



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102668151 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201080058619. 8

(22) 申请日 2010. 11. 24

(30) 优先权数据

09015910. 4 2009. 12. 23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/007131 2010. 11. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/076324 EN 2011. 06. 30

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 马克·詹姆斯

马格达·康凯文斯-麦斯凯万茨

菲利普·爱德华·马伊

拉纳·纳那桑 鲁斯·埃芬贝格尔

克劳斯·邦纳德 埃德加·克吕热

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

H01L 51/00(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

C07F 7/08(2006. 01)

C08K 5/5419(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2009/151978 A1, 2009. 12. 17,

W0 2009/109273 A1, 2009. 09. 11,

US 2004/0188672 A1, 2004. 09. 30,

W0 2009/151978 A1, 2009. 12. 17,

审查员 韩增智

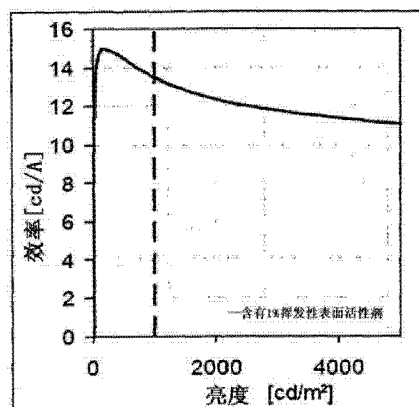
权利要求书2页 说明书47页 附图10页

(54) 发明名称

包含有机半导体化合物的组合物

(57) 摘要

本发明涉及新的包含有机半导体(OSC)和润湿剂的组合物,涉及它们作为油墨用于制备有机电子(OE)器件,尤其是有机光生伏打(OPV)电池和有机发光二极管(OLED)器件的用途,涉及使用该新的组合物制备OE器件的方法,和涉及从这种方法和组合物制备的OE器件,特别是OLED器件和OPV电池。在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 下包含1%挥发性表面活性剂的OE器件的效率是 $13.5\text{cd}/\text{A}$ 。



1. 一种组合物,其包含一种或多种有机半导体化合物、一种或多种有机溶剂和一种或多种降低所述组合物表面张力的润湿剂,其特征在于所述润湿剂是挥发性的,并且不能与所述有机半导体化合物发生化学反应,所述润湿剂具有至多 35mN/m 的表面张力,其中所述有机半导体化合物是发光并另外包含至少一个原子序数大于 38 的原子的有机磷光化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于所述润湿剂是非芳族化合物和 / 或非离子化合物。

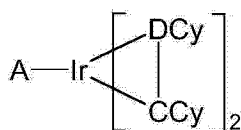
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其特征在于所述润湿剂选自甲基硅氧烷、C₇-C₁₄ 烷烃、C₇-C₁₄ 烯烃、C₇-C₁₄ 炔烃、具有 7 至 14 个碳原子的醇、具有 7 至 14 个碳原子的氟代醚、具有 7 至 14 个碳原子的氟代酯和具有 7 至 14 个碳原子的氟代酮。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂是芳族化合物。

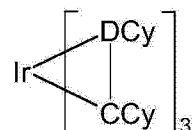
5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂选自芳族烃、苯甲醚、烷基苯甲醚、萘衍生物、烷基萘类、二氢化萘衍生物、四氢化萘衍生物、芳族酯、芳族酮、烷基酮、杂芳族溶剂、卤代芳基金属化合物、苯胺衍生物和 / 或这些化合物的混合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其特征在于所述有机半导体化合物具有 2000g/mol 或更小的分子量。

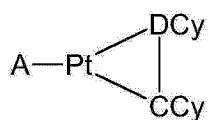
7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于所述磷光化合物是通式 (1) 至 (4) 的化合物:



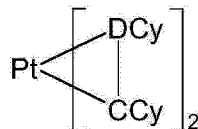
通式 (1)



通式 (2)



通式 (3)



通式 (4)

其中

DCy 在每次出现时相同或不同地是包含至少一个供电子原子的环状基团,所述环状基团经由所述供电子原子键合到金属上,且所述环状基团又任选带有一个或多个取代基 R¹⁸; 基团 DCy 和 CCy 经由共价键彼此连接;

CCy 在每次出现时相同或不同地是包含碳原子的环状基团,所述环状基团通过所述碳原子键合到金属上,且所述环状基团又任选带有一个或多个取代基 R¹⁸;

A 在每次出现时相同或不同地是单阴离子二齿螯合配体;

R¹⁸在每种情况下是相同或不同的,并且是 F, Cl, Br, I, NO₂, CN, 具有 1 至 20 个碳原子

的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团任选被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{19}-$ 、 $-\text{CONR}^{19}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 代替,和其中一个或多个氢原子任选被 F 代替,或具有 4 至 14 个碳原子的芳基或杂芳基基团,其任选被一个或多个非芳族 R^{18} 基团取代,且在同一环上或者在两个不同环上的多个取代基 R^{18} 又任选一起形成单或多环的脂族或芳族环系;和

R^{19} 在每种情况下是相同或不同的,并且是具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团任选被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 代替,和其中一个或多个氢原子任选被 F 代替,或具有 4 至 14 个碳原子的芳基或杂芳基基团,其任选被一个或多个非芳族 R^{18} 基团取代。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其特征在于所述组合物包含至少一种惰性聚合物粘结剂。

9. 根据权利要求 1 至 8 中的一项所述的组合物作为涂料或印刷油墨用于制备有机电子器件的用途。

10. 有机电子器件,其是从根据权利要求 1 至 8 中的一项所述的组合物制备的。

11. 根据权利要求 10 所述的有机电子器件,特征在于其为有机发光二极管、有机场效应晶体管或有机光生伏打器件。

包含有机半导体化合物的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及新的包含有机半导体(OSC)和润湿剂的组合物,涉及它们作为导电油墨用于制备有机电子(OE)器件,尤其是有机光生伏打(OPV)电池和OLED器件的用途,涉及使用该新的制剂制备OE器件的方法,并且涉及从这种方法和组合物制备的OE器件和OPV电池。

背景技术

[0002] 当制备OE器件,如OFET或OPV电池,特别是柔性的器件时,通常使用印刷或涂覆技术,如喷墨印刷、滚动条式印刷、狭缝式染料涂覆或柔性版/凹版印刷施加OSC层。基于用作OSC的大多数现有有机化合物的低溶解度,这些技术需要使用大量的溶剂。为降低溶剂的去湿并增加干膜的水平度,可以使用表面活性剂。尤其是对于小分子的OSC或具有低分子量的聚合物OSC,需要这些添加剂。常规的表面活性剂或润湿剂的使用例如公开在WO 2009/049744中。然而,没有提及明确的实施例。基于大多数OSC材料的低溶解度,表面活性剂的需要量与油墨制剂中OSC材料的量高度相关。

[0003] US 5,326,672公开了使用挥发性表面活性剂控制抗蚀剂结构的漂洗以获得改进的行分辨率。然而,包含所述挥发性表面活性剂的组合物不是用于将任何组分施加到表面上,而是用于漂洗显影的抗蚀图案。没有公开包含任何OSC材料的组合物。

[0004] 此外,用于清洗导电和电子零件的挥发性表面活性剂公开在EP 1 760 140 B1中。然而,EP 1 760 140 B1对于在用于在表面上施加任何层的组合物中使用这些润湿剂没有提供任何的暗示。

[0005] JP 2003-128941 A讨论了产生增强耐受性性能的光固化制剂的配方。根据JP 2003-128941A的教导,可以使用水乳状液用于施加光致抗蚀层以提供环境改善。没有公开包含任何OSC材料的组合物。

[0006] JP 5171117A涉及向粘性丙烯酸树脂和反应性表面活性剂中加入挥发性表面活性剂以形成乳状液。该组合物用于形成晶片加工中的胶带。没有公开包含任何OSC材料的组合物。

[0007] 在现有技术中,使用挥发性表面活性剂或润湿剂以改进在施加包括润湿剂的组合物之前形成的层的粘着性,或改进在漂洗步骤之后施加的层的粘着性。然而,在OSC材料领域中,利用常规的表面活性剂形成的层的粘着性不是关键的。此外,在WO 2009/049744中公开的OE器件显示有用的效率的和寿命。然而,改进OSC层的性能,例如效率、寿命和对于氧化或水的敏感性是一直以来的希望。

