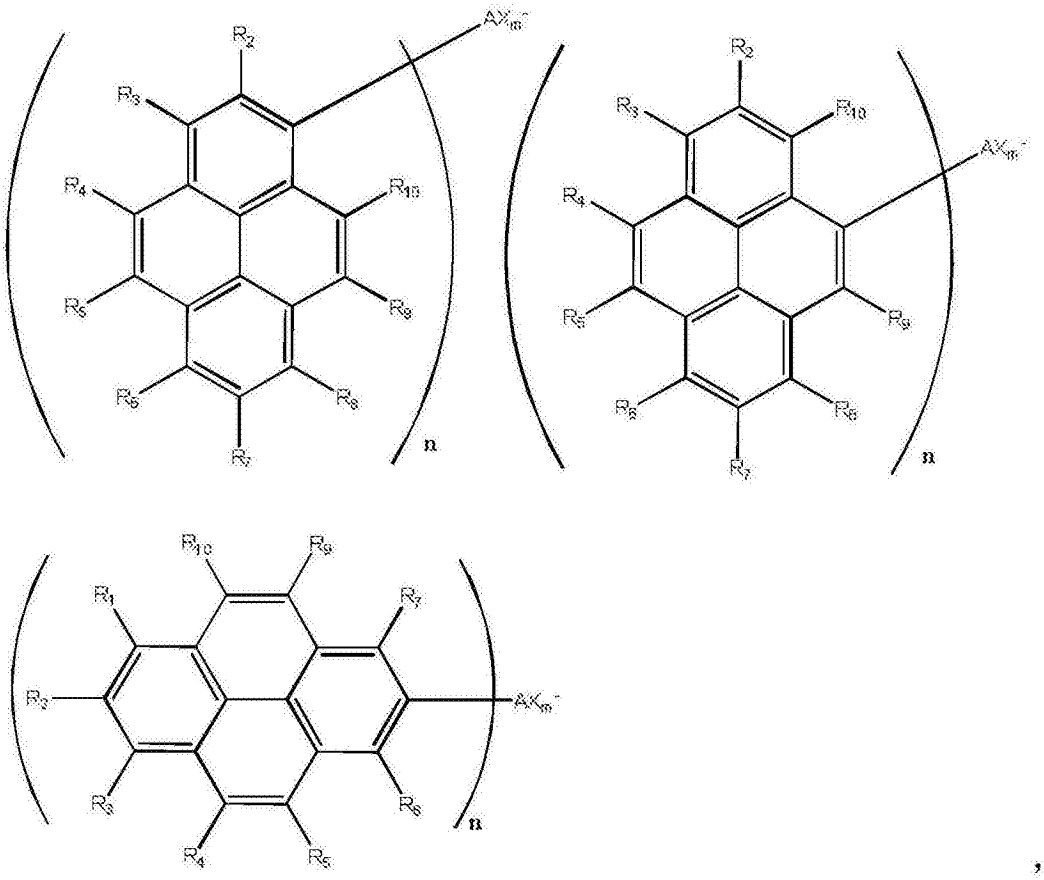








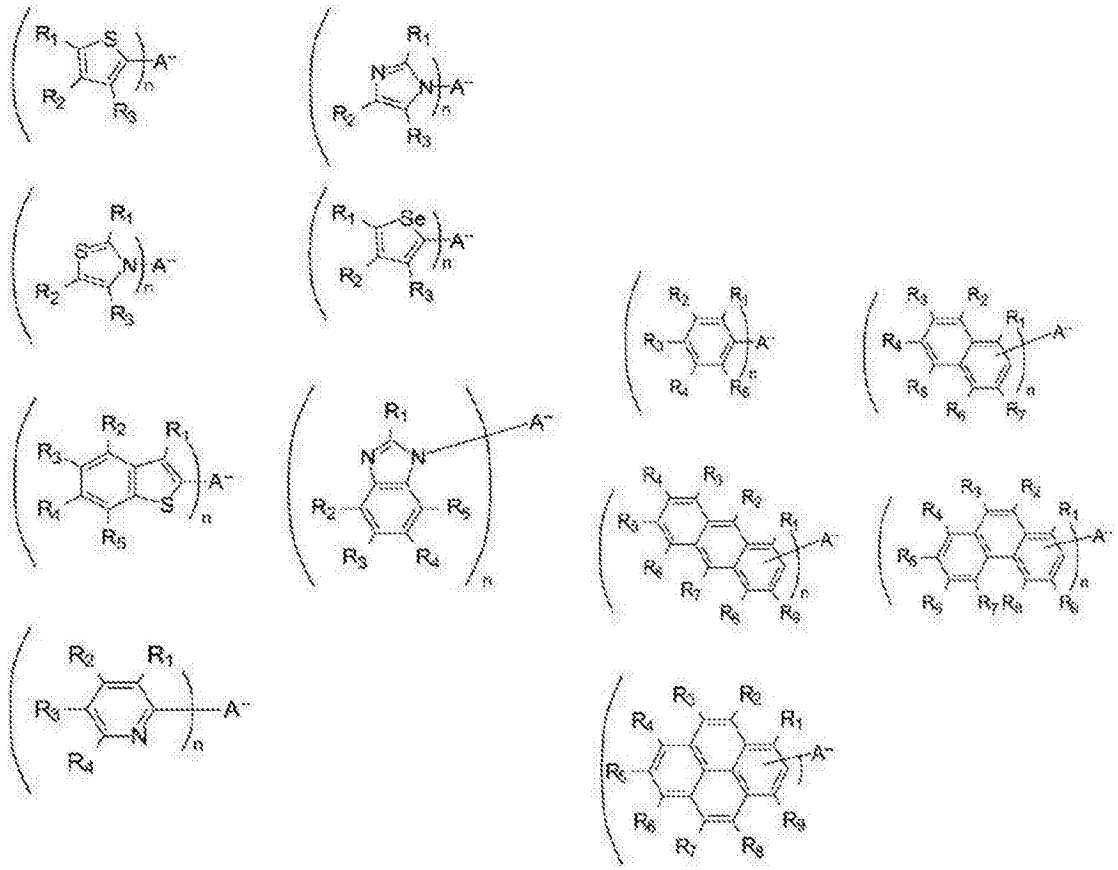




，

其中，R_1至R_{10}的每一个独立地是H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、任选取代的苯基或任选取代的萘基；“A”为硼、镓、磷、锑、SO_3或CO_2；X为F、Cl、Br、I或CN；n为0至6；且m为≤6-n，

或者



其中R_1至R_9的每一个独立地是H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、任选取代的苯基或任选取代的萘基;"A"为硼、镓、磷、锑;且n为1至6,

并在第一溶剂体系中将中性形式的所述至少一种第一化合物与包含至少一种阳离子和至少一种阴离子的所述至少一种离子掺杂剂组合,以提供第一掺杂反应产物,其中所述组合产生所述阳离子的中性形式,且其中所述第一掺杂反应产物包含所述第一化合物的氧化形式和所述阴离子;以及分离固体形式的所述第一掺杂反应产物,包括从所述第一掺杂反应产物中除去所述阳离子的中性形式;

包含至少一种共轭聚合物的至少一种组合物,其中所述粉末适于掺杂所述共轭聚合物。

57.一种OLED器件,其包含至少一个空穴注入层,所述空穴注入层包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种经掺杂的共轭聚合物,其中所述空穴注入层的厚度为约20nm至约200nm。

58.一种OLED器件,其包含至少一个空穴注入层,所述空穴注入层包含通过权利要求1所述的方法制备的至少一种经掺杂的共轭聚合物,其中在25nm至100nm的厚度下,所述空穴注入层在400nm至750nm的透光率为至少95%。

用于空穴注入和传输层的经改善的掺杂方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2011年10月4日提交的美国临时申请61/542,868和2012年6月4日提交的美国临时申请61/655,419的优先权，所述文件均通过引用的方式全文结合至本文。

背景技术

[0003] 尽管在例如基于有机物的有机发光二极管(OLED)、聚合物发光二极管(PLED)、磷光有机发光二极管(PHOLED)和有机光伏器件(OPV)的节能装置中正在取得有利的进步，但是仍然需要进一步的改进以提供用于商业化的更好的处理和性能。例如，具有前景的材料为导电或共轭聚合物，包括例如聚噻吩。然而，在掺杂、纯度、溶解性、处理和/或不稳定性方面可能存在问题。而且，重要的是要对聚合物交替层的溶解性(例如相邻层的正交或交替溶解性能)有非常好的控制。尤其是，例如，就竞争要求和对极薄但高质量的膜的需求而言，空穴注入层和空穴传输层可能存在着难题。这些材料的掺杂也可能产生问题。例如，聚合物掺杂时可以变得不溶或聚集。此外，掺杂时可能形成金属颗粒和纳米颗粒，其很难除去且可能产生不期望的漏电电流。

[0004] 需要好的平台系统以控制空穴注入和传输层的性质，例如溶解性、热稳定性和电子能级，例如HOMO和LUMO，从而材料能够适于不同的应用并与诸如发光层、光敏层和电极的不同材料共同作用。尤其是，好的溶解性、惰性(intractability)和热稳定性很重要。形成用于特定应用的系统以及提供所需性质之间的平衡的能力也很重要。还很重要的是将材料从不需要的副产物中纯化的能力。

[0005] 美国专利号7,879,461描述了电致发光应用的电荷传输膜。通过将接受电子的离子化合物和空穴传输化合物混合而得到组合物。

[0006] 发明概述

[0007] 本文描述的实施方案包括例如组合物、制备该组合物的方法以及使用该组合物的方法，包括在器件和物件中的应用。组合物包括例如聚合物、单体、共混物、膜、分散物、溶液、粉末和墨水制剂。其它实施方案包括制备方法和使用器件的方法。

[0008] 例如，一个实施方式提供了一种方法，包括：提供具有中性形式和氧化形式的至少一种第一化合物，其中该第一化合物的分子量小于1000g/摩尔；提供包含阳离子和阴离子的至少一种离子掺杂剂，在第一溶剂体系中将中性形式的至少一种第一化合物与包含至少一种阳离子和至少一种阴离子的至少一种离子掺杂剂组合，以提供第一掺杂反应产物，其中所述组合产生所述阳离子的中性形式，且其中第一掺杂反应产物包含第一化合物的氧化形式和阴离子；分离固体形式的第一掺杂反应产物，包括从第一掺杂反应产物中除去阳离子的中性形式；提供具有中性形式和氧化形式的至少一种共轭聚合物，在第二溶剂体系中将分离的第一掺杂反应产物与中性形式的至少一种共轭聚合物组合，以形成第二掺杂反应产物，该第二掺杂反应产物包含共轭聚合物的氧化形式和阴离子；其中掺杂产生第一化合物的中性形式。

[0009] 另一实施方案提供了一种方法，包括：提供包含第一化合物的氧化形式和阴离子

的第一掺杂反应产物;提供具有中性形式和氧化形式的至少一种共轭聚合物,在第二溶剂体系中将第一掺杂反应产物与中性形式的至少一种共轭聚合物组合,以形成包含共轭聚合物的氧化形式和阴离子的第二掺杂反应产物;其中掺杂产生第一化合物的中性形式。

[0010] 另一实施方案提供了一种方法,包括:提供具有中性形式和氧化形式的至少一种第一化合物,提供包含阳离子和阴离子的至少一种离子掺杂剂,在第一溶剂体系中将中性形式的至少一种第一化合物与包含至少一种阳离子和至少一种阴离子的至少一种离子掺杂剂组合,以提供第一掺杂反应产物,其中所述组合产生阳离子的中性形式,且其中第一掺杂反应产物包含第一化合物的氧化形式和阴离子;分离固体形式的第一掺杂反应产物,包括从第一掺杂反应产物中除去阳离子的中性形式;提供包含具有中性形式和氧化形式的聚(烷氧基噻吩)的至少一种共轭聚合物,在第二溶剂体系中将分离的第一掺杂反应产物与中性形式的至少一种共轭聚合物组合,以形成第二掺杂反应产物,该第二掺杂反应产物包含共轭聚合物的氧化形式和阴离子;其中掺杂产生第一化合物的中性形式,且其中第一化合物的功函数比共轭聚合物的功函数更负。

[0011] 另一实施方式提供了一种试剂盒,包括:通过如下制备的至少一种粉末:提供具有中性形式和氧化形式的至少一种第一化合物,其中第一化合物的分子量低于1000g/摩尔;提供包含阳离子和阴离子的至少一种离子掺杂剂,并在第一溶剂体系中将中性形式的至少一种第一化合物与包含至少一种阳离子和至少一种阴离子的至少一种离子掺杂剂组合,以提供第一掺杂反应产物,其中所述组合产生阳离子的中性形式,且其中第一掺杂反应产物包含第一化合物的氧化形式和阴离子;以及分离固体形式的第一掺杂反应产物,包括从第一掺杂反应产物中除去阳离子的中性形式;以及包含至少一种共轭聚合物的至少一种组合物,其中所述粉末适于掺杂该共轭聚合物。

[0012] 另一实施方案提供了一种包含HIL或HTL墨水的组合物,所述HIL或HTL墨水包含至少一种溶剂,至少一种任选被掺杂的共轭聚合物,和至少一种不同于该共轭聚合物的共聚物,该共聚物包含:(A)(i)至少一个芳基胺侧基,或(ii)至少一个稠合的芳香性侧基,以及(B)至少一个包含至少一个羟基取代基的芳香性侧基。

[0013] 另一实施方案提供了通过一种方法制备的组合物,该方法包括:提供具有中性形式和氧化形式的至少一种第一化合物,其中第一化合物的分子量低于1000g/摩尔;提供包含阳离子和阴离子的至少一种离子掺杂剂,在第一溶剂体系中将中性形式的至少一种第一化合物与包含至少一种阳离子和至少一种阴离子的至少一种离子掺杂剂组合,以提供第一掺杂反应产物,其中所述组合产生阳离子的中性形式,且其中第一掺杂反应产物包含第一化合物的氧化形式和阴离子;分离固体形式的第一掺杂反应产物,包括从第一掺杂反应产物中除去阳离子的中性形式。

[0014] 另一实施方案提供了一种OLED器件,其包含至少一个空穴注入层,该空穴注入层包含通过本文所述方法制备的至少一种掺杂共轭聚合物,其中空穴注入层的厚度为约20nm至约100nm,或约60nm至约200nm,或约100nm至约200nm。

[0015] 在另一实施方案中,提供了OLED器件,其包含至少一个空穴注入层,该空穴注入层包含通过本文所述方法制备的至少一种掺杂共轭聚合物,其中在25nm至100nm的厚度下,空穴注入层在400nm至750nm的透光率为至少95%。

[0016] 本文所述的至少一个实施方案的至少一个优势包括操作稳定性的改善,包括例如

有机电子器件(例如OLED、PHOLED或OPV器件)的长期稳定性和总体寿命增加。尤其是,与采用PEDOT/PSS的对照相比,可以实现改善。尤其是,可以改善诸如电流密度和发光的性质。

[0017] 至少一个实施方案的至少一个其它优势包括有机电子器件的配制和建造更加灵活,该有机电子器件例如LED、OLED、PHOLED、OPV、电致变色器件(electrochromic device)、金属-金属氧化物电容器、超级电容器、致动器或晶体管、印刷电路板的种子层。尤其是,由本文所述组合物制成的膜在浇注和退火时可以对甲苯为惰性(intractable to toluene)。尤其是,当期望浇注发射层的后续层时可以使用本文所述的组合物。

[0018] 至少一个实施方案的至少一个其它优势包括在溶剂体系中对可溶性共轭聚合物进行掺杂,同时维持从同一溶液中处理它们的能力。

[0019] 至少一个实施方案的至少一个其它优势包括在溶液中对聚噻吩进行掺杂,其先前在一些实施方案中由于其掺杂形式的溶解性有限而已经被排除。

[0020] 本文所述的至少某些实施方案的另一优点是其形成厚层的能力,该厚层允许下方的透明金属纳米结构和/或导电氧化物平坦化,同时保持整体的透明性。

[0021] 本文所述的至少某些实施方案的另一优点包括热稳定性的改善,例如热色行为的改善,或者尤其是热色性缺乏的改善。

[0022] 本文所述的至少某些实施方案的另一优点包括掺杂过程中产生自由基最少或者不产生,否则其有可能产生不期望的引起降解的副反应。

[0023] 本文所述的至少某些实施方案的另一优点包括产生纯的、经掺杂的共轭聚合物,其不存在非挥发性残余物。

[0024] 本文所述的至少某些实施方案的另一优点包括更加易于分离沉淀物,例如作为氧化反应副产物而形成的游离金属沉淀物。

[0025] 进一步地,至少某些实施方案的另一优点可以是可以实现更好的掺杂剂制剂和更稳定的掺杂剂。

[0026] 进一步地,至少某些实施方案的另一优点可以是采用对低pH或水性介质敏感的透明氧化物获得的更好的结果。

[0027] 附图的简要说明

[0028] 图1描述了对于最佳峰值辐射,模拟显示HIL厚度可以在20nm至75nm之间变化。设计的灵活性是一个优势。对于模拟,峰值波长对于红色为610nm(示出75nm峰),对于绿色为550nm(示出50nm峰),对于蓝色为460nm(示出20nm峰)。使用实际的光学常数进行模拟。

[0029] 图2显示了对于这些膜厚度(例如20nm至100nm),电压性能没有损失,如仅含空穴的器件所示。

[0030] 图3显示了这些膜跨越期望的膜厚度(25nm和100nm)保持95%以上的透光率。

[0031] 图4描述了采用暗注射(dark injection)测量技术,与蒸汽沉积的HAT-CN和MoOx HIL相比,HIL显示更高的空穴注入效率。

[0032] 图5显示了在仅含空穴的器件中良好的空穴注入。

[0033] 图6显示了用于图7和8所示数据的OLED堆叠(stack)。这些附图显示了涂层在橙色磷光OLED测试器件中实现标准的电压、效率和寿命性能,并降低dV/dt。

[0034] 图7和8显示了图6所示堆叠的非水性(NQ)和水性(AQ)HIL性能数据。

[0035] 图9显示了不同实施例的光谱US-VIS吸收数据。

[0036] 详细描述

[0037] 介绍

[0038] 本文所引用的所有参考文献均通过引用的方式而全文并入。

[0039] 2011年10月4日提交的优先权美国临时申请61/542,868和2012年6月4日提交的美国临时申请61/655,419均通过引用的方式全文并入本文。

[0040] 可以在本文所述的实施方案的实施中采用的技术文献包括，例如：

[0041] 2009年4月10日提交的美国专利公开2009/0256117(受让人:Plextronics,Inc.)中描述了一系列聚合物、掺杂系统和器件，其通过引用的方式并入本文，包括工作实施例、附图、共轭聚合物、掺杂物和权利要求。美国专利号7,569,159描述了空穴注入层和空穴传输层，以及相关的器件。美国专利公开2008/0248313(2007年7月13日提交)描述了用在空穴注入层、空穴传输层和相关器件中的磺化材料。此外，美国专利公开2006/0078761和2006/0076050(2005年9月26日提交)描述了用于电致发光和光伏器件中的共轭聚合物。

[0042] 共轭聚合物也是本领域公知的。实例包括聚噻吩(包括立体规则性聚噻吩衍生物)、聚吡咯、聚苯撑乙烯、聚苯胺等。在例如WO2009/152,165(2009年12月17日公开);WO2009/111,675(2009年9月11日公开);WO2009/111,339(2009年9月11日公开)中还描述了用于有机电子器件中的共轭聚合物。

[0043] 共聚物和共聚物结构是本领域公知的。参见例如，Billmeyer,Textbook of Polymer Science,3rd Ed,1984(例如，第5章);Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,(Kroschwitz,Ed.),1990“Copolymerization”和“Alternating Copolymers”。作为实例，共聚物包括嵌段共聚物，多嵌段(segemented)共聚物、接枝共聚物、交替共聚物、无规共聚物等。共聚物包括具有两种或更多种不同类型的重复基团的聚合物，包括三元共聚物。

[0044] 有机电子器件是本领域公知的。例如，在Organic Light-Emitting Materials and Devices,Li and Meng(Eds.),2006中描述了OLED显示器和材料。另外，有机场效应晶体管和空穴传输材料在例如Organic Field-Effect Transistors,Bao and Lockline(Eds.),2007中描述。

[0045] 有机材料和/或掺杂剂的其它实例包括EP1725079;US2007/0207341;WO2009/102027;WO2009/158069;US专利号5,853,906;US专利号5,999,780;和Nielsen et al.,J.Am.Chem.Soc.,2008,130,9734-9746。

[0046] “任选地取代的”基团是指，例如，可以被其它官能团取代或者未被取代的官能团。例如，当基团未被其它基团取代时，其可以是指基团的名称，例如烷基或芳基。当基团被其它官能团取代时，其更通常分别称为取代的烷基或取代的芳基。

[0047] “取代的”基团是指，例如具有1至3个，优选1至2个取代基的基团，所述取代基选自烷基、烷氧基、取代的烷氧基、酰基、酰氨基、酰氧基、氨基、取代的氨基、氨基酰基、芳基、取代的芳基、芳氧基、取代的芳氧基、氰基、卤素、羟基、硝基、羧基、羧基酯、环烷基、取代的环烷基、杂芳基、取代的杂芳基、杂环和取代的杂环。

[0048] “芳基”是指例如具有单环(例如苯基)或多个稠合环(例如萘基或蒽基)的6至20个碳原子的芳香族碳环基团，其中稠合环可以是或者不是芳香性的，只要其连接点位于芳香性碳原子上即可。优选的芳基包括例如苯基、萘基等。

[0049] “烷基”是指例如具有1至20个、或1至15个、或1至10个、或1至5个、或1至3个碳原子的直链和支链烷基。该术语的基团的实例例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、乙基己基、十二烷基、异戊基等。

[0050] “烷氧基”是指例如“烷基-O-”基团，其包括例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、1-乙基己-1-基氧基，十二烷氧基、异戊氧基等。烷氧基的另一实例是烷氧基烷氧基或烷氧基烷氧基烷氧基等。

[0051] “取代的烷氧基”是指例如“取代的烷基-O-”基团，其包括例如氟代基团和全氟代基团。

[0052] “烯基”是指例如具有2至6个碳原子、且优选2至4个碳原子，具有至少1个、优选1-2个烯属不饱和位点的烯基。所述基团的实例有乙烯基、烯丙基、丁-3-烯-1-基等。

[0053] “取代的烯基”是指例如具有1至3个、优选1至2个取代基的烯基，取代基选自烷氧基、取代的烷氧基、酰基、酰氨基、酰氧基、氨基、取代的氨基、氨基酰基、芳基、取代的芳基、芳氧基、取代的芳氧基、氰基、卤素、羟基、硝基、羧基、羧基酯、环烷基、取代的环烷基、杂芳基、取代的杂芳基、杂环和取代的杂环，条件是在乙烯基(不饱和的)碳原子上没有任何羟基取代。

[0054] “芳氧基”是指例如芳基-O-基团，其包括例如苯氧基、萘氧基等。

[0055] “炔基”是指例如优选具有2至6个碳原子、更优选2至3个碳原子，且具有至少一个、优选1-2个炔属不饱和位点的炔基。

[0056] “取代的炔基”是指例如具有1至3个、优选1至2个取代基的炔基，取代基选自烷氧基、取代的烷氧基、酰基、酰氨基、酰氧基、氨基、取代的氨基、氨基酰基、芳基、取代的芳基、芳氧基、取代的芳氧基、氰基、卤素、羟基、硝基、羧基、羧基酯、环烷基、取代的环烷基、杂芳基、取代的杂芳基、杂环和取代的杂环。

[0057] “芳氧基”是指例如芳基-O-基团，其包括例如苯氧基、萘氧基等。

[0058] “取代的芳氧基”可以是例如取代的芳基-O-基团。

[0059] “亚烷基氧化物”或“亚烃基氧基(alkyleneoxy)”或“聚醚”可以为例如-O(R_a-O)$_n$-R_b基团，其中R_a为亚烷基，R_b为烷基或者任选地取代的烷基，n为例如1至6或1至3的整数。亚烷基氧化物可以例如基于诸如亚乙基氧化物或亚丙基氧化物的基团。亚烷基氧化物可以例如在同一链中包括多个的亚烷基片段，例如：

[0060] $-OCH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC_6H_5$。

[0061] “共轭聚合物”是指例如在骨架上包含至少某些共轭的不饱和的聚合物。

[0062] “一个聚噻吩”或“聚噻吩”是指例如在骨架上包含噻吩的聚合物，包括聚噻吩、其衍生物、其共聚物及三元共聚物。

[0063] “立体规则性聚噻吩”是指例如具有高度立体规则性的聚噻吩，包括例如至少80％、或至少90％、或至少95％、或者至少98％或至少99％的立体规则性。

[0064] “亚烷基”可以为例如由-[CH_2]$_x$表示的基团，例如亚乙基或亚丙基，包括取代和未取代的形式。亚烷基可以为例如C_1-C_6基团，例如C_2、C_3、C_4、C_5或C_6基团。

[0065] 氟代基团、部分或取代基可以包含至少一个氟，且可以包括全氟代基团、部分或取代基。

[0066] 应当理解，在上文限定的所有取代基团中，通过定义其本身具有进一步取代基的

取代基而产生的聚合物(例如具有取代的芳基作为取代基的取代的芳基,取代基本身又被取代的芳基取代,等等)并不包括在本文中。在此情况下,这种取代基的最大数量为3。也就是说,上述定义中的每一个都有限制,即例如取代的芳基限于-取代的芳基-(取代的芳基)-取代的芳基。

[0067] 类似地,应当理解,上述定义并不包括不允许的取代模式(例如被5个氟基团取代的甲基或烯属或炔属不饱和的α位的羟基)。这种不允许的取代模式是本领域技术人员公知的。

[0068] 具有中性形式和氧化形式的第一化合物

[0069] 在一个实施方案中,可以提供具有至少中性形式和氧化形式的第一化合物。如本文中所述,第一化合物可以在其中性形式和其氧化形式之间循环。其可以例如初始时被氧化,然后在其氧化状态用作共轭聚合物的掺杂剂。掺杂时,其变回其中性状态。

[0070] 第一化合物可以为相对较低分子量的化合物或“小分子”。例如,分子量可以小于1000g/摩尔,或小于750g/摩尔,或小于600g/摩尔,或小于500g/摩尔。第一化合物不是具有许多重复单元的长链聚合物。第一化合物不是高分子量的共轭聚合物。

[0071] 如下文所述,第一化合物的功函数允许其掺杂共轭聚合物。其功函数可以大于共轭聚合物的功函数。例如,其功函数可以高于聚噻吩的功函数,所述聚噻吩包括聚(3-烷氧基噻吩),包括本文所述的聚(烷氧基噻吩)之一。例如,其功函数可以为至少-4.7eV、或至少-5.0eV,或至少-5.3eV。可以通过本领域已知的AC-2光电子分光光谱法测量功函数。

[0072] 第一化合物可以为空穴传输材料或化合物。

[0073] 在一个实施方案中,第一化合物可以为例如空穴传输材料。空穴传输材料在下文中描述。例如,第一化合物可以为芳基胺或芳香胺化合物。在另一实施方案中,空穴传输材料不是芳基胺化合物。

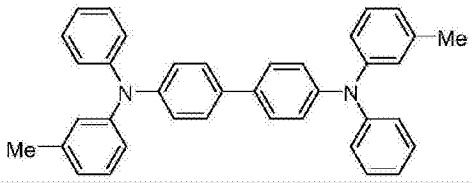
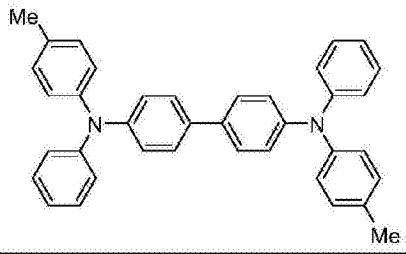
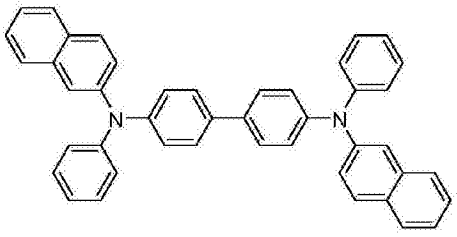
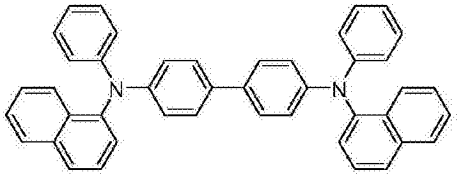
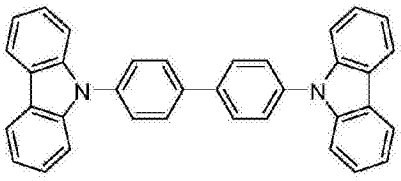
[0074] 第一化合物可以被调节为不具有与金属颗粒和纳米颗粒络合的取代基。例如,如果第一化合物被银化合物、银颗粒和纳米颗粒形式掺杂,则第一化合物不应当与颗粒和纳米颗粒结合。结合使得纯化困难,由此很难除去颗粒和纳米颗粒。

