



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109328402 B

(45) 授权公告日 2022.02.18

(21) 申请号 201780034785.6

专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

(22) 申请日 2017.06.26

(72) 发明人 A·N·索科洛夫 B·古德费洛

(65) 同一申请的已公布的文献号

R·D·格里格 L·P·斯宾塞

申请公布号 CN 109328402 A

J·W·克雷默 D·D·德沃尔

(43) 申请公布日 2019.02.12

S·穆克霍培德海耶

P·特雷夫纳斯三世

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

62/417539 2016.11.04 US

司 31100

(66) 本国优先权数据

代理人 陈哲锋 胡嘉倩

PCT/CN16/087409 2016.06.28 CN

(51) Int.Cl.

PCT/CN16/087413 2016.06.28 CN

H01L 51/54 (2006.01)

PCT/CN16/104856 2016.11.07 CN

PCT/CN16/112579 2016.12.28 CN

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

GB 2516930 A, 2015.02.11

2018.12.04

GB 2516930 A, 2015.02.11

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 104277852 A, 2015.01.14

PCT/US2017/039191 2017.06.26

CN 101903345 A, 2010.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2012181915 A1, 2012.07.19

W02018/005318 EN 2018.01.04

CN 105482119 A, 2016.04.13

审查员 丁萍

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

权利要求书7页 说明书28页

(54) 发明名称

述电话活性基团的连接基团。

量子点发光器件

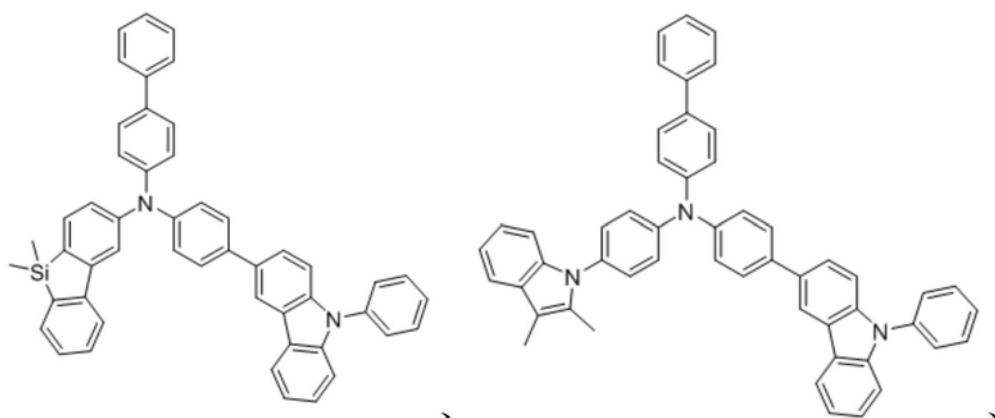
(57) 摘要

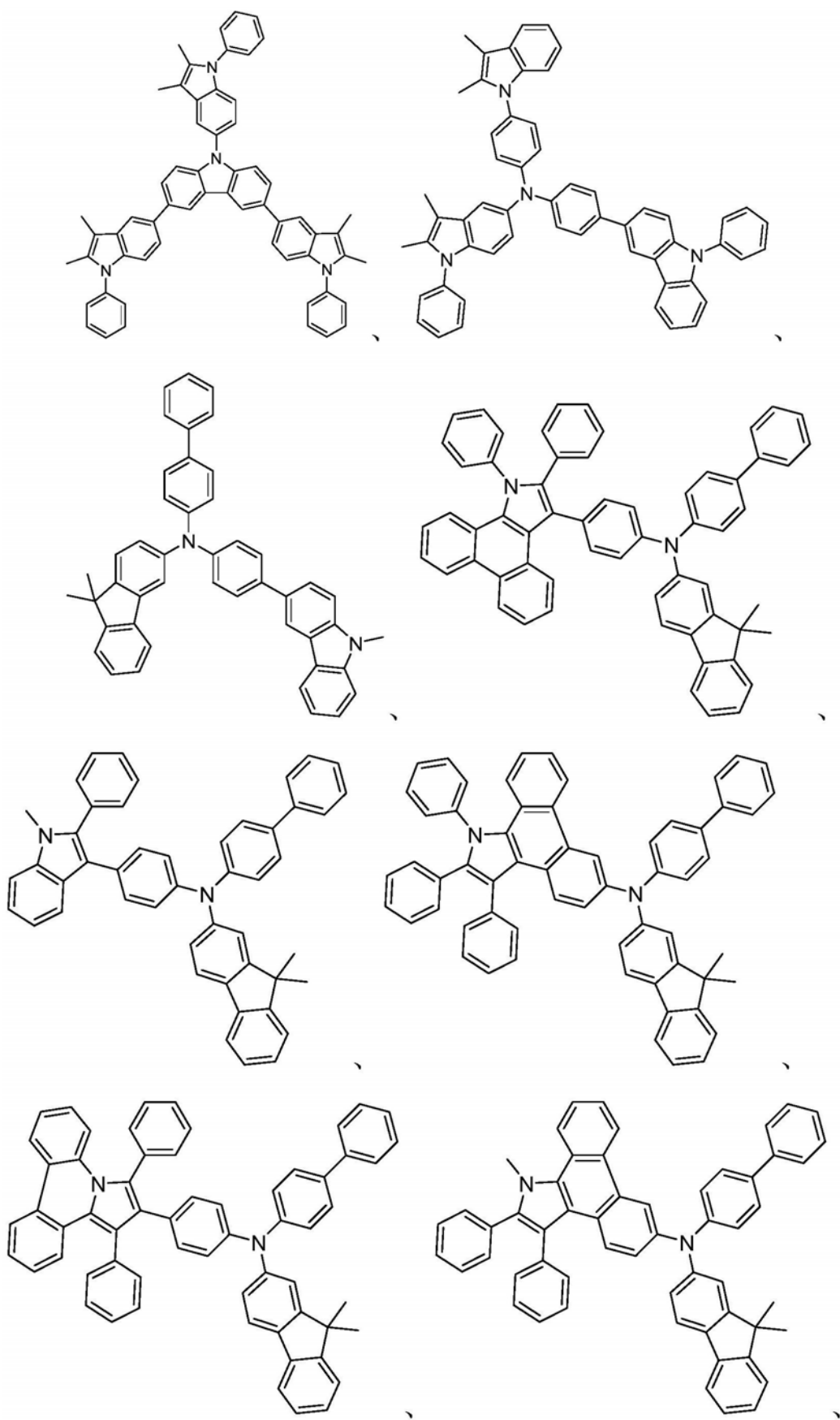
本发明提供一种量子点发光二极管,其包含  
i) 由选自以下组成的组的半导体材料制成的至少一种半导体纳米颗粒的发射层:II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、II-IV-V族化合物或其任何组合;和ii) 用于空穴注入层或空穴传输层的聚合物;并且所述聚合物包含作为聚合单元的至少一种或多种具有第一单体结构的单体,所述第一单体结构包含a) 可聚合基团;b) 具有式 $\text{NAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ 的电话活性基团,其中 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 和 $\text{Ar}^3$ 独立地为 $\text{C}_6\text{-C}_{50}$ 芳香族取代基;和(c) 连接所述可聚合基团和所

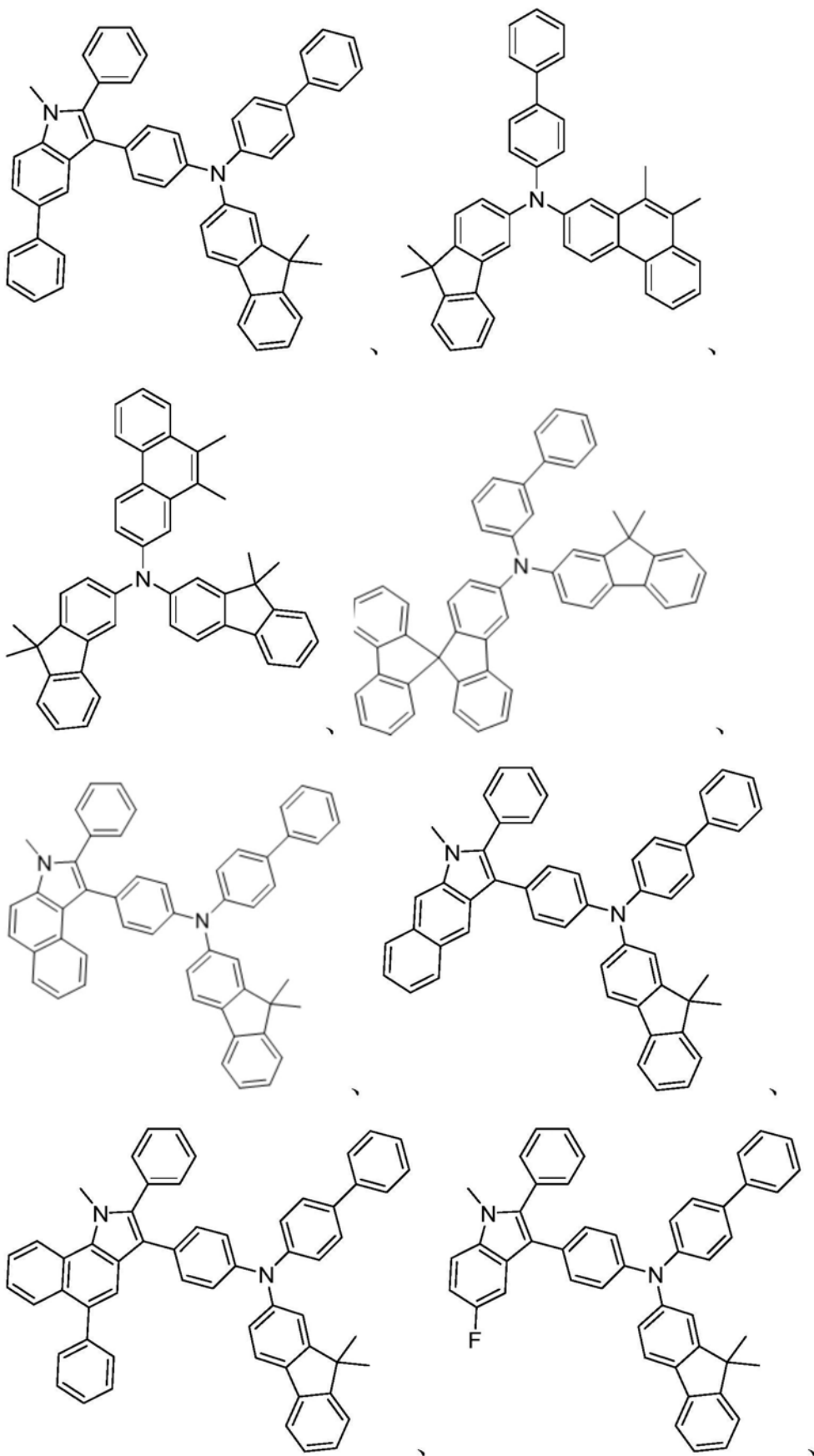
1. 一种量子点发光器件,其包含i)由选自自由以下组成的组的半导体材料制成的至少一种半导体纳米颗粒的发射层:II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、II-IV-V族化合物或其任何组合;和ii)用于空穴注入层或空穴传输层的聚合物,其中所述聚合物包含作为聚合单元的至少一种具有第一单体结构的单体,所述第一单体结构包含a)可聚合基团,所述可聚合基团选自乙烯基、三氟乙烯基醚、肉桂酸酯、查耳酮、二烯、乙氧基乙炔和3-乙氧基-4-甲基环丁-2-烯酮;b)具有式 $\text{NAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ 的电话性基团,其中 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 和 $\text{Ar}^3$ 独立地为 $\text{C}_6\text{-C}_{50}$ 芳香族取代基;和(c)连接所述可聚合基团和所述电话性基团的连接基团。

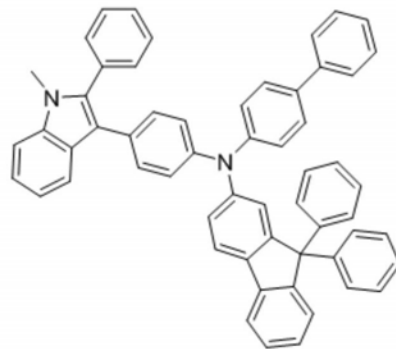
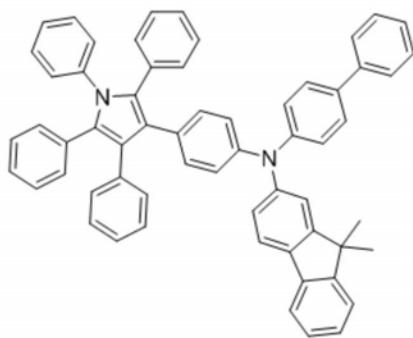
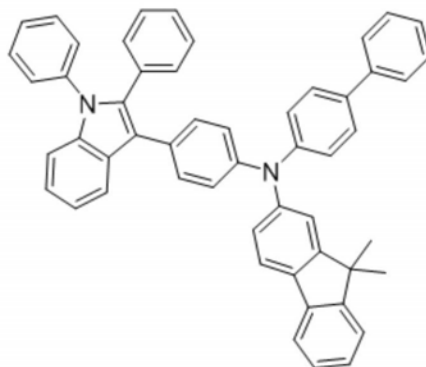
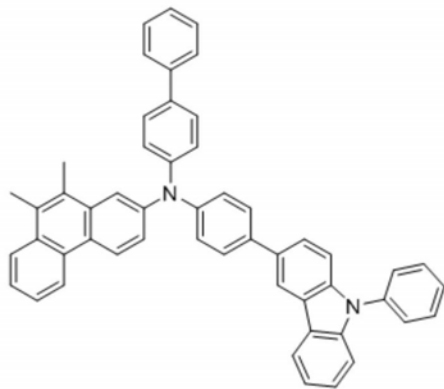
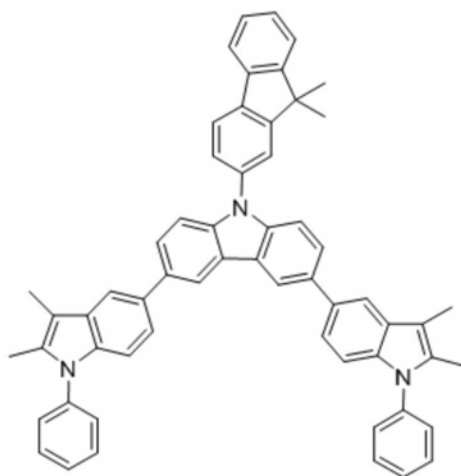
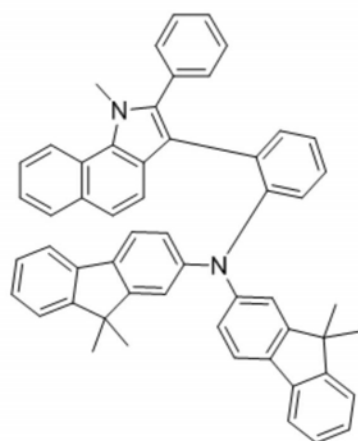
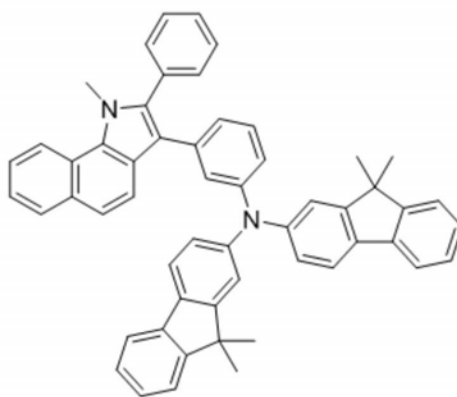
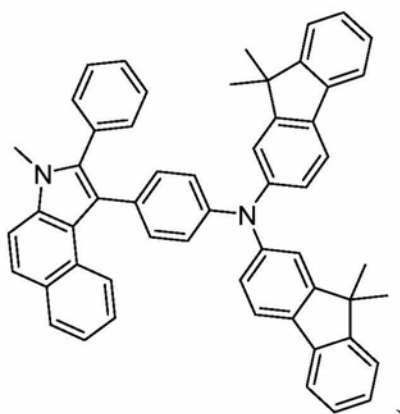
2.根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述聚合物的分子量为至少5,000,并且不大于10,000,000。