[0008] 因此,希望具有适合于制备OE器件,尤其是薄膜晶体管、二极管、OLED显示器和OPV电池的包含OSC的流体,其使得可以制造具有高性能、长寿命、对水或氧化敏感性低的高效OE器件。本发明的一个目的是提供这种改进的流体。另外的目的是提供从这种流体制备OE器件的改进的方法。另外的目的是提供从这种流体和方法获得的改进的OE器件。另外的目的从以下的描述中对于本领域普通技术人员是直观的和显而易见的。

[0009] 令人惊讶地,已经发现通过提供在本发明请求保护的方法、材料和器件,尤其是通过提供使用包含挥发性润湿剂的组合物制备 OE 器件的方法能够实现这些目的,且能够解决上述提到的问题。

发明内容

[0010] 本发明涉及一种组合物,其包含一种或多种有机半导体化合物(OSC)、一种或多种有机溶剂和一种或多种降低所述组合物表面张力添加剂(润湿剂),其特征在于所述润湿剂是挥发性的,并且不能与所述有机半导体化合物发生化学反应。

[0011] 本发明另外涉及如上和以下所述的制剂作为涂料或印刷油墨尤其是用于制备 OE 器件,特别是用于制备薄膜晶体管、二极管、OLED 器件和刚性的或柔性的有机光生伏打(OPV) 电池和器件的用途。

[0012] 本发明还涉及制备有机电子(OE) 器件的方法,该方法包括如下步骤:

[0013] a) 在基底上沉积如上和以下所述的组合物以形成薄膜或层,和

[0014] b) 除去挥发性的一种或多种溶剂和任何的一种或多种润湿剂。

[0015] 本发明还涉及从如上和以下所述的制剂和 / 或通过如上和以下所述的方法制备的 OE 器件。

[0016] 所述 OE 器件包括但不限于有机场效应晶体管(OFET)、集成电路(IC)、薄膜晶体管(TFT)、无线射频识别(RFID) 标签、有机发光二极管(OLED)、有机发光晶体管(OLET)、电致发光显示器、有机光生伏打(OPV) 电池、有机太阳能电池(O-SC)、柔性 OPV 和 O-SC、有机激光二极管(O-laser)、有机集成电路(O-IC)、照明装置、传感器装置、电极材料、光电导体、光学探测器、电子照相记录器件、电容器、电荷注入层、肖脱基二极管、平面化层、抗静电膜、导电基底、导电图样、光电导体、电子照相器件、有机存储器件、生物传感器和生物芯片。

[0017] 根据优选实施方式,本发明提供了有机发光二极管(OLED)。OLED 器件能够例如用于照明,用于医疗照明目的,用作信号装置,用作标识器件和用在显示器中。能够使用无源矩阵驱动、有源矩阵驱动整体矩阵寻址使显示器寻址。能够通过使用光学透明的电极制造透明的 OLED。通过使用柔性的基底可获得柔性 OLED。

[0018] 本发明的组合物、方法和器件提供了令人惊讶的在 OE 器件效率和其制造效率方面的改进。出乎意料地,如果这些器件通过使用本发明的组合物获得,则能够改进 OE 器件的性能、寿命和效率。此外,本发明的组合物提供了非常惊人的高水平成膜性。尤其是,能够改进所述膜的均匀性和质量。另外,本发明能够实现更好的多层器件的溶液印刷。

[0019] 发明详述

[0020] 为避免包含一种或多种 OSC 化合物的 OSC 材料的持久掺杂,所述润湿剂选自挥发性的且不能与所述 OSC 化合物发生化学反应的化合物。特别是,它们选自对 OSC 材料没有持久掺杂作用(例如通过氧化或者与 OSC 材料发生化学反应) 的化合物。因此,所述制剂优选不应该包含添加剂,例如通过形成离子产物与所述 OSC 材料反应的氧化剂或质子酸或路易斯酸。

[0021] 向所述制剂中添加例如氧化剂、路易斯酸、质子无机酸或非挥发性质子羧酸的添加剂也可以是容许的。然而,这些添加剂在制剂中的总浓度则应当小于 5 重量%,优选小于 2.5 重量%,更优选小于 0.5 重量%,最优选小于 0.1 重量%。然而,优选,所述制剂不包含

选自该组的掺杂剂。

[0022] 因此,优选选择所述润湿剂以使它们不持久掺杂所述 OSC 材料,并且在处理加工(其中处理加工例如是指在基底上沉积所述 OSC 材料或形成其层或膜)之后从所述 OSC 材料中除去它们,和/或它们以足够低的浓度存在以避免例如由持久掺杂引起的对所述 OSC 性能的显著影响。此外,优选所述润湿剂不与所述 OSC 材料或包括它的膜或层化学结合。

[0023] 优选的润湿剂选自不氧化所述 OSC 材料或者另外不与这些材料起化学反应的化合物。如上述和以下使用的术语“氧化”和“化学反应”是指在用于制造、储藏、运输和/或使用所述制剂和所述 OE 器件的条件下,所述润湿剂与所述 OSC 材料可能的氧化或其它化学反应。

[0024] 润湿剂选自挥发性化合物。如上述和以下使用的术语“挥发性”意思是在所述 OSC 材料已经被沉积在 OE 器件基底上之后,在不显著地损害所述 OSC 材料或所述 OE 器件的(如温度和/或减压)条件下,所述试剂能够从所述 OSC 材料中通过蒸发除去。优选这是指所述润湿剂在使用的压力下,非常优选在大气压力(1013hPa)下具有< 350℃、更优选≤ 300℃、最优选≤ 250℃的沸点或升华温度。蒸发也可以例如通过施加热和/或减压而加速。

[0025] 优选的润湿剂是非芳族化合物。对于其它的优选,所述润湿剂是非离子化合物。特别有用的润湿剂包括至多 35mN/m,优选至多 30mN/m,更优选至多 25mN/m 的表面张力。所述表面张力能够在 25℃下使用 FTA (第一个十埃) 125 接触角测角器测定。从如由 Roger P. Woodward, Ph.D. 公开的“Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method”中的 First Ten Angstrom (第一个十埃)可获得该方法的详细描述。优选,可以使用悬滴法确定所述表面张力。

[0026] 为了进行粗略估算的目的,所述表面张力可以通过在 Hansen Solubility Parameters :A User's Handbook, 第二版, C.M.Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC (HSPiP 手册) 中详述的公式,使用汉森溶解度参数计算。

[0027] $\text{表面张力} = 0.0146 \times (2.28 \times \delta H_d^2 + \delta H_p^2 + \delta H_h^2) \times \text{MVol}^{0.2}$, 其中

[0028] H_d 指色散贡献

[0029] H_p 指极性贡献

[0030] H_h 指氢键贡献

[0031] MVol 指摩尔体积。

[0032] 可以根据由 Hanson 和 Abbot 等人提供的 the Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) program (第二版) 确定汉森溶解度参数。

[0033] 根据本发明特定的方面,所述润湿添加剂能够包括至少 0.01,优选至少 0.1,优选至少 0.5,更优选至少 5,更优选至少 10 和最优选至少 20 的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)。可以根据 DI N 53170 :2009-08 确定所述相对蒸发速度。

[0034] 为了进行粗略估算的目的,可以利用如上和以下所述的 HSPiP 程序,使用汉森溶解度参数计算所述相对蒸发速度。

[0035] 通过包括分子量为至少 100g/mol,优选至少 150g/mol,更优选至少 180g/mol 和最优选至少 200g/mol 的润湿剂能够实现料想不到的改进。

[0036] 适当的和优选的润湿剂不发生氧化,或者不与 OSC 材料起化学反应,其选自硅氧烷、烷烃、胺、烯烃、炔烃、醇和/或这些化合物的卤代衍生物。此外,可以使用氟代醚、氟代

酯和 / 或氟代酮。更优选地,这些化合物选自具有 6 至 20 个碳原子,尤其是 8 至 16 个碳原子的甲基硅氧烷, C_7-C_{14} 烷烃, C_7-C_{14} 烯烃, C_7-C_{14} 炔烃,具有 7 至 14 个碳原子的醇,具有 7 至 14 个碳原子的氟代醚,具有 7 至 14 个碳原子的氟代酯和具有 7 至 14 个碳原子的氟代酮。最优选的润湿剂是具有 8 至 14 个碳原子的甲基硅氧烷。