[0075] 作为第一化合物的空穴传输材料或化合物

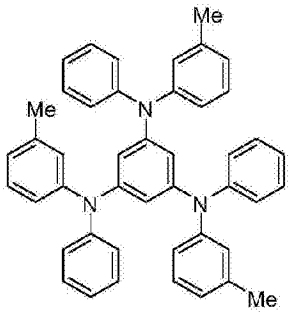
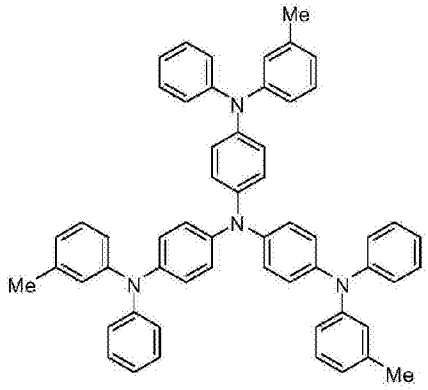
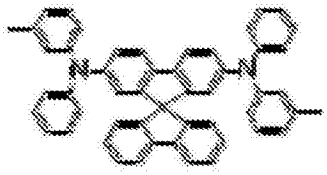
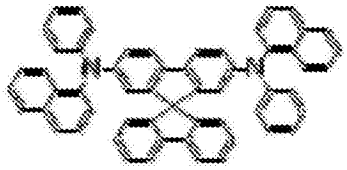
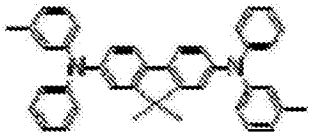
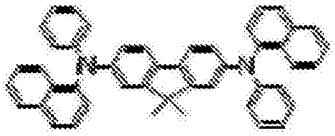
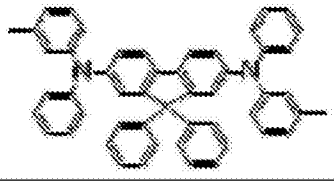
[0076] 第一化合物可以为空穴传输化合物或材料。空穴传输材料是本领域已知的,且可以在商业上获得。它们可以是例如低分子量材料。它们可以为单体。任选地,它们可以含有可交联的官能团,例如乙烯基、苯并环丁烷、三氟乙烯氧基或丙烯酸。

[0077] 一种类型的空穴传输材料为芳基胺类化合物,包括具有叔胺组分的化合物。例如,空穴传输材料可以包括:

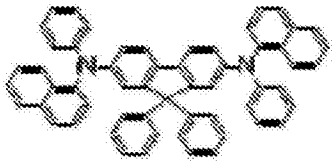
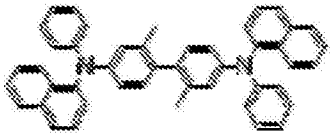
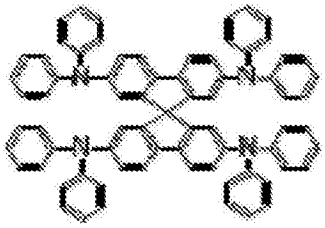
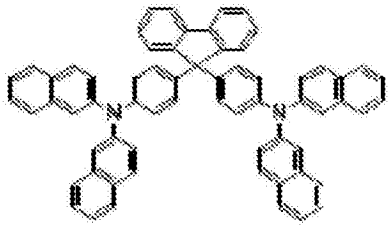
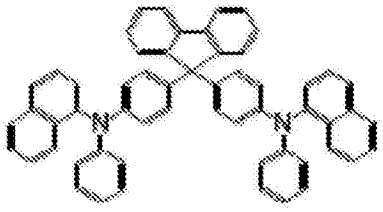
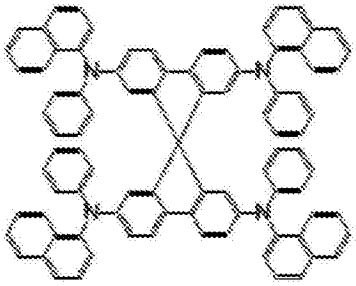
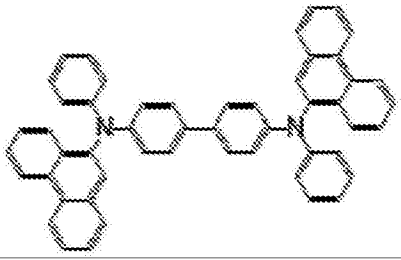
[0078]

1	
2	
3	
4	
5	

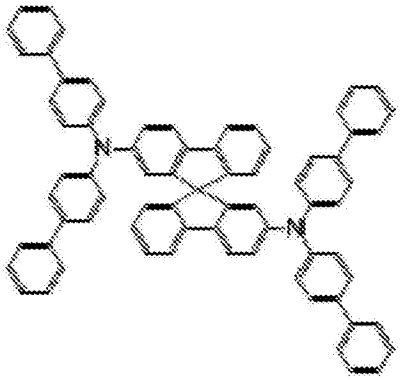
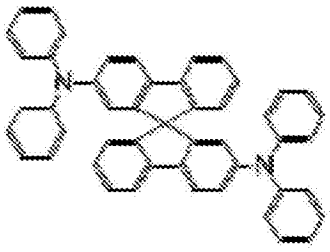
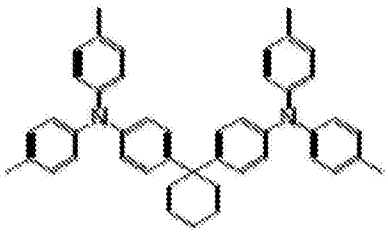
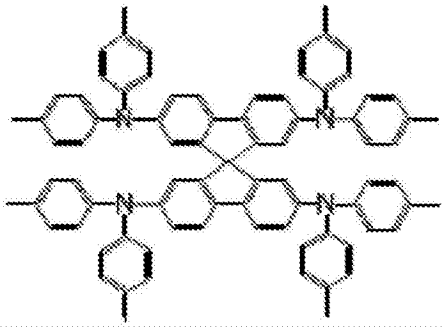
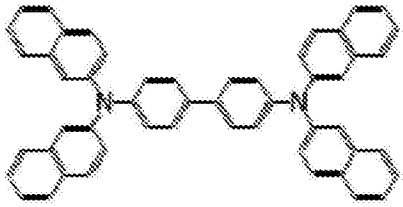
[0079]

6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	

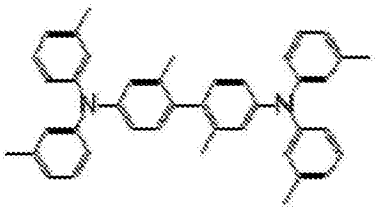
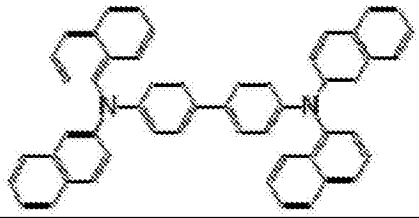
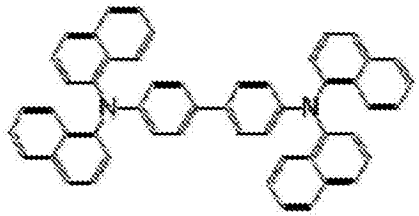
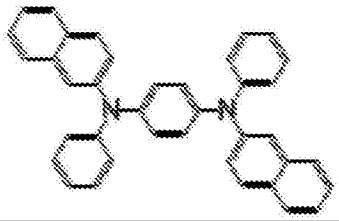
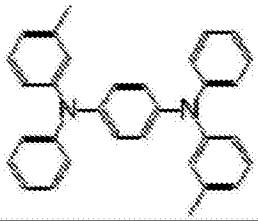
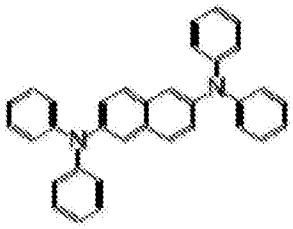
[0080]

13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	

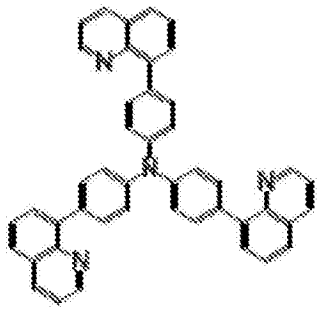
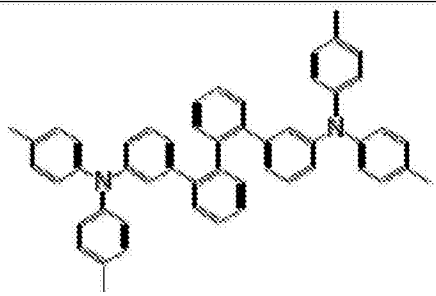
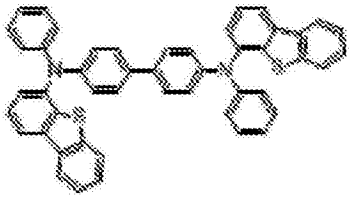
[0081]

20	
21	
22	
23	
24	

[0082]

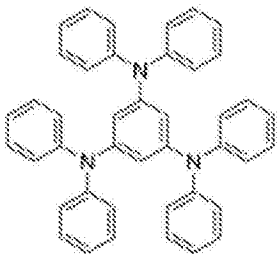
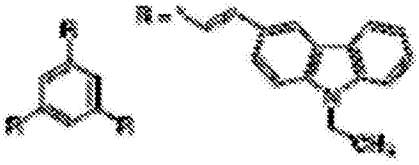
25	
26	
27	
28	
29	
30	

[0083]

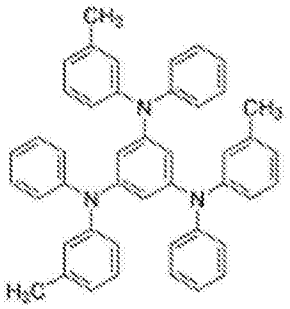
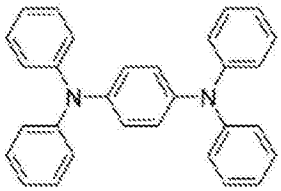
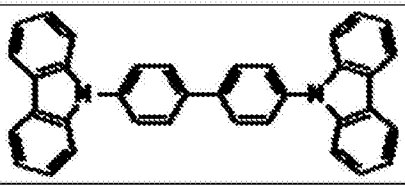
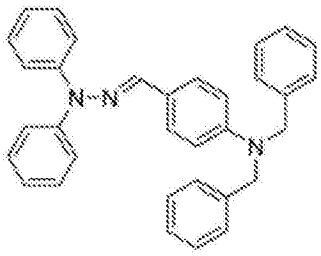
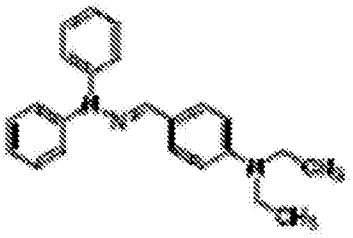
31	
32	
33	

[0084] 其它实例包括：

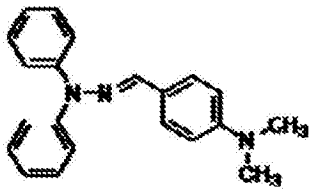
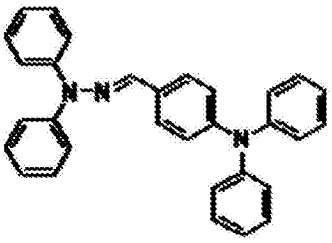
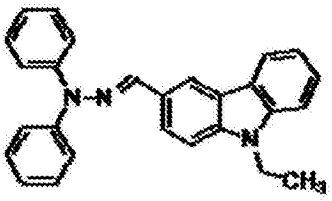
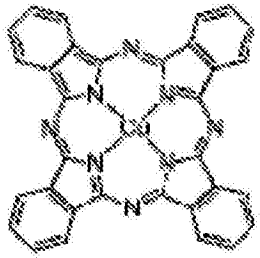
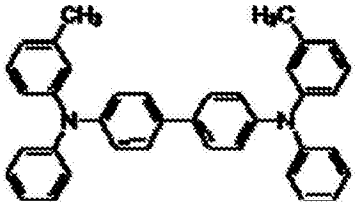
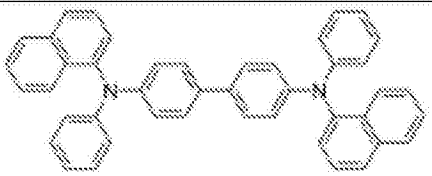
[0085]

1		1,3,5-三(二苯基氨基)苯
2		1,3,5-三(2-(9-乙基咔唑基-3)乙烯)苯

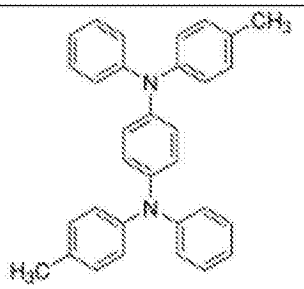
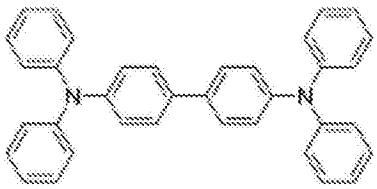
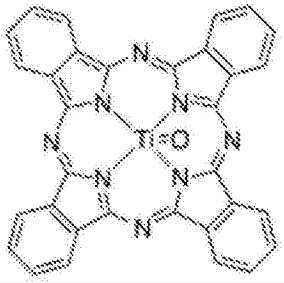
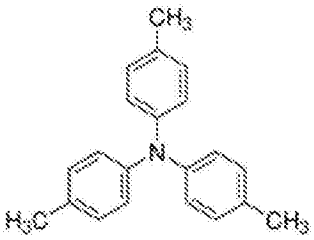
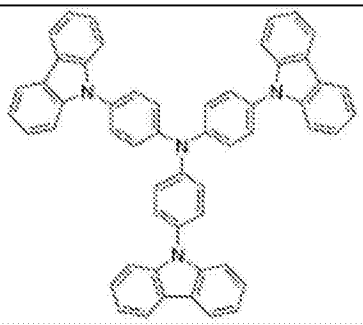
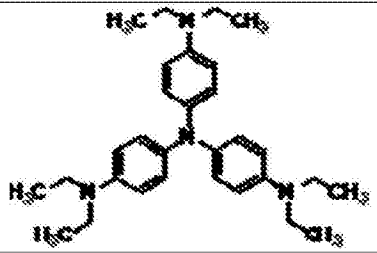
[0086]

3		1,3,5-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]苯
4		1,3-双(*N*-咔唑基)苯
5		1,4-双(二苯基氨基)苯
6		4,4'-双(*N*-咔唑基)-1,1'-联苯
7		4-(二苄基氨基)苯甲醛-*N*,*N*-二苯腙
8		4-(二乙基氨基)苯甲醛二苯腙

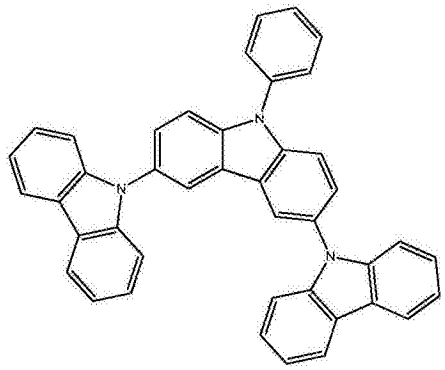
[0087]

9		4-(二甲基氨基)苯甲醛二苯腙
10		4-(二苯基氨基)苯甲醛二苯腙
11		9-乙基-3-咔唑甲醛二苯腙
12		铜(II)酞菁
13		*N,N'*-双(3-甲基苯基)-*N,N'*-二苯基联苯胺
14		*N,N'*-二-[(1-萘基)-*N,N'*-二苯基]-1,1'-联苯)-4,4'-二胺

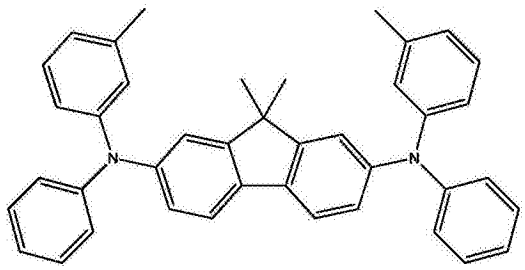
[0088]

15		*N,N'*-二苯基-*N,N'*-二对甲苯基苯-1,4-二胺
16		四-*N*-苯基联苯胺
17		钛氧基酞菁染料成分
18		三对甲苯基胺
19		三(4-咔唑-9-基苯基)胺
20		三[4-(二乙基氨基)苯基]胺

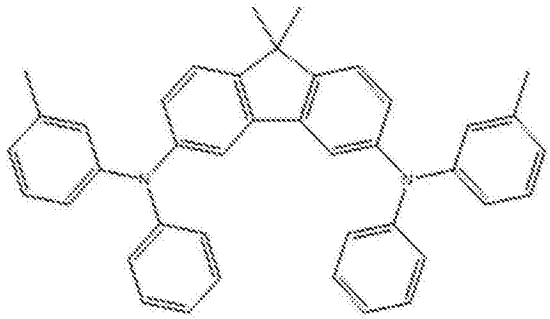
[0089] 空穴传输材料的另一实例可以用以下结构描述：

[0090] 。

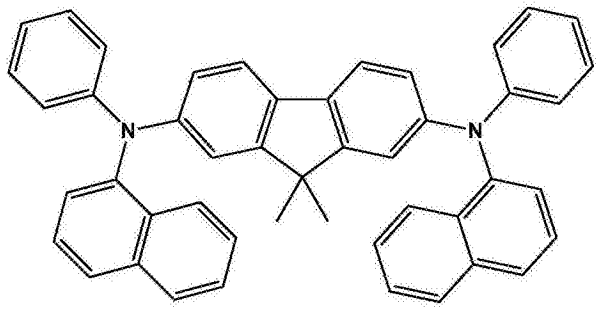
[0091] 空穴传输材料的另一实例可以用以下结构描述(DMFL-TPD)：

[0092] 

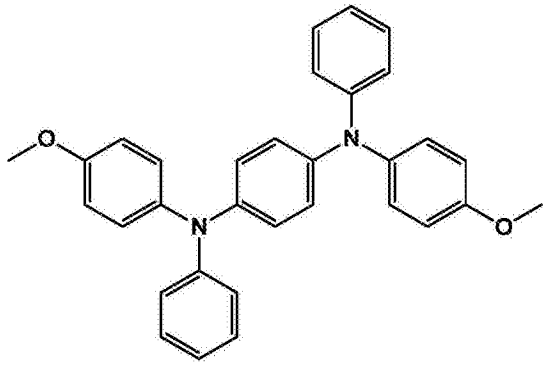
[0093] 空穴传输材料的另一实例可以用以下结构描述(DMFL-TPD)：

[0094] 

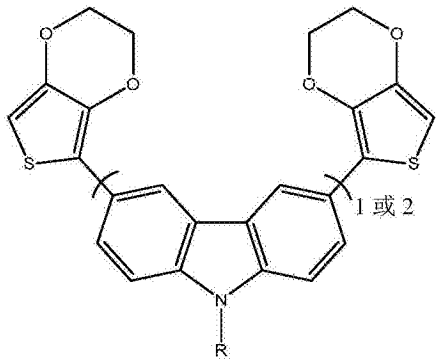
[0095] 空穴传输材料的另一实例可以用以下结构描述(DMFL-NPB)：

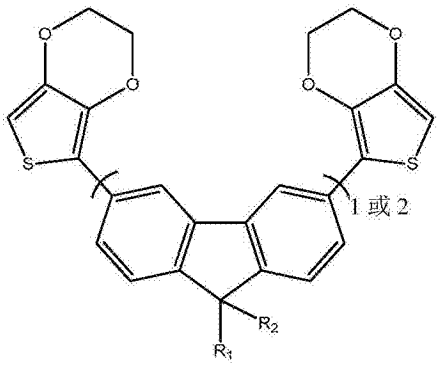
[0096] 

[0097] 空穴传输材料的另一实例可以用以下结构描述(AMB-OMe_2)：

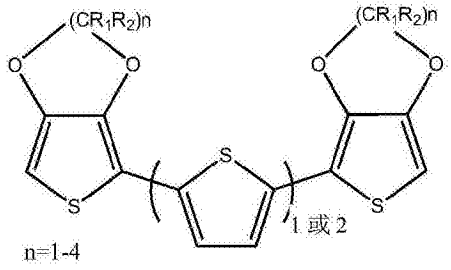
[0098] 

[0099] 空穴传输材料的另一实例为聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-丁基苯基)二苯基胺)(TFB)。其它的实例包括：

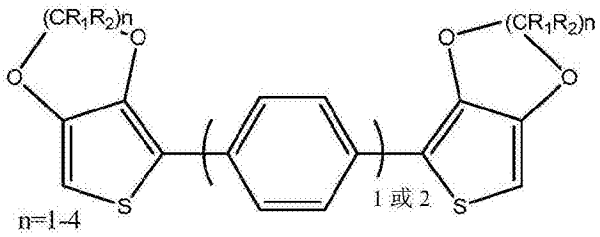
[0100] 



[0101] 其中R、R_1和R_2为例如任选取代的烷基、烷氧基、芳基、杂芳基；

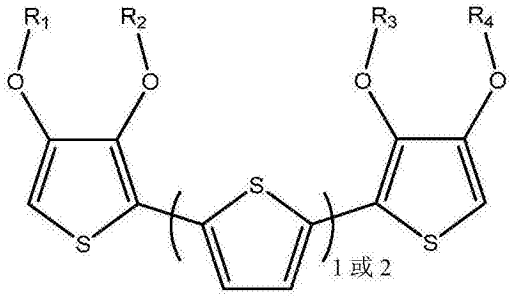
[0102] 

R1 和 R2 = 烷基或芳基



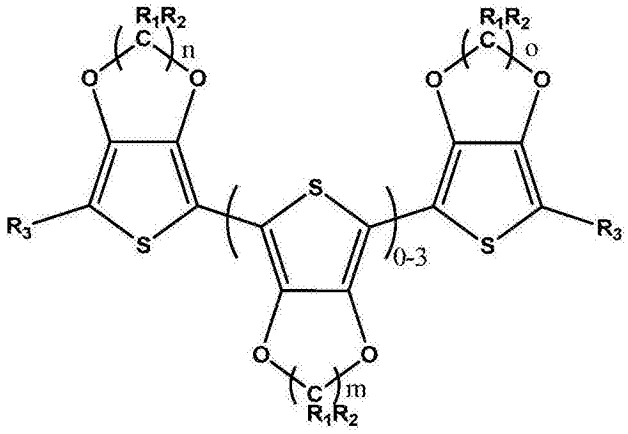
R1 和 R2 = 烷基或芳基

[0103] 其中R1和R2为任选取代的烷基、芳基、杂芳基；

[0104] 

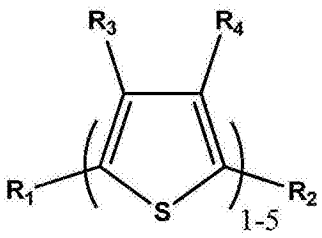
[0105] 其中R_1、R_2、R_3和R_4独立地选自H，任选取代的烷基、烷氧基、芳基、杂芳基。

[0106] 在另一实施方案中，空穴传输材料为：

[0107] 

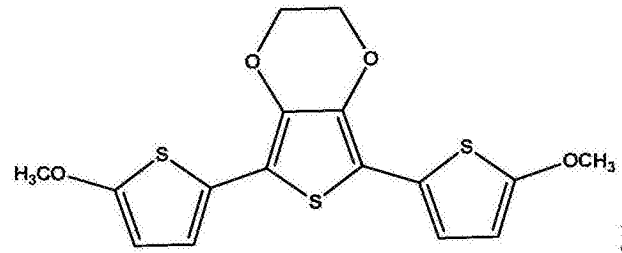
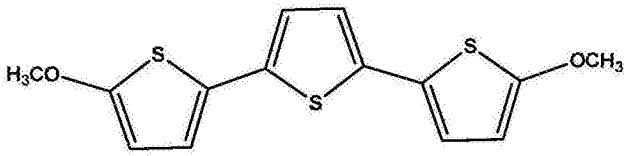
[0108] 其中R_1、R_2和R_3为任选取代的烷基、烷氧基、芳基、杂芳基。n、m和o≥1。

[0109] 在另一实施方案中，空穴传输材料为：

[0110] 

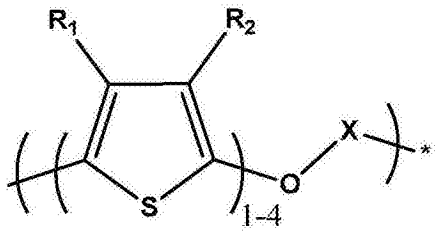
[0111] 其中R_1、R_2、R_3和R_4独立地选自H、任选取代的烷基、烷氧基、芳基、杂芳基。

[0112] 在另一实施方案中，空穴传输材料为：

[0113] 
或

。

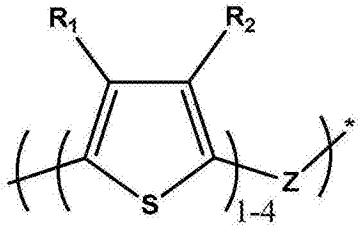
[0114] 在另一实施方案中，第一化合物为宽带隙聚合物/共聚物，其中第一化合物的分子量小于1,000g/摩尔。

[0115] 在另一实施方案中，空穴传输材料为

[0116] 

[0117] 其中R_1和R_2为H、任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基，且X为脂肪族或芳香族二价基团，包括C1-C20基团，其中第一化合物的分子量小于1,000g/摩尔。

[0118] 在另一实施方案中，第一化合物为

[0119] 

[0120] 其中R_1和R_2为H、任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基，Z为二价基团，例如烷基、烷氧基或芳氧基，包括C1-C20基团，其中第一化合物的分子量小于1，000g/摩尔。

[0121] 在另一实施方案中，第一化合物为低聚噻吩(oligiothiophene)。

[0122] 离子掺杂剂

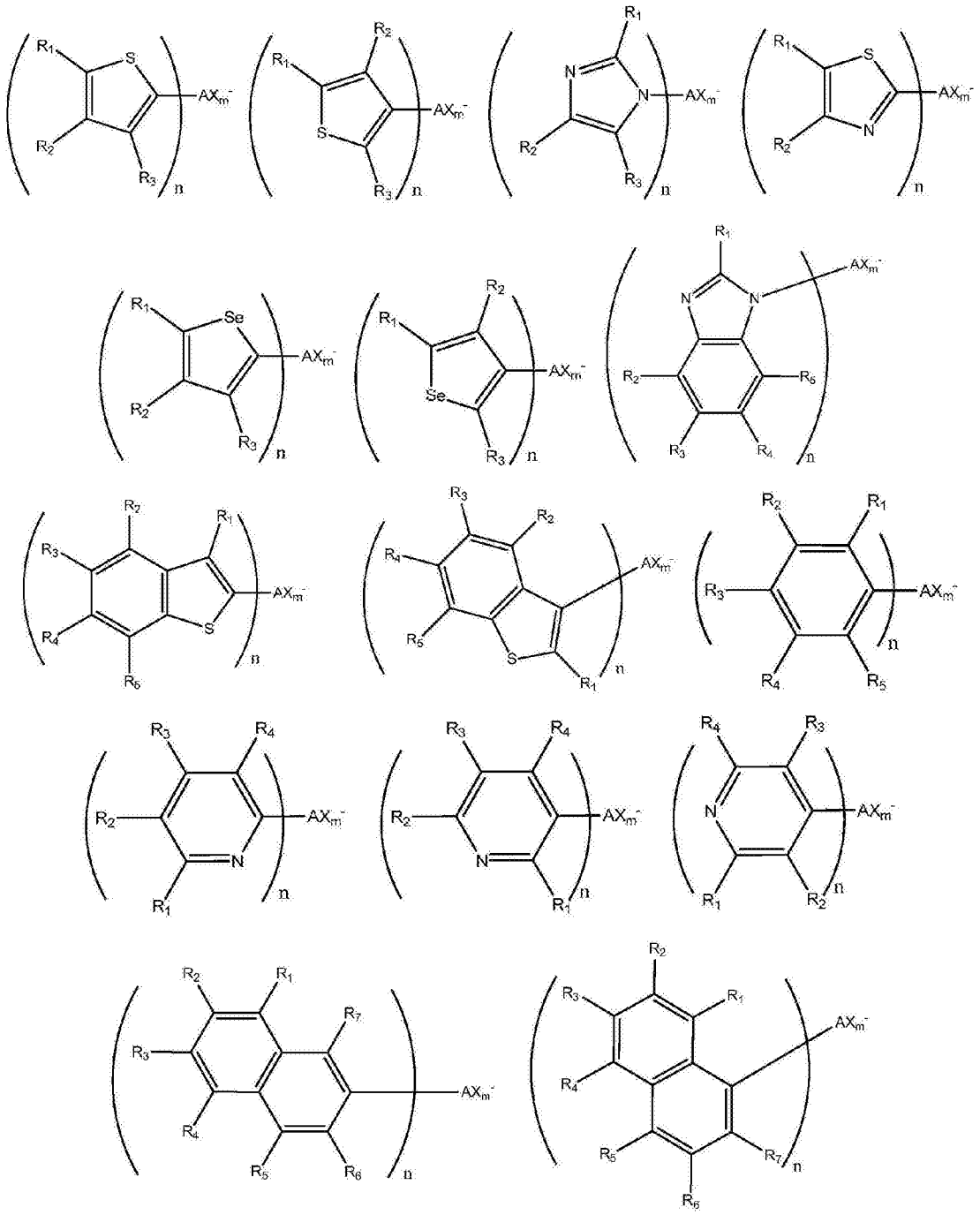
[0123] 掺杂剂为本领域已知的，且可以在掺杂反应中与第一化合物反应。掺杂剂可以为离子化合物。掺杂剂可以包括阳离子和阴离子。多种掺杂剂在例如美国系列申请号13/104，598(公开号为2011/0278559，受让人：Plextronics，Inc.)中描述，其通过引用的方式而全文并入本文。