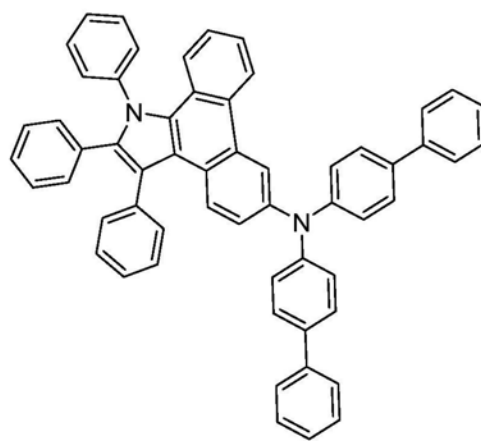
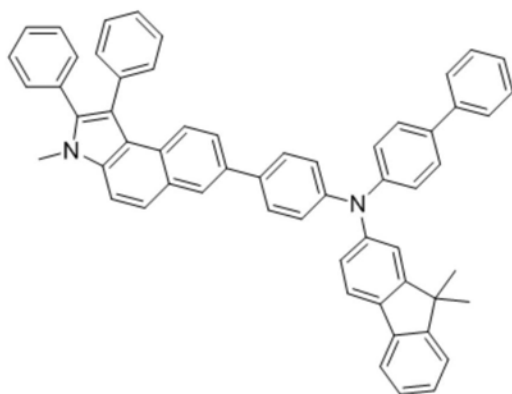
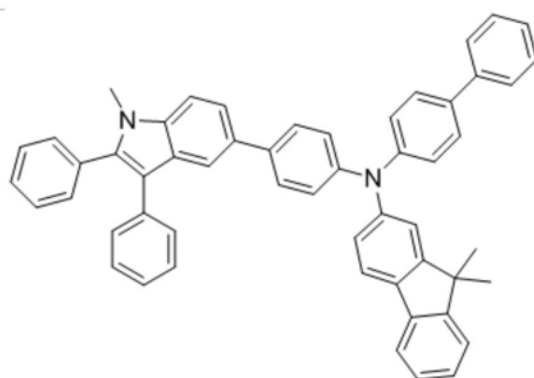
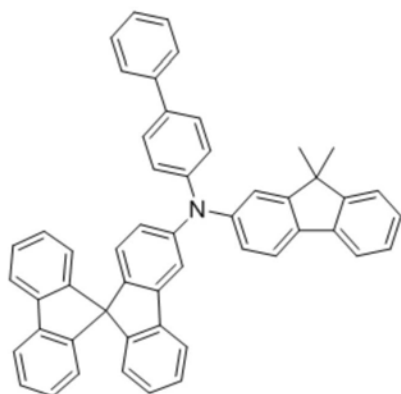
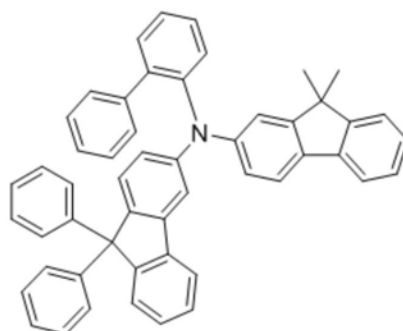
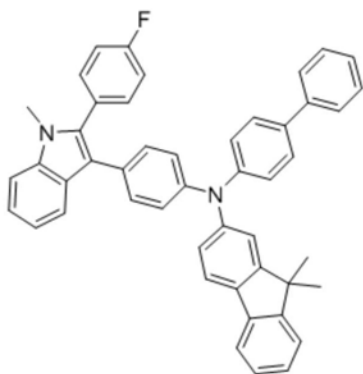
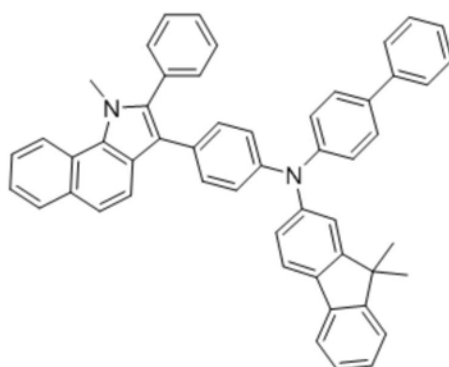
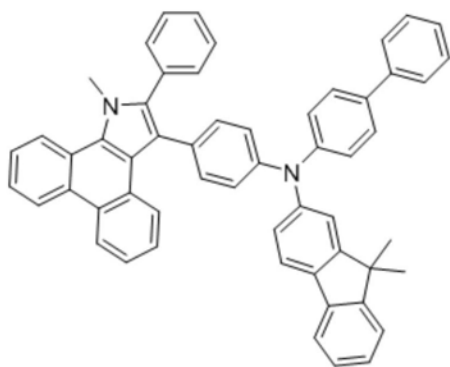
3. 根据权利要求1所述的量子点发光器件, 其中具有式 $\text{NAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ 的所述电活性基团含有以下:

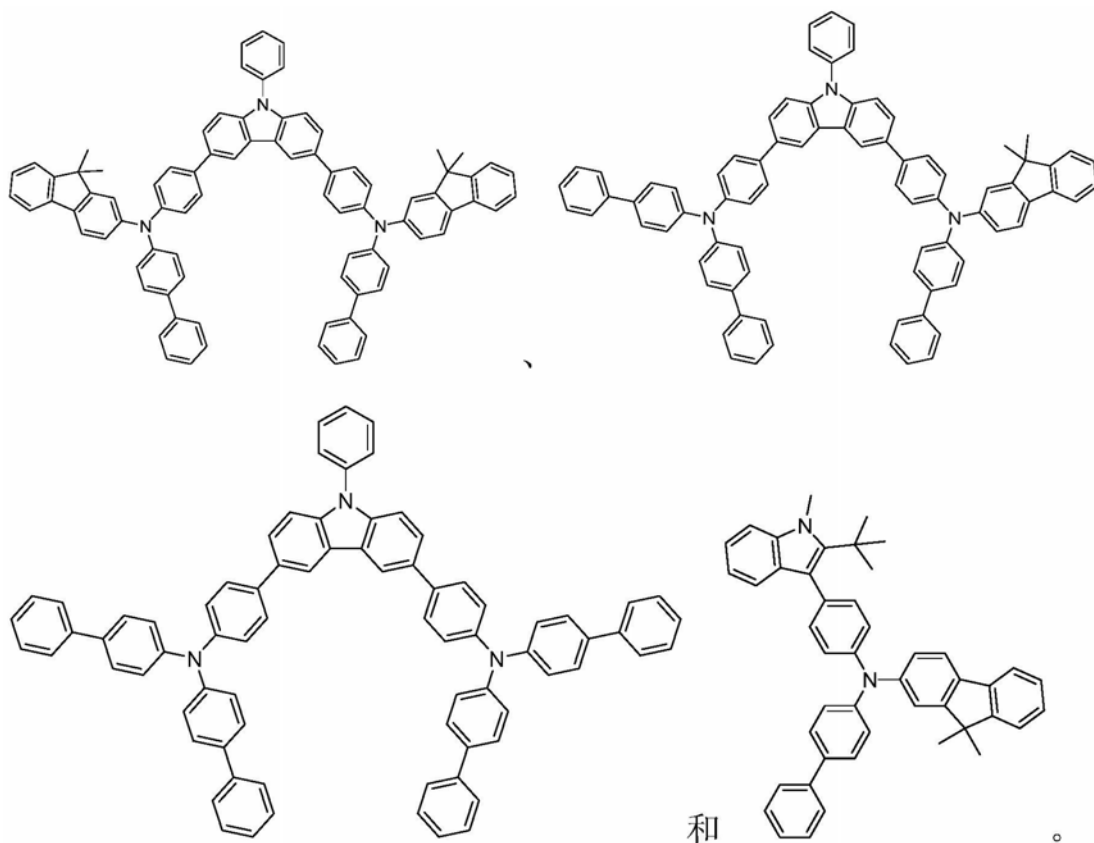




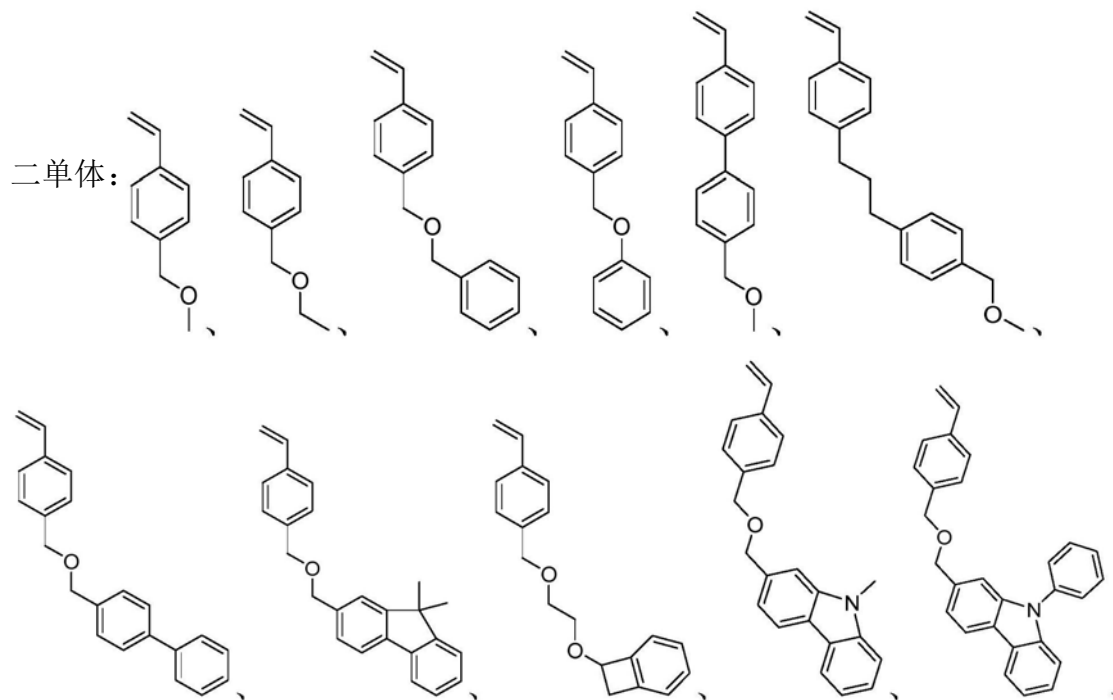


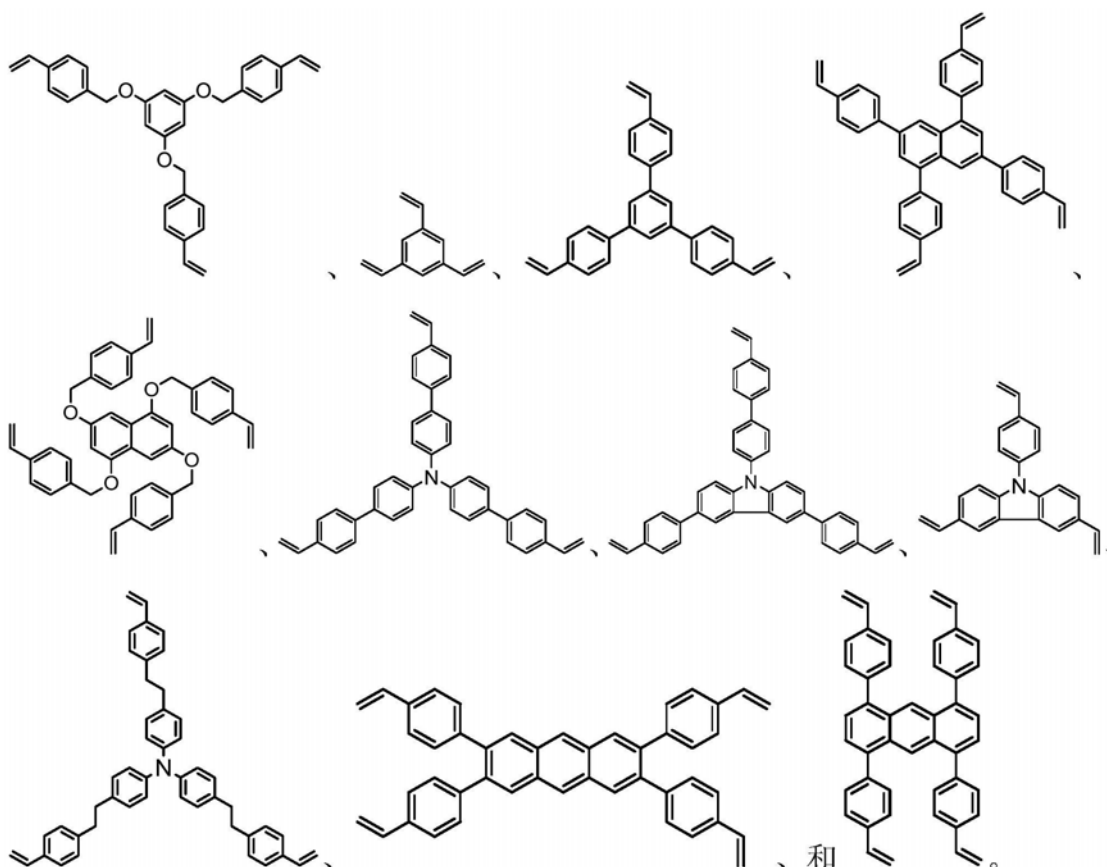






4. 根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述聚合物进一步包含选自以下的第





5. 根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述连接基团选自由以下组成的组:共价键;-O-;-亚烷基-;-亚芳基-;-亚烷基-亚芳基-;-亚芳基-亚烷基-;-O-亚烷基-;-O-亚芳基-;-O-亚烷基-亚芳基-;-O-亚烷基-O-;-O-亚烷基-O-亚烷基-O-;-O-亚芳基-O-;-O-亚烷基-亚芳基-O-;-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-,其中n为2至20的整数;-O-亚烷基-O-亚烷基-;-O-亚烷基-O-亚芳基-;-O-亚芳基-O-;-O-亚芳基-O-亚烷基-;和-O-亚芳基-O-亚芳基。

6. 根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述聚合物进一步包含p-掺杂剂。

7. 根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述半导体纳米颗粒掺杂有稀土元素、过渡金属元素或其任何组合。

8. 根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述半导体纳米颗粒具有核-壳结构,其中在所述半导体纳米颗粒的内部的外侧上涂覆额外材料,并且所述额外材料选自由以下组成的组:IV组化合物、II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、II-IV-V族化合物或其任何组合。

9. 根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述半导体纳米颗粒具有长度为100纳米或更小的至少一个维度。

10. 根据权利要求1所述的量子点发光器件,其中所述半导体纳米颗粒包含一维纳米颗粒,所述一维纳米颗粒在任一端或每一端设置有与所述一维纳米颗粒接触的单个端盖或多个端盖。



## 量子点发光器件

### 技术领域

[0001] 本公开涉及一种电子器件,尤其是一种量子点发光二极管。

### 背景技术

[0002] 量子点发光二极管 (QLED) 是采用与半导体纳米颗粒的发射层结合的多个有机层和无机层的电致发光器件,有时称作量子点 (QD)。当向器件施加电输入时,QLED中的量子点层能够发光。因此,QLED可以用作显示器和普通照明应用中的光源。QLED的一个限制是缺乏能够有效地将电荷注入量子点层的合适的空穴传输层 (hole-transport layer, HTL)。注入量子点的电荷不足导致QLED器件具有高工作电压和低光产生效率。

[0003] 因此,对使得能够改进QLED器件具有高亮度和色纯度、最小化功耗和高可靠性的新型空穴传输材料一直存在需求。

### 发明内容

[0004] 本发明提供一种量子点发光二极管,其包含i) 由选自以下组成的组的半导体材料制成的至少一种半导体纳米颗粒的发射层:II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、II-IV-V族化合物或其任何组合;和ii) 用于空穴注入层或空穴传输层的聚合物;并且所述聚合物包含作为聚合单元的至少一种或多种具有第一单体结构的单体,所述第一单体结构包含a) 可聚合基团;b) 具有式 $\text{NAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ 的电话性基团,其中 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 和 $\text{Ar}^3$ 独立地为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{50}$ 芳香族取代基;和(c) 连接所述可聚合基团和所述电话性基团的连接基团。

### 具体实施方式

[0005] 本发明的量子点发光器件包含阳极层、任选地一个或多个空穴注入层、一个或多个空穴传输层、任选地一个或多个电子阻挡层、发射层、任选地一个或多个空穴阻挡、任选地一个或多个电子传输层、任选地一个或多个电子注入层和阴极。

[0006] 发光层包含至少一种半导体纳米颗粒。

[0007] 空穴注入层、或空穴传输层、或空穴注入层和空穴传输层两者、或起空穴注入层或/和空穴传输层任一者/两者作用的层包含以下描述的聚合物。

[0008] 发光层

[0009] QLED的发光层包含半导体纳米颗粒。在一些实施例中,半导体纳米颗粒可包含元素、二元、三元或四元半导体。如果需要,半导体可以包含5种或更多种元素。在一些实施例中,半导体纳米颗粒的组合物可包括IV族化合物、II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、II-IV-V族化合物或其任何组合。在一些实施例中,半导体纳米颗粒的组合物可包含金属氧化物,如 $\text{ZnO}$ 和 $\text{TiO}_2$ 。在一些实施例中,半导体纳米颗粒的组合物可包括钙钛矿材料,如甲基铵三卤化铅。在一些实施例中,半导体纳米颗粒可包括 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{InP}$ 、

CuInSe<sub>2</sub>或其任何组合。在一些实施例中,半导体纳米颗粒可包括异质结。在一些实施例中,半导体纳米颗粒可包含分级组合物,由此组合物历经一定距离从第一组合物传输至第二组合物。

[0010] 半导体纳米颗粒可以是无掺杂的;或掺杂有稀土元素,如Eu、Er、Tb、Tm、Dy;和/或过渡金属元素,如Mn、Cu和Ag;或其任何组合。

[0011] 在一些实施例中,半导体纳米颗粒具有长度为100纳米或更小、长度为50纳米或更小、或甚至长度为20纳米或更小的至少一个维度。在一些实施例中,发光层中的半导体纳米颗粒的尺寸可以具有分布。在一些实施例中,半导体纳米颗粒的尺寸分布可以是单峰的或多峰的。在一些实施例中,半导体纳米颗粒具有各向同性维度或各向异性维度。

[0012] 在一些实施例中,半导体纳米颗粒可以具有核-壳结构,由此在半导体纳米颗粒的内部的外侧上涂覆额外材料(称作“壳”)。壳可以由半导体或绝缘体构成。在一些实施例中,壳的组合物可包括IV族化合物、II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、II-IV-V族化合物或其任何组合。在另一实施例中,壳的组合物可包括金属氧化物,如ZnO和TiO<sub>2</sub>。在另一实施例中,壳的组合物可包括钙钛矿材料,如甲基铵三卤化铅。在一些实施例中,壳的组合物可包括CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、CuInSe<sub>2</sub>或其任何组合。在一些实施例中,壳可包含单层或多层。在一些实施例中,壳可包含分级组合物,由此组合物历经一定距离从第一组合物传输至第二组合物。在一些实施例中,组合物可以从半导体纳米颗粒的内部连续分级到壳。在一些实施例中,壳的厚度可以为100纳米或更小、50纳米或更小、或甚至5纳米或更小。

[0013] 半导体纳米颗粒的表面可以填充分子,有时称作配体如烷基膦、烷基膦氧化物、胺、羧酸等和/或封端无机分子,以允许分散在各种溶剂中并控制纳米颗粒之间的聚集和聚结。

[0014] 配体分子可以通过能够与量子点的最外层进行共价或非共价相互作用的官能团共价或非共价地连接到量子点。在一些实施例中,官能团可以选自包括但不限于膦、氧化膦、羧酸、胺和醇的列表。在一些实施例中,第二官能团可以存在于配体上,使得第一官能团与量子点表面相互作用,且第二官能团与相邻量子点上的配体相互作用。

[0015] 在一些实施例中,配体分子上的官能团可具有有机取代基,如但不限于饱和烷基、不饱和烷基、芳香族基团、线性烷基、非线性烷基、支链烷基、醚基团或胺基团。在一些实施例中,配体层可由一种或多种类型的分子的混合物组成。根据本发明的实施例,配体层可具有任何所需厚度。在一些实施例中,配体层的厚度为15纳米或更小、或10纳米或更小、或甚至3纳米或更小。在一些实施例中,配体分子在量子点的表面上形成完整的单层或亚单层。