[0037] 有用的和优选的具有 7 至 14 个碳原子的烷烃包括庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、3- 甲基庚烷、4- 乙基庚烷、5- 丙基癸烷、三甲基环己烷和十氢化萘。

[0038] 具有 7 至 14 个碳原子的卤代烷烃包括 1- 氯庚烷、1,2- 二氯辛烷、四氟辛烷、十氟十二烷、全氟壬烷、1,1,1- 三氟甲基癸烷和全氟甲基十氢化萘。

[0039] 有用和优选的具有 7 至 14 个碳原子的烯烃包括庚烯、辛烯、壬烯、1- 癸烯、4- 癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、3- 甲基庚烯、4- 乙基庚烯、5- 丙基癸烯和三甲基环己烯。

[0040] 具有 7 至 14 个碳原子的卤代烯烃包括 1- 氯庚烯、1,2- 二氯辛烯、四氟辛烯、十氟十二碳烯、全氟壬烯和 1,1,1- 三氟甲基癸烯。

[0041] 有用和优选的具有 7 至 14 个碳原子的炔烃包括庚炔、辛炔、壬炔、1- 癸炔、4- 癸炔、十一碳炔、十二碳炔、十三碳炔、十四碳炔、3- 甲基庚炔、4- 乙基庚炔、5- 丙基癸炔和三甲基环己炔。

[0042] 具有 7 至 14 个碳原子的卤代炔烃包括 1- 氯庚炔、1,2- 二氯辛炔、四氟辛炔、十氟十二碳炔、全氟壬炔和 1,1,1- 三氟甲基癸炔。

[0043] 有用和优选的具有 7 至 14 个碳原子的醇包括 3,5- 二甲基 -1- 己炔 -3- 醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、3- 甲基庚醇、4- 乙基庚醇、5- 丙基癸醇、三甲基环己醇和羟基十氢化萘。

[0044] 具有 7 至 14 个碳原子的卤代烷醇包括 1- 氯庚醇、1,2- 二氯辛醇、四氟辛醇、十氟十二烷醇、全氟壬醇、1,1,1- 三氟甲基癸醇和 2- 三氟甲基 -1- 羟基十氢化萘。

[0045] 有用和优选的具有 4 至 15 个碳原子的胺包括己胺、三丙胺、三丁胺、二丁胺、哌嗪、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、十三烷胺、十四烷胺、3- 甲基庚胺、4- 乙基庚胺、5- 丙基癸胺、三甲基环己胺。

[0046] 具有 4 至 15 个碳原子的卤代胺包括 1- 氯庚胺、1,2- 二氯辛胺、四氟辛胺、十氟十二烷胺、全氟壬胺、1,1,1- 三氟甲基癸胺、全氟三丁胺和全氟三戊胺。

[0047] 有用和优选的具有 7 至 14 个碳原子的氟代醚包括 3- 乙氧基 -1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 十二氟 -2- 三氟甲基己烷、3- 丙氧基 -1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 十二氟 -2- 三氟甲基己烷、3- 乙氧基 -1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 十四氟 -2- 三氟甲基庚烷、3- 乙氧基 -1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 十氟 -2- 三氟甲基戊烷和 3- 丙氧基 -1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 十氟 -2- 三氟甲基戊烷。

[0048] 有用和优选的具有 7 至 14 个碳原子的氟代酯包括 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 十二氟 -2- 三氟甲基 - 己基) 乙酸酯、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 十二氟 -2- 三氟甲基 - 己基) 丙酸酯、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 十四氟 -2- 三氟甲基庚基) 乙酸酯、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 十氟 -2- 三氟甲基戊基) 乙酸酯和 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 十氟 -2- 三氟甲基戊基) 丙酸酯。

[0049] 有用和优选的具有 7 至 14 个碳原子的氟代酮包括 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 十二氟 -2- 三氟甲基 - 己基) 乙基酮、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 十二氟 -2- 三氟甲基己基) 丙基酮、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 十四氟 -2- 三氟甲基庚基) 乙基酮、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 十氟 -2- 三氟甲基戊基) 乙基酮和 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 十氟 -2- 三氟甲基戊基) 丙基酮。

[0050] 有用和优选的硅氧烷包括六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷和十四甲基六硅氧烷。

[0051] 用作润湿剂的化合物的例子公开在表 1 中。如以上和以下所述,利用由 Hanson 和 Abbott 等人提供的 HSPiP 程序,使用汉森溶解度参数计算提供的相对蒸发速度(RER)和表面张力值。

[0052] 表 1: 优选的润湿剂

[0053]

润湿剂	沸点 [°C]	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	M_{Vol}	RER	表面张力 [mN/m]
癸烷	174	15.5	0	0	194	19.9	23.0
3-辛醇	175	15.5	6	10	159.3	2.2	27.5
1-癸烯	169	15.5	1.5	2.3	188.4	13.9	23.1
1-辛炔-3-醇	195	15.5	8.8	10.2	147	2.6	28.9
4-辛炔	129	14.6	0	2.6	148.3	81.8	19.6
1-癸炔	174	15.5	0.1	3.3	181.4	15.1	23.1
1-十一碳炔	215	15.7	0.1	3.3	213.5	1.4	24.5
全氟壬烷	125	13.3	0	-0.3	283.6	393.1	18.2
六甲基二硅氧烷	128	13	1.5	0.8	207.2	505.2	16.5
八甲基三硅氧烷	153	12.6	1.5	0.4	283.4	56	16.5
十甲基四硅氧烷	194	12.3	1.4	0.1	359.7	7.4	16.4
十二甲基五硅氧烷	230	12	1.3	-0.1	436	1.1	16.2
全氟甲基十氢化萘	150	11.8	0	1.2	275.8	16.6	14.3
3,5 二甲基-1-己炔-3-醇	160	15.2	5.5	13.2	145.7	0.8	28.9
3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 十二氟 -2-三氟甲基己烷	128	13.2	2.7	1.8	266.9	1946	18.2
全氟三丁胺	174	12.9	0	0	383.3	0.2	18.2
全氟三戊胺	215	13.2	0	0	462.7	<0.1	19.8
三丙胺	156	15.5	3.9	2.1	189	28.6	23.6
三丁胺	216	15.7	2.1	1.7	240.4	2.2	24.9
二丁胺	159	15.3	2.2	4.4	171.0	22.4	22.8
己胺	132	15.7	5.0	9.3	132.1	30.5	26.1
哌嗪	145	16.9	4.4	6.7	97	22.8	26.1

[0054] H_d 指色散贡献

[0055] H_p 指极性贡献

[0056] H_h 指氢键贡献

[0057] M_{Vol} 指摩尔体积。

[0058] 优选地,所述组合物包括至多 5 重量%,尤其是至多 3 重量%的润湿添加剂。更优选地,所述组合物包括 0.01 至 4 重量%,最优选 0.1 至 1 重量%的润湿剂。

[0059] 所述溶剂优选选自芳族烃,如甲苯,邻、间或对二甲苯,三甲基苯(例如 1,2,3-、1,2,4- 和 1,3,5- 三甲基苯),1,2,3,4- 四氢化萘,其它的单、二、三和四烷基苯(例如二乙基苯、甲基异丙基苯、四甲基苯等),芳族醚(例如苯甲醚,烷基苯甲醚,例如甲基苯甲醚的 2、3 和 4 位异构体,二甲基苯甲醚的 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 和 3,5- 位异构体),萘衍生物,烷基萘衍生物(例如 1- 和 2- 甲基萘),二和四氢化萘衍生物。同样优选芳族酯(例如苯甲酸烷基酯),芳族酮(例如苯乙酮、苯丙酮),烷基酮(例如环己酮),杂芳族溶剂(例如噻吩,单、二和三烷基噻吩,2- 烷基噻唑,苯并噻唑等,吡啶),卤代亚芳基和苯胺衍生物。这些溶剂可以包含卤素原子。