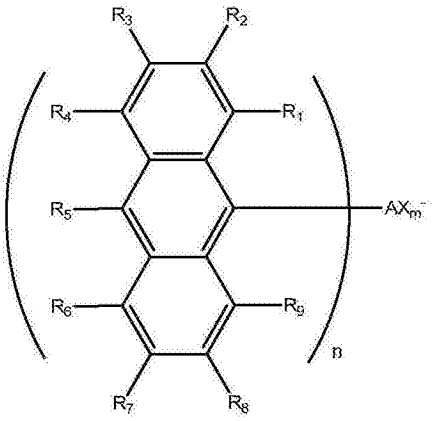
[0124] 离子化合物的阳离子可以例如为V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或Au。此外，离子化合物的阳离子可以为例如金、钼、铼、铁和银离子。银离子是特别优选的实例。

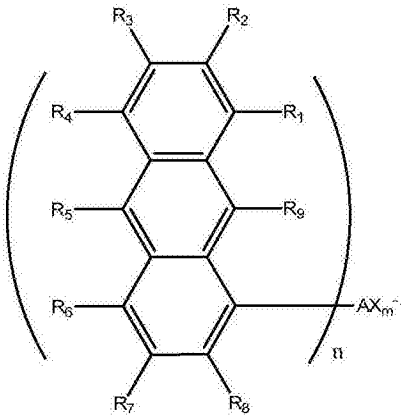
[0125] 离子化合物的阴离子可以为例如全芳香性或杂芳香性阴离子。其可以包括诸如硼的主族元素。其可以为例如芳基硼酸盐阴离子。其可以为任选取代的四芳基硼酸盐，或卤代四芳基硼酸盐，或四五氟苯基硼酸盐(TPFB)。

[0126] 阴离子的实例包括以下所示的结构：

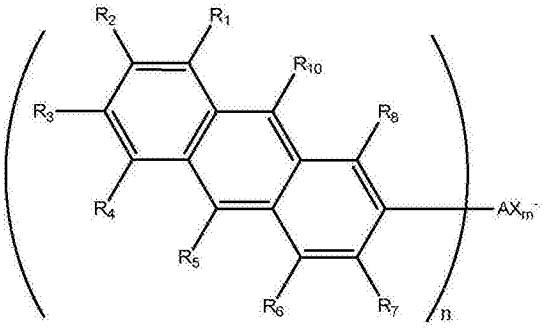
[0127]

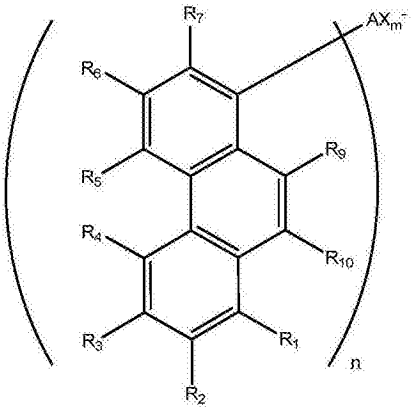


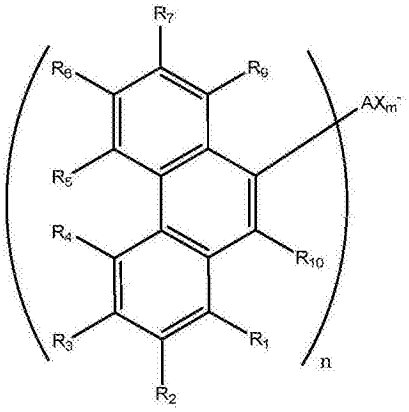

R3
R2
R4
R1
R5
AXm-
R6
R9
R7
R8
n

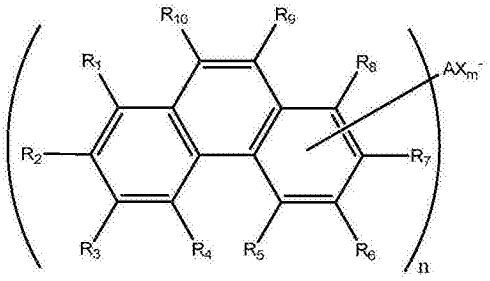

R3
R2
R4
R1
R5
R9
R6
AXm-
R7
R8
n

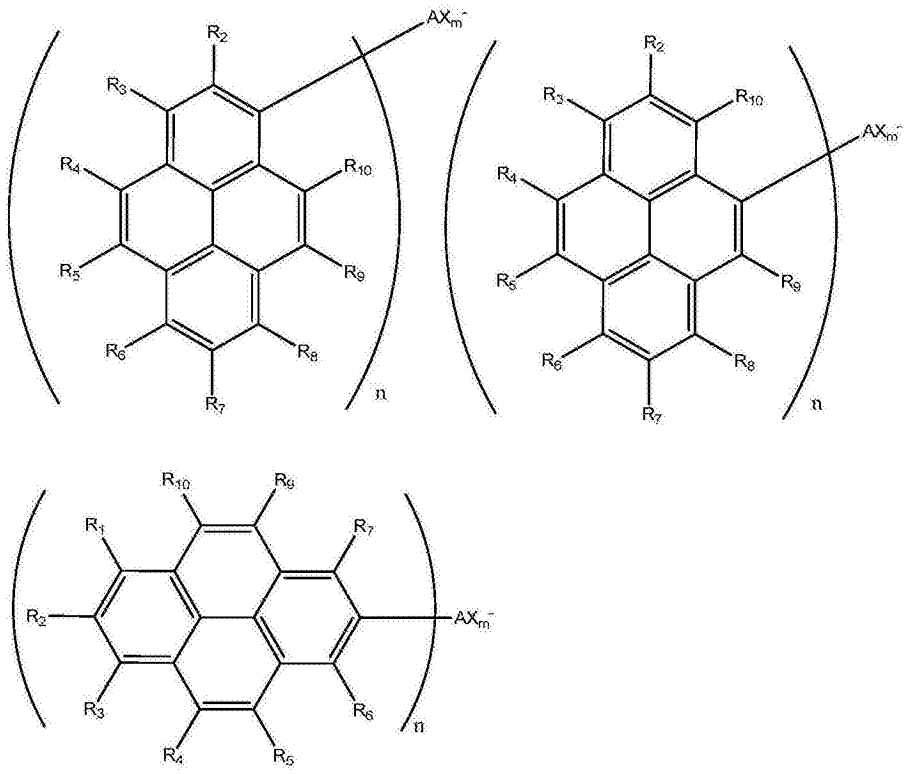
[0128]


R2
R1
R10
R3
R8
AXm-
R4
R5
R6
R7
n


R7
AXm-
R6
R9
R5
R4
R10
R3
R1
R2
n

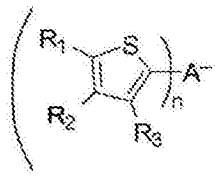
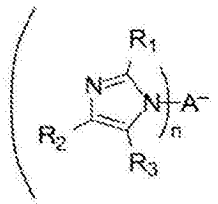
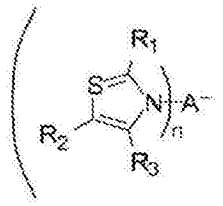
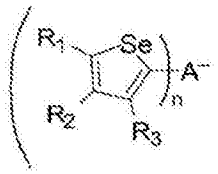

R7
R6
R9
AXm-
R5
R4
R10
R3
R1
R2
n


R10
R9
R1
R8
AXm-
R2
R7
R3
R4
R5
R6
n

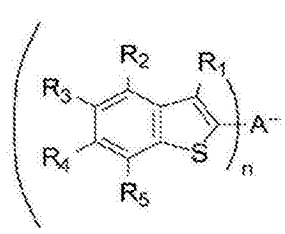
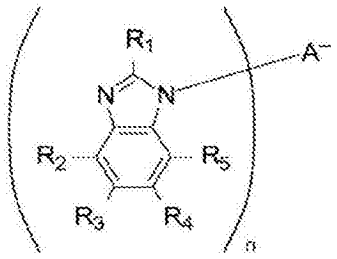
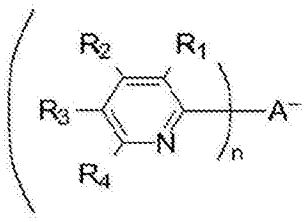
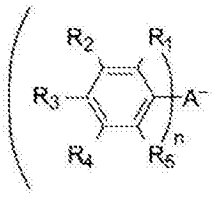
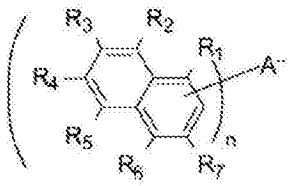
[0129] 

[0130] 其中R_1至R_{10}的每一个独立地是H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、任选取代的苯基或任选取代的萘基;"A"为硼、镓、磷、锑、SO_3或CO_2;X为F、Cl、Br、I或CN;n为0至6;且m为≤6-n。在一个实施方案中,n可以为1至6。

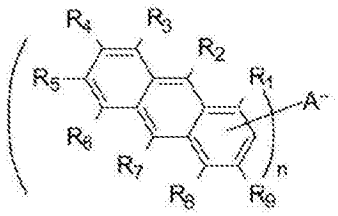
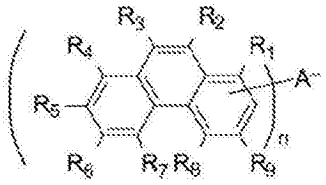
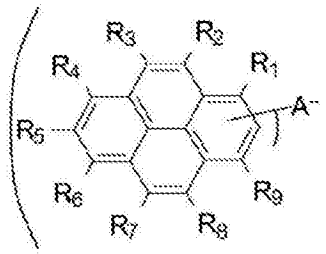
[0131] 在其它实施方案中,阴离子可以是以下所示结构中的至少一个:

[0132]

[0133]

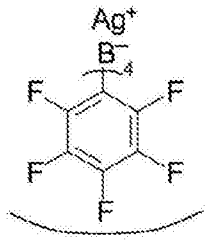
[0134] 其中R_1至R_9的每一个独立地是H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、任选取代的苯基或任选取代的萘基;“A”为硼、镓、磷、锑;n可以为n＝1至6。例如:如果A为硼或

镓，则n为4；如果A为磷或锑，则n为6。

[0135] 在其它实施方案中，掺杂剂可以是磺酸盐或羧酸盐，包括烷基、芳基和杂芳基磺酸盐和羧酸盐。例如，除了硼、镓、磷、锑之外，上述十二个结构中的A可以是磺酸盐基团或羧酸盐基团。对于这十二个结构中的磺酸盐和羧酸盐实施方案，n的值可以为1。

[0136] 磺酸盐和羧酸盐掺杂剂的实例包括苯甲酸盐化合物、甲烷磺酸盐、三氟甲烷磺酸盐、对甲苯磺酸盐、五氟丙酸盐、四氟硼酸盐和/或三氟硼酸盐。实例包括(2-硝基苯基)三氟硼酸盐、苯并呋咱-5-三氟硼酸盐、嘧啶-5-三氟硼酸盐、吡啶-3-三氟硼酸盐和2,5-二甲基噻吩-3-三氟硼酸盐。其它实例包括诸如双(三氟甲烷磺基)酰亚胺、六氟丁酸盐、六氟锑酸盐、六氟砷酸盐、六氟磷酸盐和四氟硼酸盐的阴离子。

[0137] 在一个优选实施方案中，掺杂剂包括四(五氟苯基)硼酸银，其由下式表示：

[0138] 

[0139] 阴离子TPFB是本领域已知的。参见例如Hijazi et al.,European J.Inorganic Chemistry,2008,18,2892-2898;Ogawa et al.,Organometallics,2005,24(20),4842-4844;Kuprat et al.,Organometallics,2010,29(6),1421-1427(提示AgTPFB没有LiTPFB稳定)。TPFB可以与包括单价和二价阳离子在内的多种阳离子络合，还可以与诸如乙腈、二氯甲烷、二乙醚、戊烷、苯或甲苯的极性和非极性配体配位或络合。尤其是，两个乙腈配体可以是TPFB络合物的一部分。

[0140] 在一个实施方案中，掺杂剂可以为银盐，例如四(五氟苯基)硼酸银。银离子可以向或从银金属和导电聚合物转移电子。参见例如Lebedev et al.,Chem.Mater.,1998,10,156-163。

[0141] 在最终的制剂中，组合物可以与原始组分的组合截然不同。

[0142] 一些实施方式允许从掺杂工艺中除去反应副产物。例如，诸如银的金属可以经过滤除去。

[0143] 在一个实施方式中，阳离子例如碘鎓盐和EP1725079和/或US2007/0207341中所述的其它掺杂剂阳离子可以从组合物中排除。在一个实施方案中，可以排除阴离子，例如不完全芳香性的阴离子，例如[BF_4]、[PF_6]和双(三氟甲烷磺酰亚胺)。然而，这些阴离子可以在某些实施方案中以更少的量使用，以降低电阻率，同时保持良好的空穴注入。

[0144] 掺杂剂的另一实施方案包括美国专利号7,785,740(“Overcharge Protection for Electrochemical Salts”)中描述的化合物和盐，包括阴离子，其通过引用的方式全文并入本文。所描述的MaQ过充保护盐包含硼酸盐和杂硼酸盐簇(作为Q)，其中M为阳离子，并且a可以是诸如1或2的整数。在其它实施方案中，盐的阴离子可以表示为$(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$和$(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$，其中Z可以表示H、Cl、Br或OR，其中R可以是例如H、C_{1-8}烷基或氟烷基，或C_{1-3}烷基或氟烷基。x的值可以是例如4至12，或7至12，或7至11。可以使用盐的混合物。

[0145] 第一化合物和离子掺杂剂组合

[0146] 在一个实施方案中，第一化合物为中性形式时可以在第一溶剂体系中与离子掺杂

剂组合，以提供第一掺杂反应产物。离子掺杂剂包括阳离子和阴离子。该组合可以产生阳离子的中性形式。例如，金属阳离子可以转化为金属零态。组合的结果是可以形成颗粒和/或纳米颗粒。第一掺杂反应产物可以包含第一化合物的氧化形式和阴离子。

[0147] 组合步骤可以在本领域已知的对温度和压力以及溶剂进行控制的条件下进行。例如，温度可以为例如0℃至50℃。可以采用环境温度，例如20℃至30℃。可以采用大气压。如果需要可以排除光或UV光。

[0148] 第一溶剂体系

[0149] 第一溶剂体系可以适合于溶解第一化合物和第一离子掺杂剂，并允许这些反应物之间的反应。掺杂反应完成后，可以部分或者完全除去第一溶剂体系。

[0150] 可以采用水性和非水性溶剂体系。在一个实施方案中，第一溶剂体系包含至少90wt.％的有机溶剂，或至少95wt.％的有机溶剂，或者至少99wt.％的有机溶剂。在一个实施方案中，水的存在低于1wt.％，或低于0.1wt.％，或低于0.01wt.％。如果需要，第一溶剂体系中可以存在一种以上的溶剂。

[0151] 典型地，使用的溶剂是有机非水性溶剂。更典型地，使用的溶剂是非质子非水性溶剂。至少在一些实例中，非质子非水性溶剂的使用可以提供额外的优点，即增加采用对质子敏感的发射极技术(emitter technology)的器件的寿命。这种器件的实例包括PHOLED。

[0152] 在一个实施方案中，溶剂不含氧。在一个实施方案中，溶剂不含有在例如ROH化合物(醇)中具有的质子。

[0153] 可以采用卤代溶剂，包括二氯甲烷。本发明的溶剂体系中使用的常用溶剂包括例如芳香性溶剂。采用诸如四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷或芳香烃形式的溶剂。其它溶剂包括四氢吡喃(THP)、氯仿、烷基化的苯、卤代苯、NMP、DMF、DMAc、DMSO、甲基乙基酮、环己酮、氯仿、二氯甲烷、乙腈、丙酮、THF、二噁烷、二噁烷类、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈或其组合。共轭聚合物通常在这些溶剂中是高度可溶的和高度可处理的。

[0154] 为了环境依从性，可以选择一种或多种非卤代溶剂。可以基本上或完全排除卤代溶剂(例如在总溶剂载体中，使用的体积低于10％、或低于5％、或低于1％、或低于0.1％。在权衡此类附加因素时，查询参考文献是有帮助的，例如Chereinisnoff,N.P,Industrial Solvents Handbook,2nd Ed.(Marcel Dekker,New York,2003);Ash,M,Handbook of Solvents,2nd Ed.(Syapse Information Resources,2003);Wypych,G.,Handbook of Solvents(Chemical)(Noyes Publications,2000);Hansen,C.M.,Durkee,J.and Kontogeorgis,G,Hansen Solubility Parameters:A User's Handbook(Taylor and Francis,2007);所有这些均以引用的方式全文并入本文。对于有关包含两种或更多种溶剂的溶剂体系的选择的更详细讨论，参见2008年8月20日提交的美国61/090,464(也可以参见美国专利公开2010/0043876)，其以引用的方式全文并入本文。

[0155] 或者，选择一种以上的溶剂用于溶剂体系中是有利的。

[0156] 待考虑的溶剂可以包括醚类(任选地被C_1-C_{10}烷基链取代)，例如苯甲醚，乙氧基苯，二甲氧基苯类和二醇醚，例如：乙二醇二醚如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；以及上述乙二醇和丙二醇醚的高级类似物(三聚物和四聚物)。

[0157] 还可以考虑其它溶剂，例如乙二醇单醚乙酸酯和丙二醇单醚乙酸酯，其中醚可以例如选自：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环己基。此外，上文列出的高级二醇醚类似物，例如二聚物、三聚物和四聚物。实例包括但不限于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。

[0158] 其它可能的溶剂包括脂肪族和芳香族酮，例如丙酮基丙酮，甲基异丁基酮，甲基异丁烯基酮，2-己酮，2-戊酮，苯乙酮，乙基苯基酮，环己酮，环戊酮，甲基乙基酮。在一些实施方案中，避免使用这些溶剂。在一些实施方案中，避免使用在酮的α位碳上具有质子的酮类，例如环己酮、甲基乙基酮和丙酮。

[0159] 其它可能的溶剂包括极性溶剂，例如N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砜，四亚甲基亚砜等等。其它实例包括环状醚，例如四氢吡喃(THP)。可以使用溶剂，以避免溶剂的聚合，例如1,3-二氧戊环、THF。其它实例为腈溶剂，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、苯甲腈、乙腈。其它溶剂为碳酸酯，例如碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯。

[0160] 优选的一组溶剂为甲苯、二甲苯、四氢萘(tetralene)、均三甲苯、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、苯甲醚、四氢吡喃、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、丙二醇甲醚乙酸酯、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二乙醚及其组合。其它优选的溶剂组合示于工作实施例部分中，包括二氯甲烷。

[0161] 分离第一掺杂反应产物

[0162] 可以对第一掺杂反应产物进行纯化处理，包括以固体形式分离。例如，可以部分或完全除去溶剂。例如可以从第一掺杂反应产物中除去阳离子的中性形式。这可能意味着除去金属颗粒和纳米颗粒。除去的方法包括例如过滤。另外，可以添加更大的颗粒并收集颗粒。

[0163] 尤其是，可以从第一反应产物中清除金属，例如通过硅藻土床或至少一个玻璃纤维过滤器(堆叠的或未堆叠的；0.5微米)。例如，约50ml的掺杂剂溶液可以通过玻璃注射器中的硅藻土床(干填充的；直径26mm，厚15mm)。可以略微施加压力以增加溶液流速。在另一实施方案中，使用金属粉末将游离金属产物沉淀于粉末上，使得纯化处理更加有效。可以分离并以固体形式(例如粉末)提供氧化的空穴传输材料。

[0164] 可以除去阳离子的中性形式(例如零价金属或银金属)，从而其以极低的量存在，例如低于1wt.％、或低于0.1wt.％或低于0.01wt.％。

[0165] 与共轭聚合物的功函数相比，第一反应产物的功函数可以更大、更负。例如其可以为-4.7eV至-6eV。具体的值包括例如-5.1eV、-5.2eV、-5.3eV、-5.4eV、-5.5eV、-5.6eV、-5.7eV、-5.8eV，以及更大、更负的值。

[0166] 可以采用诸如AC-2仪器(Riken-Keiki)的方法测量功函数。

[0167] 共轭聚合物

[0168] 此外，可以提供具有中性形式和氧化形式的共轭聚合物。该共轭聚合物可以在第二溶剂体系中与分离的第一掺杂反应产物结合，以形成第二掺杂反应产物。共轭聚合物和第一化合物不同。

[0169] 共轭聚合物的数均分子量可以为例如至少5,000g/摩尔，或至少10,000g/摩尔，或

至少20,000g/摩尔。

[0170] 共轭聚合物的功函数可以是例如-4.2eV至-6.0eV,或-4.9eV至-5.6eV。

[0171] 共轭聚合物的功函数可以为例如至少0.3eV、0.5eV、0.8eV,或至少0.9eV、或至少1.0eV、或至少1.1eV、或至少1.2eV、或至少1.3eV,其负性小于第一掺杂反应产物的功函数(例如-4.3eV,比第一掺杂反应产物的-5.6eV负性小1.3eV)。

[0172] 共轭聚合物是本领域已知的,包括它们在有机电子器件中的应用。参见例如Friend,"Polymer LEDs,"Physics World,November1992,5,11,42-46;参见例如Kraft et al.,"Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light," Angew.Chem.Int.Ed.1998,37,402-428。另外,导电或共轭聚合物在The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,Wiley,1990,pages298-300中描述,包括聚乙炔、聚(对亚苯基)、聚(对亚苯基硫化物)、聚吡咯和聚噻吩,包括这些聚合物家族和这些聚合物体系中的衍生物,上述文献通过引用的方式全文并入本文。该文献还描述了聚合物的共混和共聚,包括嵌段共聚物的形成。

[0173] 共轭聚合物描述于例如美国专利号8,017,241和美国专利公开2006/0078761;2006/0175582;和2009/0256117(受让人:Plextronics)中。

[0174] 共轭聚合物可以为任意的共轭聚合物,包括聚噻吩,且可以是均聚物、共聚物或嵌段共聚物。在例如McCullough等的美国专利号6,602,974和6,166,172中公开了合成方法、掺杂和聚合物表征,包括具有侧基的立体规则性聚噻吩,上述文献通过引用的方式全文并入本文。其它描述可以参见Richard D.McCullough的文章"The Chemistry of Conducting Polythiophenes,"Adv.Mater.1998,10,No.2,pages93-116,以及其引用的文献,该文章通过引用的方式全文并入本文。本领域技术人员可以使用的另一文献是Handbook of Conducting Polymers,2nd Ed.1998,Chapter9,by McCulloug et al.,"Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene)and its Derivatives,"pages225-258,其通过引用的方式全文并入本文。该文献还在第823-846页第29章描述了"Electroluminescence in Conjugated Polymers",其通过引用的方式全文并入本文。

[0175] 在例如Roncali,J.,Chem.Rev.1992,92,711;Schopf et al.,Polythiophenes: Electrically Conductive Polymers,Springer:Berlin,1997中进一步描述了聚噻吩。还可以参见例如美国专利号4,737,557和4,909,959。

[0176] 在例如"Organic Transistor Semiconductors"by Katz et al.,Accounts of Chemical Research,vol.34,no.5,2001,359页,包括365-367页中描述了聚合物半导体,其通过引用的方式全文并入本文。

[0177] 共轭聚合物可以例如为包括嵌段共聚物的共聚物。嵌段共聚物描述于例如Noshay和McGrath的Block Copolymers,Overview and Critical Survey,Academic Press,1977中。例如,该文描述了A-B二嵌段共聚物(第5章)、A-B-A三嵌段共聚物(第6章)、和-$(AB)_n$-多嵌段共聚物(第7章),其形成本发明中嵌段共聚物类型的基础。

[0178] 其它嵌段共聚物包括聚噻吩描述于例如Francois et al.,Synth.Met.1995,69,463-466,其通过引用的方式全文并入本文;Yang et al.,Macromolecules1993,26,1188-1190;Widawski et al.,Nature(London),vol.369,June2,1994,387-389;Jenekhe et al.,Science,279,March20,1998,1903-1907;Wang et al.,J.Am.Chem.Soc.2000,122,

6855-6861;Li et al.,Macromolecules1999,32,3034-3044;Hempenius et al.,J.Am.Chem.Soc.1998,120,2798-2804中。

[0179] 可用于使具有侧链的导电聚合物增溶的取代基,包括烷氧基和烷基,包括例如C_1至C_{25}基团,以及杂原子体系,包括例如氧和氮。尤其是,可以使用具有至少三个碳原子或至少五个碳原子的取代基。可以采用混合取代基。取代基可以是非极性的、极性的或功能性的有机取代基。侧基可以称为取代基R,其可以为例如烷基、全卤代烷基(perhaloalkyl)、乙烯基、乙炔基、烷氧基、芳氧基、乙烯基氧基、硫代烷基、硫代芳基、羰游基、硫代羰游基,且任选地可以被氢之外的原子取代。

[0180] 共轭聚合物可以包括杂环单体重复单元,且杂环聚合物是特别优选的。特别优选的体系为聚噻吩体系、立体规则性聚噻吩体系、3-取代聚噻吩体系和3,4-二取代的聚噻吩体系。在一些实施方案中,共轭聚合物包含至少一种在3位或4位或该两位点上具有烷氧基取代基的聚噻吩。烷氧基可以包含将基团与聚噻吩骨架连接的氧原子,以及任选地在基团中包含其它诸如氧的杂原子(例如,聚醚侧基)。可以从Plextronics,Inc.,Pittsburgh,PA获得的聚合物包括例如基于聚噻吩的聚合物,例如PLEXCORE、Plexcoat以及类似的材料。

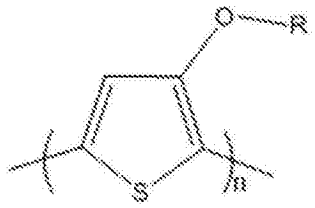
[0181] 3-取代的聚噻吩

[0182] 共轭化合物以及采用该聚合物的制剂和器件的一个重要实例是3-取代的聚噻吩,包括均聚物和共聚物。优选地,3-取代的聚噻吩可以为聚(3-烷氧基噻吩)。本文所用的聚(3-烷氧基噻吩)中,烷氧侧基通过氧原子连接于噻吩,且在取代基中可以存在其它原子,使得烷氧基可以为例如聚醚。例如,本文所用的烷氧基可以为例如甲氧基乙氧基乙氧基。