[0016] 在一些实施例中,半导体纳米颗粒可以是一维的。一维纳米颗粒具有横截面区域,其特征厚度尺寸(例如,圆形横截面区域的直径,或正方形或矩形横截面区域的对角线)为直径1nm至1000纳米(nm),优选地2nm至50nm,且更优选地5nm至20nm(如约6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20nm)。纳米棒为具有圆形横截面区域的刚性棒,所述圆形横截面区域的特征尺寸在上述范围内。纳米线或纳米晶须是曲线的,并具有不同螺旋或弯曲形状。纳米带具有由四个或五个线性侧边界定的横截面区域。此类横截面区域的实例是正方形、矩形、平行六面体、菱形体等。纳米管具有横穿纳米棒的整个长度的基本上同心的孔,从而使所述纳米棒成为管状。这些一维纳米颗粒的纵横比大于或等于2,优选地大于或等于

5,更优选地大于或等于10。

[0017] 一维纳米颗粒的长度为10至100纳米,优选地12至50纳米,且更优选地14至30纳米。一维纳米颗粒的直径可以为2至10纳米,优选地3至7纳米。一维纳米颗粒的纵横比大于或等于约2,优选地大于或等于约4。

[0018] 在一个示例性实施例中,半导体纳米颗粒包含一维纳米颗粒,其在任一端或每一端设置有与一维纳米颗粒接触的单个端盖或多个端盖。在一个实施例中,端盖也彼此接触。端盖用于钝化一维纳米颗粒。纳米颗粒可关于至少一个轴线对称或不对称。纳米颗粒在组成(端盖的组成)、几何结构和电子结构、或组成和结构两者上都可以不对称。

[0019] 在一个实施例中,纳米颗粒包含一维纳米颗粒,所述一维纳米颗粒在沿其纵轴的每个相对端处都包含端盖。每个封端具有不同的组成,因此为纳米颗粒提供多个异质结。在另一实施例中,纳米颗粒包含一维纳米颗粒,所述一维纳米颗粒在沿其纵轴的每个相对端处都包含端盖,并且进一步包含设置在一维纳米颗粒的径向表面或端盖上的节点。径向表面也称为杆的侧面。端盖可以具有彼此相似或不同的组成和/或节点可以具有彼此相似或不同的组成,只要端盖中的一个具有与其它端盖或节点中的至少一个不同的组成。

[0020] 在一个实施例中,多个端盖包含第一端盖和部分或完全环绕第一端盖的第二端盖。端盖是三维纳米颗粒,其中至少一个直接接触一维纳米颗粒。每个端盖可以接触或可以不接触一维纳米颗粒。第一端盖和第二端盖可以具有彼此不同的组成。节点也是三维纳米颗粒,其尺寸可以小于或大于端盖。

[0021] 术语“异质结”意指具有与另一种半导体材料直接接触的一种半导体材料的结构。

[0022] 一维纳米颗粒、第一端盖和第二端盖各自包含半导体。纳米棒与第一端盖之间的界面提供第一异质结,同时第一端盖与第二端盖之间的界面提供第二异质结。以这种方式,纳米颗粒可包含多个异质结。

[0023] 在一个实施例中,一维纳米颗粒接触第一端盖处的异质结具有I型或准II型带对准。在另一实施例中,第二端盖接触第一端盖处的点具有I型或准II型带对准。

[0024] 第一端盖和第二端盖在化学上彼此不同,并且选自由以下组成的组:Si、Ge、Pb、SiGe、ZnO、TiO<sub>2</sub>、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、TlN、TlP、TlAs、TlSb、TlSb、PbS、PbSe、PbTe等,或包含至少一种前述半导体的组合物。在示例性实施例中,第一端盖是CdTe或CdSe,而第二端盖是ZnSe。

[0025] 通过改变一维纳米颗粒、第一端盖和/或第二端盖的组成和尺寸(直径或长度),可以改变能带隙和带偏移。改变能带隙可以用于改变波长、纳米颗粒中光产生的效率和强度。在一个实施例中,第一端盖与一维纳米颗粒之间的导带偏移远高于第一端盖与第二端盖之间的导带偏移,并且其中第一端盖与一维纳米颗粒之间的价带偏移远低于第一端盖与第二端盖之间的价带偏移。在另一实施例中,第一端盖与一维纳米颗粒之间的导带偏移远低于第一端盖与第二端盖之间的导带偏移,并且其中第一端盖与一维纳米颗粒之间的价带偏移远低于第一端盖与第二端盖之间的价带偏移。在又一实施例中,由第一端盖形成的两个异质结中的一个具有比其它更小的导带偏移和更大的价带偏移,并且其它具有更大的导带偏移和更小的价带偏移。

[0026] 在一个实施例中,纳米颗粒包含两种类型的异质结,其中II型交错带偏移允许电

子和空穴的有效注入,而I型偏移限定高效发光的复合中心。

[0027] 在一个实施例中,纳米颗粒可用于形成层或膜。在一个实施例中,所述层可以是无序的。在另一实施例中,所述层可具有液晶特征。在另一实施例中,所述层可以含有单维度的排序。在另一实施例中,所述层可以含有二维或三维的排序。在另一实施例中,纳米颗粒可以自组装成膜内的晶格。

[0028] 在一些实施例中,各向异性纳米颗粒可以在器件内的层中对准。在一个实施例中,各向异性纳米颗粒可以对准,使得颗粒的一维轴线垂直于层的表面。在另一实施例中,各向异性纳米颗粒可以在层的平面内对准。在另一实施例中,各向异性颗粒可以对准,使得多个各向异性颗粒一维轴在相同方向上对准。

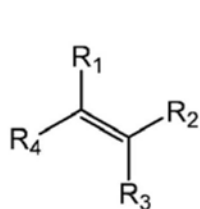
[0029] 用于空穴注入/传输层的聚合物

[0030] 在一个示例性实施例中,聚合物包含作为聚合单元的至少一种或多种具有第一单体结构的单体,所述第一单体结构包含a)可聚合基团;b)具有式 $\text{NAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ 的电活性基团,其中 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 和 $\text{Ar}^3$ 独立地为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{50}$ 芳香族取代基;和(c)连接可聚合基团和电活性基团的连接基团。

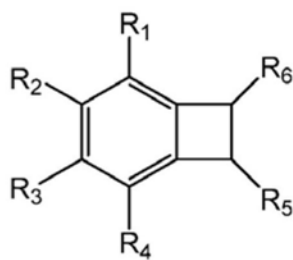
[0031] 在另一实施例中,聚合物另外包含至少一种或多种具有第二单体结构的单体。

[0032] 聚合物的 $M_w$ 为至少5,000,优选地至少10,000、优选地至少20,000;优选地不大于10,000,000、优选地不大于1,000,000、优选地不大于500,000、优选地不大于400,000、优选地不大于300,000、优选地不大于200,000、优选地不大于100,000。优选地,聚合物包含至少50% (优选地至少60%、优选地至少70%、优选地至少80%、优选地至少90%) 的电活性基团,其含有至少五个芳香环,优选地至少六个,优选地不超过20个,优选地不超过15个;也可以存在不具有这种特性的其它单体。认为含有两个或更多个稠环的环状部分是单芳香环,条件是环状部分中的所有环原子都是芳香族体系的一部分。例如,认为萘基、咪唑基和吡啶基是单芳香环,但认为茚基含有两个芳香环,因为茚的9位处的碳原子不是芳香族体系的一部分。优选地,聚合物包含至少50% (优选地至少70%) 的含有三芳基胺、咪唑、吡啶、联苯和茚环体系中的至少一种的电活性基团。

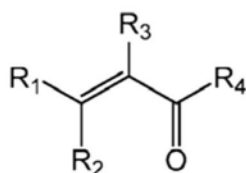
[0033] 本发明的可聚合基团的可选自乙烯基(优选地与芳香环连接)、苯并环丁烯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团、三氟乙烯基醚、肉桂酸酯/查耳酮、二烯、乙氧基乙炔和3-乙氧基-4-甲基环丁-2-烯酮。优选的可聚合基团由以下结构中的至少一种构成。



乙烯基 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 中的至少一个优选地与芳香环连接)

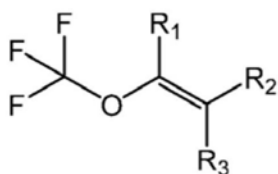


苯并环丁烯

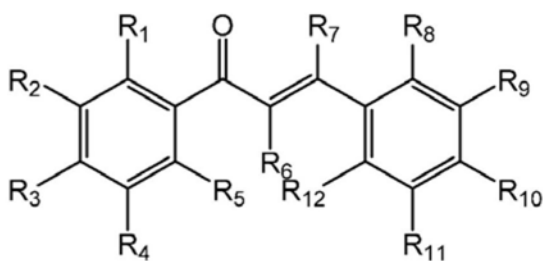


丙烯酸酯 ( $R_3 = H$ ) 和甲基丙烯酸酯 ( $R_3 = CH_3$ )

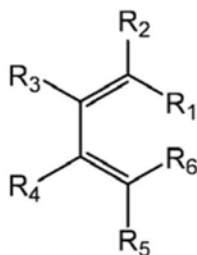
[0034]



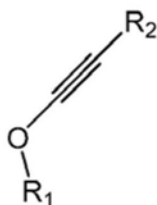
三氟乙基醚



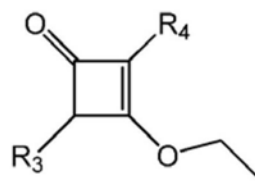
肉桂酸酯/查耳酮



丁二烯



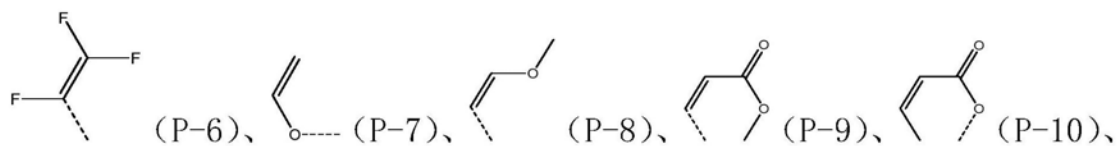
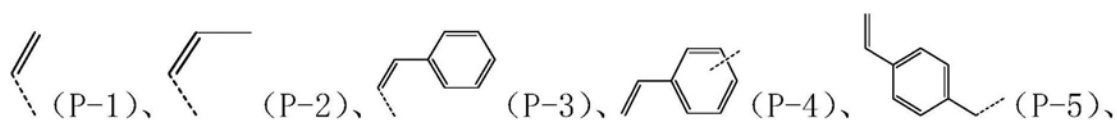
乙氧基乙炔



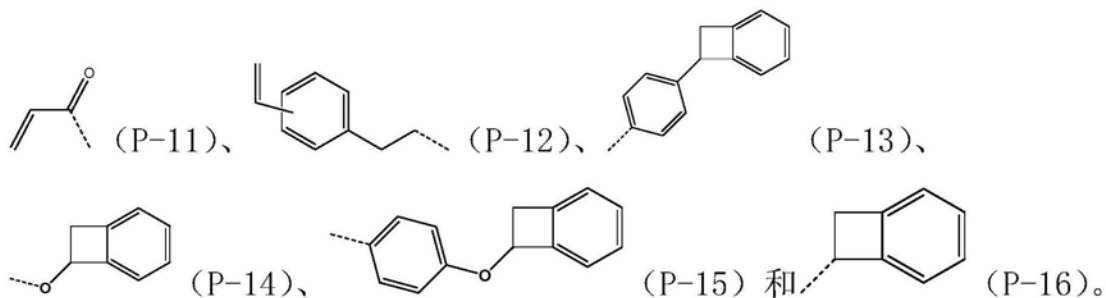
3-乙氧基环丁-2-烯酮

[0035] 其中“ $R_1$ 至 $R_{12}$ ”基团独立地为氢、氘、 $C_1$ - $C_{30}$ 烷基、杂原子取代的 $C_1$ - $C_{30}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{30}$ 芳基、杂原子取代的 $C_1$ - $C_{30}$ 芳基或代表树脂结构的另一部分；优选地氢、氘、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、杂原子取代的 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{20}$ 芳基、杂原子取代的 $C_1$ - $C_{20}$ 芳基或代表树脂结构的另一部分；优选地氢、氘、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基、杂原子取代的 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{10}$ 芳基、杂原子取代的 $C_1$ - $C_{10}$ 芳基或代表树脂结构的另一部分；优选地氢、氘、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、杂原子取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基或代表树脂结构的另一部分。在本发明的一个优选实施例中，可连接“ $R_1$ 至 $R_{12}$ ”基团以形成稠环结构。

[0036] 在又一实施例中，可聚合基团的实例包括：

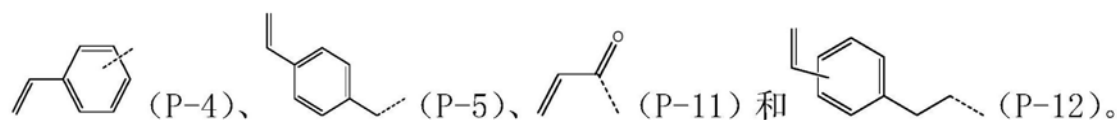


[0037]

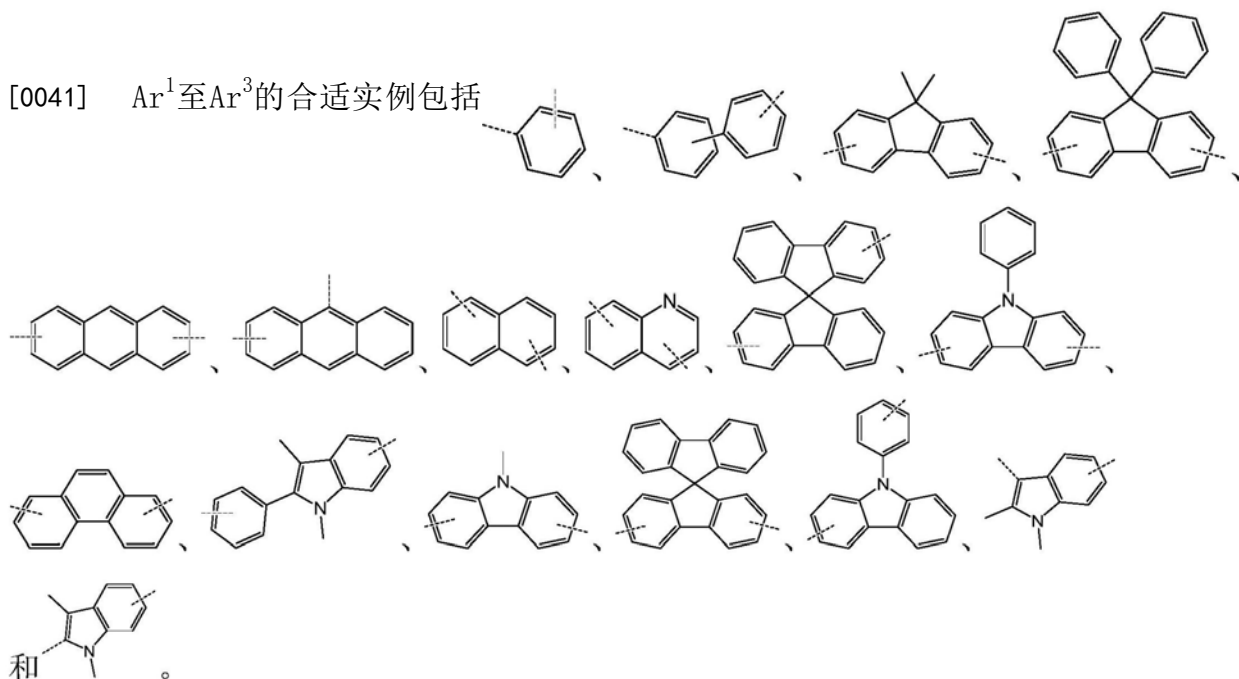


[0038] 优选地,可聚合基团选自

[0039]



[0040] 在一个实施例中,本发明的电活性基团具有式 $\text{NAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ ,其中 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 和 $\text{Ar}^3$ 独立地为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{50}$ 芳香族取代基。

[0041]  $\text{Ar}^1$ 至 $\text{Ar}^3$ 的合适实例包括

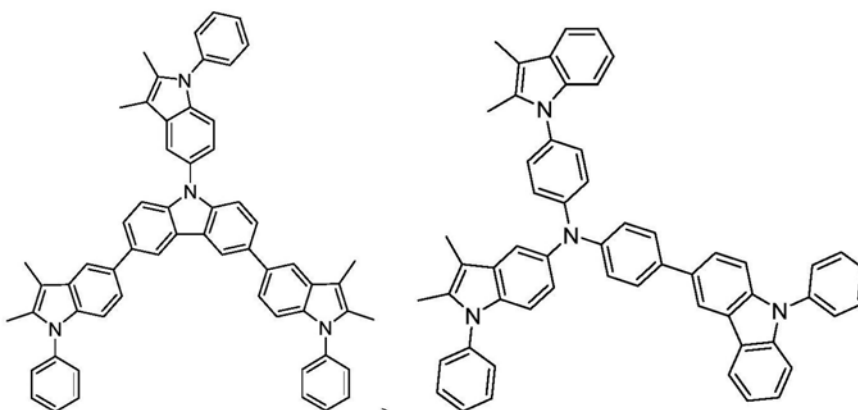
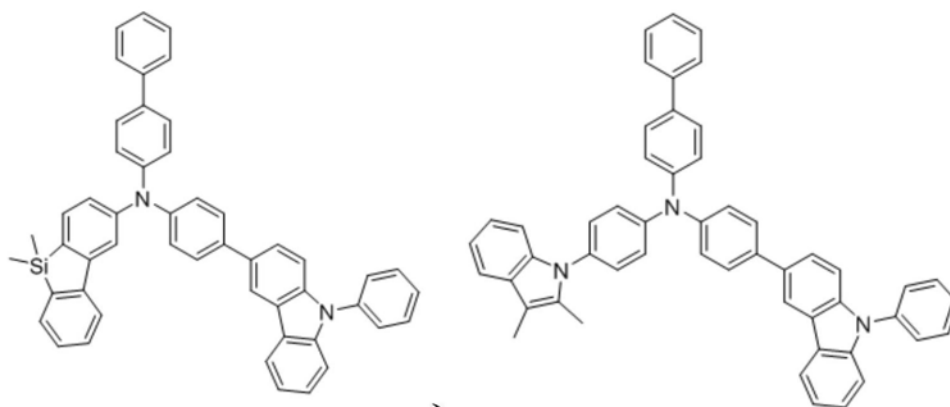
[0042] 优选地,式 $\text{NAr}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3$ 的电活性基团含有总共4至20个芳香环;优选地至少5个、优选地至少6个;优选地不超过18个、优选地不超过15个、优选地不超过13个。优选地, $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 和 $\text{Ar}^3$ 中的每一个独立地含有至少10个碳原子,优选地至少12个;优选地不超过45个、优选地不超过42个、优选地不超过40个。在优选实施例中, $\text{Ar}^2$ 和 $\text{Ar}^3$ 各自独立地含有至少10个碳原子,优选地至少15个、优选地至少20个;优选地不超过45个、优选地不超过42个、优选地不