[0060] 尤其是优选的是:3- 氟 - 三氟甲基苯、三氟甲基苯、二氯甲烷、三氟甲氧基苯、4- 氟 - 三氟化苯、3- 氟吡啶、甲苯、2- 氟甲苯、2- 氟三氟化苯、3- 氟甲苯、吡啶、4- 氟甲苯、2,5- 二氟甲苯、1- 氯 - 2,4- 二氟苯、2- 氟吡啶、3- 氯氟苯、1- 氯 - 2,5- 二氟苯、4- 氯氟苯、氯苯、2- 氯氟苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、2,6- 二甲基吡啶、2- 氟间二甲苯、3- 氟邻二甲苯、2- 氯三氟化苯、二甲基甲酰胺、2- 氯 - 6- 氟甲苯、2- 氟苯甲醚、苯甲醚、2,3- 二甲基吡啶、溴苯、4- 氟苯甲醚、3- 氟苯甲醚、3- 三氟甲基苯甲醚、2- 甲基苯甲醚、苯乙醚、苯并间二氧杂环戊烯、4- 甲基苯甲醚、3- 甲基苯甲醚、4- 氟 - 3- 甲基苯甲醚、1,2- 二氯苯、2- 氟苯腈、4- 氟邻二甲氧基苯、2,6- 二甲基苯甲醚、苯胺、3- 氟代苯腈、2,5- 二甲基苯甲醚、3,4- 二甲基苯甲醚、2,4- 二甲基苯甲醚、苯腈、3,5- 二甲基苯甲醚、N,N- 二甲基苯胺、1- 氟 - 3,5- 二甲氧基苯、乙酸苯酯、N- 甲基苯胺、苯甲酸甲酯、N- 甲基吡咯烷酮、吗啉、1,2- 二氢化萘、1,2,3,4- 四氢化萘、邻甲苯腈、邻二甲氧基苯、苯甲酸乙酯、N,N- 二乙基苯胺、苯甲酸丙酯、1- 甲基萘、苯甲酸丁酯、2- 甲基联苯、2- 苯基吡啶或 2,2' - 联甲苯。

[0061] 尤其优选的是芳族烃,尤其是甲苯、二甲基苯(二甲苯)、三甲基苯、1,2,3,4- 四氢化萘和甲基萘,芳族醚,尤其是苯甲醚,和芳族酯,尤其是苯甲酸甲酯。

[0062] 这些溶剂能作为两种、三种或更多种的混合物使用。

[0063] 优选地,在使用的压力下,非常优选在大气压力(1013hPa)下,所述溶剂的沸点或升华温度 < 300℃,更优选 ≤ 250℃,最优选 ≤ 200℃。蒸发也可以例如通过施加热和 / 或减压而加速。

[0064] 通过包括具有类似沸点的挥发性组分的组合物能够实现令人惊讶的效果。优选,所述润湿剂和所述有机溶剂的沸点差为 -50℃ 至 50℃,更优选 -30℃ 至 30℃ 和最优选为 -20℃ 至 20℃。

[0065] 通常,所述有机溶剂能够包括至少 28mN/m,优选至少 30mN/m,更优选至少 32mN/m 和最优选 35mN/m 的表面张力。

[0066] 根据本发明特定的方面,所述有机溶剂和所述润湿剂的表面张力差优选至少为 1mN/m,更优选至少为 5mN/m 和最优选至少为 10mN/m。

[0067] 优选地,所述溶剂能够包括至少 0.01,优选至少 0.1,优选至少 0.5,更优选至少 5,更优选至少 10 和最优选至少 20 的相对蒸发速度(醋酸丁酯 = 100)。可以根据 DIN 53170 : 2009-08 确定所述相对蒸发速度。

[0068] 利用包括具有类似相对蒸发速度(醋酸丁酯 = 100)的溶剂和润湿剂的组合物能够

实现料想不到的改进。优选,所述润湿剂和所述有机溶剂的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)的差为-20至20,更优选-10至10。根据本发明的优选实施方式,所述润湿剂的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)与所述有机溶剂的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)的比例范围为230:1至1:230,尤其是20:1至1:20和更优选5:1至1:5。

[0069] 本发明的组合物特别能够包括至少70重量%,优选至少80重量%和更优选至少90重量%的有机溶剂。

[0070] 优选地,应该选择所述溶剂以使它能够从涂覆的或印刷的包括OSC材料的层中与所述润湿剂一起蒸发,优选在相同工艺步骤中蒸发。应该选择用于除去所述溶剂和所述挥发性添加剂的加工温度以使包含所述有机发光材料和/或电荷传输材料的层不被损坏。优选地,沉积处理温度为从室温(RT;约25℃)至135℃和更优选从室温至80℃。

[0071] 所述OSC化合物能够选自本领域普通技术人员熟知的并描述于文献中的标准材料。所述OSC可以是单体化合物(与聚合物或大分子相比较也被称为“小分子”),聚合物化合物,或含有一种或多种选自单体化合物和聚合物化合物的任一或两者的化合物的混合物、分散体或共混物。

[0072] 在本发明的一个优选实施方式中,所述OSC选自单体化合物,其中它更容易实现显著的结晶度变化。

[0073] 根据本发明的一个方面,所述OSC优选是共轭的芳族分子,并优选包含至少三个能够是稠合或未稠合的芳族环。未稠合的环例如通过连接基团、单键或螺连接实现连接。优选的单体OSC化合物包括一个或多个选自5-、6-或7-元芳族环的环,和更优选仅包含5-或6-元芳族环。所述材料可以是单体、低聚物或聚合物,其包括混合物、分散体和共混物。

[0074] 每一个芳环任选包含一个或多个选自Se、Te、P、Si、B、As、N、O或S,优选选自N、O或S的杂原子。

[0075] 所述芳族环可以任选被如下基团取代:烷基,烷氧基,多烷氧基,硫代烷基,酰基,芳基或取代的芳基基团,卤素,特别是氟,氰基,硝基,或任选取代的烷基仲或叔胺,或-N(R^x)(R^y)表示的芳基胺,其中R^x和R^y彼此独立地表示H,任选取代的烷基,任选取代的芳基、烷氧基或多烷氧基基团。如果R^x和/或R^y表示烷基或芳基,这些可以任选被氟化。

[0076] 优选的环是任选稠合的,或任选利用共轭连接基团例如-C(T¹)=C(T²)-、-C≡C-、-N(R^z)-、-N=N-、-(R^z)C=N-、-N=C(R^z)-连接,其中T¹和T²彼此独立地表示H、Cl、F、-C≡N-或低级烷基基团,优选C₁₋₄烷基基团,和R^z表示H,任选取代的烷基或任选取代的芳基。如果R^z是烷基或芳基,这些可以任选被氟化。

[0077] 优选的OSC化合物包括小分子(即单体化合物)、聚合物、低聚物和其衍生物,其选自稠合的芳族烃例如并四苯、蒽、并五苯、苝、花、六苯并苯或上述化合物的可溶性取代的衍生物;低聚对位取代的亚苯基,例如对四联苯(p-4p)、对五联苯(p-5p)、对六联苯(p-6p)或上述化合物的可溶性取代的衍生物;共轭烃聚合物,例如多并苯,聚亚苯基,聚(亚苯基亚乙烯基),聚茱,聚茛并茱,其包括这些共轭烃聚合物的低聚物;共轭杂环聚合物,例如聚(3-取代噻吩),聚(3,4-二取代噻吩),聚噻吩,聚(3-取代噻吩),聚(3,4-二取代噻吩),聚苯并噻吩,聚异硫茱、聚(N-取代吡咯),聚(3-取代吡咯),聚(3,4-二取代吡咯),聚呋喃、聚吡啶、聚-1,3,4-噁二唑,聚异硫茱,聚(N-取代苯胺),聚(2-取代苯胺),聚(3-取代苯胺),聚(2,3-二取代苯胺),聚萘,聚苝聚苯并呋喃;聚吡啶,聚噻吩,聚三芳基胺,例