[0183] 共轭聚合物可以是立体随机性或立体规则性材料。立体规则度可为例如约0至100%,或约25至99.9%,或约50至98%。

[0184] 具体来说,共轭聚合物以及使用该聚合物的制剂和器件的另一重要实例为立体规则性聚噻吩。优选地,聚噻吩的立体规则性可以为例如至少约85%,或至少约95%,或至少约98%。在一些实施方案中,立体规则度可以为至少约70%,或至少约80%。在其它实施方案中,立体规则性聚噻吩具有至少约90%的立体规则度,或至少约98%的立体规则度。

[0185] 聚(3-烷氧基噻吩)的一个实例可以由下式表示:

[0186] 

[0187] 其中R可以为例如$(CH_2CH_2O)_2C_4H_9$-n(“rr-PBEETh”)、或$(CH_2CH_2CH_2O)_2C_4H_9$-n(“rr-PDBEPTh”)、或$(CH_2CH_2O)_2CH_3$(rr-PMEET)、或$(CH_2CH_2O)_3C_2H_5$。

[0188] 聚合度“n”没有特别限制,但是可以为例如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。在很多情况下,聚合物的数均分子量为大约5000至100,000g/mol。如本领域中所知,n可以为代表链长度的统计学分布的平均数。在链中也可以具有少量的其它单体,从而采用共聚物。

[0189] 3,4-二取代的聚噻吩

[0190] 共轭聚合物以及使用该聚合物的制剂和器件的一个重要实例是3,4-二取代的聚

噻吩，包括均聚物和共聚物。优选地，3,4-二取代的聚噻吩可以为聚(3,4-二烷氧基噻吩)，其中如上文所述，烷氧基侧基可以包含多个杂原子，并且聚(3,4-二烷氧基噻吩)可以为例如聚(3,4-二-聚醚)-噻吩。聚醚为具有一个以上醚基团的分子。烷氧基侧基和聚醚侧基可以向聚合物主链贡献电子。

[0191] 3,4-二取代的聚噻吩可以具有对称的单体重复单元。通常，3,4-二取代的聚噻吩含有3,4-取代的噻吩作为重复单元，其中氧原子直接与二取代的噻吩的3-位和4-位连接并且通过2-位和5-位聚合。可以使用取代基，以便使具有侧链的3,4-取代的噻吩增溶，所述侧链可以包括烷氧基和聚醚，包括例如直链或支链的碳链，例如，C_1至C_{25}基团，其中链中的一个、两个、三个、四个、五个或六个碳原子可以被杂原子例如氧和/或氮替代。

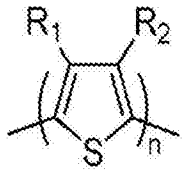
[0192] 共轭聚合物可以通过单体单元的聚合来制备，所述单体单元例如2,5-二溴-3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩或2,5-二溴-3,4-双(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-双(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-双(2-(2-丁氧基丁氧基)丁氧基)噻吩；和2,5-二溴-3,4-双(2-(2-甲氧基甲氧基)甲氧基)噻吩。

[0193] 任何已知的聚合方法可以用于获得3,4-二取代的聚噻吩。通常，聚合物本身可以使用镍催化剂通过二烷氧基噻吩或二聚醚噻吩的2,5-二溴衍生物的GRIM聚合获得。

[0194] 对称单体的GRIM聚合描述于例如：Campos et al.,Photovoltaic Activityof a PolyProDOT Derivativein a Bulk Heterojunction Solar Cell,SolarEnergy Materials&Solar Cells,August2006中。

[0195] 共轭聚合物可以为3,4-二取代的聚噻吩，例如聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基，聚(3,4-双(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-双(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-双(2-(2-丁氧基丁氧基)丁氧基)噻吩)-2,5-二基；和聚(3,4-双(2-(2-甲氧基甲氧基)甲氧基)噻吩)-2,5-二基。

[0196] 通常，共轭聚合物可以为下式所表示的3,4-二取代的聚噻吩：

[0197] 

[0198] 其中R_1可以独立地为任选取代的烷氧基或烷氧基杂原子基，例如烷氧基烷氧基烷氧基部分，并且R_2可以独立地为任选取代的烷氧基烷氧基杂原子基，例如烷氧基烷氧基烷氧基部分；

[0199] 其中R_1可以独立地为任选取代的烷基和任选取代的芳氧基，并且R_2可以独立地为任选取代的烷基和任选取代的芳氧基。用于任选取代的取代基的实例包括羟基、苯基和被额外任选地取代的烷氧基。烷氧基可以接着任选地被羟基、苯基或烷氧基取代；或

[0200] 其中R_1可以独立地为任选取代的亚烷基氧化物，并且R_2可以独立地为任选取代的亚烷基氧化物。取代基可以为例如羟基、苯基或烷氧基；或

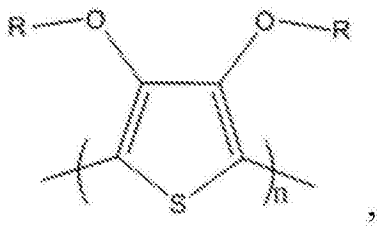
[0201] 其中R_1可以独立地为任选取代的亚乙基氧化物或任选取代的亚丙基氧化物或其它低级的亚烷基氧基单元，并且R_2可以独立地为任选取代的亚乙基氧化物或任选取代的亚

丙基氧化物或其它低级亚烷基氧基单元。取代基可以为例如羟基、苯基或烷氧基;或

[0202] 其中R_1可以独立地为任选取代的亚烷基,例如亚甲基或亚乙基,其中取代基为例如任选取代的亚烷基氧基,例如亚乙基氧基或亚丙基氧基;取代基可以为例如羟基、苯基或烷氧基,并且R_2独立地可以为任选取代的亚烷基,例如亚甲基或亚乙基,其中取代基为例如任选取代的亚烷基氧基,例如亚乙基氧基或亚丙基氧基;取代基可以为例如羟基、苯基或烷氧基。

[0203] 另外,取代基R_1和R_2可以通过氧原子与噻吩连接,例如烷氧基或苯氧基,其中取代基的特征可以分别对应于醇或酚。例如,醇可以为直链或支链的,并且可以具有C2-C20、或C4-C18、或C6至C14个碳原子。醇可以例如为烷基醇、或乙二醇、或丙二醇、或二乙二醇、或二丙二醇、或三丙二醇。其它实例可以是单乙二醇醚和乙酸酯,二乙二醇醚和乙酸酯,三乙二醇醚和乙酸酯等等。可以经由氧原子与噻吩环连接的醇的实例包括:己基溶纤剂,Dowanol PnB,乙基卡必醇,Dowanol DPnB,苯基卡必醇,丁基溶纤剂,丁基卡必醇,Dowanol DPM,二异丁基甲醇,2-乙基己基醇,甲基异丁基甲醇,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。所述商品名是本领域中公知的。包括各种烷氧基和聚醚取代基在内的聚噻吩取代基以及制剂描述于例如2007年7月13日提交的美国专利申请11/826,394(美国公布2008/0248313)中。

[0204] 3,4二取代聚噻吩的一个实例可以用以下表示:

[0205] 

[0206] 其中R表示-$(CH_2CH_2O)_2Bu$-n。

[0207] 上文所示结构的聚合度'n'无特别限制,但可以为例如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。如本领域所知,n可以是统计平均数。在很多情况下,聚合物具有大约5,000和100,000g/mol之间的数均分子量。在一些实施方案中,R可以为单烷氧基、二烷氧基、三烷氧基或四烷氧基,并且共轭聚合物为聚(3,4-二烷氧基噻吩)或聚(3,4-二聚醚噻吩)。

[0208] 侧基的实例为丁氧基乙氧基(乙氧基)基团,并且聚合物可以为聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)。

[0209] 在一个实施方案中,R_1和R_2可以是$(CH_2CH_2O)_2Bu$-n("PDBEETh")。

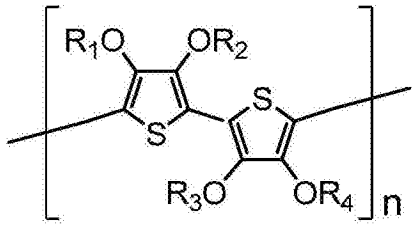
[0210] 在一个实施方案中,如PEDOT/PSS中所使用的PEDOT那样,R_1和R_2可以形成桥接单元(例如可以形成环)。桥接单元可以为例如-O-BG-O-,其中BG为任选取代的桥接基团,例如-$[CH_2]_2$-或-$[CH_2]_3$-。

[0211] 在一个实施方案中,R_1和R_2不形成桥接单元。它们不形成环。

[0212] 在另一实施方案中,共轭聚合物可以为包含重复单元的共聚物,所述重复单元包含3,4-二取代噻吩,在3-和4-位具有连接取代基与噻吩环的氧原子,且在2-位和5-位具有碳-碳连接从而连接重复单元。可以使用取代基以便使具有侧链的3,4-取代的噻吩增溶,所

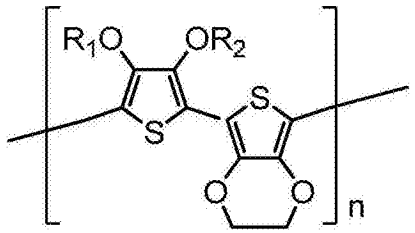
述侧链可以包括烷氧基和聚醚，包括例如直链或支链碳链，例如，C_1至C_{25}基团，其中链中的一个、两个、三个、四个、五个或六个碳原子可以被杂原子例如氧和/或氮和/或硫替代。3,4-二取代聚噻吩可以具有对称的单体重复单元。注意，环的3-位和4-位的取代基可以通过共价键彼此连接，如3,4-亚乙基二氧基取代的实例中所示的情况。取代基的实例提供于例如Brown等于2009年4月10日提交的美国专利系列申请号12/422,159(PCT/US09/040257)和Brown等于2008年12月2日提交的美国临时申请系列号61/119,239中，上述两篇文献均以引用的方式而全文并入本文。

[0213] 这种共聚物的一个实例为用下式表示的交替共聚物：

[0214] 

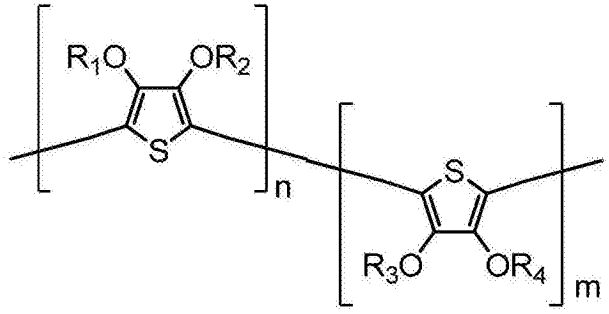
[0215] 其中n表示括号内的部分在链中的重复次数；R_1独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；R_2独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；R_3独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；且R_4独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基。R_1和R_2可以通过共价键连接。R_3和R_4可以通过共价键连接。

[0216] 这种共聚物的一个实例为用下式表示的交替共聚物：

[0217] 

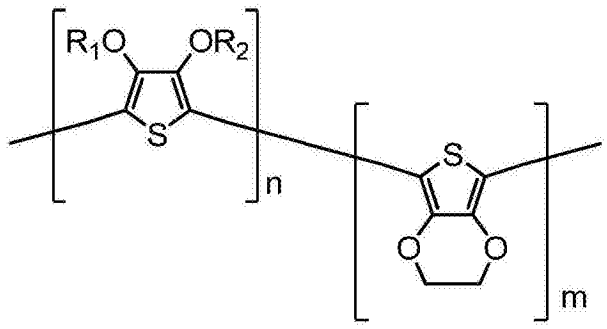
[0218] 其中n表示括号内的部分在链中的重复次数；R_1独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；R_2独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基。R_1和R_2可以通过共价键连接。

[0219] 这种共聚物的另一个实例为用下式表示的无规共聚物：

[0220] 

[0221] 其中n表示第一括号内的部分在链中的重复次数，m表示第二括号内的部分在链中的重复次数；R_1独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；R_2独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；R_3独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；以及R_4独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基。R_1和R_2可以通过共价键连接。R_3和R_4可以通过共价键连接。

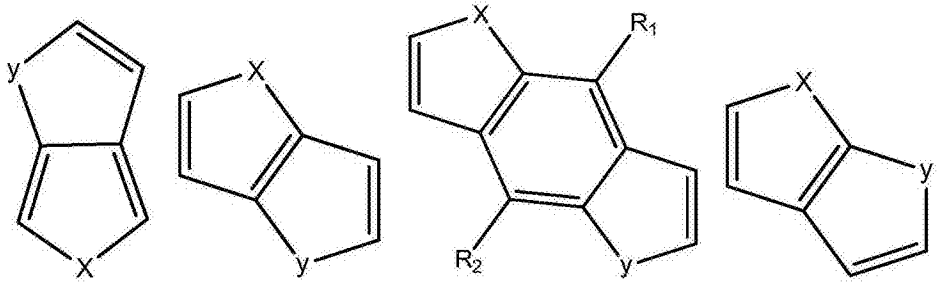
[0222] 这种共聚物的另一个实例为用下式表示的无规共聚物：

[0223] 

[0224] 其中n表示第一括号内的部分在链中的重复次数，m表示第二括号内的部分在链中的重复次数；R_1独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基；R_2独立地包括烷基，任选取代的烷基、烯基、任选取代的烯基、炔基、任选取代的炔基、芳基、任选取代的芳基。R_1和R_2可以通过共价键连接。

[0225] 在一些实施方案中，共聚物包括至少一种第一噻吩单体和至少一种第二噻吩单体，每种单体在3-和4-位具有将取代基连接至噻吩环的氧原子，其中第一噻吩单体上的取代基包含至少五个碳或杂原子的链，第二噻吩单体上的取代基包含少于五个碳或杂原子的链。

[0226] 在另一实施方案中，共轭聚合物可以为单-和/或二-烷氧基噻吩的共聚物。在一个实施方案中，共聚物由本文所述的烷氧基噻吩单元构成。例如，烷氧基噻吩可以为V.seshadri等的PCT/US2010/061024中的一个或多个，该申请以引用的方式全文并入本文。在另一实施方案中，共聚物可以由本文所述的和/或本领域已知的烷氧基噻吩单元构成。在另一实施方案中，均聚物和/或共聚物包含一个或多个由下式表示的单体亚单元或者由所述单体亚单元组成：

[0227] 

[0228] 其中X和Y独立地选自S、O、N、Se和Te。R1和R2为H，任选地被取代。

[0229] 共轭聚合物和分离的第一掺杂反应产物的组合

[0230] 分离的第一掺杂反应产物可以在第二溶剂体系中与中性形式的共轭聚合物组合

以形成第二掺杂反应产物，其包含共轭聚合物的氧化形式和阴离子。可以如本领域所知地对反应条件例如温度和压力进行控制，且可以使用环境温度和大气压。

[0231] 此外，该掺杂产生第一化合物的中性形式。如果需要，可以除去随着共轭聚合物的掺杂而形成的第一化合物。

[0232] 掺杂后，共轭聚合物的氧化形式的功函数可以比共轭聚合物更大、更负。更大和更负的数的增加可以为例如至少约0.5eV，或至少约0.6eV，或至少约0.7eV的变化，或至少约0.8eV的变化，或至少约1.1eV的变化。

[0233] 第二溶剂体系

[0234] 可以使第二溶剂体系适合于溶解共轭聚合物和分离的第一掺杂反应产物，并允许掺杂反应的发生。此外，可以使第二溶剂体系适合于随后的墨水形成以及用于从墨水形成膜。

[0235] 第二溶剂体系可以与第一溶剂体系不同。例如，其可以为用于可旋涂制剂的沸腾更轻的溶剂体系(例如，更低的沸点，且易于沸腾)。或者，其可以为低挥发性溶剂，以适于例如喷墨应用或狭缝-模涂布(slot-die coating)。

[0236] 可以使用水性和非水性溶剂体系作为第二溶剂体系。在一个实施方案中，第二溶剂体系包含至少90wt.％的有机溶剂，或者至少95wt.％的有机溶剂，或者至少99wt.％的有机溶剂。在一个实施方案中，水在第二溶剂体系中的存在量低于1wt.％，或低于0.1wt.％，或低于0.01wt.％。

[0237] 在一个实施方案中，第二溶剂体系包含至少两种溶剂，其中第一溶剂的存在量高于50wt.％，且第二溶剂的存在量低于50wt.％。如果仅使用两种溶剂，则总量为100wt.％。例如，第一溶剂的量可以为约50wt.％至约90wt.％，或约60wt.％至约70wt.％。例如，第二溶剂的量可以为约10wt.％至约50wt.％，或约30wt.％至约40wt.％。

[0238] 在一个实施方案中，芳香族溶剂例如邻-二甲苯或苯甲醚(第一溶剂)与极性溶剂例如3-甲氧基丙腈(第二溶剂)混合。

[0239] 可以在第二溶剂体系中采用不同的多种溶剂。通常，使用的溶剂为有机非极性溶剂。更通常地，使用的溶剂为非质子非极性溶剂。使用非质子非极性溶剂可以在至少某些实例中提供额外效果，即增加采用对质子敏感的发光管技术的器件的寿命。所述器件的实例包括PHOLED。

[0240] 本发明的溶剂体系中采用的常用溶剂包括例如芳香族溶剂。采用的溶剂例如四氢呋喃、氯仿，或芳香烃形式。其它的溶剂包括四氢吡喃(THP)、氯仿、烷基化的苯、卤代苯、NMP、DMF、DMAc、DMSO、甲基乙基酮、环己酮、氯仿、二氯甲烷、乙腈、丙酮、THF、二噁烷、二噁烷类、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈或其组合。共轭聚合物通常在这些溶剂中是高度可溶和高度可处理的。

[0241] 为了环境依从性，可以选择一种或多种非卤代溶剂。可以基本上或完全排除卤代溶剂(例如，用量为总溶剂载体体积的低于10％，或低于5％，或低于1％，或低于0.1％)。在权衡此类附加因素时，查阅参考文献可以是有帮助的，例如：Chereinisnoff，N.P，Industrial SolventsHandbook，2nd Ed.(Marcel Dekker，New York，2003)；Ash，M，Handbook of Solvents，2nd Ed.(Syapse Information Resources，2003)；Wypych，G.，Handbook of Solvents(Chemical)(Noyes Publications，2000)；Hansen，C.M.，Durkee，

J.and Kontogeorgis,G,Hanson Solubility Parameters:A User's Handbook(Taylor and Francis,2007);所有这些均以引用的方式全文并入。对于有关包含两种或更多种溶剂的溶剂体系的选择的更详细讨论,参见2008年8月20日提交的美国61/090,464(043419-0256),其以引用的方式全文并入。

[0242] 待考虑的溶剂可以包括醚类(任选地被C1-C10烷基链取代),例如苯甲醚,乙氧基苯,二甲氧基苯类和二醇醚,例如:乙二醇二醚如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;以及上述乙二醇和丙二醇醚的高级类似物(三聚物和四聚物)。

[0243] 还可以考虑其它溶剂,例如乙二醇单醚乙酸酯和丙二醇单醚乙酸酯,其中醚可以例如选自:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环己基。此外,上文列出的高级二醇醚类似物,例如二聚物、三聚物和四聚物。实例包括但不限于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。

[0244] 其它可能的溶剂包含脂肪族和芳香族酮,例如丙酮基丙酮,甲基异丁基酮,甲基异丁烯基酮,2-己酮,2-戊酮,苯乙酮,乙基苯基酮,环己酮,环戊酮,甲基乙基酮。在一些实施方案中,避免使用这些溶剂。在一些实施方案中,避免使用在酮的α位碳上具有质子的酮类,例如环己酮、甲基乙基酮和丙酮。

[0245] 其它可能的溶剂包括极性溶剂,例如N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮,二甲基亚砜,四亚甲基亚砜等。

[0246] 其它实例包括环状醚,例如四氢吡喃(THP)。可以使用溶剂,以避免溶剂的聚合,例如在1,3-二氧戊环、THF中可能发生聚合。

[0247] 其它实例为腈溶剂,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、苯甲腈、乙腈。

[0248] 其它溶剂可以为碳酸酯,例如碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯。

[0249] 优选的一组溶剂为甲苯、二甲苯、四氢萘、均三甲苯、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、苯甲醚、四氢吡喃、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、丙二醇甲醚乙酸酯、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二乙醚及其组合。其它优选的溶剂组合示于工作实施例部分中,包括二氯甲烷。

[0250] 墨水和任选的基质材料的配制

[0251] 第二掺杂反应产物可以用于空穴传输和注入应用。可以配制墨水以制备HIL和HTL膜。例如,如果需要,一种或多种任选的基质材料还可以与第二掺杂反应产物同时使用或者混合入第二掺杂反应产物中。任选的基质材料可溶解于第二溶剂体系中。可以调整溶剂体系,且可以使用另外的添加剂。基质材料描述于例如美国专利公开2010/0072462;2010/0108954;2010/0109000;2009/0230361;和2010/0292399(受让人:Plextronics)中。

[0252] 在至少一个实施方案中,可以将基质材料并入到组合物中,以形成透明空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL)。光的透射很重要,在更厚的膜厚度下良好的透光性尤其重要。例如,可以制备HIL或HTL,其可以透过约85%至约90%或更高(即%T>85-90%)的波长约400-800nm的光。

[0253] 在一个实施方案中,HIL层的厚度例如为约5nm至约500nm、或约5nm至约150nm、或

约20nm至约100nm、或约20nm至约60nm。厚度的另一范围为例如约60nm至约200nm或约100nm至约200nm。

[0254] 因此，本实施方案的另一优势可以为形成基本透明的具有中等厚度的HIL或HTL。厚的HIL或HTL也可以用于消除半导体器件的缺点，而对操作电压不产生不良影响。

[0255] 在一些实施方案中，组合物包含至少一种基质材料。基质材料可以为具有较低或较高分子量的材料。基质材料可以为例如不同于共轭聚合物的合成聚合物。参见例如2006年8月10日公开的美国专利公开号2006/0175582。合成聚合物可以包含例如碳骨架。在一些实施方案中，合成聚合物具有至少一种包含氧原子或氮原子的聚合物侧基。合成聚合物可以为Lewis碱。通常，合成聚合物包含碳骨架，且其玻璃化转变温度高于25℃。合成聚合物还可以是半晶体状或晶体状聚合物，其玻璃化转变温度等于或低于25℃，且其熔点高于25℃。合成聚合物可以包含酸性基团。另外，共轭聚合物可以包含酸性基团。在一些实施方案中，共轭聚合物和第二聚合物均包含酸性基团。

[0256] 可以作为第二聚合物的基质材料可以为平坦化剂。基质材料或平坦化剂可以由例如聚合物或低聚物组成，例如有机聚合物，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(吡咯烷酮)或其衍生物(例如，聚(1-乙烯基吡咯烷酮-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(芳醚酮)，聚(芳基砜)，聚(芳醚砜)，聚(酯)或其衍生物，或其组合。

[0257] 更一般而言，基质材料或平坦化剂可以包含由单体构建的聚合物或低聚物，所述单体例如CH_2CH Ar(其中Ar＝任何芳基或官能化的芳基)、异氰酸酯、亚乙基氧化物、共轭二烯、CH_2CHR_1R(其中R_1＝烷基、芳基或烷基/芳基官能团，并且R＝H、烷基、Cl、Br、F、OH、酯、酸或醚)、内酰胺、内酯、硅氧烷和ATRP大分子引发剂。平坦化剂还可以为包含任选取代的稠合的芳香环或任选取代的多环芳烃侧基的聚合物。另外，下文所述的空穴传输化合物也可以为平坦化剂。

[0258] 在其它实施方案中，基质材料或平坦化剂可以由例如至少一种半导电基质组分构成。半导电基质组分与上文所述的共轭聚合物不同。半导电基质组分可以为半导电小分子例如空穴传输化合物；或半导电聚合物，其一般由在主链和/或侧链中包含空穴传输单元的重复单元构成。半导电基质组分可以呈中性形式或可以被掺杂，并且通常可溶于有机溶剂，例如甲苯、氯仿、THF、乙腈、环己酮、苯甲醚、氯苯、邻二氯苯、苯甲酸乙酯和其混合物。

[0259] 适于用作基质组分的半导电小分子、空穴传输材料和聚合物的实例描述于Marks等提交的题目为“Hole Transport Layer Compositions and Related Diode Devices”的美国专利申请公布号2005/0147846A1中；和由Mathai等于2009年10月26日提交的美国专利申请号12/605,768中，所述文献以引用的方式全文并入至本文。

[0260] 量

[0261] 第一掺杂反应(第一化合物与离子掺杂剂的反应)

[0262] 在第一掺杂反应中，可以实施完全掺杂或部分掺杂反应。例如，掺杂剂与第一分子的摩尔比可以过量，可以为3:1或更低，或2:1或更低，或1.5:1或更低。其可以为至少1:1。

[0263] 第二掺杂反应(共轭聚合物与分离的第一掺杂反应产物的反应)

[0264] 在一个实施方案中，掺杂剂与共轭聚合物的重量比为约4:1至约0.5:1，或约3:1至

约1:1,或约2.5:1至约1.5:1。

[0265] 在一个实施方案中,共轭聚合物掺杂的量可以为每重复单元约0.3摩尔至每重复单元约0.4摩尔。

[0266] 在一个实施方案中,共轭聚合物掺杂的量可以为每重复单元约0.2摩尔至每芳香环约0.5摩尔,或为每重复单元约0.3摩尔至每芳香环约0.4摩尔。

[0267] 在一个实施方案中,共轭聚合物的重量相对于墨水制剂中的固含量为约1wt.%至约20wt.%、或约3wt.%至约15wt.%、或约5wt.%至约12wt.%。

[0268] 在一个实施方案中,墨水制剂中掺杂剂的重量相对于固含量为约5wt.%至约50wt.%、或约10wt.%至约25wt.%、或约12wt.%至约20wt.%。

[0269] 在一个实施方案中,墨水制剂中基质的重量相对于固含量为约50wt.%至约99wt.%、或约60wt.%至约90wt.%、或约70wt.%至约80wt.%。

[0270] 在一个实施方案中,固含量的量为约0.1wt.%至约100wt.%,其中100wt.%表示干物质,例如干粉。在一个实施方案中,固含量为约0.3wt.%至约10wt.%。在另一个实施方案中,固含量为约0.5wt.%至约5wt.%。在另一个实施方案中,固含量为约1.0wt.%至约3.0wt.%。

[0271] 在一个实施方案中,通过除去溶剂来制备干粉。所得到的可以为干的或基本干的物质,例如粉末。残余溶剂的量可以为例如10wt.%或更低、或5wt.%或更低、或3wt.%或更低。干的或基本干的粉末可以重新分散或溶解于新的溶剂体系中。

[0272] 可以对材料进行纯化,以除去例如卤素和金属。卤素包括例如溴和碘。金属包括例如掺杂剂的阳离子,包括掺杂剂阳离子的还原形式,或者催化剂或引发剂残余物留下的金属。金属包括例如银、镍和镁。其量可以小于例如500ppm,或小于250ppm,或小于100ppm,或小于10ppm,或小于1ppm。

[0273] 尤其是,可以除去包括银在内的金属。在一个实施方案中,金属(例如银)例如在干粉中的含量可以为0-10%,和/或在溶液中的含量为0-0.5%。在另一实施方案中,金属(例如银)例如在干粉中的含量可以为0-1%,和/或在溶液中的含量为0-0.05%。在另一实施方案中,金属(例如银)例如在干粉中的含量可以为0-0.5%,和/或在溶液中的含量为0-50ppm。

[0274] 可以通过ICP-MS或中子活化分析对包括银含量在内的金属含量进行测量,尤其是对于超过50ppm的浓度。

[0275] 也可以含有或除去未反应的掺杂剂,包括未反应的阳离子,包括未反应的银离子。

[0276] 在一个实施方案中,固含量的量为约0.1wt.%至100wt.%,其中100wt.%表示干物质,例如干粉。在一个实施方案中,固含量为约0.3wt.%至约10wt.%。在另一个实施方案中,固含量为约0.5wt.%至约5wt.%。