超过40个;且 $Ar^1$ 含有不超过35个碳原子,优选地不超过25个、优选地不超过15个。脂肪族碳原子(例如 $C_1$ - $C_6$ 烷基取代基)或非芳香环碳原子(例如,茛的9-碳)包括在Ar取代基中的碳原子的总数中。Ar基团可含有杂原子,优选地N、O或S;优选地N;优选地不含除氮以外的杂原子的Ar基团。优选地,在式 $NAr^1Ar^2Ar^3$ 的化合物中仅存在一个连接基团。优选地,Ar基团包含联苯基、茛基、亚苯基、咪唑基和吡啶基中的一种或多种。

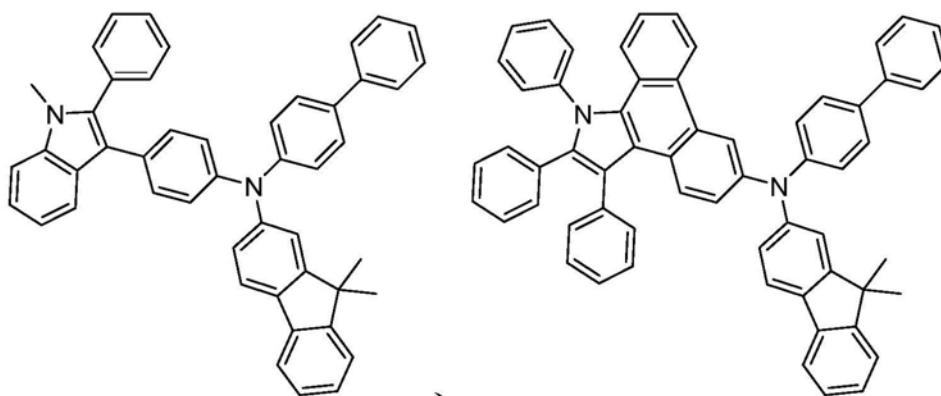
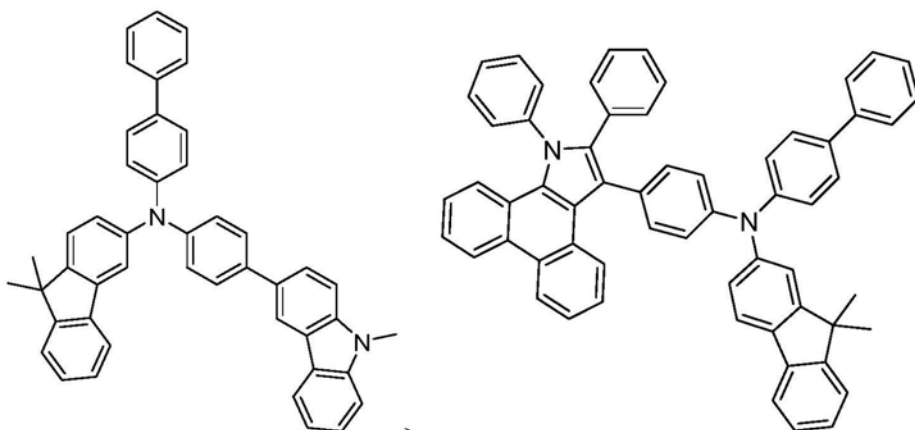
[0043] 当Ar取代基中的一个中的一个氮原子是三芳基胺氮原子时, $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 和 $Ar^3$ 基团可以不同方式定义,取决于哪个氮原子被认为是式 $NAr^1Ar^2Ar^3$ 中的氮原子。在这种情况下,应解释氮原子和Ar基团以便满足权利要求限制。

[0044] 优选地, $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 和 $Ar^3$ 共同含有不超过五个氮原子,优选地不超过四个、优选地不超过三个。

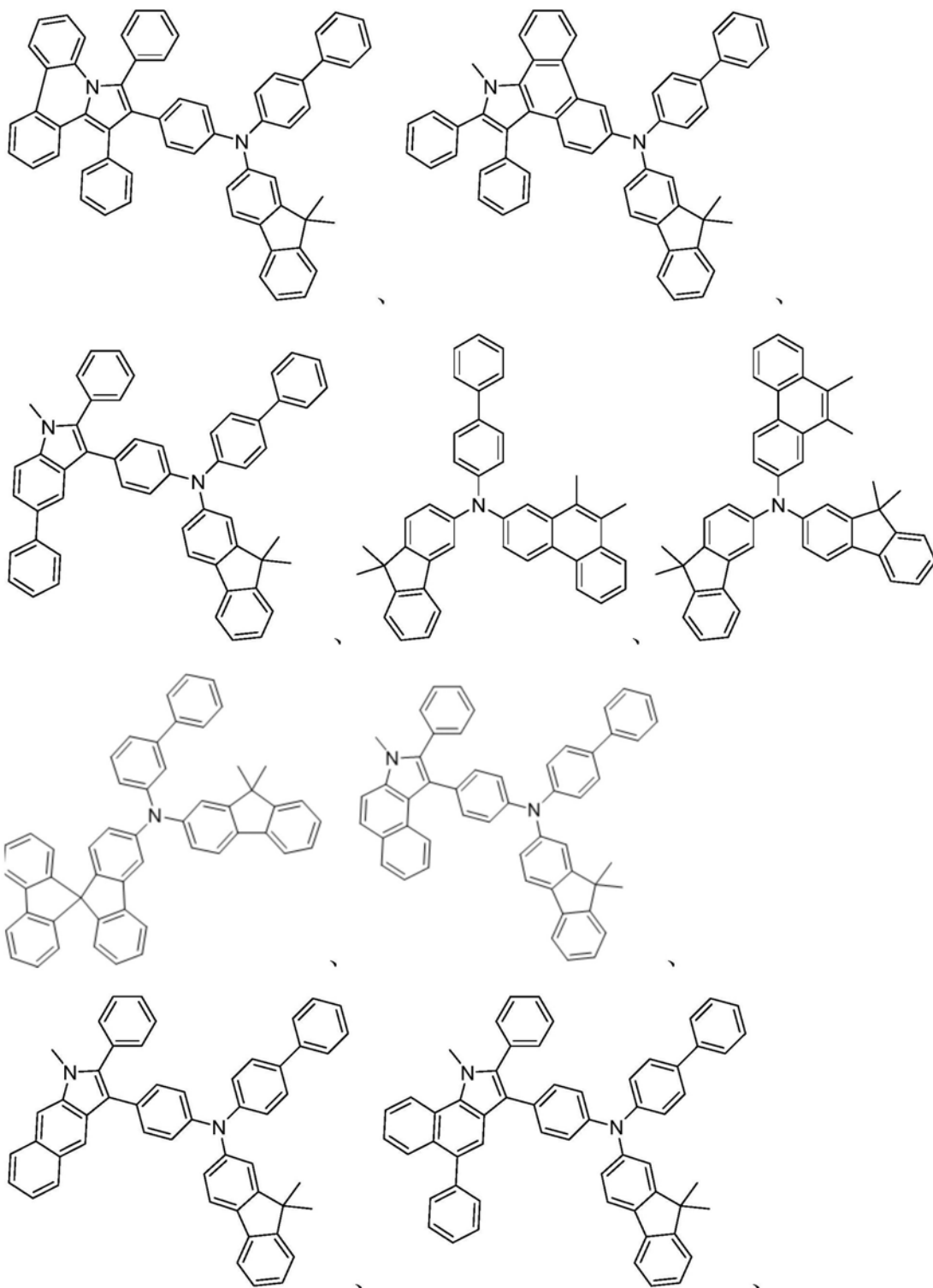
[0045] 具有式 $NAr^1Ar^2Ar^3$ 的电活性基团的合适实例含有以下:

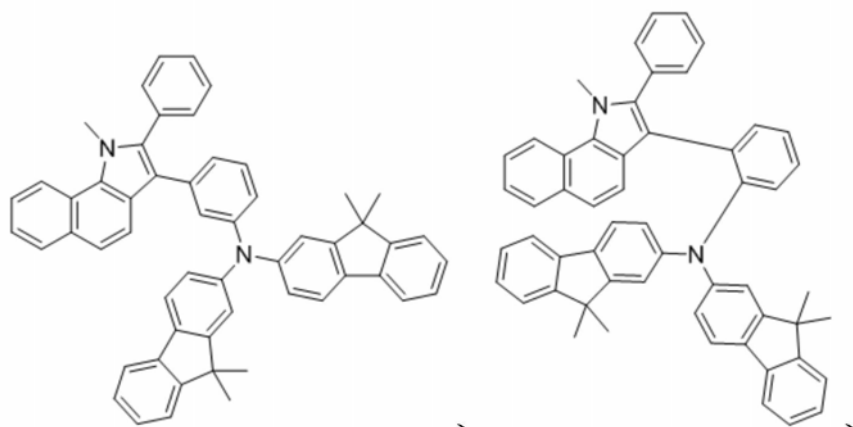
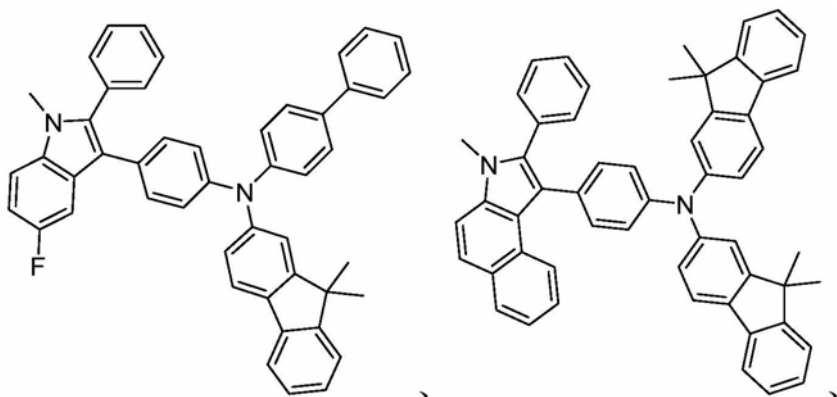


[0046]

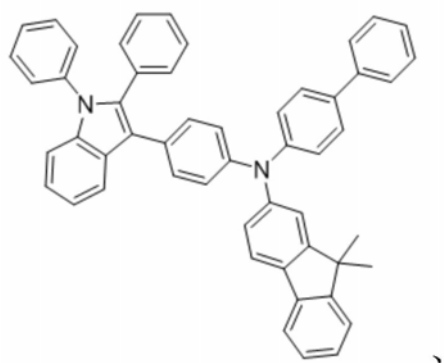
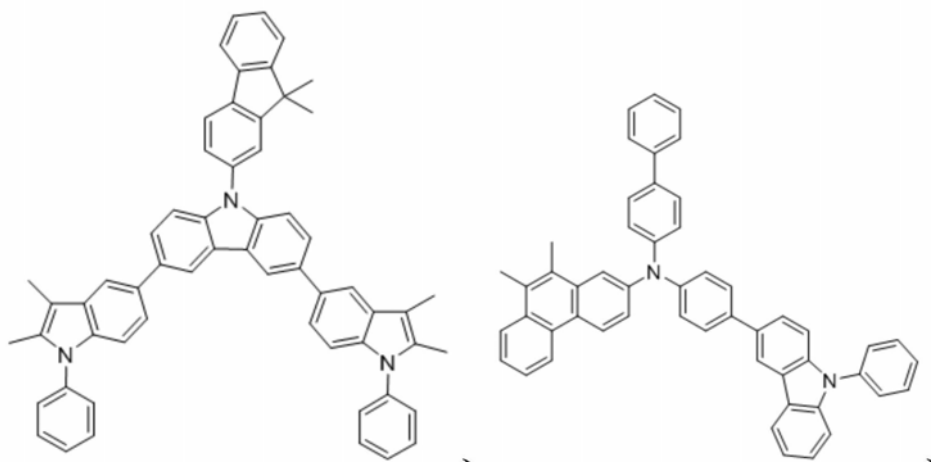


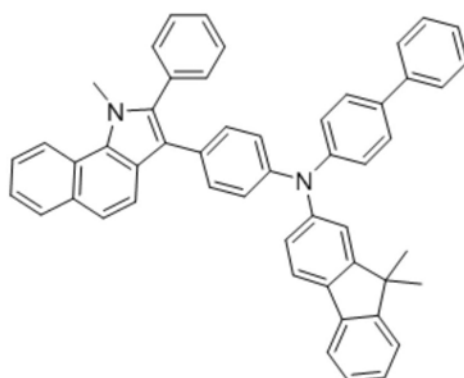
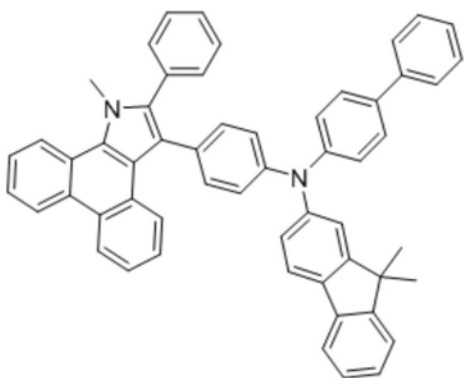
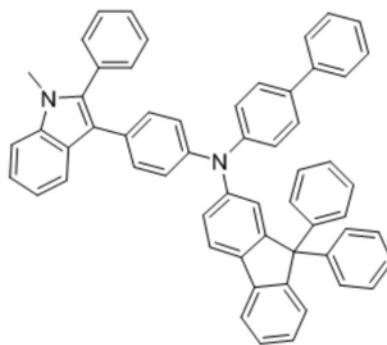
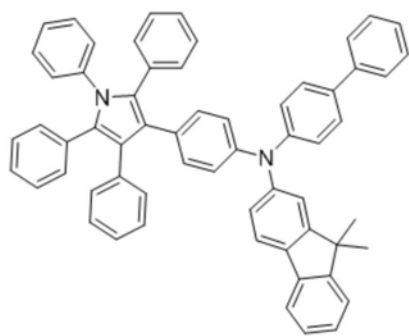




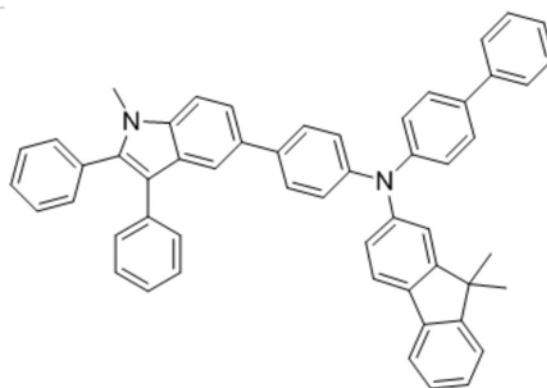
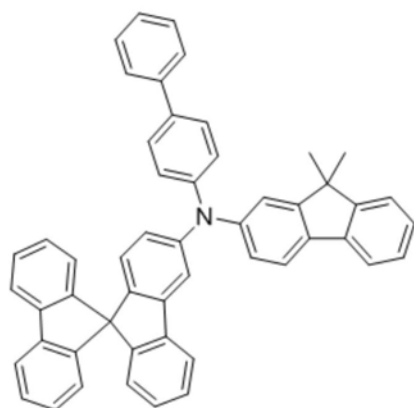
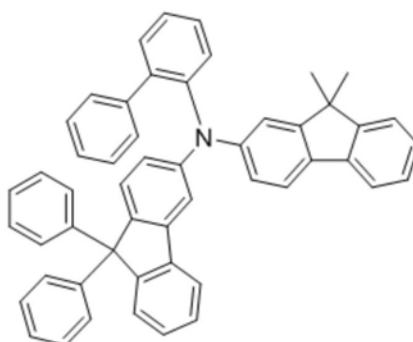
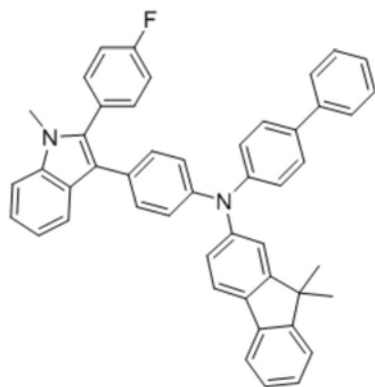


[0048]