如任选取代的聚三苯胺；二氢化吡唑化合物；联苯胺化合物；茈化合物；三嗪；取代的金属或无金属的卟吩，酞菁，氟代酞菁，萘酞菁或氟代萘酞菁；C60 和 C70 富勒烯或其衍生物；N，N' - 二烷基、取代的二烷基、二芳基或取代的二芳基 -1,4,5,8- 萘四甲酰基二酰亚胺和氟代衍生物；N，N' - 二烷基、取代二烷基、二芳基或取代二芳基 3,4,9,10- 茈四甲酰基二酰亚胺；红菲绕啉；联苯醌；1,3,4- 噁二唑；11,11,12,12- 四氰基萘并 -2,6- 醌二甲烷； α ， α' - 双（二噻吩并 [3,2-b2'，3' - d] 噻吩）；2,8- 二烷基、取代二烷基、二芳基或取代二芳基双噻吩蒽；2,2' - 二苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩。优选的化合物是可溶的上述列表中的那些和其衍生物。

[0078] 尤其优选的 OSC 材料是取代的多并苯，例如 6,13- 双（三烷基甲硅烷基乙炔基）并五苯或其衍生物，例如 5,11- 双（三烷基甲硅烷基乙炔基）双噻吩蒽，如在例如 US 6,690,029、WO 2005/055248A1 或 WO2008/107089A1 中描述的。此外优选的 OSC 材料是聚（3- 取代噻吩），非常优选聚（3- 烷基噻吩）（P3AT），其中所述烷基基团优选是直链的并优选具有 1 至 12 个，最优选 4 至 10 个 C 原子，例如聚（3- 己基噻吩）。

[0079] 特别优选的聚合的 OSC 化合物是包括一个或多个选自如下重复单元的聚合物或共聚物：噻吩 -2,5- 二基，3- 取代噻吩 -2,5- 二基，任选被取代的噻吩并 [2,3-b] 噻吩 -2,5- 二基，任选被取代的噻吩并 [3,2-b] 噻吩 -2,5- 二基，硒吩 -2,5- 二基，3- 取代硒吩 -2,5- 二基，任选被取代的茚并茚，任选被取代的菲和任选被取代的三芳基胺。

[0080] 本发明的组合物能够包括 0.01 至 20 重量%，优选 0.1 至 15 重量%，更优选 0.2 至 10 重量%和最优选 0.25 至 5 重量%的 OSC 材料或相应的共混物。百分比数据涉及 100% 的溶剂或溶剂混合物。所述组合物可以包含一种或多种，优选 1、2、3 或多种的 OSC 化合物。

[0081] 此处使用的有机半导体化合物或者是纯组分或者是两种或更多种组分的混合物，其中至少一种必须具有半导体性能。然而，在使用混合物的情况下，每一组分没有必要都具有半导体性能。因此，例如，惰性低分子量化合物可以与半导体聚合物一起使用。用作惰性基质或粘结剂的非导电聚合物同样可以与一种或多种低分子量化合物或另外的具有半导体性能的聚合物一起使用。为了本申请的目的，可能混和的非导电组分被认为是指光电非活性的、惰性的、钝态的化合物。

[0082] 优选聚合有机半导体的溶液，其任选包含其它的混和的物质。所述聚合有机半导体的分子量 M_w 优选大于 10,000g/mol，更优选为 50,000 至 2,000,000g/mol 和最优选为 100,000 至 1,000,000g/mol。

[0083] 为了本发明的目的，聚合有机半导体被认为是指特别是 (i) 取代的聚对亚芳基亚乙烯基 (PAV)，如在 EP 0443861、WO 94/20589、WO 98/27136、EP 1025183、WO 99/24526、DE 19953806 和 EP0964045 中公开的，它们在有机溶剂中是可溶的，(ii) 取代的聚芴 (PF)，如在 EP 0842208、WO 00/22027、WO 00/22026、DE 19846767、WO 00/46321、WO 99/54385 和 WO 00155927 中公开的，它们在有机溶剂中是可溶的，(iii) 取代的聚螺二芴 (PSF)，如在 EP 0707020、WO 96/17036、WO 97/20877、WO 97/31048、WO 97/39045 和 WO031020790 中公开的，它们在有机溶剂中是可溶的，(iv) 取代的聚对苯撑 (PPP) 或聚亚联苯基，如在 WO 92/18552、WO 95/07955、EP0690086、EP 0699699 和 WO 03/099901 中公开的，它们在有机溶剂中是可溶的，(v) 取代的聚二氢菲 (PDHP)，如在 WO 05/014689 中公开的，它们在有

机溶剂中是可溶的, (vi) 取代的聚反式茛并茛和聚顺式茛并茛(PIF), 如在 WO 04/041901 和 WO 04/113412 中公开的, 它们在有机溶剂中是可溶的, (vii) 取代的聚菲, 如在 DE 102004020298 中公开的, 它们在有机溶剂中是可溶的, (viii) 取代的聚噻吩(PT), 如在 EP 1028136 和 WO 95/05937 中公开的, 它们在有机溶剂中是可溶的, (ix) 聚吡啶(PPy), 如在 T. YAMAMOTO 等人 J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4832 中公开的, 它们在有机溶剂中是可溶的, (x) 聚吡咯, 如在 V. Gelling 等人的 Polym. Prepr. 2000, 41, 1770 中公开的, 它们在有机溶剂中是可溶的, (xi) 具有得自类别 (i) 至 (x) 的两种或多种结构单元的取代的可溶的共聚物, 如在例如 WO 02/077060 中描述的, (xii) 共轭聚合物, 如在 Proc. of ICSM' 98, Part I & II(见: Synth. Met 1999, 101/102) 中公开的, 它们在有机溶剂中是可溶的, (xiii) 取代和未取代的聚乙烯基吡啶(PVK), 如在 R. C. Penwell 等人的 J. Polym. Sci., Macromol Rev. 1978, 13, 63-160 中公开的, (xiv) 取代和未取代的三芳基胺聚合物, 如在例如 JP 2000/072722 中公开的, (xv) 取代和未取代的聚亚甲硅基和聚亚甲锗基, 如在例如 M. A. Abkowitz 和 M. Stolka, Synth. Met. 1996, 78, 333 中公开的, 和 (xvi) 含有磷光单元的可溶聚合物, 如在例如 EP 1245659、WO 03/001616、WO 03/018653、WO03/022908、WO 03/080687、EP 1311138、WO 031102109、WO04/003105、WO 04/015025、DE 102004032527 和以上已经引用的一些说明书中公开的。

[0084] 根据本发明的其它的实施方式, 所述有机半导体化合物优选具有 5000g/mol 或更小的分子量, 优选 2000 或更小的分子量。

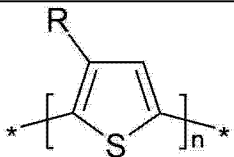
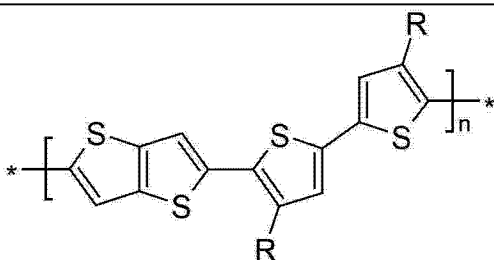
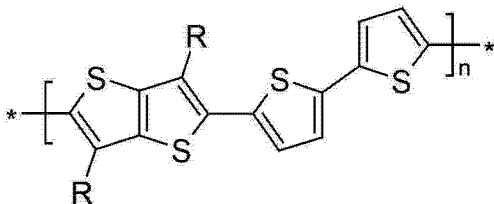
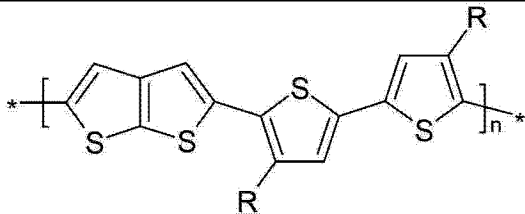
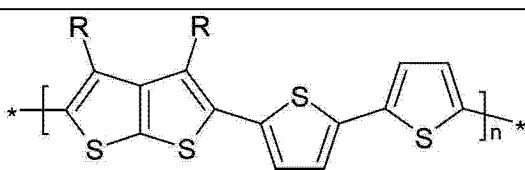
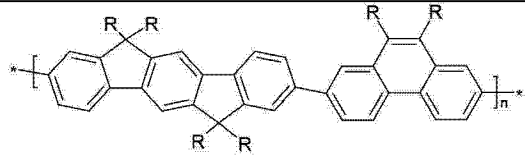
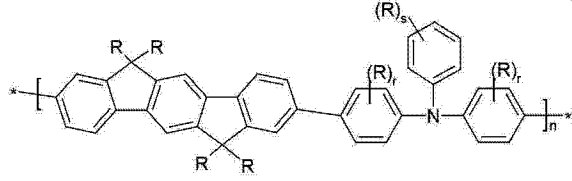
[0085] 根据本发明的特定的实施方式, 所述 OSC 例如可以用作 OFET 半导体信道中有源的信道材料, 或作为有机整流二极管的层元件。