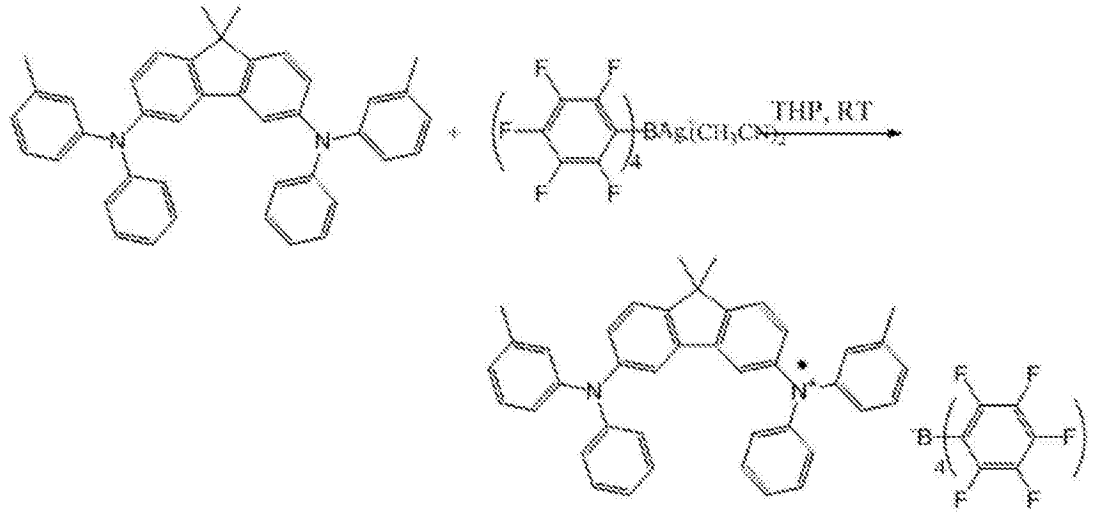
[0277] 在一个实施方案中,通过除去溶剂来制备干粉。所得到的可以为干的或基本干的物质,例如粉末。残余溶剂的量可以为例如10wt.%或更低、或5wt.%或更低、或1wt.%或更低。干的或基本干的粉末可以重新分散或溶解于新的溶剂体系中。

[0278] 可以控制并作为相对于空穴传输材料和掺杂剂组合的量的重量百分比来测量任选的基质材料的量。例如,其量可以为0至99.5wt.%、或约10wt.至约98wt.%、或约20wt.%至约95wt.%。在0wt.%的实施方案中,不使用基质材料。

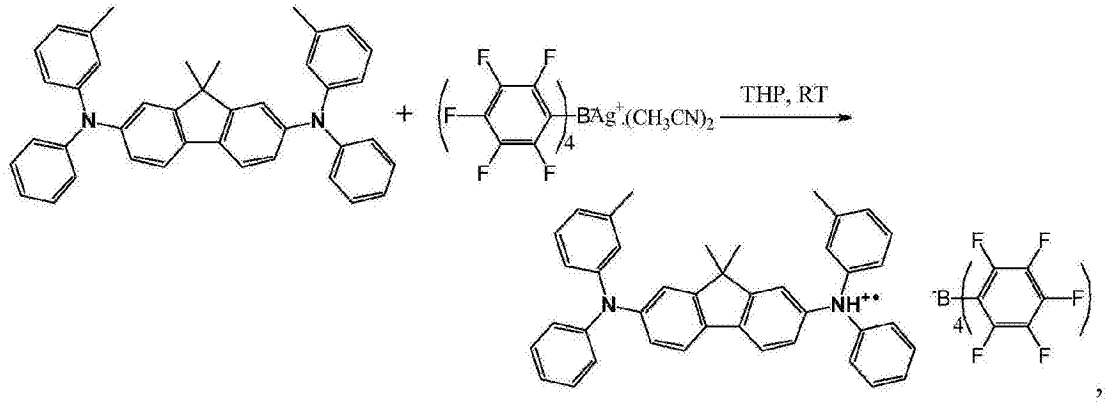
[0279] 制备步骤的方法的实施方案

[0280] 在一个示例性实施方案中，一个实施方案中的第一化合物和离子掺杂剂的反应可以用以下表示：

[0281]



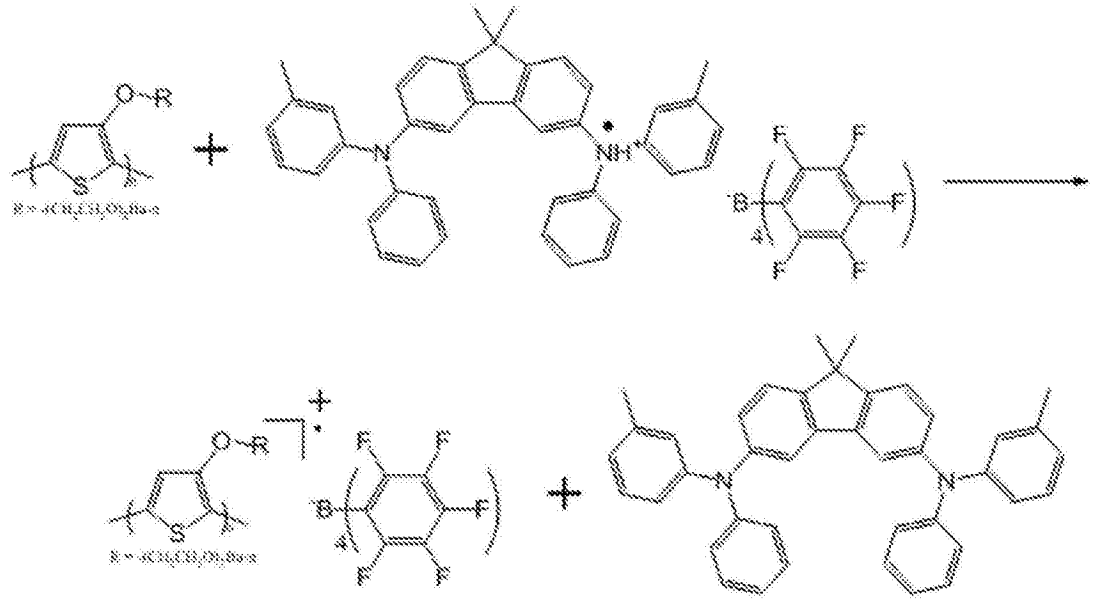
或



，

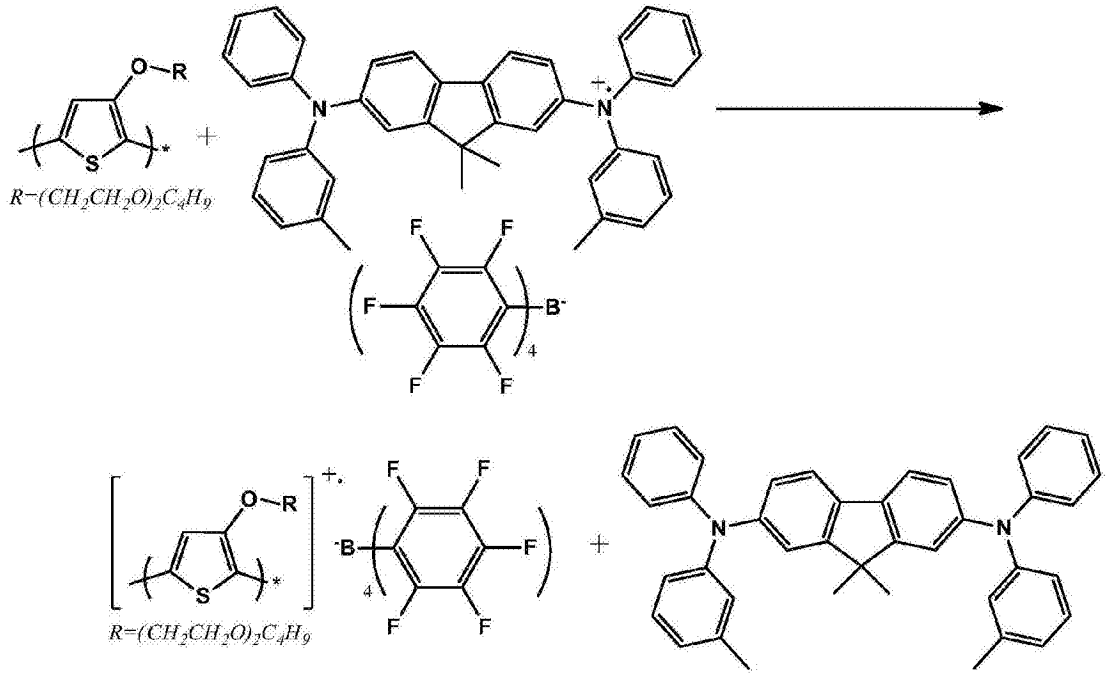
[0282] 还可以产生零价的银，其可以从溶液中沉淀并除去。

[0283] 该第一掺杂反应之后的下一步中，第二掺杂反应的一个实施方案可以用下述表示：

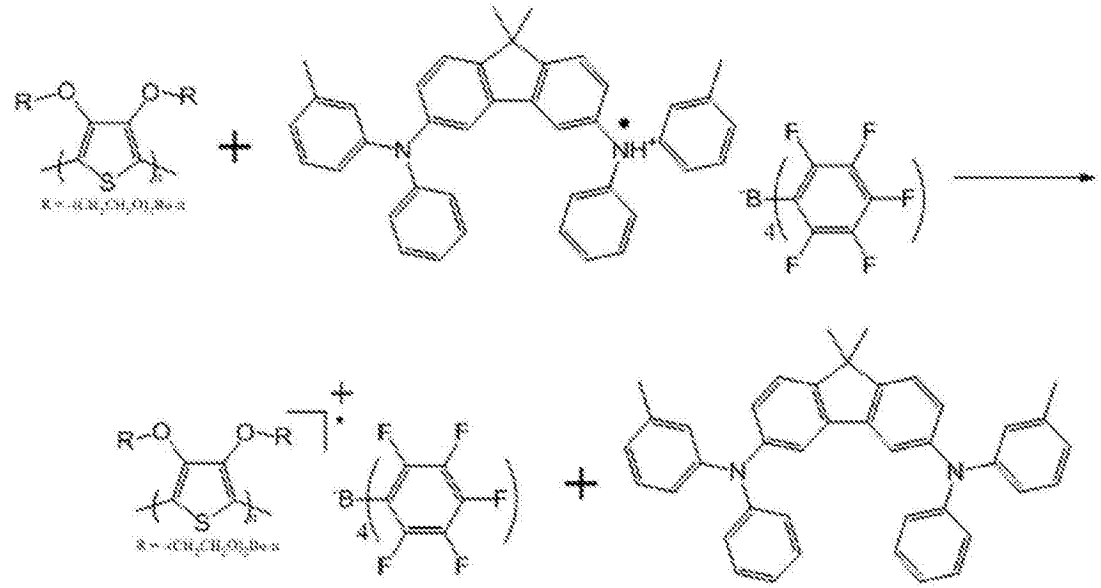


或

[0284]

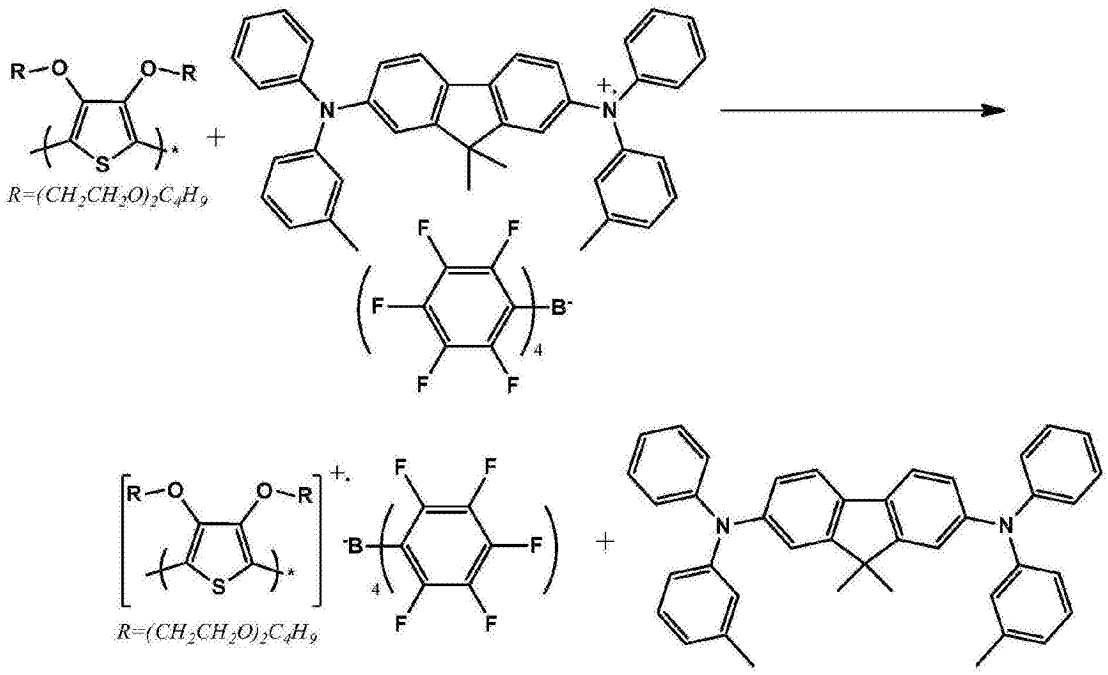


[0285] 第二反应的另一实施方案还可以用以下表示：

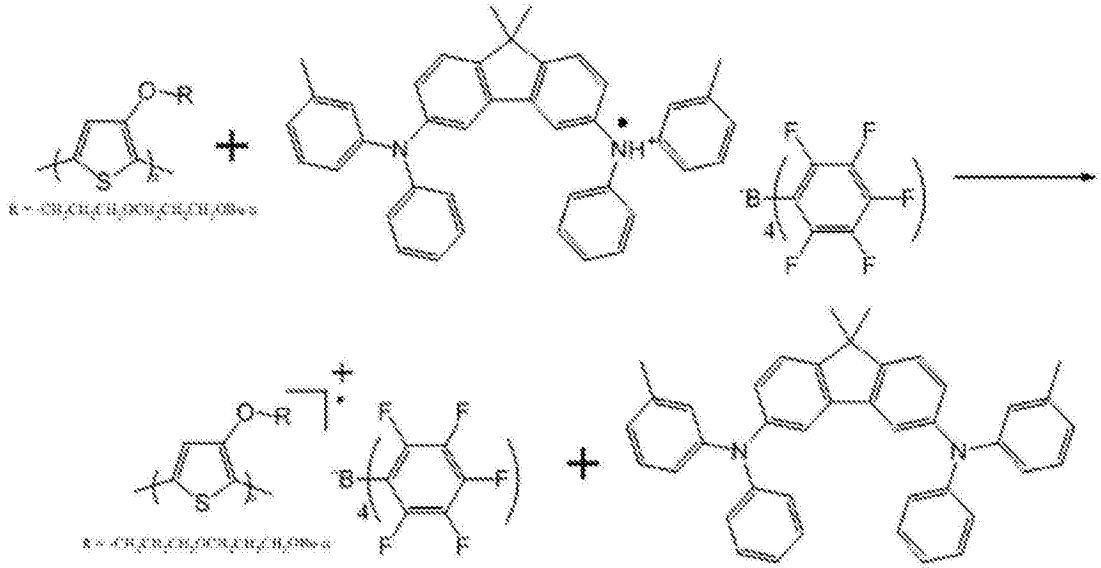


或

[0286]

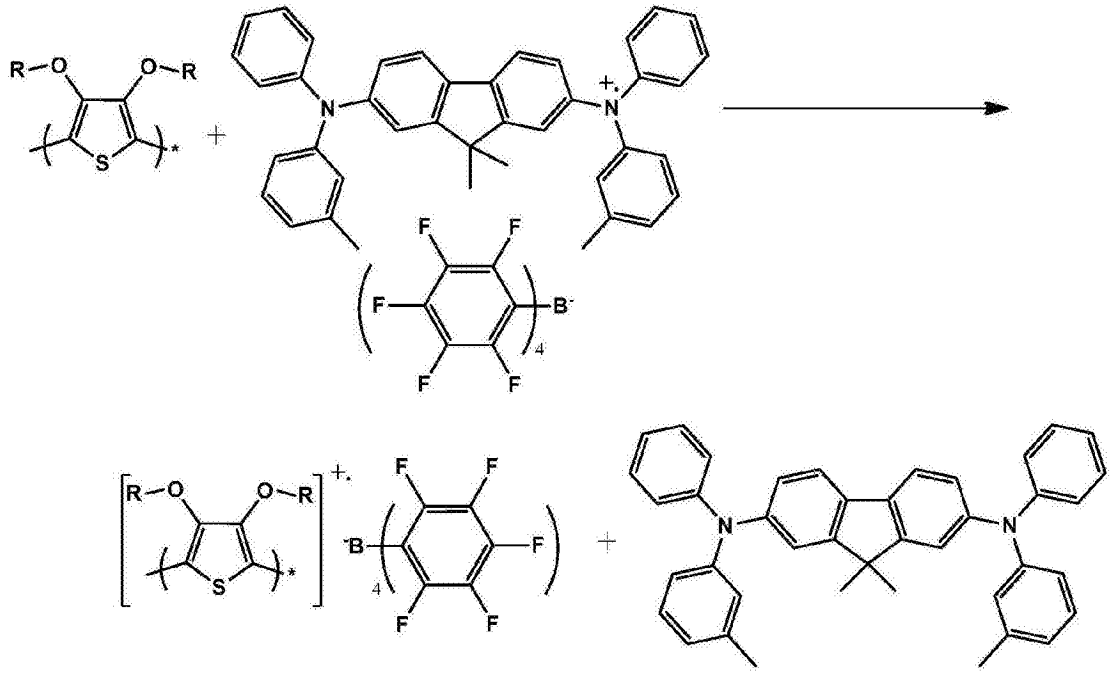


[0287] 第二反应的另一实施方案还可以用以下表示：



或

[0288]



$R=CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9$

[0289] 第二掺杂反应的产物可以被干燥并形成为粉末。

[0290] 器件(以及使用方法)

[0291] 本文所述的器件可以用本领域已知的方法生产,包括例如溶剂处理。可以通过本领域已知的方法涂覆墨水并除去溶剂。本领域已知的方法可以用于制作有机电子器件,包括例如OLED和OPV器件。本领域已知的方法可以用于测量亮度、效率和寿命。OLED专利包括例如美国专利第4,356,429号和第4,539,507号(Kodak)。发光的导电聚合物描述于例如美国专利号5,247,190和5,401,827(Cambridge Display Technologies)中描述。还可以参见Kraft et al.,"Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light,"Angew.Chem.Int.Ed.,1998,37,402-428,包括器件结构、物理原理、溶液处理、多层层叠、共混、材料合成以及配制,其通过引用的方式全文并入本文。

[0292] 可以使用本领域已知且可商购的光发射体，包括各种导电聚合物以及有机分子，例如可得自Sumation、Merck Yellow、Merck Blue、American DyeSources(ADS)、Kodak(例如AlQ3等等)以及甚至Aldrich(如BEHP-PPV)的材料。此类有机电致发光材料的实例包括：

[0293] (i)聚(对亚苯基亚乙烯基)以及其在亚苯基部分上不同位置被取代的衍生物；

[0294] (ii)聚(对亚苯基亚乙烯基)以及其在亚乙烯基部分上不同位置被取代的衍生物；

[0295] (iii)聚(对亚苯基亚乙烯基)以及其在亚苯基部分上不同位置被取代且在亚乙烯基部分上不同位置被取代的衍生物；

[0296] (iv)聚(亚芳基亚乙烯基)，其中所述亚芳基可以是诸如萘、蒽、亚呋喃基、亚噻吩基、噁二唑等等的部分；

[0297] (v)聚(亚芳基亚乙烯基)的衍生物，其中所述亚芳基可以与上述(iv)中相同，且另外在亚芳基上的不同位置具有取代基；

[0298] (vi)聚(亚芳基亚乙烯基)的衍生物，其中所述亚芳基可以与上述(iv)中相同，且另外在亚乙烯基上的不同位置具有取代基；

[0299] (vii)聚(亚芳基亚乙烯基)的衍生物，其中所述亚芳基可以与上述(iv)中相同，且另外在亚芳基上的不同位置具有取代基且在亚乙烯基上的不同位置具有取代基；

[0300] (viii)亚芳基亚乙烯基低聚物的共聚物，例如(iv)、(v)、(vi)和(vii)中的那些与非共轭低聚物的共聚物；以及

[0301] (ix)聚对亚苯基以及其在亚苯基部分上的不同位置被取代的衍生物，包括梯形聚合物衍生物，例如聚(9,9-二烷基芴)等等；

[0302] (x)聚(亚芳基)，其中亚芳基可以是诸如萘、蒽、亚呋喃基、亚噻吩基、噁二唑等等的部分；以及其在亚芳基部分上不同位置被取代的衍生物；

[0303] (xi)寡聚亚芳基的共聚物，例如(x)中的那些与非共轭低聚物的共聚物；

[0304] (xii)聚喹啉和其衍生物；

[0305] (xiii)聚喹啉与对亚苯基的共聚物，其在亚苯基上被例如烷基或烷氧基取代以提供溶解性；和

[0306] (xiv)刚性棒状聚合物(rigid rod polymer)，例如聚(对亚苯基-2,6-苯并双噻唑)，聚(对亚苯基-2,6-苯并双噁唑)，聚(对-亚苯基-2,6-苯并咪唑)，和其衍生物；

[0307] (xv)聚芴聚合物和具有聚芴单元的共聚物。

[0308] 优选的有机发光聚合物包括发射绿光、红光、蓝光或白光的SUMATION发光聚合物(“LEP”)或其家族、共聚物、衍生物或其混合物；SUMATION LEP可得自Sumation KK。其它聚合物包括聚螺旋芴(polyspirofluorene)类聚合物，其可得自Covion Organic Semiconductors GmbH,Frankfurt,Germany(目前由Merck®拥有)。

[0309] 或者，除了聚合物外，通过荧光或磷光而发光的有机小分子可以用作有机电致发光层。小分子有机电致发光材料的实例包括：(i)三(8-羟基喹啉)铝(Alq)；(ii)1,3-双(N,N-二甲基氨基苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-8)；(iii)-氧代-双(2-甲基-8-喹啉)铝；(iv)双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝；(v)双(羟基苯并喹啉)铍(BeQ.sub.2)；(vi)双(二苯基乙烯基)二苯撑(DPVBI)；和(vii)芳基胺取代的二苯乙烯基亚芳基(DSA胺)。

[0310] 此类聚合物和小分子材料是本领域公知的，并且描述于例如授予VanSlyke的美国专利号5,047,687；和Bredas,J.-L.,Silbey,R.,eds.,Conjugated Polymers,Kluwer

Academic Press,Dordrecht(1991)。

[0311] 器件中HIL的实例包括：

[0312] 1)在OLED(包括PLED和SMOLED)中的空穴注入；例如，对于PLED中的HIL，可以使用其中共轭涉及碳或硅原子的所有种类的共轭聚合发射体。对于SMOLED中的HIL，实例如下：含荧光发射体的SMOLED；含磷光发射体的SMOLED；除HIL层以外包含一个或多个有机层的SMOLED；和其中小分子层由溶液或气溶胶喷雾或任何其它处理方法处理的SMOLED。另外，其它实例包括：树状聚合物或基于低聚有机半导体的OLED中的HIL；双极性发光FET中的HIL，其中HIL用于改变电荷注入或用作电极；

[0313] 2)OPV中的空穴提取层；

[0314] 3)晶体管中的通道材料

[0315] 4)在包含晶体管组合(如逻辑门)的电路中的通道材料；

[0316] 5)晶体管中的电极材料；

[0317] 6)电容器中的栅极层；

[0318] 7)化学传感器，其中由于待感测的物质与导电聚合物缔合而实现掺杂水平的改变。

[0319] 可以在OPV器件中使用多种光敏层。光伏器件可以被制备为具有光敏层，所述光敏层包含与例如导电聚合物混合的富勒烯(fullerene)衍生物，如例如美国专利号5,454,880(Univ.Cal.)；6,812,399；和6,933,436中所述。还参见例如Wienk et al.,Applied Physics Letters,88,153511(2006)；Campos et al.,Solar Energy Materials&Solar Cells,90(2006)3531-3546。此外，光敏层可以包含导电聚合物的共混物，导电聚合物和半导电纳米粒子的共混物，以及诸如酞菁、富勒烯和卟啉的小分子的双层。

[0320] 可以使用常见的电极材料和基材以及封装材料。

[0321] 在一个实施方案中，阴极包含Au、Ca、Al、Ag或其组合。在一个实施方案中，阳极包含铟锡氧化物。在一个实施方案中，发光层包含至少一种有机化合物。

[0322] 可以使用界面改性层和光学间隔层。

[0323] 可以使用电子传输层。

[0324] 一种制备器件的方法，通常包含以下步骤：提供基材；在基材上覆盖一层透明导体；提供HIL或HTL墨水组合物，其包含如本文所述的在溶剂中用掺杂物掺杂的共轭聚合物；在透明导体上覆盖一层该组合物，以形成空穴注入层或空穴传输层；在空穴注入层或空穴传输层上覆盖一层活性层；和在活性层上覆盖阴极。

[0325] 在另一个实施方案中，一种制备器件的方法包含：涂覆HIL或HTL墨水组合物，所述组合物包含本文所述的在溶剂中用经掺杂的空穴注入材料掺杂的共轭聚合物，作为OLED、光伏器件、ESD、SMOLED、PLED、传感器、超级电容器、阳离子传感器、药物释放装置、电致变色器件、晶体管、场效应晶体管、电极调节器、用于有机场晶体管的电极调节器、致动器或透明电极中的HIL或HTL层的一部分，作为金属-金属氧化物介电电容器的电极，作为添加剂以改善锂离子电池的活性组分(例如锂钴氧化物、磷酸铁锂等)的导电率，作为印刷电路的种子层、作为IR吸收体例如窗口以控制热流动。

[0326] 组合物和器件的性质/热稳定性

[0327] 热稳定性是一个重要的参数，且可以通过一种或多种热分析方法(例如热重分析

(TGA))来测量。

[0328] 薄膜层和包含薄膜层的器件的热稳定性很重要。某些掺杂剂例如银盐掺杂剂，例如四(五氟苯基)硼酸银(AgTPFB)，可以提高热稳定性。锂盐不是所期望的，因为锂使得共轭聚合物的掺杂降低或不掺杂。锂盐的还原电势比银盐的低很多。因此，在本文的实施方案中，优选银盐，例如AgTPFB。

[0329] 银盐的稳定性可能取决于处理方法。例如，优选通过四(五氟苯基)硼酸锂(LiTPFB)和硝酸银的交换反应、通过溶解于乙腈中随后在水中沉淀，来制备AgTPFB。不局限于特定的理论，在这种交换反应中，乙腈可以与银络合从而提高其光解稳定性。

[0330] 一方面，稳定性可以被认为是光解稳定性或抗变色稳定性。通过LiTPFB的交换并溶解于乙腈所制备的稳定AgTPFB可以作为在环境条件下不变色的白色粉末而获得。另一方面，不用乙腈制备得到的不稳定AgTPFB在24小时内变成棕色，之后持续变色。

[0331] 因此，对于银盐掺杂剂的实施方案，锂的量可以降低至检测限以下。

[0332] 包含共轭聚合物、氧化的第一化合物(例如氧化的空穴传输材料)和溶剂的组合物可以在基材上以膜的形式浇注并退火，所述基材任选地含有电极或用于改善最终器件的电子性能的其它层。膜可以对有机溶剂为惰性，所述有机溶剂可以是墨水中的溶剂，所述墨水在器件制造过程中用于随后涂覆或沉积的层。膜可以对甲苯为惰性，甲苯可以是墨水中的溶剂，所述墨水在器件制造过程中用于随后涂覆或沉积的层。

[0333] 在一个实施方案中，HIL层经过热退火。在一个实施方案中，HIL层在约25℃至约250℃的温度下热退火。在一个实施方案中，HIL层在约25℃至约250℃的温度、10^{-6}至760torr的减压条件下热退火。在一个实施方案中，HIL层在约90℃至约170℃的温度下热退火约5至约15分钟。在一个实施方案中，HIL层被加热以除去溶剂。

[0334] 可以通过本领域已知的方法进行膜的形成，所述方法包括例如旋转浇注、浸渍浇注、浸渍涂布、狭缝-模涂布(slot-dye coating)、喷墨印刷、凹板式涂布、刮刀涂布以及本领域已知的用于制造例如有机电子器件的任何其它方法。

[0335] 试剂盒

[0336] 在其它实施方案中，提供了试剂盒。试剂盒包括一种或多种本文所述的要素，包括一种或多种组合物、一种或多种容器、一种或多种包装以及使用试剂盒内要素的指示。