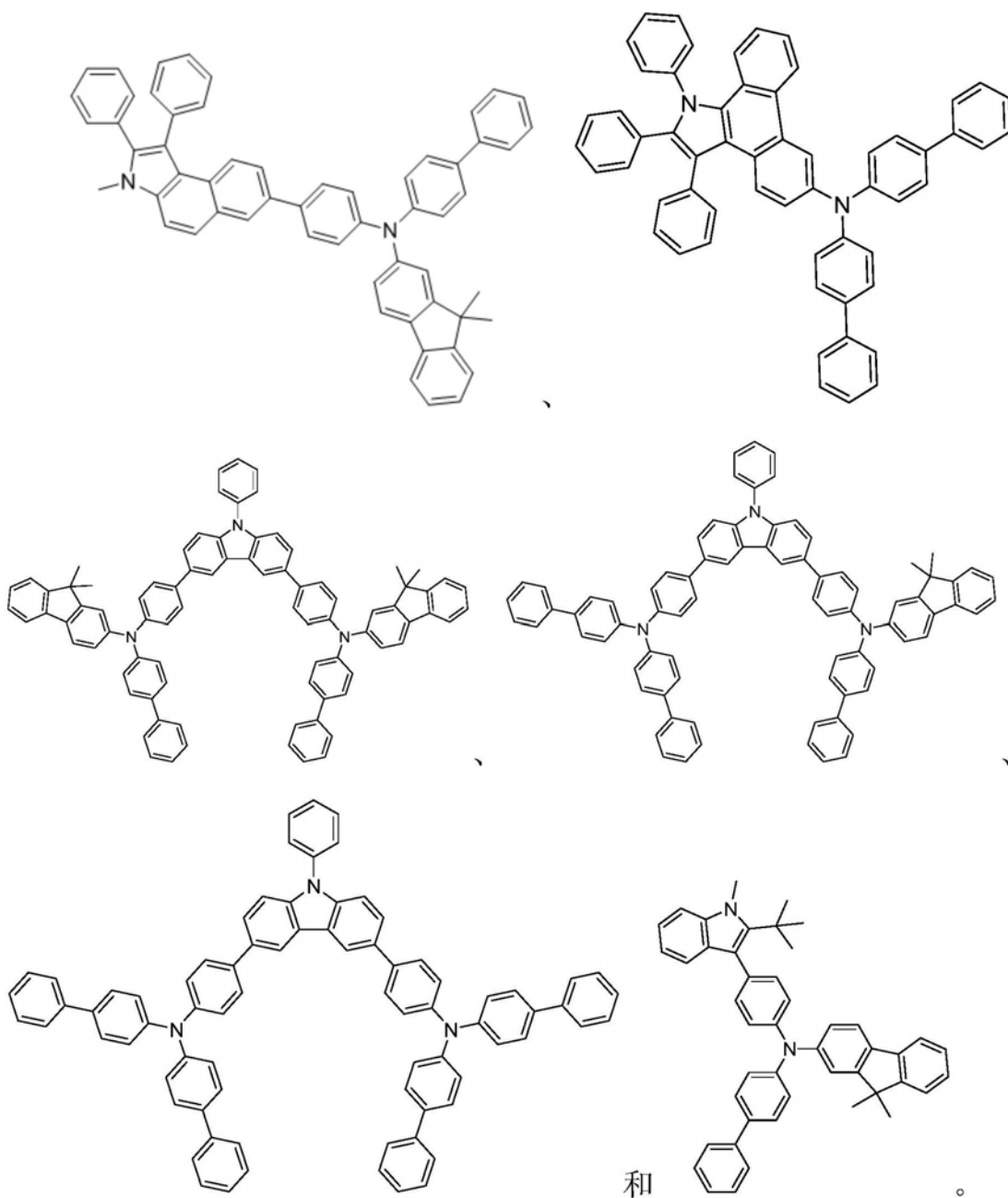




[0049]

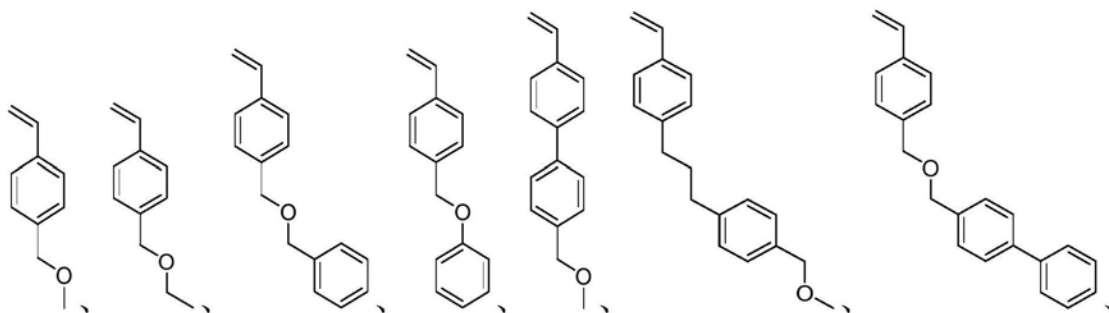


[0050]

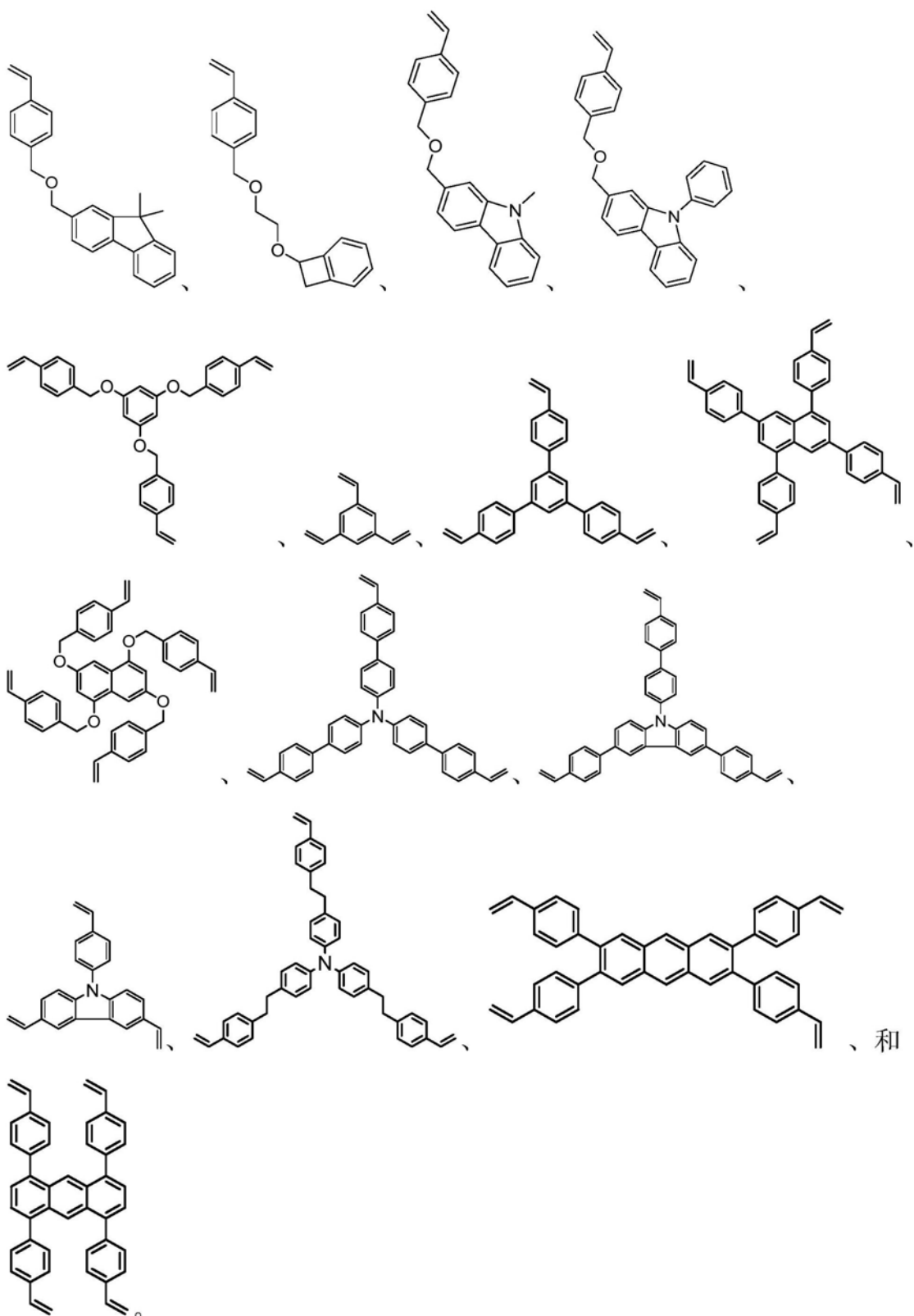


[0051] 在另一实施例中, 聚合物包含选自以下列表的第二单体。

[0052]



[0053]



[0054] 优选地, 聚合物包含小于50%的第二单体, 优选地小于40%、优选地小于30%、优选地小于20%、优选地小于10%。

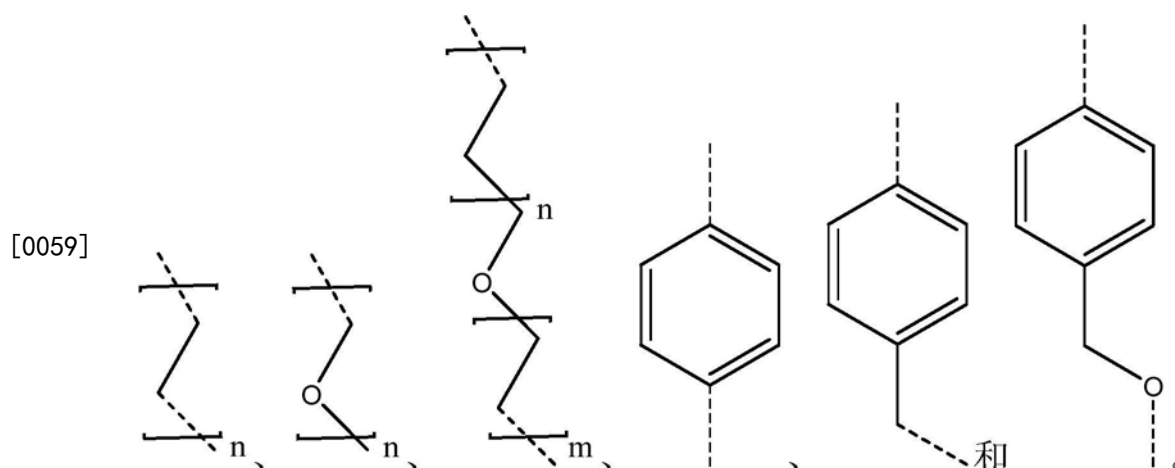
[0055] 第二单体的 $M_w$ 小于5,000, 优选地小于3,000、优选地小于2,000且优选地小于1,000。

[0056] 本发明的可聚合基团和电活性基团通过选自由以下组成的组的连接基团连接: 共

价键;-O-;-亚烷基-;-亚芳基-;-亚烷基-亚芳基-;-亚芳基-亚烷基-;-O-亚烷基-;-O-亚芳基-;-O-亚烷基-亚芳基-;-O-亚烷基-O-;-O-亚烷基-O-亚烷基-O-;-O-亚芳基-O-;-O-亚烷基-亚芳基-O-;-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-,其中n为2至20的整数;-O-亚烷基-O-亚烷基-;-O-亚烷基-O-亚芳基-;-O-亚芳基-O-;-O-亚芳基-O-亚烷基-;和-O-亚芳基-O-亚芳基。

[0057] 在一个实施例中,连接基团是芳氧基连接基,具有至少一个与氧原子连接的苄基碳原子。优选地,芳氧基连接基是醚、酯或苄醇。优选地,芳氧基连接基具有两个与氧原子连接的苄基碳原子。苄基碳原子不是芳香环的一部分,而是与具有5个至30个碳原子(优选地5个至20个)的芳香环、优选苯环的环碳连接的碳原子。在另一实施例中,连接基团是与乙烯基连接的烷基、芳基、杂烷基、杂芳基连接基。

[0058] 在一个实施例中,连接基团包含选自以下列表的结构。



[0060] 任选地,聚合物可以进一步包含p-掺杂剂,其可以是pKa≤4的有机布朗斯特酸(Bronsted acid);包含正芳香离子和阴离子的路易斯酸(Lewis acid);或热酸产生剂(thermal acid generator,TAG),其是pKa≤2的有机布朗斯特酸的铵盐或吡啶盐或有机磺酸的酯。

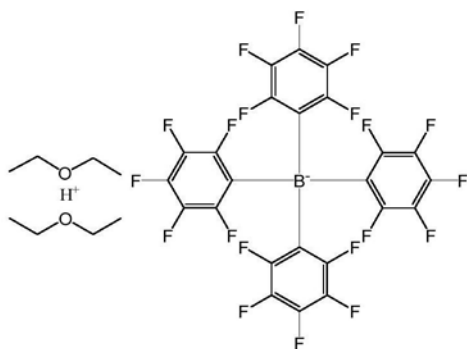
[0061] 在一个实施例中,有机布朗斯特酸的pKa≤2,优选地≤0。优选地,有机布朗斯特酸是芳香族烷基或全氟烷基磺酸;羧酸;质子化的醚;或式Ar<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ar<sub>5</sub>的化合物,其中Ar<sub>4</sub>是苯基、烷基苯基或三氟甲基苯基,且Ar<sub>5</sub>是硝基苯基。

[0062] 在一个实施例中,正芳香离子具有七个至五十个碳原子,优选地七个至四十个。在

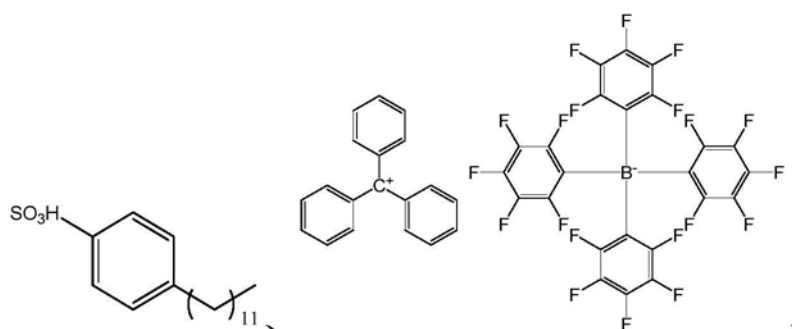
优选实施例中,正芳香离子是卓鎓离子或具有式  $\text{X}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_4\text{A})_3$  的离子,其中A是芳香环中的一个或多个上的取代基且为H、D、CN、CF<sub>3</sub>或(Ph)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>(通过Ph连接);X是C、Si、Ge或Sn。优选地,X是C。优选地,A在所有三个环上是相同的。

[0063] 在一个实施例中,阴离子是具有式  $\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_4$  的四芳基硼酸盐,其中R表示零至五个选自F和CF<sub>3</sub>的非氢取代基。优选地,R表示四个环中的每一个上的五个取代基,优选地五个氟取代基。

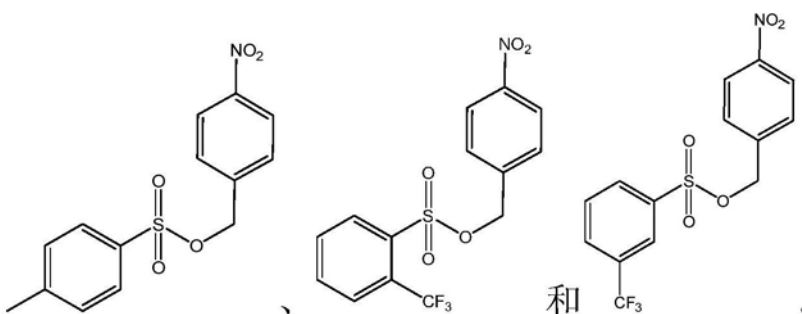
[0064] 优选地,用于本发明的酸催化剂包括选自以下列表的布朗斯特酸、路易斯酸或TAG。在一个实施例中,TAG的降解温度≤280℃。



[0065]

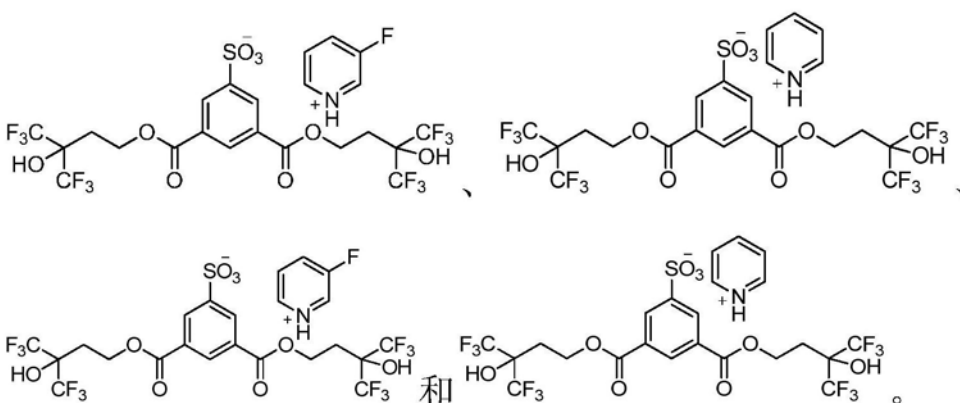


[0066]



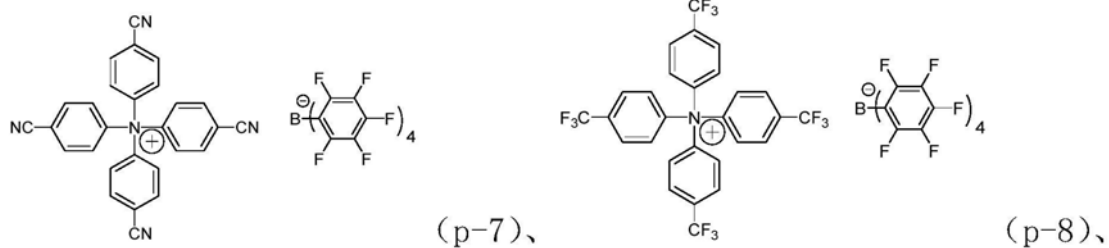
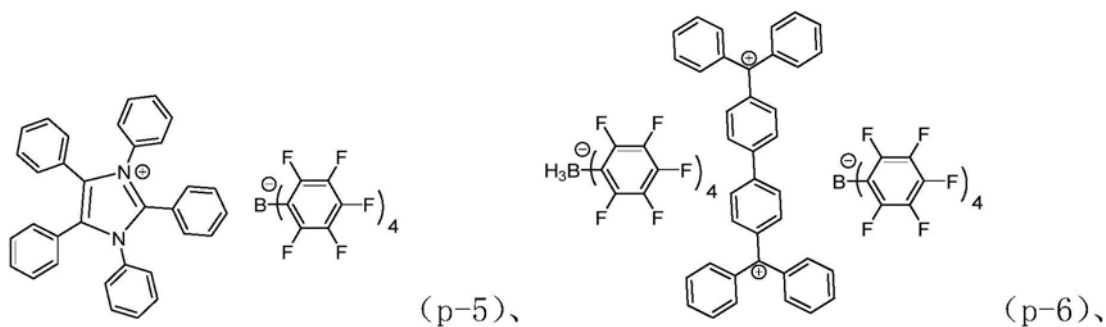
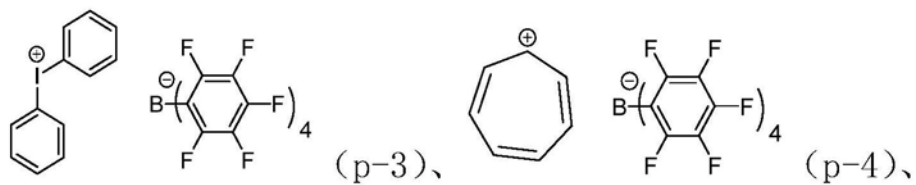
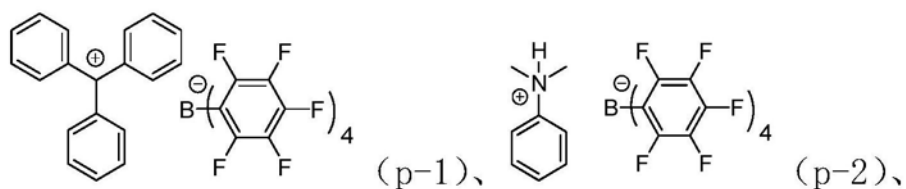
[0067] 特别优选的TAG是有机铵盐,优选地,选自以下列表的吡啶盐。