[0086] 在 OFET 器件情况下, 如果 OFET 层包含作为有源信道材料的 OSC, 它可以是 n 或 p 型 OSC。该半导体信道也可以是两种或更多种同类型即 n 或 p 型任一种的 OSC 化合物的复合物。此外, p- 型信道 OSC 化合物例如可以与 n- 型 OSC 化合物混合以实现 OSC 层的掺杂。也可以使用多层的半导体。例如, 所述 OSC 在接近绝缘体交界面处可以是本征的, 另外紧接着所述本征层能够涂覆高度掺杂的区域。

[0087] 优选的 OSC 化合物的 FET 迁移率大于 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 更优选大于 $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ 。

[0088] 特别优选的聚合 OSC 化合物包括一种或多种选自通式 P1 至 P7 的重复单元:

[0089]

	P1
	P2
	P3
	P4
	P5
	P6
	P7

[0090] 其中

[0091] n 是 > 1 的整数, 优选 10 至 1,000,

[0092] R 在每次出现时相同或不同地表示 H, F, Cl, Br, I, CN, 具有 1 至 40 个 C 原子的直

链、支链或环状的烷基基团,其中一个或多个 C 原子任选被 O、S、O-CO、CO-O、O-CO-O、 $CR^0=CR^0$ 或 $C \equiv C$ 代替,以使 O- 和 / 或 S- 原子彼此不直接连接,和其中一个或多个 H 原子任选被 F、Cl、Br、I 或 CN 代替,或表示具有 4 至 20 个环原子的芳基或杂芳基基团,所述基团是未取代的或被一个或多个非芳族基团 R^s 取代,和其中一个或多个基团 R 也可以彼此和 / 或与它们连接至的环形成单或多环的脂族或芳族环系,

[0093] R^s 在每次出现时相同或不同地表示 F, Cl, Br, I, CN, $Sn(R^{00})_3$, $Si(R^{00})_3$ 或 $B(R^{00})_2$, 具有 1 至 25 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基基团,其中一个或多个 C 原子任选被 O、S、O-CO、CO-O、O-CO-O、 $CR^0=CR^0$ 、 $C \equiv C$ 代替,以使 O- 和 / 或 S- 原子不彼此直接地连接,和其中一个或多个 H 原子任选被 F、Cl、Br、I 或 CN 代替,或 R^s 表示具有 4 至 20 个环原子的芳基或杂芳基基团,所述基团是未取代的或被一个或多个非芳族基团 R^s 取代,和其中一个或多个基团 R^s 也可以彼此和 / 或与 R 形成环系,

[0094] R^0 在每次出现时相同或不同地表示 H, F, Cl, CN, 具有 1 至 12 个 C 原子的烷基或具有 4 至 10 个环原子的芳基或杂芳基,

[0095] R^{00} 在每次出现时相同或不同地表示 H 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团,其中两个基团 R^{00} 也可以和与它们连接至的杂原子 (Sn、Si 或 B) 一起形成环,

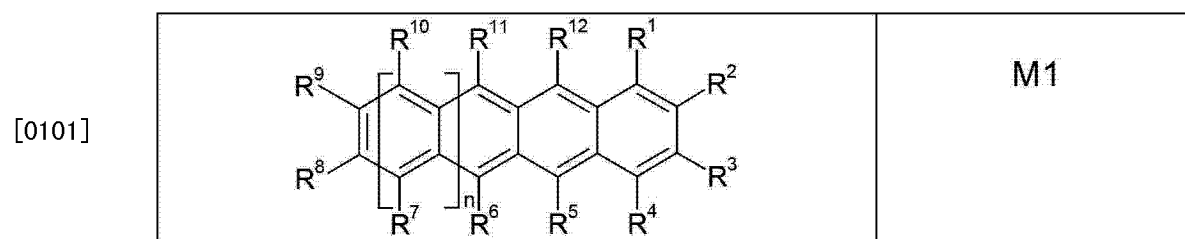
[0096] r 是 0、1、2、3 或 4;

[0097] s 是 0、1、2、3、4 或 5,

[0098] 其中通式 P1 至 P5 中的 R 优选不是 H。

[0099] 尤其优选的单体 OSC 化合物选自取代的寡并苯,例如并五苯、并四苯或蒽,或其杂环衍生物,如双(三烷基甲硅烷基乙炔基)寡并苯或双(三烷基甲硅烷基乙炔基)杂并苯,如在例如 US 6,690,029、W02005/055248A1 或 US 7,385,221 中公开的。

[0100] 特别优选的单体 OSC 化合物选自通式 M1 (多并苯):



[0102] 其中每一个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 可以相同或不同,其独立地代表:氢;任选取代的 C_1 - C_{40} 碳基或烃基基团;任选取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基基团;任选取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基基团;任选取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基基团;任选取代的 C_2 - C_{40} 烷氧基羰基基团;任选取代的 C_7 - C_{40} 芳氧基羰基基团;氰基基团 ($-CN$);氨基甲酰基基团 ($-C(=O)NH_2$);卤代甲酰基基团 ($-C(=O)-X$, 其中 X 代表卤素原子);甲酰基基团 ($-C(=O)-H$);异氰基基团;异氰酸酯基团;硫氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团;任选取代的氨基基团;羟基基团;硝基基团; CF_3 基团;卤素基团 (Cl、Br、F);或任选取代的甲硅烷基或炔基甲硅烷基基团;和

[0103] 其中独立地 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^7 和 R^8 、 R^8 和 R^9 、 R^9 和 R^{10} 中每一对任选交叉桥接形成 C_4 - C_{40} 饱和或不饱和环,所述的饱和或不饱和环可以被氧原子、硫原子或通式 $-N(R^a)-$ 的基团插入,其中 R^a 是氢原子或任选取代的烃基团,或其可以任选被取代;和

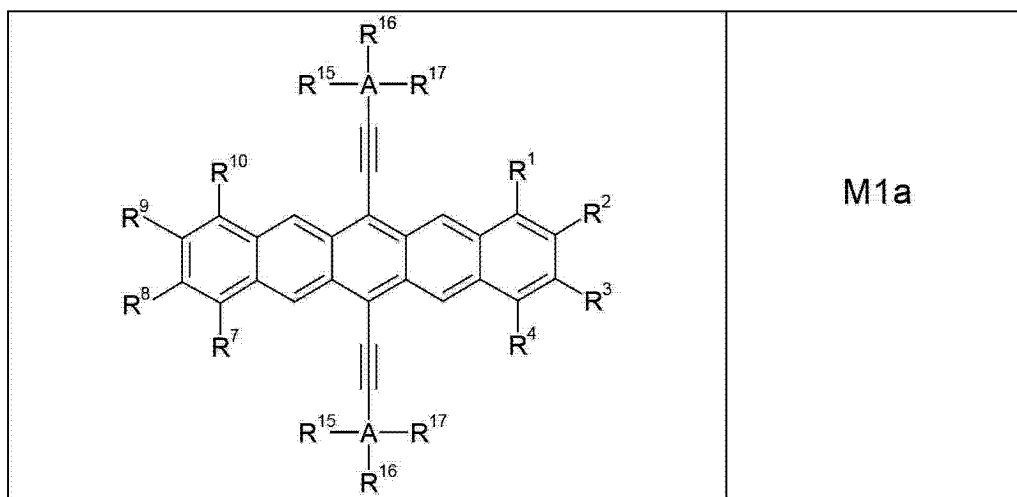
[0104] 其中所述多并苯骨架的一个或多个碳原子可以任选被选自 N、P、As、O、S、Se 和 Te 的杂原子取代;和