[0337] 例如，一个实施方案是试剂盒，其包含：

[0338] 至少一种粉末，其通过以下制备：提供具有中性形式和氧化形式的至少一种第一化合物，其中第一化合物的分子量低于1000g/摩尔；提供包含阳离子和阴离子的至少一种离子掺杂剂，并在第一溶剂体系中将中性形式的至少一种第一化合物和包含至少一种阳离子和至少一种阴离子的至少一种离子掺杂剂组合，以提供第一掺杂反应产物，其中所述组合产生阳离子的中性形式，且其中第一掺杂反应产物包含第一化合物的氧化形式和阴离子；以及分离固体形式的第一掺杂反应产物，包括从第一掺杂反应产物中除去阳离子的中性形式；

[0339] 包含至少一种共轭聚合物的至少一种组合物，其中所述粉末适于掺杂所述共轭聚合物。

[0340] 在一个实施方案中，试剂盒可以包含第一化合物的氧化形式和共轭聚合物作为组分。

[0341] 可以提供指示，其显示组合使用粉末和包含经掺杂的共轭聚合物的组合物。

[0342] HIL或HTL组合物和基质聚合物

[0343] 其它实施方案基于基质材料。另一实施方案提供了包含HIL或HTL墨水的组合物，所述墨水包含至少一种溶剂、至少一种任选掺杂的共轭聚合物和至少一种不同于共轭聚合物的共聚物，且该共聚物包含：

[0344] (A)(i)至少一个芳基胺侧基，或(ii)至少一个稠合的芳香性侧基，和

[0345] (B)至少一个包含至少一个羟基取代基的芳香性侧基。

[0346] 在一个实施方案中，共聚物包含稠合的芳香性侧基。例如，两个、三个或四个芳香环可以稠合。任选地，稠合的芳香性侧基可以用本领域知晓的取代基取代。一个实例是萘基。在一个实施方案中，共聚物包含芳基胺侧基。芳基胺基团可以包含例如一个、二个或三个氮原子。

[0347] 在一个实施方案中，共轭聚合物是经掺杂的。在一个实施方案中，共轭聚合物掺杂的量为每重复单元约0.2摩尔至每重复单元约0.5摩尔，或每重复单元约0.3摩尔至每重复单元约0.4摩尔。

[0348] 共聚物可以包括碳骨架。可以通过两种或更多种单体的共聚制备共聚物。可以使用自由基共聚。共聚物可以表示为：

[0349] $\{-[CH_2CHAr^1]_x-[CH_2CHAr^2]_y-\}_n$

[0350] 其中Ar^1为例如芳基胺或稠合的芳香性侧基的侧基；且Ar^2为包含至少一个羟基取代基的芳香性侧基。n的值可以为例如约10至约100,000，或约20至约50,000，或约30至约25,000。x与y的摩尔比可以适合于特定的应用和墨水制剂，但是可以为例如约10:1至1:10，或约5:1至1:5，或约3:1至1:3。Ar^1基团可以为稠合的芳香基团或芳基胺基团。Ar^2基团可以为包含具有至少一个羟基团的芳香基团。

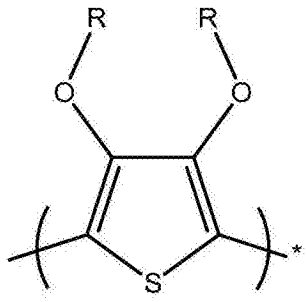
[0351] 在一个实施方案中，包含羟基取代基的芳香性侧基为对羟基苯基侧基。

[0352] 工作实施例

[0353] 在以下非限制性工作实施例中提供了其它实施方案。注意："RM"是"反应混合物"。

[0354] I.合成

[0355] 实施例I

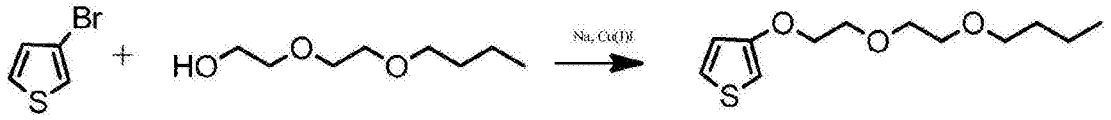
[0356] 

R= *n*-Bu(OCH$_2$CH$_2$)$_2$-

[0357] 根据Seshadri等的美国专利公开2009/0256117(受让人:Plextronics)中公开的操作合成聚(3,4-双(2-(2-聚(3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)。

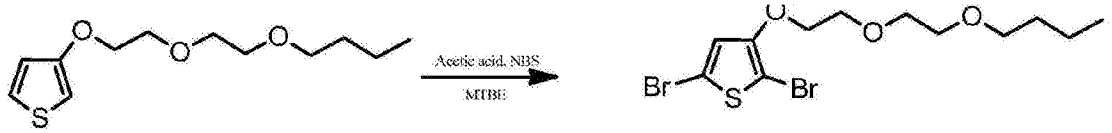
[0358] 实施例2

[0359] 丁氧基乙氧基乙氧基噻吩的合成：

[0360] 

[0361] 向配备有冷凝器、气体入口和温度计的经烘箱烘干的1L3NRBF中充入373g二乙二醇丁基醚，随后添加26.41g金属钠。在氮气下搅拌直至所有钠溶解。向该溶液中添加125.5g3-溴噻吩，随后添加14.6236g Cu(I)I。将混合物在100℃下搅拌2.5小时。通过GC-MS确认反应完成。将150g二乙二醇丁基醚从RM中真空蒸出。用500ml已烷稀释锅内的残余物，并过滤。将滤液用400ml x2水洗涤，随后用250mL x4饱和NH_4Cl溶液洗涤，然后将有机层用300mL x3水洗涤。将有机层经无水$MgSO_4$干燥，过滤并在旋转蒸发器上浓缩，得到168g材料。将其真空蒸馏，得到137.4g纯丁氧基乙氧基乙氧基噻吩。GC-MS上分子离子峰的单峰位于m/z＝245。

[0362] 丁氧基乙氧基乙氧基噻吩的溴化

[0363] 

[0364] 向配备有温度计和气体入口的经烘箱烘干的500mL3NRBF中充入20.869g丁氧基乙氧基乙氧基噻吩、175ml MTBE和11.0ml冰醋酸。将混合物搅拌10min，然后在冰浴中冷却至-1℃并继续搅拌30分钟。以四等份向该混合物中添加33.448g NBS，每次间隔30min，使温度保持在-1℃和5℃之间。添加最后一次NBS的1.5小时之后，通过TLC和GC-MS确认反应完成。将RM倒入200ml水中，剧烈搅拌30分钟。用100mL x3水洗涤、100mL x2饱和$NaHCO_3$溶液洗涤(直至排出液为碱性)，随后用100mLx3水洗涤(直至排出液为中性)。向有机层中添加5ml三乙胺，然后经无水$MgSO_4$干燥并浓缩。对粗样品进行柱纯化，得到25.1g二溴丁氧基乙氧基乙氧基噻吩。GC-MS上分子离子峰的单峰位于m/z＝323。

[0365] 聚合

[0366] 向配备有冷凝器、气体入口和热电偶的经烘箱烘干的1L3NRBF中充入17.54g单体和353g THF，随后添加1mL十二烷。将该混合物在氮气、室温下搅拌30min。向混合物中滴加异丙基氯化镁在THF中的2.0M溶液，经由GC-MS监测转化，直至96.3%的单体被转化。向混合物中添加0.3242g Ni(dppp)Cl_2(30dpn)。在氮气、室温下搅拌1小时，并添加0.4340g Ni(dppp)Cl_2。将混合物回流24小时。在30℃下，将RM用3.0mL饱和NH_4Cl溶液淬灭，并与5.31g的DMG一起搅拌。在氮气下蒸出162.5g的THF。使剩余物沉淀入1250mL水中，搅拌30min，然后倒入1250mL水中，再搅拌30min。然后将聚合物过滤，并用300mL1:1MeOH-水混合物洗涤。在30-35℃下将聚合物在250mL MeOH中搅拌30min，倒入用5ml浓HCl酸化的250mL水中，并继续搅拌30min，过滤并用300mL1:1MeOH-水洗涤。重复该步骤。重复该操作第三次，但是不添加HCl。用150mL进行最后洗涤。将聚合物在真空烘箱中于60℃下烘干过夜，得到8.8g。

[0367] 通过改变催化剂加载量可以实现不同的聚合度。

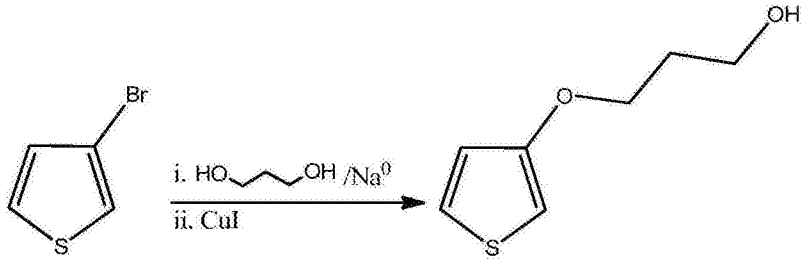
[0368] 在PL-220GPC上实施凝胶渗透色谱法(GPC)，采用2个Varian PL-Gel Mixed D柱和1个Varian PL-Gel保护柱，在80℃下，采用氯苯作为洗脱剂，除非有特别说明。样品浓度为0.8mg/mL；流速0.8mL/min；注入200uL；标准化聚苯乙烯至277,000Da。

[0369]

GPC				TGA		DSC
Mp	Mn	Mw	PDI	5%重量损失，℃	$T_{分解起始}$，℃	Tg/Tm，℃
20,927	13,049	18,181	1.39	286	337	直至降解均未观察到Tg或Tm

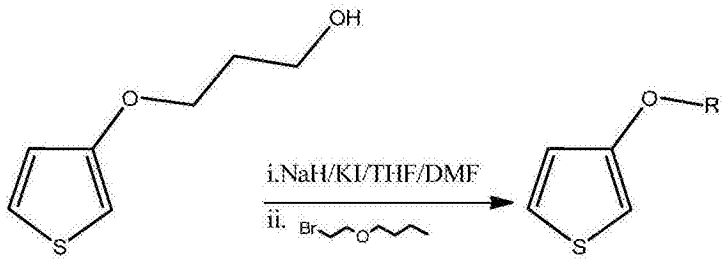
[0370] 实施例3

[0371] 3-噻吩氧基-3-(1-丙醇)的合成

[0372] 

[0373] 向配备有冷凝器、氮气入口和温度计转接座的经烘箱烘干的1L3NRBF中添加496.7g1,3-丙二醇，随后添加15.076g金属钠。在氮气下搅拌反应混合物，直至所有钠溶解。在65℃下，添加71.79g3-溴噻吩，随后添加8.386g碘化铜(I)。在120℃下继续搅拌2.5小时。对RM的GC-MS分析显示完成了98.8%。使反应混合物冷却至35℃，然后倒入1L含有10g氯化铵的冰水中。用1N HCl中和混合物。通过用400mL MTBE洗涤混合物三次，以从中萃取物质。将合并的有机层用200ml饱和氯化铵溶液洗涤四次，随后用200mL DI水洗涤三次。将萃取物经无水$MgSO_4$干燥、过滤并蒸发溶剂，得到56.2g粗物质。将大50g粗样品溶解在温的己烷中，并在冷冻室中冷冻，以回收固体。重复上述过程，并在室温、真空下干燥固体，得到46.68g物质。GC-MS上分子离子峰的单峰位于m/z＝158。

[0374] 3-丁氧基乙氧基丙氧基噻吩的合成

[0375] 

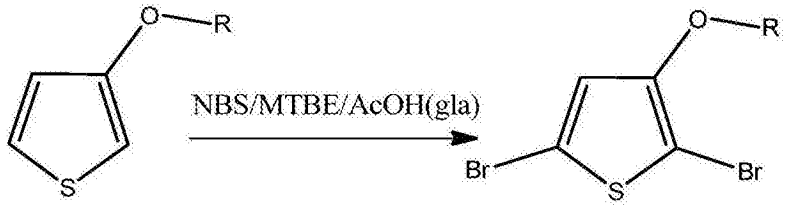
R= *$(CH_2)_3O(CH_2)_2OBu$-n

[0376] 在手套箱内向配备有温度计转接座和氮气入口的干的250mL3NRBF中添加6.513g氢氧化钠。通过套针(cannular needle)向烧瓶中添加50mLTHF，在RT、氮气下搅拌。通过注射器在1小时内向该悬浮液中缓慢添加溶解于12mL DMF和50mL THF的28.596g3-噻吩氧基(1-丙醇)的溶液。此后，添加4.504g碘化钾，然后添加49.201g1-(2-溴乙氧基)丁烷。通过GC-MS监测转化。44小时后，42%的醇被转化。添加1.099g NaH，此时观察到产生气泡。再搅拌1.5小时后，醇向终产品的转化增加至49%，因此，再添加1.046g的NaH并继续搅拌16小时，以获得67%的转化。此时，另外添加1.115g NaH，并再继续反应24小时，倒入200ml饱和NH_4Cl溶液中。然后用200ml甲基叔丁基醚(MTBE)初始萃取水层。分离有机层后，用MTBE对水

层萃取四次。然后按如下顺序洗涤合并的有机层:100ml饱和NH_4Cl溶液;100ml水(水层pH>7);100ml酸化的水(5ml1N HCl)x3(水层pH<酸性);和100ml去离子水x4(水层pH=中性)。

[0377] 然后将有机层经无水MgSO4干燥、过滤并浓缩以获得35.6g深琥珀色液体。将该琥珀色液体溶解于300ml己烷中,并在冷冻室内冷却(~-10℃),此时琥珀色固体分离出来。倒出上清液,浓缩得到25.6g浅琥珀色液体。将其进一步通过硅胶柱纯化,以获得16.8g终产品,其为黄色液体。GC-MS上分子离子峰的单峰位于m/z=259。

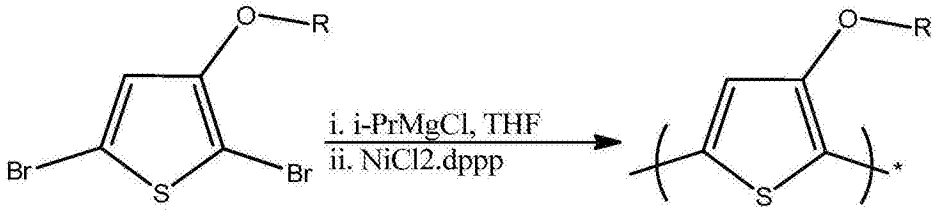
[0378] 3-丁氧基乙氧基丙氧基噻吩的溴化

[0379] 

R= *$(CH_2)_3O(CH_2)_2OBu$-n

[0380] 向配备有氮气入口和温度计转接座的500mL3NRBF中添加16.8g3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩、150mL MTBE和8.5mL冰醋酸。将RM在冰盐浴中冷却,并在1.5小时内分四份添加25.643g N-溴代琥珀酰亚胺,同时保持反应温度为-3℃至0℃。添加NBS完成的1小时后,通过GC-MS确认反应完成。将RM倒入200mL去离子水中,并剧烈搅拌30min。将溶剂混合物转移至分液漏斗,并在分离出水层后,用每份100mL DI水洗涤有机层三次,用100mL饱和碳酸氢钠溶液洗涤2次(直至pH>7),并用100mL水洗涤三次(直至pH为中性)。然后将有机层经无水$MgSO_4$干燥、过滤并在旋转蒸发器中浓缩。使化合物通过硅胶柱进行纯化,得到16.78g二溴化物(62.8%收率)。通过^{1}H-NMR确定产物的结构。

[0381] 2,5-二溴-3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩的聚合

[0382] 

R= *$(CH_2)_3O(CH_2)_2OBu$-n 实施例 3

[0383] 将配备有热电偶、冷凝器和气体入口的1L3NRBF经火焰烘干,并用氮气吹扫。向其中添加14.391g2,5-二溴-3-(3-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩、302g THF和0.5mL十二烷。添加异丙基氯化镁溶液(THF中,2.0M),然后在冰浴中冷却。向该冷却的反应混合物中添加0.299g $NiCl_2$.dppp,并在冰浴中持续反应30min,然后移走冰浴。在达到室温时,添加0.295g的$NiCl_2$.dppp,并回流RM24小时。使混合物冷却至30℃以下,然后添加5mL饱和氯化铵溶液,并搅拌20min。然后添加10.054g丁二酮肟,并继续搅拌1小时。在大气压下蒸出约140g THF,并通过剧烈搅拌将聚合物沉淀入1750mL甲醇(色谱溶剂(chromasolv)级,来自Aldrich)中。然后添加1.5L去离子水,并将悬浮的聚合物进一步搅拌30min。然后将聚合物过滤,并用200mL1:1(v/v)甲醇-水混合物洗涤。然后将聚合物悬浮于300mL甲醇中,并加热至40-50℃,保持30min,添加300mL去离子水,并在加热下再继续搅拌30分钟。然后将聚合物过滤,并用200mL1:1甲醇-水洗涤。再重复该甲醇-水处理两次,最后在真空烘箱内于60℃下

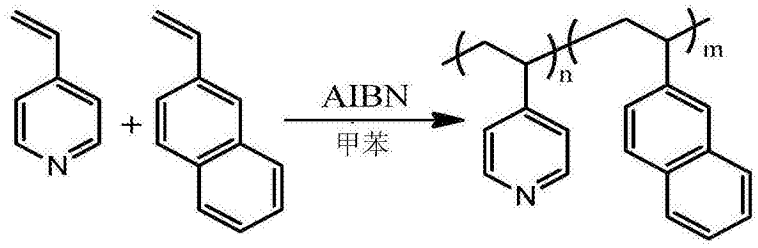
干燥聚合物，得到7.6g聚合物。

[0384] 采用以下参数进行GPC：

[0385] 采用2根Varian PL-Gel Mixed D柱和1根Varian PL-Gel保护柱，在80℃下在PL-220GPC上实施凝胶渗透色谱法(GPC)，采用氯苯作为洗脱剂，除非另有说明。样品浓度为0.8mg/mL；流速0.8mL/min；注入200uL；将聚苯乙烯标准化至277,000Da。

[0386] 注意：在例如美国专利号7,569,159；7,888,427；和8,017,241中描述了聚合方法。聚((3-甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基)可以通过其中描述的方法制备。

[0387] 实施例4(乙烯基萘-乙烯基吡啶共聚物)

[0388] 

[0389] 操作1

[0390] 向配备有冷凝器和氮气入口的经火焰烘干的250ml2NRBF中添加2.507g乙烯基萘、5.123g4-乙烯基吡啶和70mL甲苯。搅拌反应混合物(RM)，直至所有固体溶解，并向锅中添加0.162g AIBN。使氮气鼓泡通过RM2小时，并升温至回流。使反应混合物继续回流16小时。通过倒入700mL己烷中而使聚合物沉淀。另外搅拌浆液30分钟后，将聚合物过滤，用150mL己烷洗涤，并在漏斗上抽干。然后通过重新溶解于70mL HF并在700mL己烷中再次沉淀而纯化聚合物。将悬浮的聚合物进一步搅拌30min，然后过滤并用200mL己烷洗涤。在室温下、烘箱中真空干燥过夜之后，获得3.518g(46％收率)灰白色聚合物。Mn＝6155；Mw＝14931；PDI＝2.42。TGA-5％重量损失337℃；起始温度361℃。

[0391] 操作2

[0392] 向经火焰烘干的100ml两口圆底烧瓶中添加1.501g2-乙烯基萘，随后添加50mL无水THF。在乙烯基萘溶解后，添加3.059g4-乙烯基吡啶。用干冰-异丙醇浴将RM冷却至-78℃。向该溶液中添加0.21mL2.5M n-BuLi己烷溶液，并在氮气下继续搅拌RM过夜。然后将聚合物在500mL己烷中沉淀。在将聚合物悬浮于己烷中1小时之后，过滤并用100mL己烷洗涤。随后将聚合物在漏斗中抽干，并从500mL己烷中的50mL THF中重新沉淀。将沉淀出的聚合物在己烷中搅拌1小时，过滤并用100mL洗涤，之后真空干燥过夜。得到0.482g灰白色固体(11％收率)。如之前所述获得GPC。Mn＝2669，Mw＝3956和PDI＝1.48。TGA-5％重量损失306℃；起始温度364℃。

[0393] 操作3

[0394] 向干的250mL2NRBF中添加6.970g4-乙烯基吡啶(购自Aldrich，并通过1cm高的硅胶床以除去抑制剂)、2.87g不含抑制剂的2-乙烯基萘、0.357g AIBN和100mL二甲亚砜。然后将反应器内容物用氮气充分鼓泡2.5小时，然后开始加热至80-85℃。在该温度下继续反应过夜(18小时)。然后在旋转蒸发器上浓缩RM，以除去溶剂。向粘性液体中添加100mLTHF，并在剧烈搅拌下倒入1L己烷中。聚合物呈粘性糊状沉淀出来。将粘性的糊溶解于60mL氯仿中，并再次沉淀入1.2L己烷中。然后将聚合物过滤，用100mL己烷洗涤，并在漏斗中抽干。将聚合物再次从50mL氯仿溶液中沉淀入700mL己烷中，过滤，用100mL己烷洗涤，并在漏斗上抽干。

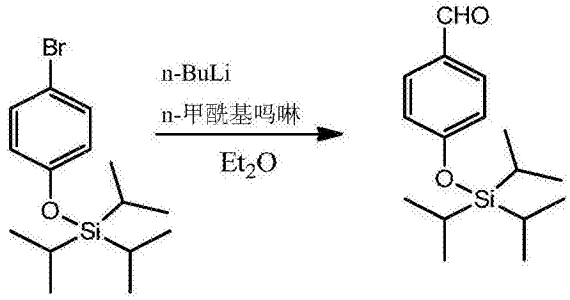
随后将聚合物在真空烘箱中于75℃下干燥48小时，以得到8.3g灰白色粉末。

[0395] 实施例5(4-三异丙氧基苯乙烯)

[0396] 4-溴三异丙基甲硅烷基氧基苯的合成

[0397] 向氮气吹扫的10L反应器中添加6.5L干的二乙醚和500g4-溴苯酚。在溴苯酚溶解后，添加484g二氮杂双环十一碳烯(DBU)，并搅拌30min。在1小时内向该搅拌的溶液中添加621g三异丙基甲硅烷基氯化物，并在RT下进一步再搅拌1小时。GC-MS指示苯酚的醚化完成，并因此按以下顺序洗涤：用3L去离子水洗涤两次，用1.5L氢氧化钠溶液(0.5N)洗涤两次，用1.5L去离子水洗涤两次。将醚层经无水MgSO4干燥，过滤并在旋转蒸发器上浓缩。然后在减压下蒸馏4-溴化三异丙基甲硅烷基氧基苯。收率，880g(92.6％)。GC-MS上分子离子峰的单峰在m/z＝328。

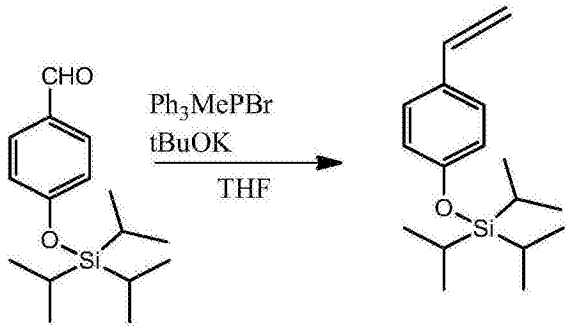
[0398] 4-三异丙基甲硅烷基氧基苯甲醛的合成

[0399] 

[0400] 向配备有温度计转接座的经烘箱烘干的1L2NRBF中充入76.246g(4-溴苯氧基)三异丙基硅烷，随后添加600mL无水二乙醚。将反应混合物在干冰-丙酮浴中冷却至-70℃，并在1小时内添加97.5mL2.5M正丁基锂的己烷溶液。使反应混合物升温至室温，之后搅拌3小时，冷却回0℃。然后在11分钟内滴加29.521g n-甲酰基吗啉。在氮气、室温下搅拌混合物过夜。

[0401] 然后将混合物添加至500mL饱和盐水溶液，并萃取入500mL MTBE中。然后将有机层用300mL去离子水洗涤3次，经无水$MgSO_4$干燥，过滤并在旋转蒸发器上浓缩。然后通过硅胶柱色谱法对粗样品进行纯化，得到48g无色透明液体。通过^{1}H-NMR确定产品的结构。

[0402] 4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯的合成

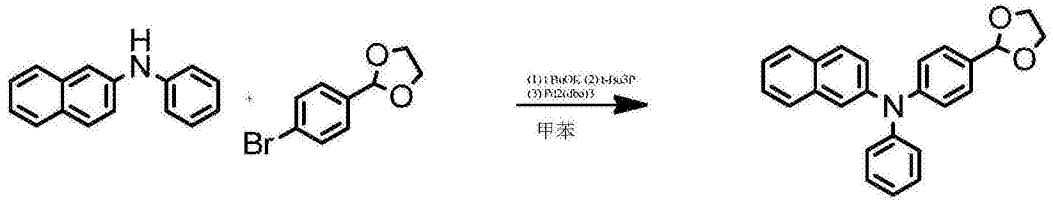
[0403] 

[0404] 向配备有加料漏斗和气体转接座的经烘箱烘干的1L2NRBF中充入250mL THF、13.7127g叔丁醇钾和32.0772g甲基三苯基溴化鏻。将混合物搅拌30min。通过将20.1593g该物质溶于150mL THF而制备4-三异丙基甲硅烷基氧基苯甲醛溶液。反应器被覆盖以铝箔以避光。经由加料漏斗将醛溶液逐步添加至反应器。将混合物搅拌过夜。在旋转蒸发器上蒸发溶剂。将该物质溶解回400mL MTBE中，用300mL x3水洗涤。将有机层经无水$MgSO_4$干燥随后

浓缩。对粗样品进行柱纯化，得到15.7358g4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯。通过^{1}H-NMR确定产品的结构。

[0405] 实施例6

[0406] 芳基胺化

[0407] 

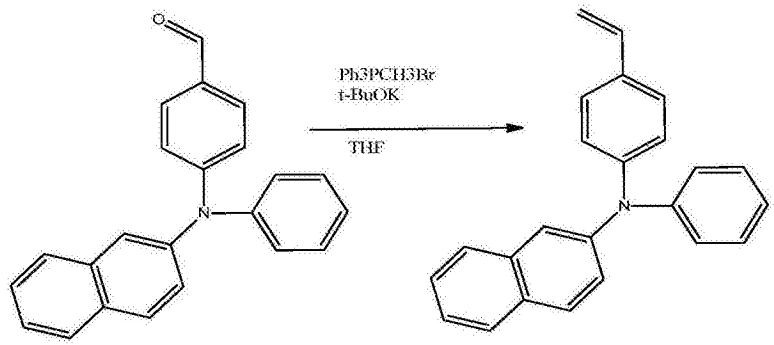
[0408] 向配备有冷凝器、气体入口和热电偶转接座的干的500ml3NRBF中添加17.779g N-苯基-2-萘基胺、18.412g叔丁醇钾，20.606g2-(4-溴苯基)-1,3-二噁烷和270mL甲苯。用氮气吹扫RM40min，然后注入12mL1.0M三(叔丁基膦)的甲苯溶液。进一步一次性添加3.711g $Pd_2(dba)_3$催化剂，并在氮气环境中将RM加热至95-100℃保持18小时。然后将RM经3cm厚的硅藻土床过滤，倒入水中，并萃取入MTBE。将有机层浓缩并通过柱色谱法纯化，得到26.8g终产物(90％收率，产物X)。^{1}H-NMR(DMF,Bruker300MHz NMR)3.95-4.19ppm(5H),5.72-5.75(1H),7.04-7.19(6H),7.25-7.32(1H),7.33-7.53(8H),7.71-7.79(1H),7.85-7.94(2H),7.98-8.08(1H)。

[0409] 4-(萘-2-基(苯基)氨基)苯甲醛的合成

[0410] 

[0411] 将18.10g来自之前实施例的化合物X放入配备有滴液漏斗的2L3NRBF中，并添加900mL丙酮以溶解化合物。然后通过滴液漏斗在20分钟内添加300mL2.0M HCl。在1小时内完成乙缩醛的水解，并经TLC确认没有起始材料。将所有丙酮蒸发后，得到悬浮于水层中的固体。将上清水层缓慢倒出。然后将固体溶解于300ml乙酸乙酯，随后按水、饱和碳酸氢钠溶液以及水的顺序洗涤。随后，将有机层经无水$MgSO_4$干燥、过滤并浓缩至干。将混合物进一步通过硅胶柱色谱法采用己烷和乙酸乙酯混合物纯化，得到11.75g(74％)的产品。