[0068]

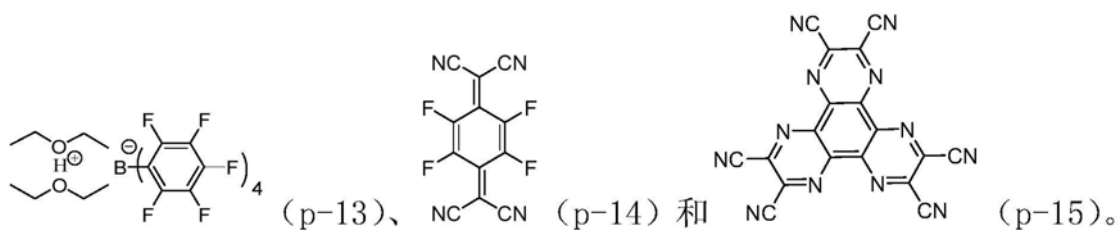
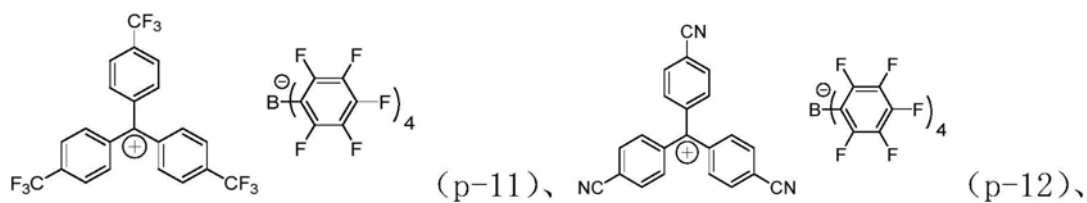
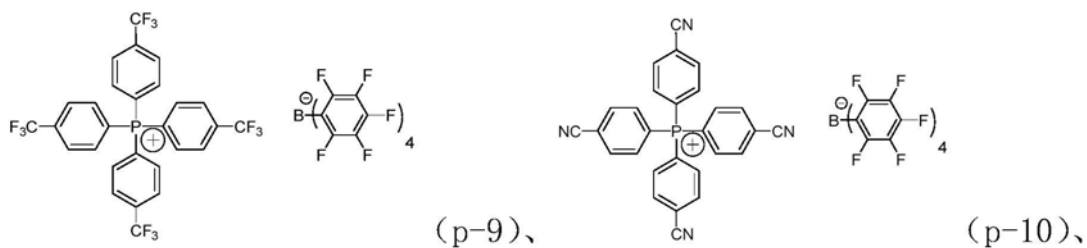


[0069] 任选地,聚合物可进一步与一种或多种选自中性和离子化合物的p-掺杂剂共混,所述中性和离子化合物包括三苯甲基盐、铵盐、碘鎓盐、卓鎓盐、咪唑鎓盐、磷鎓盐、氧鎓盐及其混合物。优选地,离子化合物选自三苯甲基硼酸盐、硼酸铵、硼酸碘鎓盐、硼酸卓鎓盐、硼酸咪唑鎓盐、硼酸磷鎓盐、硼酸氧鎓盐或其混合物。用于本公开的p-掺杂剂的合适实例包括以下化合物(p-1)至(p-15):

[0070]

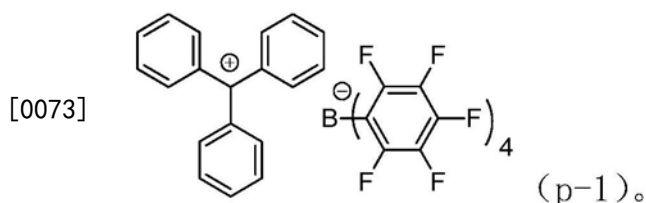


[0071]



[0072] 优选地,p-掺杂剂是以下化合物(p-1):





[0074] 以聚合物的总重量计, p-掺杂剂以以下量存在于本公开中: 1重量%或更多、3重量%或更多、5重量%或更多、或甚至7重量%或更多; 并且同时20重量%或更少、15重量%或更少、12重量%或更少、或甚至10重量%或更少。

[0075] 任选地, p-掺杂剂可以作为单独层存在。不受理论的限制, p-掺杂剂可以在聚合物沉积之后扩散到聚合物中。任选地, 可通过热处理加速p-掺杂剂的扩散。

[0076] 当制备溶液用于在衬底上涂覆聚合物时, 如通过气相色谱法-质谱法 (GC/MS) 所测量的, 优选地溶剂的纯度为至少99.8重量%, 优选地至少99.9重量%。优选地, 溶剂的RED值 (如使用CHEMCOMP 2.8.50223.1版从汉森溶解度参数 (Hansen solubility parameter) 计算的相对能量差 (relative energy difference) (相对于聚合物)) 小于1.2, 更优选地小于1.0。优选溶剂包括芳香烃和芳香族-脂肪族醚, 优选地具有六至二十个碳原子的那些。苯甲醚、均三甲苯、二甲苯和甲苯是特别优选的溶剂。

[0077] 优选地, 本发明的聚合物作为薄层存在于衬底上。优选地, 根据本发明产生的聚合物膜的厚度为1nm至100微米, 优选地至少10nm、优选地至少30nm、优选地不大于10微米、优选地不大于1微米、优选地不大于300nm。

[0078] 可以通过已知或建议用于制造有机电子器件的各种类型的溶液加工技术中的任何一种来沉积本发明的聚合物。例如, 可以使用如喷墨印刷、喷嘴印刷、胶版印刷、转移印刷或丝网印刷的印刷方法; 或例如使用如喷涂、旋涂或浸涂的涂覆方法来沉积聚合物溶液。在溶液沉积之后, 去除溶剂, 这可以通过使用常规方法如真空干燥和/或加热来实行。通过溶液法, 优选地通过旋涂法或喷墨法优选地在衬底上形成膜。

[0079] 当已由旋涂产生膜时, 主要通过溶液中的固体含量和旋转速率来确定旋涂膜厚。例如, 在2000rpm旋转速率下, 2、5、8和10重量%的聚合物配制溶液分别产生30、90、160和220nm的膜厚。

[0080] 通过在表面上涂覆聚合物组合物而形成的聚合物层可以在50至150°C (优选地80至120°C) 的温度下烘烤, 优选地小于五分钟, 然后在以下温度下进行热交联: 120至280°C; 优选地至少140°C、优选地至少160°C、优选地至少170°C; 优选地不大于230°C、优选地不大于215°C。优选地, 在烘烤和退火之后, 湿膜收缩5%或更小。优选地, 暴露于热气氛的持续时间为2分钟或更长; 更优选地5分钟或更长。优选地, 气氛是惰性的; 更优选地, 气氛含有1重量%或更少的氧气; 更优选地, 气氛含有99重量%或更多的氮气。

[0081] 聚合物薄层可进一步交联。可通过将层溶液暴露于热和/或光化辐射包括UV光、 $\gamma$ 射线或x射线来实行交联。可在引发剂 (其在热量或照射下分解) 存在下进行交联以产生引发交联反应的自由基或离子。交联可在制造器件期间原位进行。在交联之后, 由其制得的聚合物层优选地不含在暴露于光、正电荷、负电荷或激子的情况下为反应性或可分解的残余部分。

[0082] 优选地, 聚合物层耐溶剂溶解 (耐溶剂性有时称作“溶剂正交性”)。耐溶剂性是有

用的,因为在制备含有本发明的聚合物组合物的QLED层之后,可以将后续层施加到含有本发明的组合物的层上。在许多情况下,将通过溶液法来施加后续层。期望后续溶液法中的溶剂不溶解或显著降解含有本发明的组合物的层。可以重复溶液沉积和交联的方法以建立多层。

[0083] 当本发明的聚合物组合物存在于HTL中时,优选地将通过溶液法形成HTL。可将后续层施加到HTL上;所述后续层通常是发射层。如果通过溶液法施加后续层,则优选地HTL对在施加后续层的溶液法中所用的溶剂中溶解具有抗力。

[0084] 示例性有机电子器件包含半导体纳米颗粒作为器件中的发射层。此器件包含衬底、第一电极、空穴注入层、空穴传输层(如本文所公开)、纳米颗粒、电子传输层和第二电极。衬底通常包含光学透明的电绝缘玻璃或光学透明的电绝缘聚合物。第一电极可以包含光学透明的导电聚合物或金属氧化物。第一电极的实例是氧化铟锡、氧化锡、聚吡咯薄膜、聚苯胺薄膜、聚噻吩薄膜等。用于空穴注入层的合适的空穴注入材料是PEDOT:PSS(聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸盐)),其为两种离聚物的聚合物混合物。电子传输层包含氧化锌或氧化钛纳米颗粒。第二电极(其充当阴极)包含金属膜,其实例是铝膜。其它材料可用于第一电极、空穴注入层、电子传输层和第二电极中。

[0085] 在实施例中,显示器件可以是像素化发光二极管,其可以发射单色光(单一波长)或多色光(具有不同波长的光)。例如,其可以发射白光或可以发射红光、绿光和蓝光,这些光可以组合以产生白光。此制品可用于在整个可见光谱中产生光。

[0086] 在实施例中,显示器件可以具有颜色转换层。颜色转换层可包含周期性纳米球,其有助于提取器件中的受限光并且还增加有效光路以实现更有效的颜色转换。

[0087] 本文所公开的材料可用于平板显示器、弯曲显示器和透明显示器以及多层显示器中。

[0088] 本文所公开的材料可用作照明,例如白色照明、红色照明、保形光涂层、颜色调节照明、标牌照明等。

[0089] 实例

[0090] 以下实例说明本公开的实施例。除非另有指示,否则所有份数和百分比都按重量计。

[0091] 所有溶剂和试剂均可购自商业销售商,例如西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)、东京化成工业株式会社(TCI)和阿法埃莎(Alfa Aesar),并且以最高可用纯度使用,和/或当必要时,在使用前再结晶。干燥溶剂从自产纯化/分配系统(己烷、甲苯以及四氢呋喃)获得或购自西格玛奥德里奇。涉及“水敏感化合物”的所有实验均在“经烘箱干燥”玻璃器皿中在氮气气氛下或手套箱中进行。

[0092] 在实例中使用以下标准分析设备和方法。

[0093] 凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)

[0094] 凝胶渗透色谱法(GPC)用于分析聚合物的分子量。使2mg的HTL聚合物溶解在1mL THF中。通过0.20 $\mu$ m聚四氟乙烯(PTFE)针筒过滤器过滤溶液,并将50 $\mu$ L滤液注入GPC系统中。使用以下分析条件:泵:Waters<sup>TM</sup> e2695分离模块,标称流率为1.0毫升/分钟;洗脱剂:飞世尔科技公司(Fisher Scientific)HPLC级别THF(稳定的);注入器:沃特斯(Waters) e2695分离模块;柱:来自Polymer Laboratories Inc.的两个5 $\mu$ m混合C柱,保持在40 $^{\circ}$ C下;检测器:

昭和 (Shodex) RI-201 差示折射率 (Differential Refractive Index, DRI) 检测器; 校准: 来自 Polymer Laboratories Inc. 的 17 种聚苯乙烯标准材料, 在 3742 kg/mol 至 0.58 kg/mol 的范围内拟合至 3 阶多项式曲线。

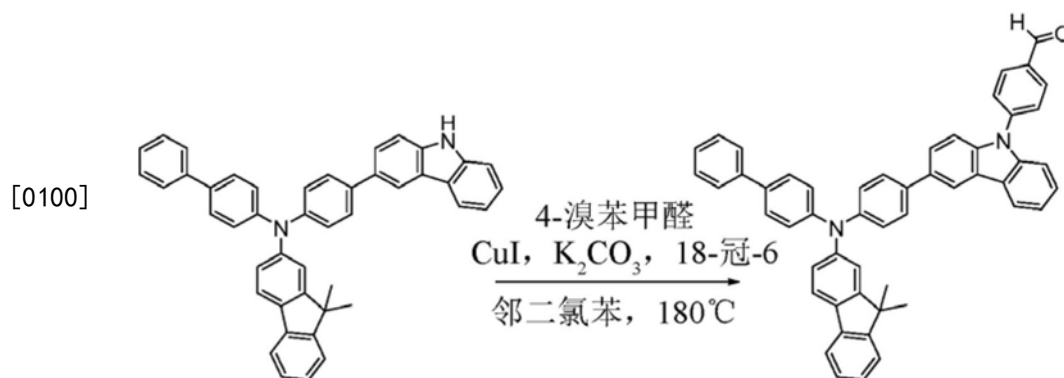
[0095] 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

[0096] 在 30℃ 下, 在瓦里安 (Varian) VNMRs-500 或 VNMRs-400 分光计上获得  $^1\text{H}$ -NMR 光谱 (500 MHz 或 400 MHz)。化学位移参考  $\text{CDCl}_3$  中的四甲基硅烷 (TMS) (6:000)。

[0097] 液相色谱法-质谱法 (LC/MS)

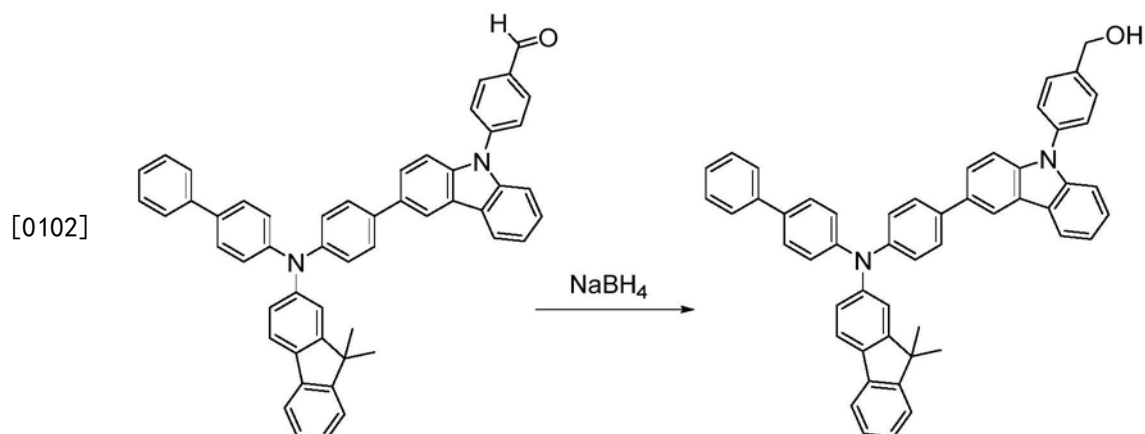
[0098] 如下进行常规的液相色谱法/质谱法 (LC/MS) 研究。在以 PI 模式运行的通过双电喷雾界面 (ESI) 连接到安捷伦 (Agilent) 6520 四极飞行时间 (Q-TOF) MS 系统的安捷伦 1200SL 二元液相色谱仪 (LC) 上注入一微升的等分样品, 如 “1 mg/ml 四氢呋喃 (THF) 溶液”。使用以下分析条件: 柱: 安捷伦 Eclipse XDB-C18, 4.6\*50 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ; 柱烘箱温度: 30℃; 溶剂 A: THF; 溶剂 B: 0.1% 水/乙腈中的甲酸 (体积/体积, 95/5); 梯度: 在 0-6 分钟内 40-80% 溶剂 A, 并保持 9 分钟; 流量: 0.3 毫升/分钟; UV 检测器: 二极管阵列, 254 nm; MS 条件: 毛细管电压: 3900 kV (阴性), 3500 kV (阳性); 模式: 阴性和阳性; 扫描: 100-2000 amu; 速率: 1 秒/扫描; 去溶剂化温度: 300℃。

[0099] HTL1 单体的合成

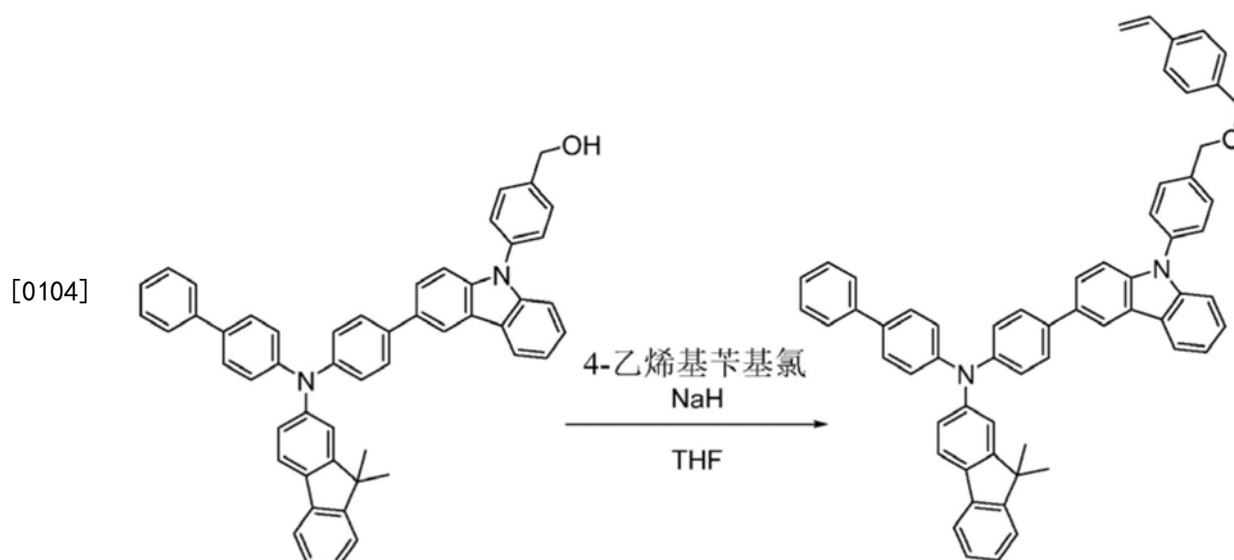


[0101] 4-(3-(4-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基)-9H-呋唑-9-基)苯甲醛的合成: 将 N-(4-(9H-呋唑-3-基)苯基)-N'-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺 (2.00 g, 3.318 mmol, 1.0 当量)、4-溴苯甲醛 (0.737 g, 3.982 mmol, 1.2 当量)、CuI (0.126 g, 0.664 mmol, 0.2 当量)、碳酸钾 (1.376 g, 9.954 mmol, 3.0 当量) 和 18-冠-6 (86 mg, 10 mol%) 装入圆底烧瓶中。将烧瓶用氮气冲洗并连接到回流冷凝器。加入 10.0 mL 经过脱气的无水 1,2-二氯苯, 并使混合物回流 48 小时。将冷却的溶液用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  饱和水溶液淬灭, 并用二氯甲烷萃取。对合并后的有机级分进行干燥, 并通过蒸馏去除溶剂。通过在硅胶上进行色谱法 (己烷/氯仿梯度) 来纯化粗残余物, 并得到亮黄色固体产物 (2.04 g)。产物具有以下特征:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.13 (s, 1H), 8.37 (d,  $J=2.0$  Hz, 1H), 8.20 (dd,  $J=7.7, 1.0$  Hz, 1H), 8.16 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.83 (d,  $J=8.1$  Hz, 2H), 7.73-7.59 (m, 7H), 7.59-7.50 (m, 4H), 7.50-7.39 (m, 4H), 7.39-7.24 (m, 10H), 7.19-7.12 (m, 1H), 1.47 (s, 6H)。  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  190.95, 155.17, 153.57, 147.21, 146.98, 146.69, 143.38, 140.60, 140.48, 139.28, 138.93, 135.90, 135.18, 134.64, 134.46, 133.88, 131.43, 128.76, 127.97, 127.81, 126.99, 126.84, 126.73, 126.65, 126.54, 126.47, 125.44, 124.56, 124.44, 124.12, 123.98, 123.63, 122.49, 120.96, 120.70, 120.57, 119.47, 118.92, 118.48, 110.05, 109.92, 46.90,