[0105] 其中位于所述多并苯相邻环位置上的取代基 R^1 – R^{12} 的任何两个或更多个可以独立地一起任选构成另外的任选被 O、S 或 $-N(R^a)$ 插入的 C_4 – C_{40} 饱和或不饱和环, 其中 R^a 如以上定义, 或稠合到所述多并苯上的芳族环系; 和

[0106] 其中 n 是 0、1、2、3 或 4, 优选 n 是 0、1 或 2, 最优选 n 是 0 或 2, 意思是所述多并苯化合物是并五苯化合物 (如果 $n=2$) 或“假并五苯”化合物 (如果 $n=0$)。

[0107] 非常优选的是通式 M1a 的化合物 (取代的并五苯):

[0108]



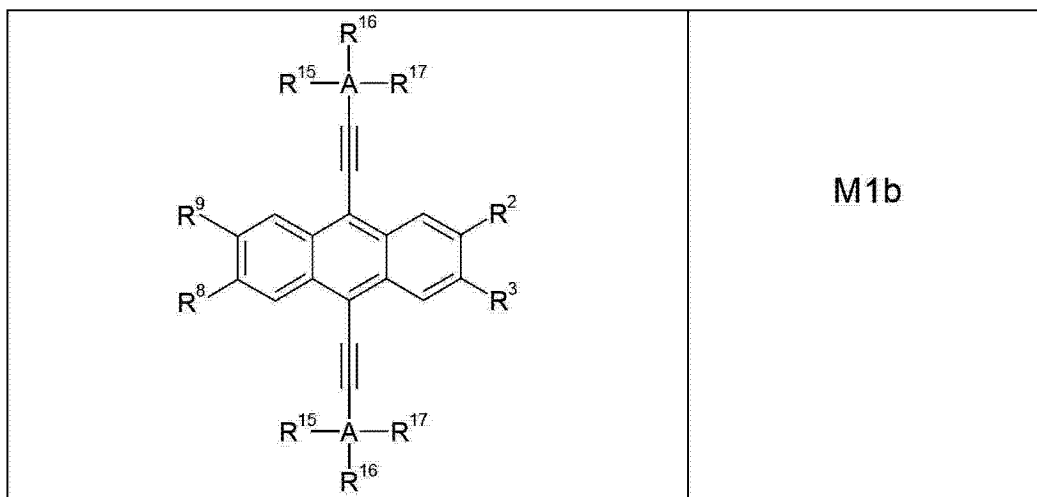
[0109] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 每一个独立地是相同的或不同的, 且每一个独立地代表: H; 任选取代的 C_1 – C_{40} 碳基或烃基基团; 任选取代的 C_1 – C_{40} 烷氧基基团; 任选取代的 C_6 – C_{40} 芳氧基基团; 任选取代的 C_7 – C_{40} 烷基芳氧基基团; 任选取代的 C_2 – C_{40} 烷氧基羰基基团; 任选取代的 C_7 – C_{40} 芳氧基羰基基团; 氰基基团 ($-CN$); 氨基甲酰基基团 ($-C(=O)NH_2$); 卤代甲酰基基团 ($-C(=O)-X$, 其中 X 代表卤素原子); 甲酰基基团 ($-C(=O)-H$); 异氰基基团; 异氰酸酯基团; 硫氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团; 任选取代的氨基基团; 羟基基团; 硝基基团; CF_3 基团; 卤素基团 (Cl、Br、F); 或任选取代的甲硅烷基基团; 和 A 代表硅或锗;

[0110] 其中独立地 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^7 和 R^8 、 R^8 和 R^9 、 R^9 和 R^{10} 、 R^{15} 和 R^{16} 以及 R^{16} 和 R^{17} 中每一对任选彼此交叉桥接形成 C_4 – C_{40} 饱和或不饱和环, 所述的饱和或不饱和环任选被氧原子、硫原子或通式 $-N(R^a)-$ 的基团插入, 其中 R^a 是氢原子或烃基基团, 或其任选被取代;

[0111] 其中所述多并苯骨架的一个或多个碳原子任选被选自 N、P、As、O、S、Se 和 Te 的杂原子取代。

[0112] 另外优选的是通式 M1b 的化合物 (取代的杂并苯):

[0113]



[0114] 其中 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^9 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 每一个独立地是相同的或不同的,且每一个独立地代表: H; 任选取代的 C_1 - C_{40} 碳基或烃基基团; 任选取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基基团; 任选取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基基团; 任选取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基基团; 任选取代的 C_2 - C_{40} 烷氧基羰基基团; 任选取代的 C_7 - C_{40} 芳氧基羰基基团; 氰基基团 ($-CN$); 氨基甲酰基基团 ($-C(=O)NH_2$); 卤代甲酰基基团 ($-C(=O)-X$, 其中 X 代表卤素原子); 甲酰基基团 ($-C(=O)-H$); 异氰基基团; 异氰酸酯基团; 硫氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团; 任选取代的氨基基团; 羟基基团; 硝基基团; CF_3 基团; 卤素基团 (Cl 、 Br 、 F); 或任选取代的甲硅烷基基团; 和 A 代表硅或锗; 和

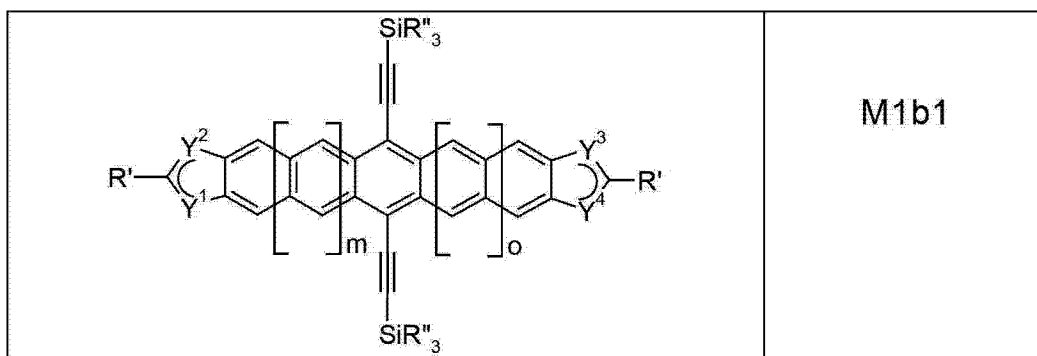
[0115] 其中独立地 R^2 和 R^3 、 R^8 和 R^9 、 R^{15} 和 R^{16} 、 R^{16} 和 R^{17} 中每一对任选彼此交叉桥接形成 C_4 - C_{40} 饱和或不饱和环, 所述饱和或不饱和环任选被氧原子、硫原子或通式 $-N(R^a)-$ 基团插入, 其中 R^a 是氢原子或烃基团, 和其任选被取代; 和

[0116] 其中所述多并苯骨架的一个或多个碳原子任选被选自 N 、 P 、 As 、 O 、 S 、 Se 和 Te 的杂原子取代。

[0117] 尤其优选的是如下亚通式 M1b 的化合物, 其中 R^2 和 R^3 以及 R^8 和 R^9 中的至少一对彼此交叉桥接形成被氧原子、硫原子或通式 $-N(R^a)-$ 基团插入的 C_4 - C_{40} 饱和或不饱和环, 其中 R^a 是氢原子或烃基团, 和其任选被取代。

[0118] 尤其优选的是亚通式 M1b1 的化合物 (甲硅烷基乙炔化的杂并苯):

[0119]



[0120] 其中

[0121] Y^1 和 Y^2 之一表示 $-CH=$ 或 $=CH-$, 和另一个表示 $-X-$,

[0122] Y^3 和 Y^4 之一表示 $-CH=$ 或 $=CH-$, 和另一个表示 $-X-$,

[0123] X 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 或 $-NR'''-$,

[0124] R' 是 H 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN , 具有 1 至 20 个, 优选 1 至 8 个 C 原子并任选被氟化或全

氟化的直链或支链烷基或烷氧基, 任选被氟化或全氟化的具有 6 至 30 个 C 原子的芳基, 优选 C_6F_5 , 或 CO_2R'' , 其中 R'' 是 H, 任选被氟化的具有 1 至 20 个 C 原子的烷基, 或任选被氟化的具有 2 至 30 个, 优选 5 至 20 个 C 原子的芳基,