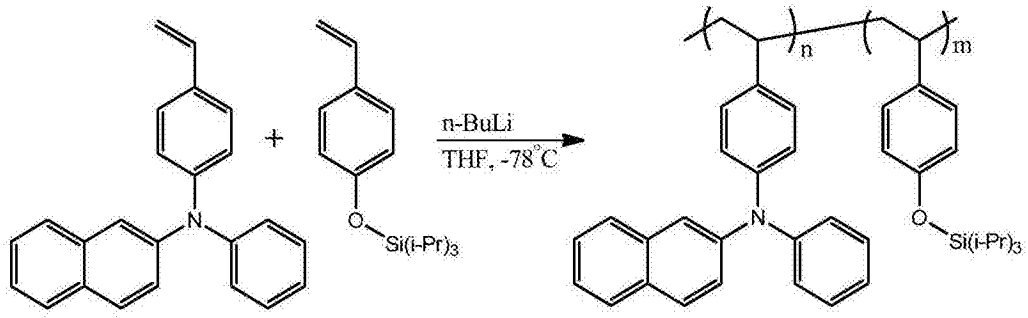
[0412] N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺的合成

[0413] 

[0414] 在手套箱中，向配备有气体入口、加料漏斗的经烘箱烘干的(165℃，过夜)、氮气吹扫的1L3NRBF中添加14.912g甲基三苯基溴化鏻和6.241g叔丁醇钾，随后添加250mL无水

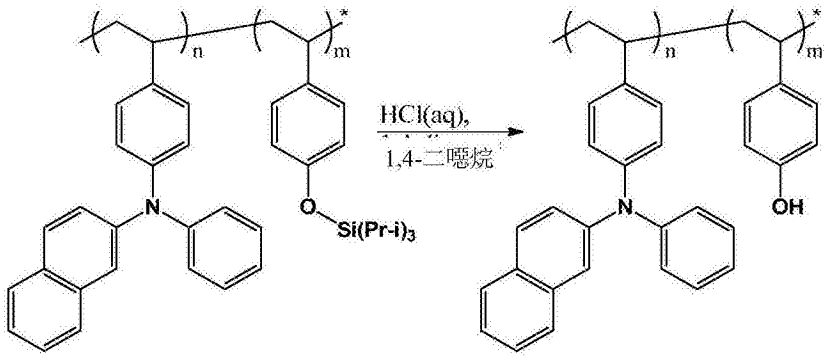
THF。在氮气下搅拌RM，并在搅拌的同时添加10.04g溶于100mL无水THF的4-(萘-2-基(苯基)氨基)苯甲醛。在添加醛之后的2.5小时内完成反应，并经TLC通过不存在醛而确认。在旋转蒸发器上从RM蒸出THF之后，将其溶于MTBE，并用水洗涤。然后将有机层经无水$MgSO_4$干燥、过滤并蒸发，得到粗固体。最终将混合物通过硅胶柱而纯化，得到4g产物。

[0415] 共聚

[0416] 

[0417] 在氮气下向经火焰烘干的2NRBF中添加1.458g N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺，随后添加THF(100mL)。在单体溶解后，添加4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯，并将RM在IPA-干冰浴中冷却1小时，以便将温度降至-78℃。向RM中添加0.9mL2.5M丁基锂的己烷溶液。RM变蓝，表明在N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺单体上形成了阴离子。将RM在干冰浴中继续搅拌过夜，并将聚合物沉淀入900ml甲醇(来自Aldrich，色谱溶剂级)。经再搅拌30分钟后，过滤并用200ml MeOH洗涤聚合物。将聚合物在真空烘箱中干燥过夜，并溶于50mL THF中，随后沉淀入700ml甲醇中。将悬浮于甲醇溶液中的聚合物进一步搅拌30分钟，过滤并用200mlMeOH洗涤。然后在真空烘箱内在50℃下将聚合物最终干燥，得到5.931g(91%收率)。通过^{1}NMR分析确定产品的结构。

[0418] 聚(N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺-共-4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯)的水解

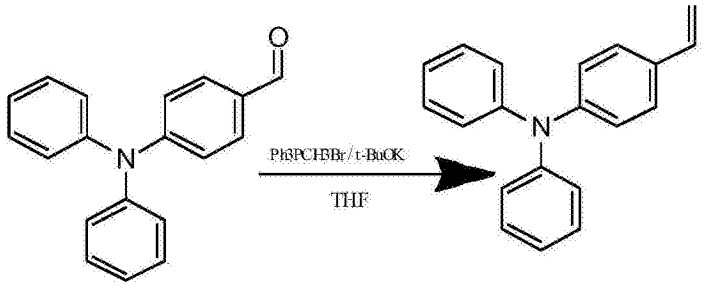
[0419] 

[0420] 向配备有冷凝器、气体入口和塞子的清洁干燥的250mL2NRBF中添加3.808g聚(N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘-1-胺-共-4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯)。此后，添加38mL1,4-二噁烷以溶解聚合物，随后添加6.5mL11N盐酸，并回流24小时。在室温下将聚合物沉淀入450mL去离子水，并继续搅拌45min。然后将聚合物过滤，用水洗涤，直至滤液为中性，然后在烘箱内在50℃下干燥过夜。然后将聚合物溶解回38mL1,4-二噁烷中，并再次沉淀入450mL水中。将水层中悬浮的聚合物再搅拌30分钟之后，过滤并用1L水洗涤，并在烘箱内在50℃下干燥。将聚合物再次从20ml的THF溶液中再次沉淀入250mL己烷(色谱溶剂级)中。将己烷层中悬浮的聚合物搅拌30分钟之后，过滤聚合物，用100mL己烷洗涤，并在烘箱内在50℃下干燥。

再次重复上述从THF向己烷的沉淀步骤，然后在真空烘箱中在50℃下将聚合物最终干燥。得到1.605g(69.5%收率)产物。TGA-5%重量损失，352℃；降解起始温度410℃。DSC-Tg141℃。产品结构进一步通过^{1}H NMR分析来表征。

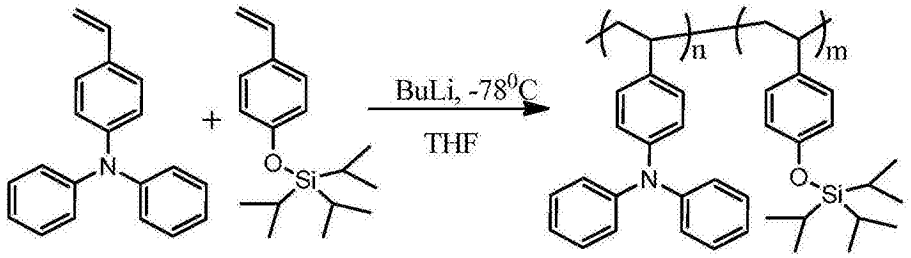
[0421] 实施例7

[0422] 乙烯基三苯胺的合成

[0423] 

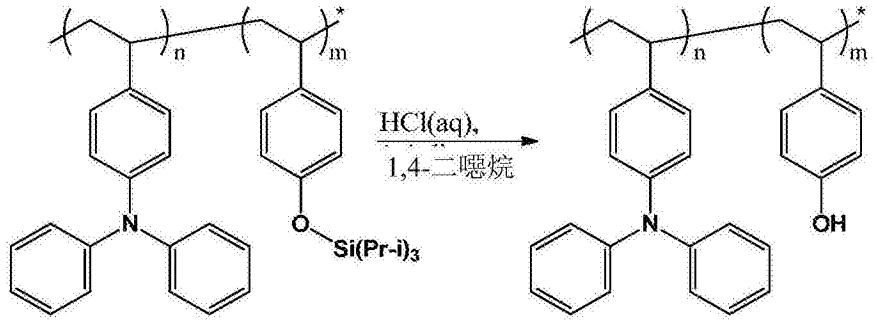
[0424] 在手套箱中，向配备有加料漏斗和氮气入口的清洁的经火焰烘干的500ml 3NRBF中添加26.466g甲基三苯基溴化鏻、11.084g叔丁醇钾。然后将130mL THF经导管注入烧瓶中。在氮气下将RM搅拌1小时，然后通过加料漏斗滴加溶解于100mL无水THF中的14.995g 4-(二苯基氨基)苯甲醛。在室温下继续搅拌1小时之后，经TLC通过不存在起始的醛来确定反应完成。在旋转蒸发器上从RM中蒸出THF之后，将其溶于MTBE并用水洗涤。将有机层经无水$MgSO_4$干燥，过滤并蒸发，以得到粗固体。将化合物通过硅胶柱而最终纯化，得到12.6g产物(84.6%收率)。1H-NMR(丙酮，Bruker300MHz NMR)5.09-5.19ppm(1H)，5.63-5.75(1H)，6.71-6.78(1H)，6.92-7.13(8H)，7.20-7.43(6H)。

[0425] 聚(4-乙烯基三苯胺-共-4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯)的合成

[0426] 

[0427] 在氮气下，向经火焰烘干的250mL 2NRBF中添加3.543g 4-乙烯基三苯胺和120mL无水THF(120mL)。在单体溶解后，添加11.995g 4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯，并搅拌10min。然后在1小时内将RM在异丙醇-干冰浴中冷却至-78℃，并一次性添加0.5mL 2.5M叔丁基锂的己烷溶液。RM变成橙色，表明阴离子转移至单体。在干冰浴中继续反应过夜，并将聚合物沉淀入1.3L甲醇中。将聚合物悬浮于剧烈搅拌的甲醇中再经过30分钟，过滤并用600mL甲醇洗涤。然后将聚合物在真空烘箱内在50℃下干燥过夜，得到15.04g聚合物(96.8%收率)。Mn＝48,859；Mw＝53,176；PDI＝1.09。通过^{1}H NMR分析进一步确认产品的结构。

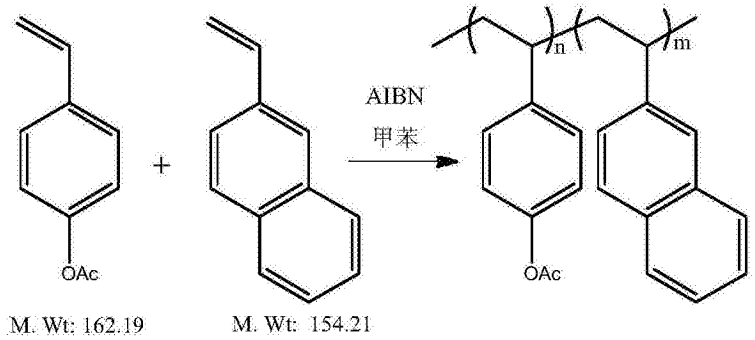
[0428] 聚(4-乙烯基三苯胺-共-4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯)的水解

[0429] 

[0430] 通过将12.024g聚(4-乙烯基三苯胺-共-4-三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯)在120mL1,4-二噁烷中溶液和20mL11N盐酸一起回流24小时,而实现三异丙基甲硅烷基氧基苯乙烯的水解。然后将聚合物沉淀入1500mL去离子水中,再搅拌30分钟,然后过滤。然后将聚合物用去离子水洗涤,直至滤液为中性,然后在真空烘箱中50℃下干燥。然后将聚合物再次溶解于100mL1,4-二噁烷中,并沉淀入1200mL水中。进一步搅拌30分钟之后,将聚合物过滤,用1200ml水洗涤,然后在烘箱中50℃下干燥。通过将聚合物在70mL THF中的溶液再次沉淀入900mL已烷中,而将聚合物再次纯化。再搅拌30分钟之后,停止搅拌,并缓慢倒掉上层溶剂。将聚合物固体进一步悬浮于600mL已烷中,过滤并用200ml已烷洗涤,然后在真空烘箱中50℃下干燥。再次重复上述THF-已烷再沉淀过程,并在烘箱内最终干燥后,得到6.62g产物。TGA-5%重量损失324℃;起始温度333℃;DSC-TG121℃和147℃。通过^{1}H NMR分析进一步确认产品的结构。

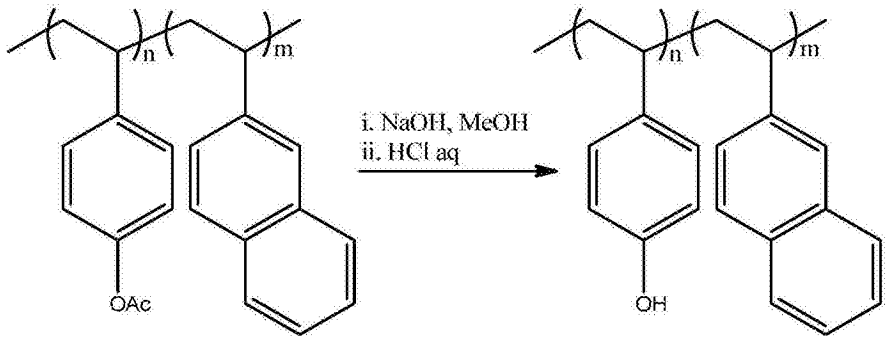
[0431] 实施例8

[0432] 聚(乙酰氧基苯乙烯-共-乙烯基萘)的合成

[0433] 

[0434] 向配备有回流冷凝器和氮气入口的干的500mL2NRBF中添加不含抑制剂的15.03g对乙酰氧基苯乙烯、9.50g不含抑制剂的2-乙烯基萘、0.379g AIBN和250mL甲苯。通过在溶液中鼓泡而将烧瓶和内容物用氮气吹扫2小时。然后经RM加热至回流过夜。然后将聚合物沉淀入2.5L已烷中。然后将聚合物过滤,用已烷洗涤,并在漏斗上空气干燥48小时。将聚合物再次溶于82g THF中,并再次沉淀入1L已烷中。最后,将聚合物过滤,用500mL已烷洗涤,在漏斗上抽干,得到14g白色绒毛状固体。

[0435] 聚(羟基苯乙烯-共-乙烯基萘)的合成

[0436] 

[0437] 将14g上述聚合物悬浮于112g甲醇(色谱溶剂级,来自Aldrich)和29mL去离子水中。向上述混合物中添加5.23g氢氧化钠,并开始加热RM至回流。使反应回流约25小时,然后通过1.0微米玻璃过滤器过滤。然后将聚合物沉淀入1.5L用15mL浓盐酸酸化的去离子水中。然后将膨胀的聚合物颗粒过滤,并用500mL去离子水洗涤。将聚合物在真空、70℃下干燥过夜。干燥后,将聚合物再次溶解于100mL色谱溶剂级丙酮中,经0.2um PTGE注射器过滤器过滤,并沉淀入1.4L去离子水中。然后将聚合物在漏斗上抽干,然后在真空烘箱中70℃下干燥。^{1}H-NMR指示醋酸盐水解的完成。^{1}H-NMR(DMSO-d6);9ppm(s,br,-OH),6-8ppm(m,br,Ar-H),1.5-2.3ppm(s,br,CH-CH_2)。基于-OH(～9ppm,br)和-CH_2CH-(～1-2ppm br)的峰面积,聚合物中萘与苯酚单体的比率经计算为40/60。在Varian PL-220GPC中采用2根Varian PL-Gel Mixed D柱和1根Varian PL-Gel保护柱,温度为80℃,流速为0.8mL/min,相对于聚苯乙烯标准品实施GPC(在具有1mMLiBr的NMP中)。Mn＝13,308;Mw＝50,277;PDI＝3.78。

[0438] II.制备经掺杂的芳基胺类的通用操作

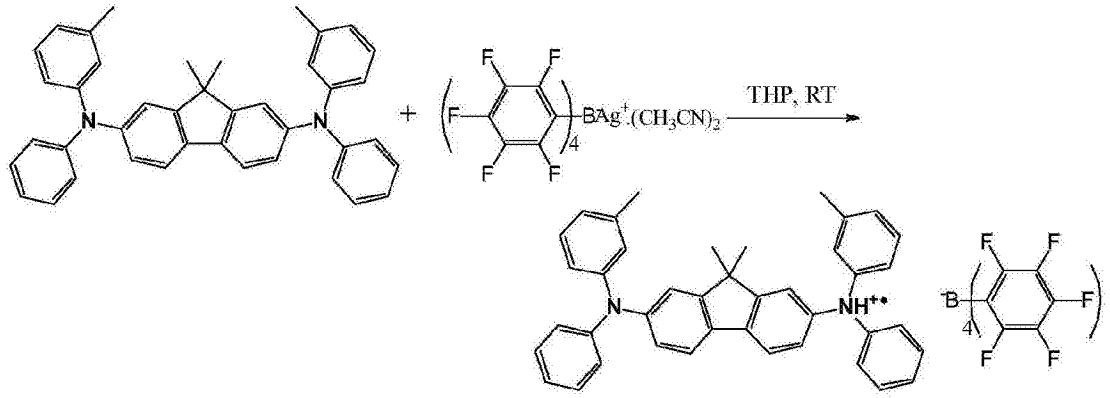
[0439] 在不同的实施例中,在四氢吡喃中制备空穴传输材料(HTM)和(四五氟苯硼酸)银的储液(0.5-5%)。将银粉(5-8um)添加到含有空穴传输剂的储液中,并剧烈搅拌溶液,从而使银粉很好地悬浮于溶液中。向该充分搅拌的溶液中滴加1摩尔当量的掺杂剂储液。将溶液继续搅拌约16小时,然后通过2.0um和0.7um的系列玻璃注射器过滤器过滤。使溶液进一步静置48小时,然后经2.0um和0.7um的系列玻璃注射器过滤器过滤。然后将溶液置于圆底烧瓶中,并在旋转蒸发器上在40℃下浓缩至干。将干粉在4-5torr下进一步干燥24小时。或者,还可以用二氯甲烷代替四氢吡喃。

[0440]

HIL#	HTM	溶剂	%总固体	Ag,ppm*
1	DMFL-TPD	四氢吡喃	5.0	9,200
1	DMFL-TPD	四氢吡喃	1.5	5,600
1	DMFL-TPD	四氢吡喃	0.5	2,349
1	DMFL-TPD	二氯甲烷	0.5	28
2	AMB	四氢吡喃	0.5	222

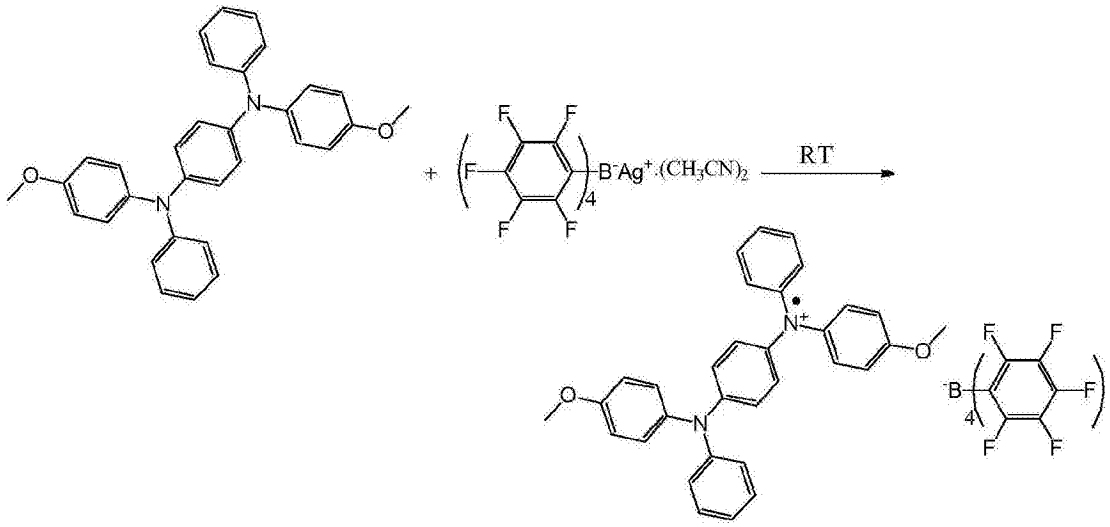
[0441] *通过中子活化分析测量

[0442] 实施例9(HIL1)

[0443] 

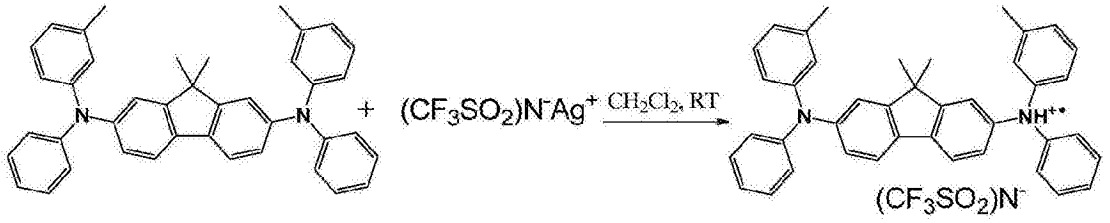
[0444] 按照通用操作，使1当量的9,9-二甲基-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺(DMFL-TPD)与1当量的(四五氟苯硼酸)银反应，并纯化。

[0445] 实施例10(HIL2)

[0446] 

[0447] 按照上述通用操作，使1当量的N^1,N^4-双(4-甲氧基苯基)-N^1,N^4-二苯基苯-1,4-二胺(AMB)与1当量的(四五氟苯硼酸)银反应，并纯化。

[0448] 实施例11(HIL3)

[0449] 

[0450] 按照通用操作，使1当量的9,9-二甲基-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-2,7-二胺(DMFL-TPD)与1当量的双(三氟甲烷磺)酰亚胺银反应，并纯化。

[0451] 实施例12(采用例9或10掺杂聚噻吩的通用操作)

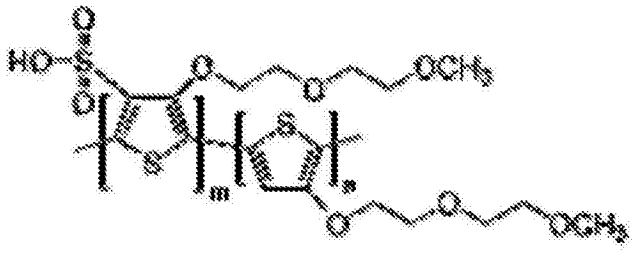
[0452] 在选择的溶剂体系中制备聚噻吩和掺杂剂的储液。如果需要，对聚噻吩溶液进行轻微加热，以加速聚合物的溶解。然后向聚噻吩溶液中滴加适量的掺杂剂储液，以实现特定掺杂水平，同时在搅拌盘上搅拌聚噻吩溶液。

[0453] 实施例13(配制HIL墨水和基质材料的通用操作)

[0454] 在选择的溶剂体系中制备基质材料的储液。向如实施例12所述的经掺杂的聚噻吩

的搅拌的溶液中滴加计算量的基质材料溶液，以得到如表1所述的不同共混物。

[0455] 表1中给出了不同HIL墨水制剂的组成信息。表2提供了器件数据，包括使用表1中的组成。在表2中，使用对照器件，包括对照HIL层，其包括如US专利号8,017,241所述的水性磺酸化聚噻吩制剂。HIL A为Plextronics AQ1100；HIL B为Plextronics AQ1200(Plextronics,Pittsburgh,PA)。代表性结构为：

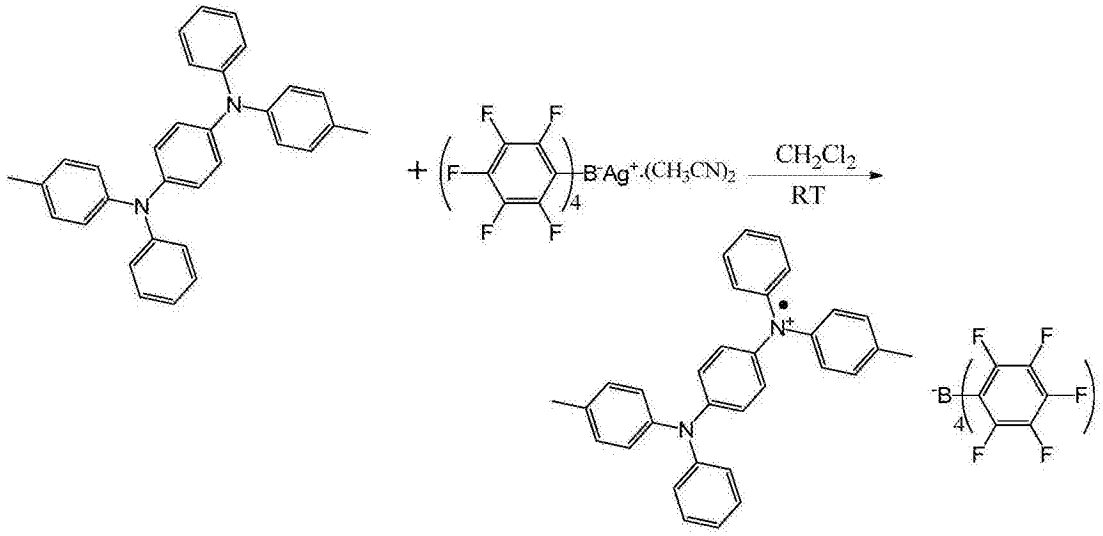
[0456] 

[0457] 其中m和n可以改变，例如摩尔比为1:9至9:1。

[0458] 实施例14

[0459] 在另一工作实施例中，还提供了分光光度UV-VIS吸收数据。参见图9。

[0460] 实施例15

[0461] 

[0462] 按照上述通用操作，使1当量的N_1,N_4-二苯基-N_1,N_4-二-对甲苯基苯-1,4-二胺与1当量的(四五氟苯硼酸)银反应，并纯化。

[0463] 实施例16

[0464] 双(5-甲氧基(2-噻吩基))噻吩的合成

[0465] 向配备有冷凝器、气体入口和温度计的经烘箱烘干的、氮气吹扫的1L3NRBF中转移7.17g(0.0628mol)的2-甲氧基噻吩，随后添加561g无水THF。在室温下用氮气对混合物进行脱气处理约1小时。将混合物在干冰-IPA浴中冷却至-78℃。在1个半小时内滴加28.0mL2.5M n-BuLi的己烷溶液，同时保持温度低于-75℃。向混合物中添加10.25g(0.0752mol)氯化锌。半小时后，除去冷浴，并使混合物升温至16℃。添加6.38g(0.0264mol)2,5-二溴噻吩。滴加溶解于6mL THF中的0.26g(1.3mmol)三叔丁基膦(tert-tributyl phosphene)。添加0.29g(0.32mmol)$Pd_2(dba)_3$，并使混合物回流过夜。在室温下，将反应混合物经3.5cm高的硅藻土床过滤。用300mL乙酸乙酯洗涤。在旋转蒸发器上蒸发溶剂。进一步在真空下在Schlenck线上干燥。将固体溶解于氯仿，并与活性炭一起搅拌。过滤并沉淀入1200mL甲醇中。将固体干

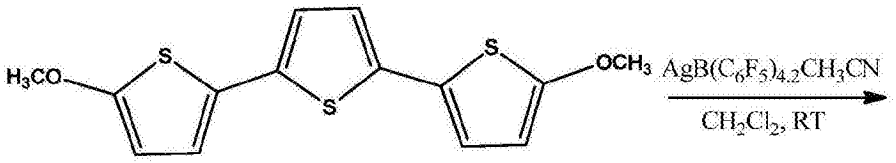
燥，并装载在15cm x8cm用乙酸乙酯充填的硅胶柱上。用乙酸乙酯洗脱，蒸发洗脱液，并干燥得到4g黄色粉末。m.p.133℃。1H-NMR(CDCl3,ppm):3.9(s,6H),6.1(d,2H),6.76(d,2H),6.84(s,2H)。