27.13。



[0103] (4-(3-(4-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯基)甲醇的合成:在氮气覆盖层下将式1(4.36g,6.17mmol,1.00当量)装入圆底烧瓶中。将此材料溶解在40mL 1:1THF:EtOH中。分批加入硼氢化物(0.280g,7.41mmol,1.20当量),并将此材料搅拌3小时。用1M HCl小心地淬灭反应混合物,并用多份二氯甲烷萃取产物。将合并后的有机级分用碳酸氢钠饱和和水溶液洗涤、用MgSO<sub>4</sub>干燥并浓缩成粗残余物。通过色谱法(己烷/二氯甲烷梯度)纯化此材料,并得到白色固体产物(3.79g)。产物具有以下特征:<sup>1</sup>H-NMR(500MHz,CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ 8.35(s,1H),8.19(dt,J=7.8,1.1Hz,1H),7.73-7.56(m,11H),7.57-7.48(m,2H),7.48-7.37(m,6H),7.36-7.23(m,9H),7.14(s,1H),4.84(s,2H),1.45(s,6H)。<sup>13</sup>C-NMR(126MHz,CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ 155.13,153.56,147.24,147.02,146.44,141.27,140.60,140.11,140.07,138.94,136.99,136.33,135.06,134.35,132.96,128.73,128.44,127.96,127.76,127.09,126.96,126.79,126.62,126.48,126.10,125.15,124.52,123.90,123.54,123.49,122.46,120.66,120.36,120.06,119.43,118.82,118.33,109.95,109.85,64.86,46.87,27.11。

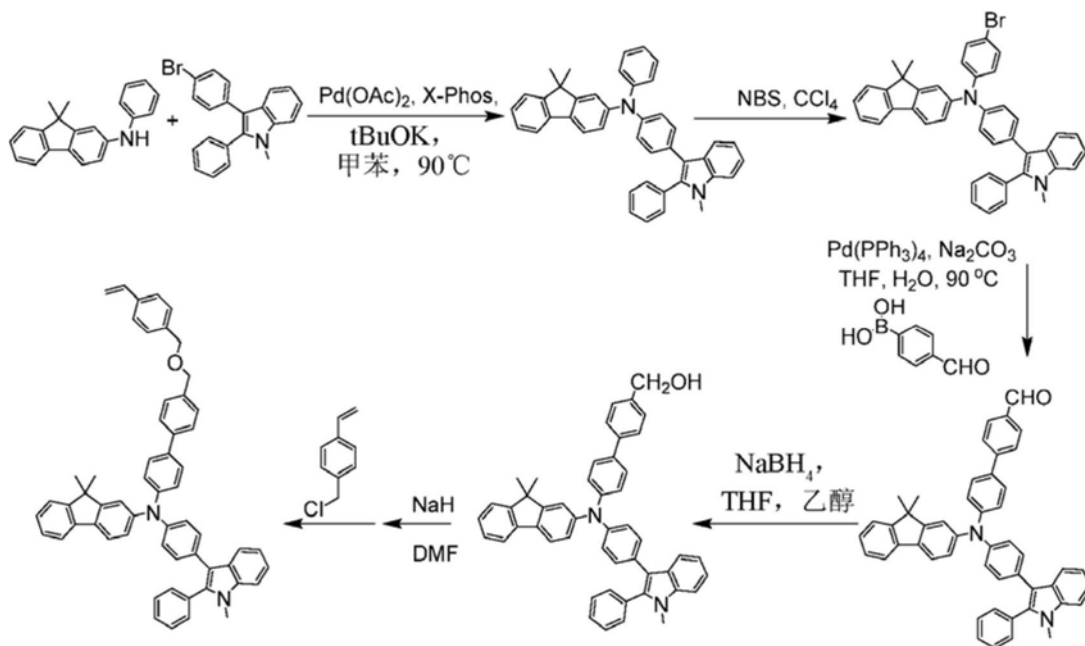


[0105] N-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基-N-(4-(9-(4-((4-乙烯基苄基)氧基)甲基)苯基)-9H-咔唑-3-基)苯基)-9H-芴-2-胺的合成:在氮气填充的手套箱中,将(4-(3-(4-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯基)甲醇

(4.40g, 6.21mmol, 1.00当量) 和 35mL THF 装入 100mL 圆底烧瓶中。分批加入氢化钠 (0.224g, 9.32mmol, 1.50当量), 并将混合物搅拌 30 分钟。连接回流冷凝器, 将此单元密封并从手套箱中取出。注入 4-乙炔基苄基氯 (1.05mL, 7.45mmol, 1.20当量), 并将混合物回流直至消耗原料。将反应混合物冷却 (冰浴) 并用异丙醇小心地淬灭。加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  饱和水溶液, 并用乙酸乙酯萃取产物。将合并后的有机级分用盐水洗涤、用  $\text{MgSO}_4$  干燥、过滤、浓缩, 并通过在二氧化硅上进行色谱法来纯化。产物具有以下特征:  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.35 (s, 1H), 8.18 (dt,  $J=7.8, 1.0\text{Hz}$ , 1H), 7.74-7.47 (m, 14H), 7.47-7.35 (m, 11H), 7.35-7.23 (m, 9H), 7.14 (s, 1H), 6.73 (dd,  $J=17.6, 10.9\text{Hz}$ , 1H), 5.76 (dd,  $J=17.6, 0.9\text{Hz}$ , 1H), 5.25 (dd,  $J=10.9, 0.9\text{Hz}$ , 1H), 4.65 (s, 4H), 1.45 (s, 6H)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155.13, 153.56, 147.25, 147.03, 146.43, 141.28, 140.61, 140.13, 138.94, 137.64, 137.63, 137.16, 137.00, 136.48, 136.37, 135.06, 134.35, 132.94, 129.21, 128.73, 128.05, 127.96, 127.76, 126.96, 126.94, 126.79, 126.62, 126.48, 126.33, 126.09, 125.14, 124.54, 123.89, 123.54, 123.48, 122.46, 120.66, 120.34, 120.04, 119.44, 118.82, 118.31, 113.92, 110.01, 109.90, 72.33, 71.61, 46.87, 27.11。

#### [0106] HTL2单体的合成

[0107]

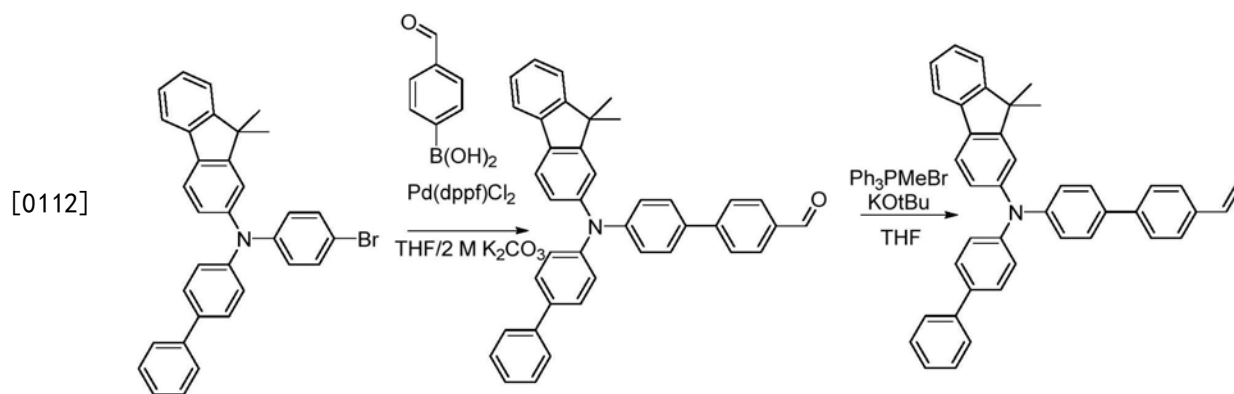


[0108] 4'-((9,9-二甲基-9H-芴-2-基)(4-(1-甲基-2-苯基-1H-吡啶-3-基)苯基)氨基)-[1,1']-联苯-4-甲醛的合成: 在 80℃、氮气气氛下将 N-(4-溴苯基)-9,9-二甲基-N-(4-(1-甲基-2-苯基-1H-吡啶-3-基)苯基)-9H-芴-2-胺 (1) (12.9g, 20mmol)、(4-甲酰基苯基)硼酸 (1.07g, 30mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (693mg, 1155, 3%)、2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.14g, 30mmol, 15mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) 和 45mL THF 的混合物加热 12 小时。冷却至室温后, 在真空下去除溶剂, 并用二氯甲烷萃取残余物。冷却至室温后, 在真空下去除溶剂, 且然后添加水。用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取混合物。收集有机层, 并在无水硫酸钠上干燥。过滤后, 蒸发滤液以去除溶剂, 并通过在硅胶上进行色谱法来纯化残余物以得到淡黄色固体 (产率: 75%)。MS (ESI): 671.80  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS, ppm):  $\delta$  10.03 (s, 1H), 7.94 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.64 (m, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.41 (m, 9H), 7.23 (m, 8H), 7.09 (m, 3H), 3.69 (s, 3H), 1.43 (s, 6H)。

[0109] (4'-((9,9-二甲基-9H-芴-2-基)(4-(1-甲基-2-苯基-1H-吡啶-3-基)苯基)氨基)-[1,1'-联苯]-4-基)甲醇的合成:在氮气气氛下,将 $\text{NaBH}_4$  (2.26g, 60mmol) 加入40℃的4'-((9,9-二甲基-9H-芴-2-基)(4-(1-甲基-2-苯基-1H-吡啶-3-基)苯基)氨基)-[1,1'-联苯]-4-基)甲醚(10g, 15mmol)在50mL THF和50mL乙醇中的溶液中。使溶液在室温下搅拌2小时。然后,加入盐酸水溶液直至pH5,并再维持添加30分钟。在真空下去除溶剂,并用二氯甲烷萃取残余物。然后,产物通过去除溶剂而获得,并不经进一步纯化用于下一步(产率:95%)。MS (ESI): 673.31  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。

[0110] 9,9-二甲基-N-(4-(1-甲基-2-苯基-1H-吡啶-3-基)苯基)-N-(4'-(((4-乙烯基苄基)氧基)甲基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-芴-2-胺的合成:将NaH (482mg, 20.1mmol) 加入(4'-((9,9-二甲基-9H-芴-2-基)(4-(1-甲基-2-苯基-1H-吡啶-3-基)苯基)氨基)-[1,1'-联苯]-4-基)甲醚(9.0g, 13.4mmol)在50mL干燥DMF中的溶液中,然后将混合物在室温下搅拌1小时。通过注射器将4-乙烯基苄基氯(3.05g, 20.1mmol)加入上述溶液中。将混合物加热至50℃持续24小时。用水淬灭后,将混合物倒入水中以去除DMF。过滤残余物并用二氯甲烷溶解所得固体,接着用水洗涤所得固体。在真空下去除溶剂,并用二氯甲烷萃取残余物。然后,通过在硅胶上进行柱色谱法来获得产物(产率:90%)。MS (ESI): 789.38  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。1H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS, ppm):  $\delta$ 7.59 (d, 4H), 7.48 (m, 2H), 7.40 (m, 18H), 7.22 (m, 8H), 6.71 (dd, 1H), 5.77 (d, 1H), 5.25 (d, 1H), 4.58 (s, 4H), 3.67 (s, 3H), 1.42 (s, 6H)。

[0111] HTL3单体的合成



[0113] 4'-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)-[1,1'-联苯]-4-甲醚的合成:将[1] (20g, 38.7mmol, 1当量)、4-甲酰基苯基硼酸(6.42g, 42.6mmol, 1.1当量)、四氢呋喃(315mL)和2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液(58mL)装入装配有热电偶、带有 $\text{N}_2$ 入口的冷凝器和隔膜的1L 3颈圆底烧瓶中。将混合物搅拌并用 $\text{N}_2$ 喷射30分钟。加入 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (0.55g, 0.75mmol, 0.02当量),并将反应加热至回流达21小时。蒸馏去掉四氢呋喃,并将反应用水(300mL)稀释,并用二氯甲烷( $2 \times 300\text{mL}$ )萃取。将合并后的有机相用 $\text{MgSO}_4$ 干燥、过滤并浓缩到二氧化硅上。使用梯度洗脱剂(1柱体积己烷增加至1:1己烷:二氯甲烷超过8柱体积,然后维持10柱体积的1:1比率)对此材料进行色谱分析。将合并后的级分浓缩,以得到亮黄色固体(15.2g, 72%, 纯度99.5%)。

[0114]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ 9.74 (s, 1H), 7.61 (2H, dd,  $J=8\text{Hz}$ , 2Hz), 7.55 (2H, dd,  $J=20\text{Hz}$ , 2.4Hz), 7.50-7.46 (5H, 多峰), 7.37-7.11 (15H, 多峰), 1.28 (s, 6H)。

[0115]  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ 190.64, 155.70, 153.83, 148.64, 147.24, 147.05, 146.04, 140.76, 139.10, 136.52, 135.61, 135.38, 133.68, 130.22, 129.01, 128.43, 128.36, 127.39,

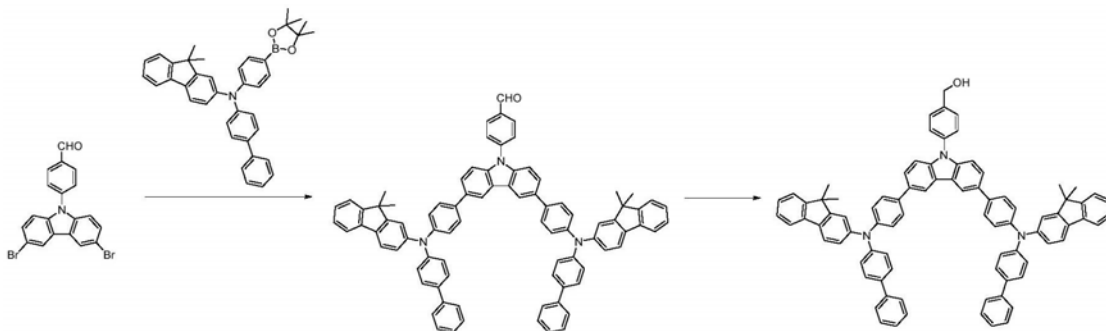
127.18, 127.12, 126.95, 126.94, 124.93, 124.44, 123.82, 122.74, 121.29, 119.88, 119.61, 46.95z, 26.93。

[0116] N-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基-N-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-芴-2-胺的合成:将甲基三苯基溴化磷(18.44g, 51.6mmol, 2当量)和干燥的四氢呋喃(148mL)装入装配有热电偶、带有N<sub>2</sub>入口的冷凝器和隔膜的500mL圆底烧瓶3颈圆底烧瓶中。加入叔丁醇钾(6.8g, 60.6mmol, 2.3当量),并将混合物搅拌15分钟。将4'-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)-[1,1'-联苯]-4-甲醛[9](14.03g, 25.9mmol, 1当量)溶解在干燥的四氢呋喃(74mL)中并加入甲基三苯基溴化磷溶液中。将反应在室温下搅拌16小时。加入水(4mL),并通过二氧化硅塞过滤混合物。用二氯甲烷(423g)冲洗垫,并将滤液吸附到二氧化硅上并通过色谱法使用梯度洗脱剂(1柱体积己烷增加至80:20己烷:二氯甲烷超过19柱体积,然后维持10柱体积的80:20比率)来纯化。将合并后的级分浓缩,以得到黄色油状固体,将其与甲醇一起研磨,以得到白色固体(10.57g, 76%, 纯度99.8%)。

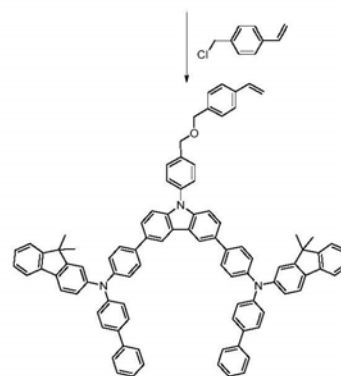
[0117] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ7.55-7.43 (多峰, 11H), 7.33-7.10 (多峰, 13H), 6.63 (1H, dd, J=20Hz, 12Hz) 5.66 (1H, dd, J=20Hz, 1.2Hz), 5.11 (1H, dd, J=12Hz, 1.2Hz), 1.27 (s, 6H)。

[0118] <sup>13</sup>C NMR (101MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ155.61, 153.85, 147.66, 147.57, 147.39, 140.91, 140.28, 139.25, 136.82, 136.51, 136.04, 135.41, 135.19, 128.98, 128.28, 128.02, 127.78, 127.34, 127.04, 127.02, 126.98, 126.94, 124.60, 124.52, 124.15, 122.71, 121.23, 119.81, 119.30, 113.42, 46.93, 26.94。