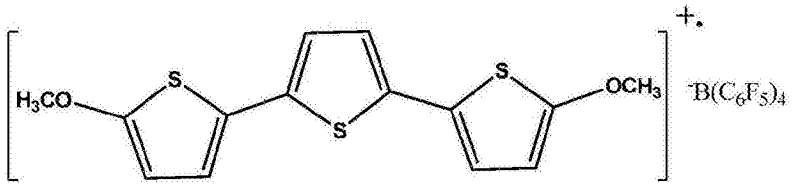
[0466] 实施例17

[0467] 双(5-甲氧基(2-噻吩基))-3,4-亚乙基二氧基噻吩的合成

[0468] 向配备有冷凝器、气体入口和温度计的经烘箱烘干的、氮气吹扫的500mL3NRBF中转移6.08g(0.0533mol)2-甲氧基噻吩，随后添加238g无水THF。在室温下用氮气对混合物进行脱气处理约30分钟。将混合物在干冰-IPA浴中冷却至-75℃。在35分钟内滴加23.5mL2.5M n-BuLi的己烷溶液，同时保持温度低于-71℃。向混合物中添加8.71g(0.0639mol)氯化锌。45分钟后，除去冷浴，并使混合物升温至22℃。添加6.71g(0.0224mol)2,5-二溴-3,4-亚乙基二氧基噻吩。添加溶解于6mL THF的0.22g(1.1mmol)三叔丁基膦。添加0.24g(0.26mmol)$Pd_2(dba)_3$，并使混合物回流过夜。冷却至室温，并在旋转蒸发器上蒸发溶剂。将如此获得的液体溶解于500mL乙酸乙酯中，并与5勺活性碳一起搅拌。经硅藻土-硅胶组合床(各5cm高)过滤。在旋转蒸发器上浓缩有色的滤液。经柱色谱法纯化得到4.14g黄色干粉。m.p.101℃，(经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)。

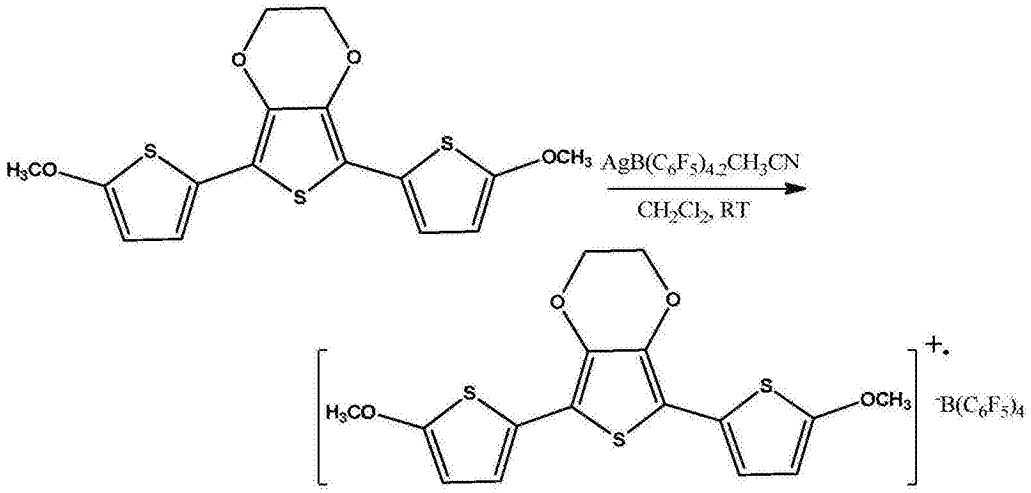
[0469] 实施例18

[0470] 



[0471] 按照通用操作，使1当量的双(5-甲氧基(2-噻吩基))-3,4-亚乙基二氧基噻吩与1当量的四(五氟苯硼酸)银乙腈络合物反应，并纯化。通过UV区域中中性三噻吩峰的缺失来确定产物。

[0472] 实施例19

[0473] 

[0474] 按照通用操作，使1当量的双(5-甲氧基(2-噻吩基))-3,4-亚乙基二氧基噻吩与1当量的四(五氟苯硼酸)银乙腈络合物反应，并纯化。通过UV区域中中性三噻吩峰的缺失来确定产物。

[0475] 表1：

HIL #	组分	重量%	*WF, eV*	*电阻率*
			通过 AC2	*ohm.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
	实施例 10	0.82		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (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
	实施例 10	0.41		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (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
	实施例 10	0.82		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (27/73)	1.25		

[0476]

[0477]

	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
	实施例 10	0.37		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (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
	实施例 10	0.73		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (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
	实施例 10	0.98		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (27/73)	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
	实施例 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
	实施例 9	0.92		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (27/73)	1.38		
	二甲苯	64.83		
	3-甲氧基丙腈	32.42		

[0478]

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
	实施例 9	0.38		
	9,9-二甲基-N2,N7-二苯基-N2,N7-二-间甲苯基-9H-芴-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
	实施例 9	0.42		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (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
	实施例 9	0.42		
	聚(对羟基苯乙基-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
	实施例 9	0.84		
	聚(对羟基苯乙烯-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
	实施例 9	0.50		
	聚(对羟基苯乙烯-共-2-乙烯基萘) (73/27)	2.25		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		

[0479]

	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	$>10^6$
	实施例 9	0.50		
	聚(对羟基苯乙烯-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
	实施例 9	0.50		
	聚(对羟基苯乙烯-共-4-乙烯基三苯胺)	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
	实施例 9	0.50		
	聚(对羟基苯乙烯-共-2-乙烯基萘) (60/40)	2.25		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	21.58		
	四氢化萘	21.58		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
44	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.51	N/A	N/A
	实施例 9	0.99		
	聚(对羟基苯乙烯-共-4-乙烯基三苯胺)	0.53		
	聚(对羟基苯乙烯-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-(2-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.51	5.24	1,205
	实施例 9	0.99		

[0480]

	二甲苯	65.67		
	3-甲氧基丙腈	32.83		
47	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.26	5.31	5,585
	实施例 9	0.49		
	聚(对羟基苯乙烯-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-(2-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.43	5.33	1,323
	实施例 9	0.82		
	聚(对羟基苯乙烯-共-2-乙烯基萘) 40	1.25		
	甲苯	21.52		
	二甲苯	43.37		
	3-甲氧基丙腈	32.61		
50	聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.56	5.44	549,150
	实施例 9	0.69		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (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-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.67	N/A	13,892
	实施例 9	0.83		
	四氢化萘	65.67		
	3-甲氧基丙腈	32.83		
56	聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.67	5.3	$<10^6$
	实施例 9	0.83		
	苯甲醚	59.10		

[0481]

	3-甲氧基丙腈	39.40		
59	聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.43	5.3	4,920
	实施例 9	0.82		
	聚(对己氧基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯) (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
	实施例 9	0.99		
	四氢吡喃	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
	实施例 9	1.01		
	聚(2-乙烯基萘-共-4-乙烯基吡啶)	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
	实施例 10	1.01		
	聚(2-乙烯基萘-共-4-乙烯基吡啶)	1.50		
	甲苯	21.41		
	二甲苯	43.15		
	3-甲氧基丙腈	32.44		
68	聚(3-(2-(2-丁氧基乙氧基)丙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.51	5.4	N/A
	实施例 9	0.99		
	聚(对羟基苯乙烯-共-2-乙烯基萘) (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
	实施例 9	1.42		
	γ-丁内酯	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
	实施例 9	1.42		
	γ-丁内酯	65.33		
	N-甲基吡咯烷酮	32.67		
71	聚(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.53		
	实施例 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-甲氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.26		
	实施例 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-甲氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.42		
	实施例 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		

[0482]

	74	聚(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基氧基)噻吩-2,5-二基)	0.50		
		实施例 13	0.70		
		聚(4-乙烯基苯酚)	1.80		
		苯甲酸甲酯	64.67		
		3-甲氧基丙腈	32.33		
	75	聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	1.42		
		实施例 13	1.58		
		苯甲酸甲酯	64.67		
		3-甲氧基丙腈	32.33		
[0483]	76	聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.36		
		实施例 13	0.84		
		聚(4-乙烯基苯酚)	1.80		
		苯甲酸甲酯	64.67		
		3-甲氧基丙腈	32.33		
	77	聚(3,4-双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)	0.32		
		实施例 13	0.88		
		聚(4-乙烯基苯酚)	1.80		
		苯甲酸甲酯	64.67		
		3-甲氧基丙腈	32.33		

表 2：

[0484]

表 1，HIL 配方	器件类型	器件堆叠	HIL 厚度，nm	本发明			对照性能			
				10 mA/cm² 下的 *V*	*10 mA/cm²* 下的 *cd/A*	*10 mA/cm²* 下的 *lm/W*	*HIL*	*10 mA/cm²* 下的 *V*	*10 mA/cm²* 下的 *cd/A*	*10 mA/cm²* 下的 *lm/W*
15	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	100	2.14 (±0.03)	N/A	N/A	691	1.90 (±0.01)	N/A	N/A

[0485]

48	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.09 (±0.01)	N/A	N/A	691	1.90 (±0.01)	N/A	N/A
49	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/Al(100 nm)	100	3.71 (±0.03)	11.8 (±.3)		764	2.72 (±0.01)	9.8 (±2.0)	11.4 (±2.4)
62	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	100	10.89 (±0.18)	N/A	N/A	691	3.55 (±0.01)	N/A	N/A
8	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	10.44 (±0.08)	N/A	N/A	691	3.55 (±0.01)	N/A	N/A

[0486]

62	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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)
29	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.42 (±0.02)	N/A	N/A	691	1.90 (±0.01)	N/A	N/A
32	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.50 (±0.01)	N/A	N/A	691	1.90 (±0.01)	N/A	N/A
65	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	21	N/A	N/A	691	1.84 (±0.01)	N/A	N/A
67	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	21	N/A	N/A	691	1.84 (±0.01)	N/A	N/A
58	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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)
59	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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)
32	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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)

[0487]

47	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.10 (±0.02)	N/A	N/A	691	2.04 (±0.02)	N/A	N/A	N/A
48	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.14 (±0.05)	N/A	N/A	691	2.04 (±0.02)	N/A	N/A	N/A
47	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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)	N/A
48	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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)	N/A
33	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/Al(100 nm)	100	9.63 (±0.02)	13.8 (±0.2)	4.5 (±0.05)	764	3.57 (±0.02)	15.3 (±0.2)	13.4 (±0.1)	N/A
35	PHOLED	ITO/HIL/NPB(30nm)/ NPB-IrPhQ(20%) (20nm)/ BAlQ(10nm)/Bphen-CsCO3(10%) (45nm)/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)	N/A
41	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.25 (±0.05)	N/A	N/A	691	1.90 (±0.03)	N/A	N/A	N/A
44	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	6.43 (±0.05)	N/A	N/A	691	1.95 (±0.01)	N/A	N/A	N/A
68	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.27 (±0.01)	N/A	N/A	691	1.95 (±0.01)	N/A	N/A	N/A
71	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.29 (±0.17)	N/A	N/A	691	1.85 (±0.01)	N/A	N/A	N/A
72	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.85 (±0.91)	N/A	N/A	691	2.04 (±0.01)	N/A	N/A	N/A
73	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.46 (±0.33)	N/A	N/A	691	1.95 (±0.01)	N/A	N/A	N/A
74	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	100	2.74 (±0.10)	N/A	N/A	691	1.87 (±0.01)	N/A	N/A	N/A

[0488]

75	HOD	ITO/HIL/NPB(150 nm)/Al(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	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(100nm)	100	2.29 (±0.17)	N/A	N/A	691	1.85 (±0.01)	N/A	N/A

[0489] 其它实施方案

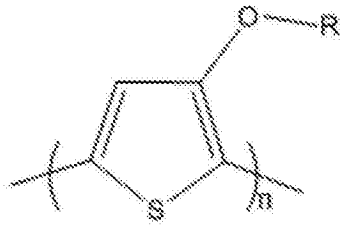
[0490] 本文所述的包括空穴注入层的OLED器件可以与例如在2012年1月5日公开的美国

专利公开号2012/0001127中描述的空穴传输层结合使用。

[0491] 至少一个实施方案的至少一个其它优势是空穴注入材料和空穴注入层可以不含酸。

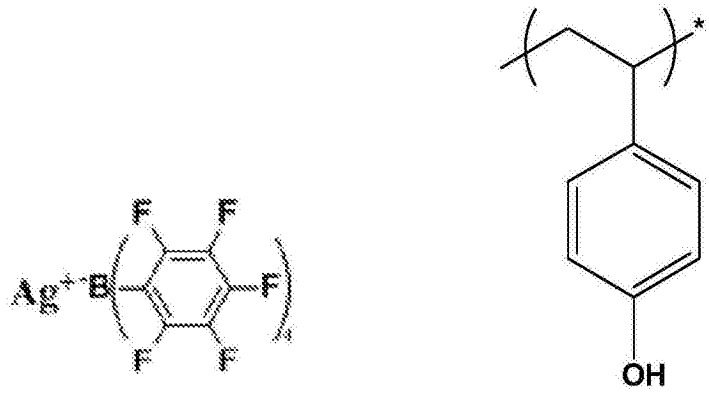
[0492] 至少一个实施方案的至少一个其它优势是溶剂体系可以基本不含或者不含水。例如，水的量可以为相对于溶剂载体低于5wt.%，或相对于溶剂载体低于1wt.%。

[0493] 在一个实施方案(“实施方案NQ”)中，下述材料用于制造空穴注入层。共轭聚合物为：

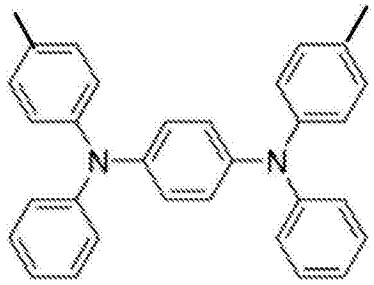
[0494] 

[0495] 其中R是$-(CH_2CH_2O)_2C_4H_9^n$；

[0496] 且掺杂剂和基质材料分别为：

[0497] 

[0498] 另外，空穴传输材料为：

[0499] 

[0500] AMB-Me2

[0501] 最后，溶剂体系为2:1的苯甲酸甲酯:3-甲氧基丙腈，且总固体为3wt.%。

[0502] OLED堆叠的代表性实施方案为：

[0503]

阴极
电子传输层(ETL)
空穴阻挡层(HBL)
发射层(EML)
空穴传输层(HTL)

空穴注入层(HIL,例如,如本文所述)
阳极(例如,ITO)

[0504] 在一个实施方案中,HIL层的设计规则包括:(1)非酸性组分,没有水或质子溶剂,(2)高透明度,(3)平坦化。

[0505] HIL层的其它特性如下所示:

[0506]

关键特征	值
透光率	对于100nm膜厚度,>95%
功函数(AirPESA的光电子分光光谱)	-5.4.eV
电阻率	>10,000ohm cm
折射率	～1.54-1.66
粘度	2-5cP
干燥温度	170-200°
接触角(甲苯在HIL膜上)	<10°
耐溶剂性	芳烃(例如甲苯,二甲苯等)
涂覆方法	旋涂、狭缝-模涂布、喷墨印刷

[0507] 对于“仅含空穴的器件”(HOD)的以下器件结构可以用于评价空穴注入和传输。

[0508]

Au
NPB(1500nm)
HIL
ITO

[0509] 图1描述了对于最佳峰值辐射,模拟显示HIL厚度可以在20nm至75nm之间变化。设计的灵活性是一个优势。对于模拟,峰值波长对于红色为610nm,对于绿色为550nm,对于蓝色为460nm。使用实际的光学常数进行模拟。

[0510] 图2显示了对于这些膜厚度(例如20nm至100nm),电压性能没有损失,如仅含空穴的器件所示。

[0511] 图3显示了这些膜跨越期望的膜厚度(25nm和100nm)保持95%以上的透光率。

[0512] 图4描述了采用暗注射测量技术,与蒸汽沉积的HAT-CN和MoOx HIL相比,HIL显示更高的空穴注入效率。参见,Small et al.,“Origin of Enhanced Hole Injection in Inverted Organic Devices with Electron Accepting Interlayer,”Advanced Functional Materials,2012,1-6。注入效率被测量为DI瞬间电流密度与由Child法则计算出的电流密度的比率。从暗注射时间(t_{DI})计算迁移率。使用暗注射测量,与蒸汽沉积的HAT-CN和MoOx HIL相比,NQ(非水性)实施方案显示更高的空穴注入效率。

[0513] 图5显示了在仅含空穴的器件中良好的空穴注入。

[0514] 图6显示了用于图7和8所示数据的OLED堆叠。这些附图显示了涂层在橙色磷光OLED测试器件中实现标准的电压、效率和寿命性能,并降低dV/dt。

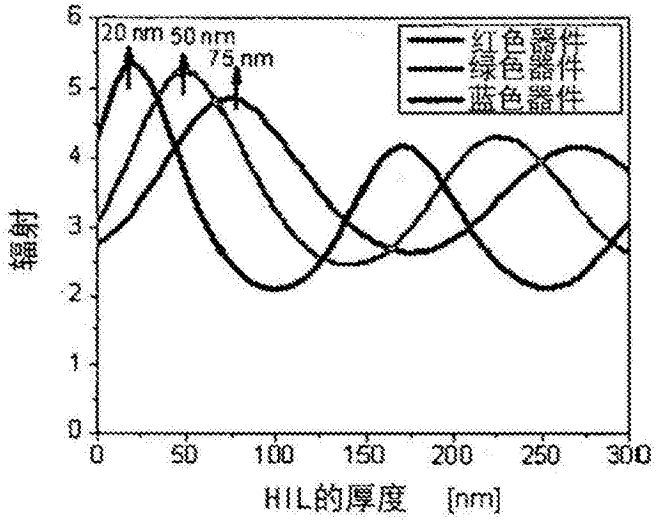

20 nm
50 nm
75 nm
红色器件
绿色器件
蓝色器件
辐射
HIL的厚度 [nm]

图1

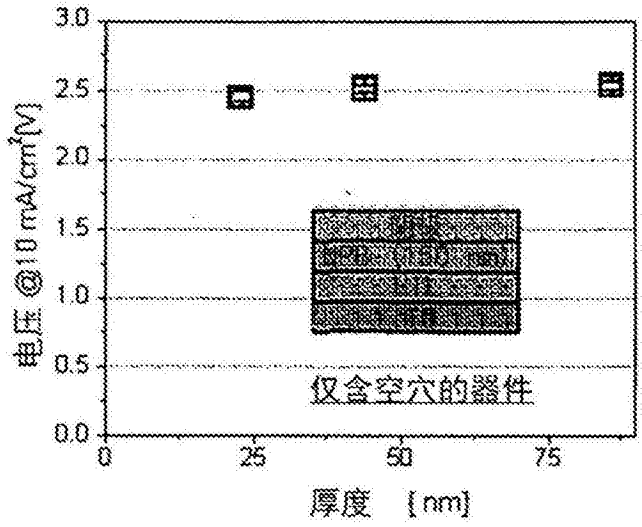

电压 @10 mA/cm²[V]
仅含空穴的器件
厚度 [nm]

图2

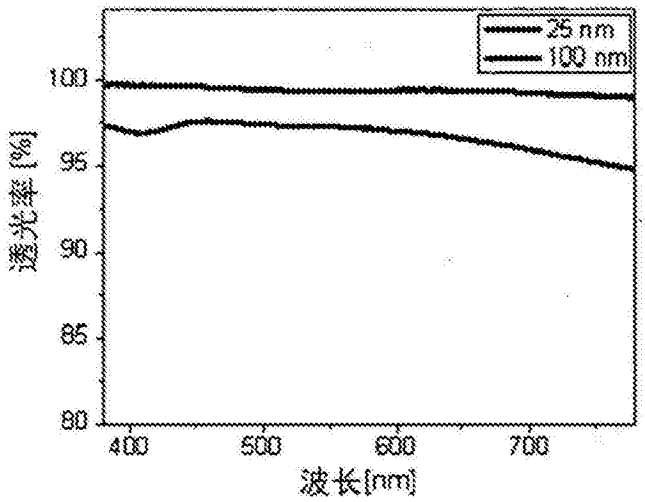

25 nm
100 nm
100
95
90
85
80
透光率 [%]
400
500
600
700
波长[nm]

图3

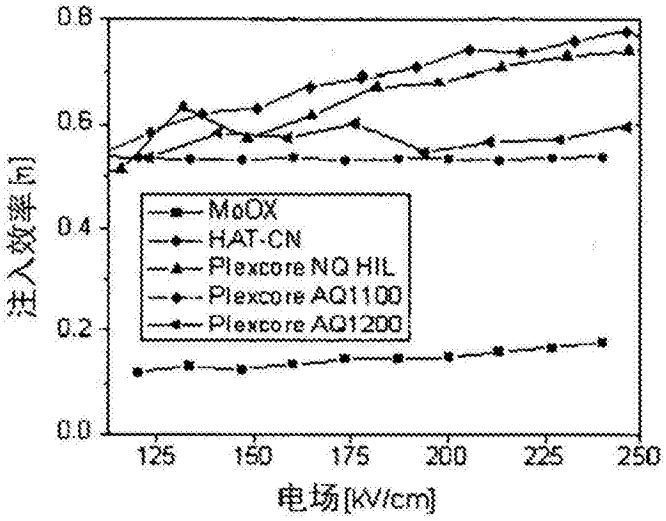

0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
注入效率 [η]
MoOX
HAT-CN
Plexcore NQ HIL
Plexcore AQ1100
Plexcore AQ1200
125
150
175
200
225
250
电场[kV/cm]

图4

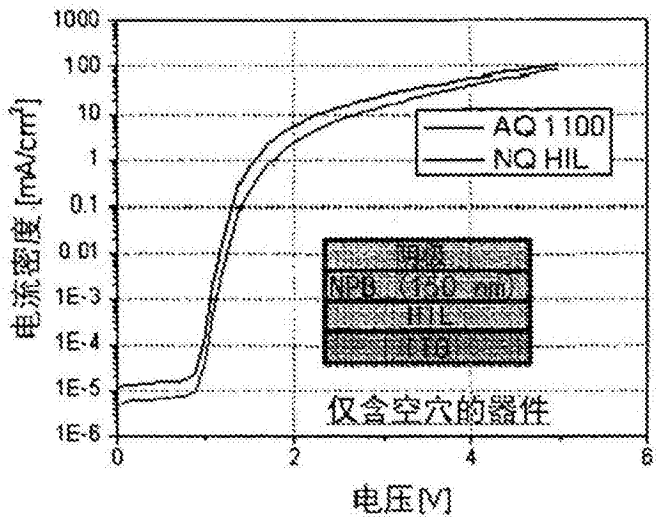

电流密度 [mA/cm²]
1000
100
10
1
0.1
0.01
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
0
2
4
6
电压[V]
AQ 1100
NQ HIL
NPB (100 nm)
HIL
ITO
仅含空穴的器件

图5

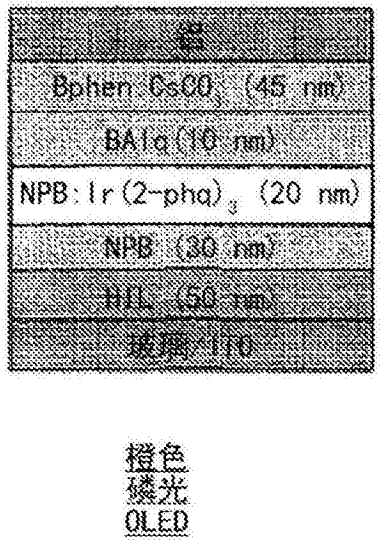

Bphen Cs2CO3 (45 nm)
BAlq (10 nm)
NPB : Ir (2-phq)3 (20 nm)
NPB (30 nm)
HIL (50 nm)
玻璃/ITO
橙色
磷光
OLED

图6

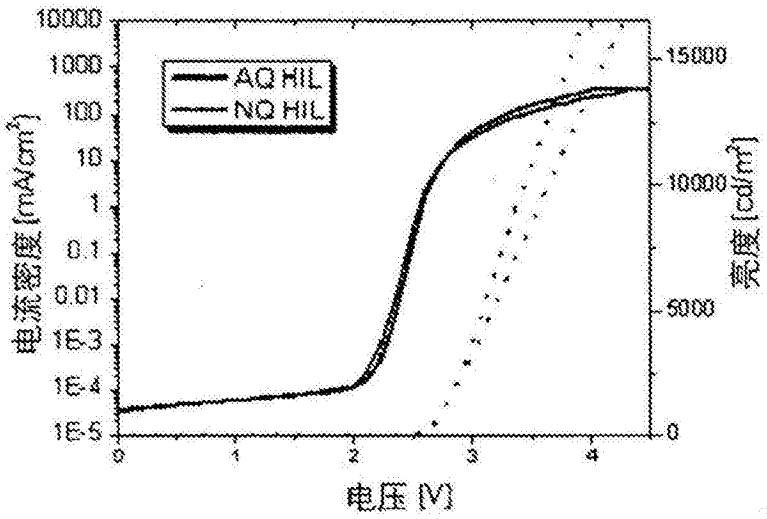

电流密度 [mA/cm²]
10000
1000
100
10
1
0.1
0.01
1E-3
1E-4
1E-5
0
1
2
3
4
电压 [V]
AQ HIL
NQ HIL
15000
10000
5000
0
亮度 [cd/m²]

图7

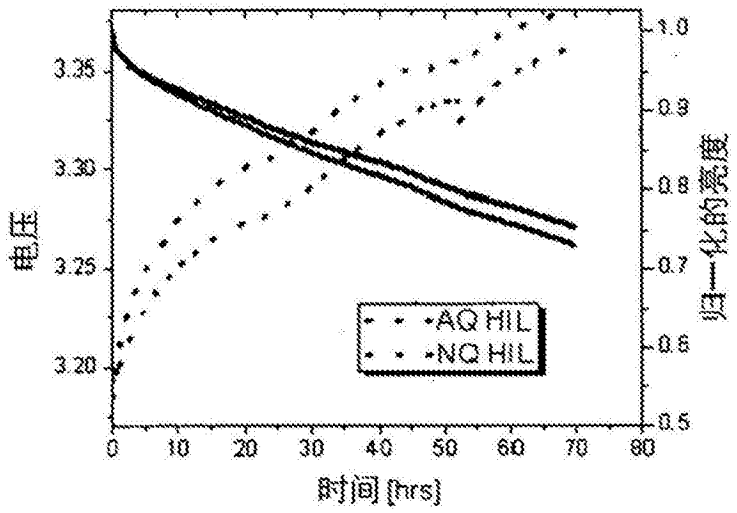

电压
归一化的亮度
时间 [hrs]
AQ HIL
NQ HIL
3.35
3.30
3.25
3.20
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
10
20
30
40
50
60
70
80

图8

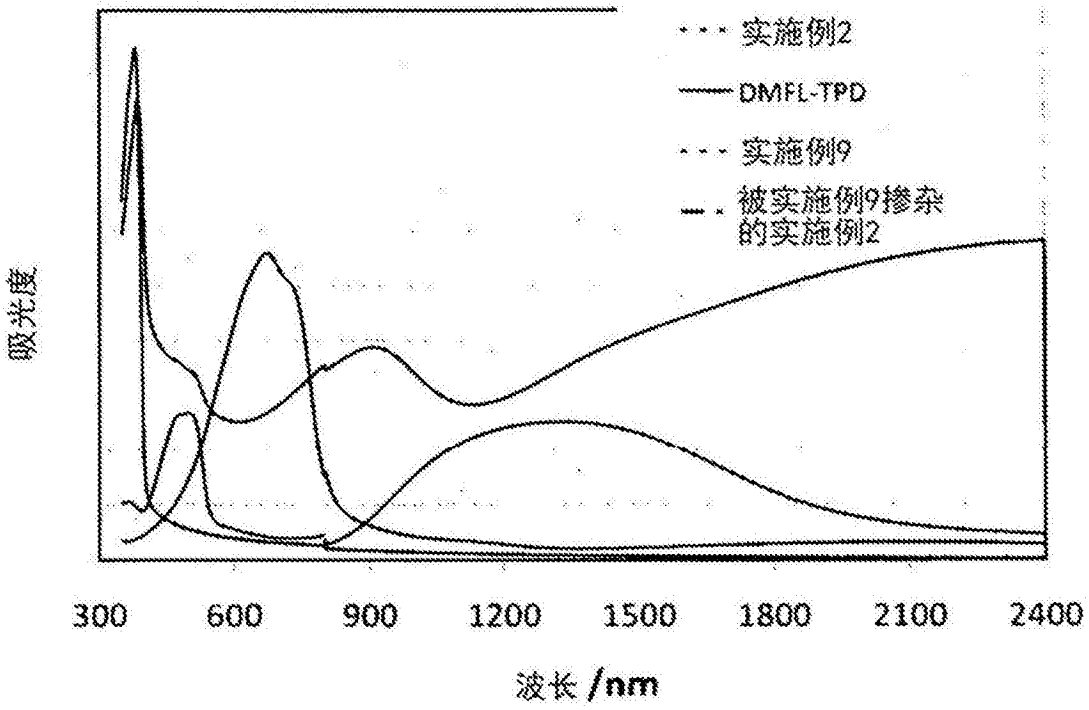

实施例2
DMFL-TPD
实施例9
被实施例9掺杂的实施例2
吸光度
300
600
900
1200
1500
1800
2100
2400
波长 /nm

图9