[0119] HTL4单体的合成



[0120]



[0121] 4-(3,6-双(4-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯甲醛的合成:在80℃、氮气下,将4-(3,6-二溴-9H-咔唑-9-基)苯甲醛(6.00g, 17.74mmol)、N-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-9H-芴-2-胺(15.70g, 35.49mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.96g)、7.72g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、

100mL THF和30mLH<sub>2</sub>O的混合物加热过夜。在冷却至室温之后,在真空下去除溶剂,并用二氯甲烷萃取残余物。然后,通过在硅胶上进行柱色谱法(其中石油醚和二氯甲烷作为洗脱剂)来获得产物,以提供所需产物(14.8g,产率92%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>,ppm):10.14(s,1H),8.41(d,2H),8.18(d,2H),7.86(d,2H),7.71(dd,2H),7.56-7.68(m,14H),7.53(m,4H),7.42(m,4H),7.26-7.35(m,18H),7.13-7.17(d,2H),1.46(s,12H)。

[0122] (4-(3,6-双(4-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯基)甲醇的合成:将4-(3,6-双(4-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯甲醛(10.0g,8.75mmol)溶解在80mL THF和30mL乙醇中。在氮气气氛下历经2小时加入NaBH<sub>4</sub>(1.32g,35.01mmol)。然后,加入盐酸水溶液直至pH5,并保持搅拌混合物30分钟。在真空下去除溶剂,并用二氯甲烷萃取残余物。然后,将产物在真空下干燥并不经进一步纯化用于下一步。

[0123] N,N'-((9-(4-(((4-乙基苄基)氧基)甲基)苯基)-9H-咔唑-3,6-二基)双(4,1-亚苄基))双(N-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺)的合成:将0.45g 60%NaH加入10.00g 4-(3,6-双(4-([1,1'-联苯]-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯基)甲醇的100mL干燥的DMF溶液中。在室温下搅拌1小时后,通过注射器加入2.00g 1-(氯甲基)-4-乙基苯。将溶液在60℃、N<sub>2</sub>下搅拌并通过TLC跟踪。在消耗原料之后,将溶液冷却并倒入冰水中。在过滤和分别用水、乙醇和石油醚洗涤之后,获得粗产物,并在50℃真空烘箱中干燥过夜,且然后通过快速二氧化硅柱色谱法用二氯甲烷和石油醚(1:3至1:1)的洗脱剂的梯度演变来纯化。通过从乙酸乙酯中重结晶和使得能够实现99.8%纯度的柱色谱法进一步纯化粗产物。ESI-MS(m/z,离子):1260.5811,(M+H)<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>,ppm):8.41(s,2H),7.58-7.72(m,18H),7.53(d,4H),7.38-7.50(m,12H),7.25-7.35(m,16H),7.14(d,2H),6.75(q,1H),5.78(d,1H),5.26(d,1H),4.68(s,4H),1.45(s,12H)。

[0124] HTL聚合物的制备:

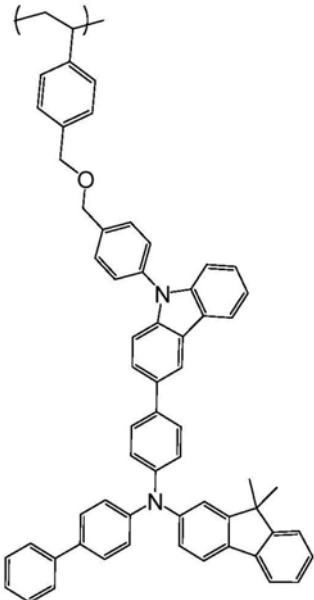
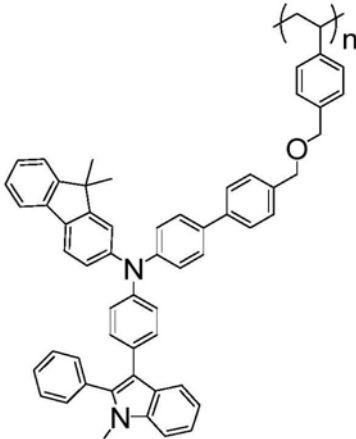
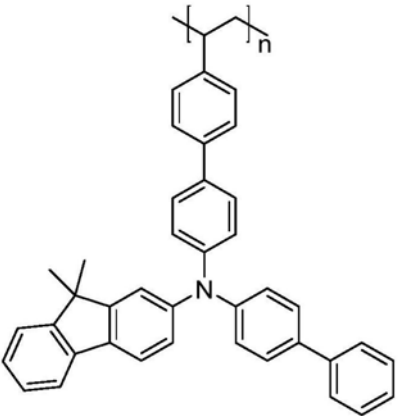
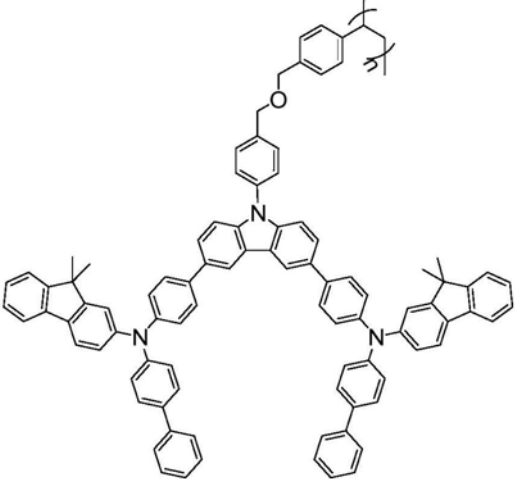
[0125] 在手套箱中,将单体(1.00当量)溶解在苯甲醚(电子级,0.25M)中。将混合物加热至70℃,并注入AIBN溶液(甲苯中0.20M,5mol%)。搅拌混合物直至完全消耗单体,至少24小时(可以加入2.5mol%的部分AIBN溶液以完全转化)。用甲醇(10倍的苯甲醚体积)沉淀聚合物并通过过滤分离。用额外部分的甲醇冲洗过滤的固体。将过滤的固体重新溶解在苯甲醚中,并重复沉淀/过滤顺序两次多。将分离的固体置于50℃真空烘箱中过夜以去除残余溶剂。

[0126] HTL聚合物结构和分子量(MW)

[0127] M<sub>n</sub>:数均MW;M<sub>w</sub>:重均MW;M<sub>z</sub>:Z均MW;M<sub>z+1</sub>:Z+1均MW。PDI=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>:多分散性



[0128]

	
<p>HTL1 聚合物</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ <math>M_n = 21,501</math> Da</li> <li>■ <math>M_w = 45,164</math> Da</li> <li>■ <math>M_z = 73,186</math> Da</li> <li>■ <math>M_{z+1} = 102,927</math> Da</li> <li>■ PDI = 2.10</li> <li>■ 本体 <math>T_g = 180^\circ\text{C}</math></li> </ul>	<p>HTL2 聚合物</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ <math>M_n = 27,171</math> Da</li> <li>■ <math>M_w = 59,262</math> Da</li> <li>■ <math>M_z = 104,762</math> Da</li> <li>■ <math>M_{z+1} = 157,817</math> Da</li> <li>■ PDI = 2.18</li> <li>■ 本体 <math>T_g = 165^\circ\text{C}</math></li> </ul>
	
<p>HTL3 聚合物</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ <math>M_n = 22,175</math> Da</li> <li>■ <math>M_w = 58,355</math> Da</li> <li>■ <math>M_z = 101,033</math> Da</li> <li>■ <math>M_{z+1} = 148, \text{ Da}</math></li> <li>■ PDI = 2.63</li> </ul>	<p>HTL4 聚合物</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ <math>M_n = 21,482</math> Da</li> <li>■ <math>M_w = 67,058</math> Da</li> <li>■ <math>M_z = 132,385</math> Da</li> <li>■ <math>M_{z+1} = 226,405</math> Da</li> <li>■ PDI = 3.12</li> <li>■ 本体 <math>T_g = 210^\circ\text{C}</math></li> </ul>

[0129] QLED器件制造

[0130] 如下构造QLED器件。使用具有像素化锡掺杂氧化铟(ITO)电极(Ossila Inc.)的玻璃衬底(20mm×15mm)。使用氧等离子体处理ITO。空穴注入层(HIL)是可购自西格玛奥德里

奇的Plexcore™ OC RG-1200 (聚(噻吩-3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基)。用0.45微米聚偏二氟乙烯(PVDF)针筒过滤器过滤HIL溶液,并通过动态旋涂沉积到层中,由此将20μL溶液分配到旋转衬底上。旋转速度为约2000RPM,以获得约40nm的膜厚。使用泡沫拭子用甲苯去除覆盖电极的一部分的沉积膜的一些部分。然后将器件在150℃下在惰性气氛中的热板上退火30分钟。

[0131] 为了形成空穴传输层(HTL),在升高的温度(<100℃)下将每种HTL聚合物单独溶解在电子级苯甲醚(2%重量/重量)中,以确保完全溶解并通过0.2μm聚四氟乙烯(PTFE)过滤器。通过动态旋涂将此材料沉积到层中,由此将20μL溶液分配到旋转衬底上。调节每种材料的旋转速度(约2000RPM),以获得约40nm的膜厚。使用泡沫拭子用甲苯去除覆盖电极的一部分的沉积膜的一些部分。然后将器件在205℃下在惰性气氛中的热板上退火10分钟。由聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,40-(N-(4-仲-丁基苯基))二苯胺)](TFB)和2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基喹啉并二甲烷(F4TCNQ)的50:50混合物组成的充分研究的文献HTL用作参考。

[0132] 发光层选自以下列表。通过动态旋涂将每种材料沉积到层中,由此将20μL溶液分配到旋转衬底上。调节每种材料的旋转速度(约2000至4000RPM),以获得约5-15nm的膜厚。使用泡沫拭子用甲苯去除覆盖电极的一部分的沉积膜的一些部分。然后将器件在180℃下在惰性气氛中的热板上退火10分钟。

[0133] 使用的发光层材料如下:

[0134] 1) CdSe/ZnS (520nm发射);

[0135] 2) InP/ZnS (620nm发射);和

[0136] 3) CdS/CdSe/ZnSe DHNR (600nm发射)。

[0137] CdSe/ZnS和InP/ZnS购自奥德里奇,目录号分别为748021和776777。量子点以~20mg/ml的浓度分散在甲苯中,并按原样使用。

[0138] 根据以下程序合成DHNR。

[0139] 从西格玛奥德里奇获得工业级三辛基氧化膦(90%)、工业级三辛基膦(TOP)(90%)、工业级油酸(90%)、工业级十八烯(90%)、CdO(99.5%)、乙酸锌(99.99%)、硫粉(99.998%)和硒粉(99.99%)。从PCI Synthesis获得正十八烷基膦酸(ODPA)。从Fischer Scientific获得ACS级氯仿和甲醇。所有化学品均按原样使用。

[0140] CdS纳米棒的合成:以与已建立的方法14类似的方式制备CdS纳米棒。在N<sub>2</sub>气氛下在标准舒伦克线(Schlenk line)中进行反应。首先,将在50mL三颈圆底烧瓶中的2.0g(5.2mmol)三辛基氧化膦、0.67g(2.0mmol)ODPA和0.13g(2.0mmol)CdO在真空、150℃下脱气30分钟,且然后利用搅拌加热至350℃。当在350℃下形成Cd-ODPA络合物时,烧瓶中的棕色溶液通常在1小时后变得光学透明且无色。然后,将溶液冷却并在150℃下脱气10分钟以去除络合副产物,包括O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。脱气后,将溶液在N<sub>2</sub>气氛下再加热至350℃。用注射器将溶解在1.5mL TOP中的含有16mg(0.5mmol)S的S前体迅速注入到烧瓶中。因此,将反应混合物淬灭到进行CdS生长时的330℃。15分钟后,通过冷却至250℃终止CdS纳米棒生长,其中在CdS纳米棒上进行CdSe生长。取出等分的CdS纳米棒并通过用甲醇和丁醇沉淀来进行清洁以进行表征。通过将Se前体缓慢加入相同的反应烧瓶中形成CdS/CdSe异质结构,如下所述维持在N<sub>2</sub>气氛下。

[0141] CdS/CdSe纳米棒异质结构的合成:以与已建立的方法类似的方式进行棒-棒-棒状纳米棒异质结构的一锅法合成(one-pot synthesis)。在形成CdS纳米棒之后,通过注射器泵以4毫升/小时的速率在250℃下缓慢注入溶解在1.0ml TOP中的含有20mg (0.25mmol) Se的Se前体(总注入时间~15分钟)。然后,允许将反应混合物在通过空气喷射快速冷却之前在250℃下额外搅拌5分钟。取出等分的CdS/CdSe纳米棒异质结构,并通过用甲醇和丁醇沉淀来进行清洁以进行分析。将最终的反应混合物溶解在氯仿中,并以2,000RPM离心。将沉淀物重新溶解在氯仿中以进行下一步。CdS/CdSe纳米棒异质结构的此溶液在稀释10倍时,在CdS带边吸收峰处的光密度为0.75(在具有1cm光程长度的比色皿中)。

[0142] CdS/CdSe/ZnSe DHNR的合成:通过将ZnSe生长到CdS/CdSe纳米棒异质结构上来合成CdS/CdSe/ZnSe DHNR。对于Zn前体,将6mL十八烯、2ml油酸和0.18g (1.0mmol) 乙酸锌在150℃下脱气30分钟。将混合物在N<sub>2</sub>气氛下加热至250℃,并且因此1小时后形成油酸锌。将2mL先前制备的CdS/CdSe储备溶液在冷却至50℃后注入油酸锌溶液中。允许氯仿在70℃真空下蒸发30分钟。通过在250℃下将溶解在2.0ml TOP中的含有39mg (0.50mmol) Se的Se前体缓慢注入到反应混合物中来发起ZnSe生长。CdS/CdSe纳米棒异质结构上的ZnSe厚度由注入的Se量来控制。在注入期望量的Se前体后,通过去除加热罩来终止ZnSe生长。用氯仿和甲醇混合物(体积比1:1)洗涤两次后,最后将CdS/CdSe/ZnSe DHNR分散在甲苯(~30mg ml<sup>-1</sup>)中,

[0143] ZnO合成:ZnO用作电子传输层(electron transport layer,ETL)。根据公开的文献程序合成ZnO。简而言之,将氢氧化钾(1.48g)在甲醇(65ml)中的溶液加入到乙酸锌二水合物(2.95g)在甲醇(125ml)中的溶液中,并将反应混合物在60℃下搅拌2小时。然后将混合物冷却到室温,并且用甲醇洗涤沉淀物两次。将沉淀物悬浮在1-丁醇中以形成最终的ZnO溶液。通过动态旋涂将ZnO沉积到层中,由此将20μL溶液分配到旋转衬底上。调节约2000RPM的旋转速度以获得约30nm的膜厚。使用泡沫拭子用丁醇去除覆盖电极的一部分的沉积膜的一些部分。然后将器件在120℃下在惰性气氛中的热板上退火10分钟。

[0144] 通过在高真空中从石墨坩埚通过阴极荫罩热蒸发来沉积100nm的铝层。

[0145] 如下测试QLED器件。使用来自Ossila Inc.的定制测试板采集在N<sub>2</sub>手套箱内的未封装器件的电流-电压-光(JVL)数据。所述板含有两个部件:1) X100Xtralien™精密测试源,和2) 智能PV和OLED板;以组合形式,这些部件用于在-2V至7V的电压范围内以0.1V的增量测试QLED器件,同时测量电流和光输出。使用包括模拟明视敏感度的光学过滤器(Centronic E系列)的眼睛响应光电二极管测量光输出。将器件放置在板上的测试室内并用光电二极管组件覆盖。通过智能板组件内部的一系列弹簧驱动的金探针,与ITO电极进行电接触。光电二极管位于ITO衬底上方3mm距离处。根据JVL数据,确定关键器件参数,包括达到1000cd/m<sup>2</sup>亮度所需的电压、1000cd/m<sup>2</sup>下QLED的电流效率(以cd/A为单位)以及在QLED中达到10mA/cm<sup>2</sup>电流所需的驱动电压。将几何因子应用于测量的光电二极管电流以考虑光电二极管与衬底之间的距离(3mm)以及衬底上每个像素的相对定位。

[0146] 结果和分析

[0147] 下面列出的HTL聚合物被制成示例量子点发光二极管。示例二极管在所有测试包括由CdSe/ZnS、InP/ZnS和DHNR构成的量子点中的性能都是可接受的。在量子点发射在520至600和至620nm范围内的情况下,示例器件显示出可接受的性能,如下表所列。在球形和棒状量子点的情况下,示例器件显示出可接受的性能。与参考实例相比,HTL化合物引起改善

的QLED器件效率和驱动电压。

[0148] 在520nm处发射球形CdSe/ZnS量子点的QLED器件性能

[0149]	HTL	最高效率 (CD/A)	50 CD/M <sup>2</sup> 下的效率	500 CD/M <sup>2</sup> 下的电压 (V)	10 MA 下的电压 (V)
	HTL1	4.48	3.84	2.4	3.3
	HTL2	1.33	1.12	3.0	3.4
	HTL3	7.03	6.91	3.1	4.0
	HTL4	1.07	0.92	2.8	3.1
	参考	1.21	0.89	3.8	4.1

[0150] 在620nm下发射球形InP/ZnS量子点的QLED器件性能

[0151]	HTL	最高效率 (CD/A)	50 CD/M <sup>2</sup> 下的效率	500 CD/M <sup>2</sup> 下的电压 (V)	10 MA 下的电压 (V)
	HTL1	1.26	1.16	3.1	3.6
	HTL2	0.43	0.35	4.3	3.9
	HTL3	2.13	0.75	4.6	4.7
	HTL4	1.20	0.82	3.6	3.9
	参考	0.22	0.18	4.6	4.0

[0152] 在600nm下发射DHNR的QLED器件性能

[0153]	HTL	最高效率 (CD/A)	50 CD/M <sup>2</sup> 下的效率	500 CD/M <sup>2</sup> 下的电压 (V)	10 MA 下的电压 (V)
	HTL1	0.27	0.20	2.7	2.4
	HTL2	0.49	0.30	3.5	3.3
	HTL3	2.81	0.30	4.8	4.7
	HTL4	0.49	0.23	3.7	3.2
	参考	0.15	0.15	4.8	4.3