[0125] R'' 在多次出现的情况下彼此独立地是具有 1 至 20 个, 优选 1 至 8 个 C 原子的环状、直链或支链烷基或烷氧基, 或具有 2 至 30 个 C 原子的芳基, 所有的这些基团都任选被氟化或全氟化, 其中 SiR''_3 优选是三烷基甲硅烷基,

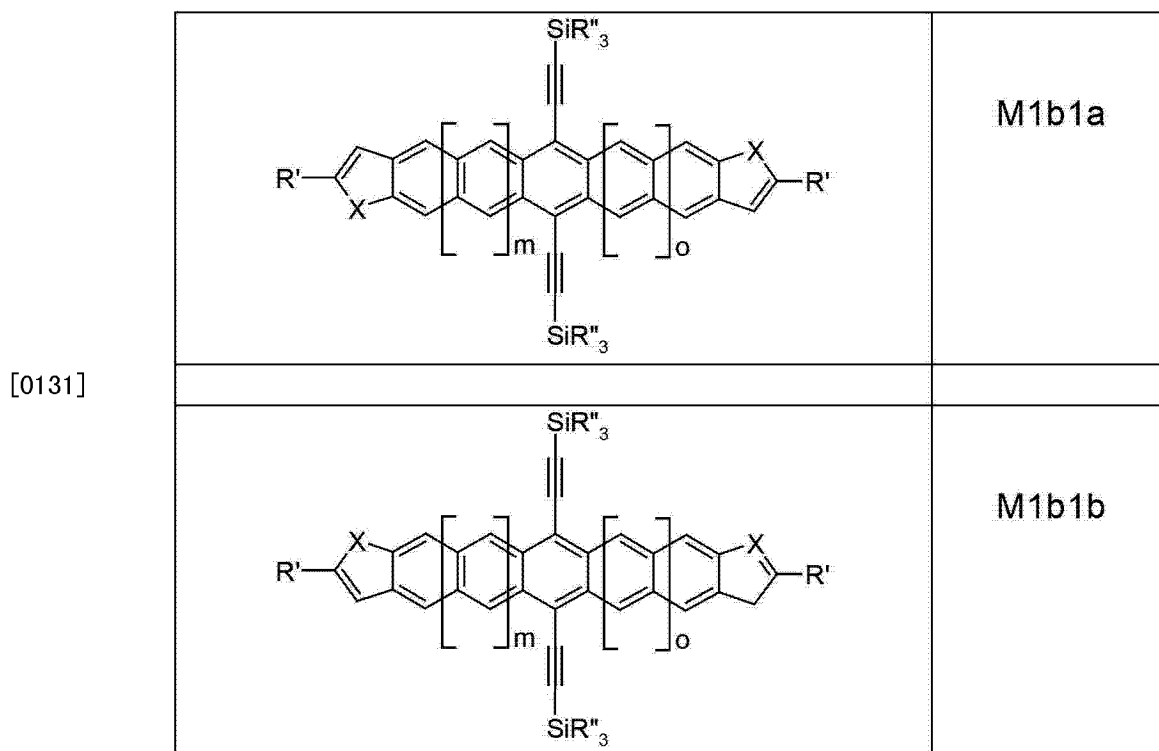
[0126] R''' 是 H 或具有 1 至 10 个 C 原子的环状、直链或支链的烷基, 优选 H,

[0127] m 是 0 或 1;

[0128] o 是 0 或 1。

[0129] 尤其优选的是如下通式 M1b1 的化合物, 其中 m 和 o 是 0, 和 / 或 X 是 S, 和 / 或 R' 是 F。

[0130] 在优选实施方式中, 提供了亚通式 M1b1 的化合物, 并且其作为以下通式反式和顺式异构体的混合物使用,



[0132] 其中 X、R、 R' 、m 和 o 彼此独立具有通式 M1b1 中给出的含义, 或以上和以下给出的优选含义之一, X 优选是 S, 和 m 和 o 优选是 0。

[0133] 如上述和以下使用的术语“碳基基团”表示任何的一价或多价的包括至少一个碳原子的有机基团部分, 其或者不含有任何的非碳原子 (例如 $-C \equiv C-$), 或任选结合有至少一个非碳原子, 例如 N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge (例如羰基等)。术语“烃基基团”表示明确另外包含一个或多个 H 原子且任选包含一个或多个杂原子如 N、O、S、P、Si、Se、As、Te 或 Ge 的碳基基团。包括 3 个或更多个碳原子链的碳基或烃基基团, 也可以是直链、支链和 / 或环状的, 其包括螺和 / 或稠环。

[0134] 优选的碳基和烃基基团包括烷基, 烷氧基, 烷基羰基, 烷氧基羰基, 烷基羰基氧基和烷氧基羰基氧基, 它们每一个是任选被取代的, 且具有 1 至 40 个, 优选 1 至 25 个, 更优选

1 至 18 个 C 原子,此外任选取代的具有 6 至 40 个,优选 6 至 25 个 C 原子的芳基或芳氧基,此外烷基芳氧基,芳基羰基,芳氧基羰基,芳基羰基氧基和芳氧基羰基氧基,它们每一个是任选被取代的,且具有 6 至 40 个,优选 7 至 40 个 C 原子,其中所有的这些基团任选包含一个或多个杂原子,所述杂原子尤其是选自 N、O、S、P、Si、Se、As、Te 和 Ge。

[0135] 所述碳基或烃基基团可以是饱和或不饱和非环基团,或饱和或不饱和环状基团。不饱和非环的或环状基团优选是,尤其是芳基、烯基和炔基基团(尤其是乙炔基)。如果所述 C_1-C_{40} 碳基或烃基基团是非环的,则所述基团可以是直链或支链的。所述 C_1-C_{40} 碳基或烃基基团例如包括: C_1-C_{40} 烷基基团、 C_2-C_{40} 烯基基团、 C_2-C_{40} 炔基基团、 C_3-C_{40} 烯丙基基团、 C_4-C_{40} 烷基二烯基基团、 C_4-C_{40} 多烯基基团、 C_6-C_{18} 芳基基团、 C_6-C_{40} 烷基芳基基团、 C_6-C_{40} 芳基烷基基团、 C_4-C_{40} 环烷基基团、 C_4-C_{40} 环烯基基团等。在上述基团之中优选的分别是 C_1-C_{20} 烷基基团、 C_2-C_{20} 烯基基团、 C_2-C_{20} 炔基基团、 C_3-C_{20} 烯丙基基团、 C_4-C_{20} 烷基二烯基基团、 C_6-C_{12} 芳基基团和 C_4-C_{20} 多烯基基团。同样包括的是具有碳原子的基团和具有杂原子的基团的组合,例如被甲硅烷基基团,优选三烷基甲硅烷基基团取代的炔基基团、优选乙炔基。

[0136] 芳基和杂芳基优选表示具有最高达 25 个 C 原子的单、双或三环的芳族或杂芳族基团,其也可以包括稠环,并且任选被一个或多个基团 L 取代,其中 L 是卤素或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基基团,其中一个或多个 H 原子可被 F 或 Cl 代替。

[0137] 尤其优选的芳基和杂芳基基团是苯基,其中另外,一个或多个 CH 基团可被 N 代替,萘,噻吩,吡咯,噻吩并噻吩,二噻吩并噻吩,茈和𫟇唑,它们所有的可以是未取代的,被以上定义的 L 单或多取代的。

[0138] 上述通式和亚通式中尤其优选的取代基 R 、 R^s 和 R^{1-17} 选自具有 1 至 20 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基,它们是未取代的,或被 F、Cl、Br 或 I 单或多取代,和其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团在每种情况下彼此独立地任选被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^b-$ 、 $-SiR^bR^c-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 以使 O 和 / 或 S 原子彼此不直接连接的方式代替,或表示任选取代的优选具有 1 至 30 个 C 原子的芳基或杂芳基,其中 R^b 和 R^c 彼此独立地是 H 或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基,和 X^1 和 X^2 彼此独立地是 H、F、Cl 或 CN。

[0139] R^{15-17} 和 R'' 优选是相同或不同的基团,其选自 C_1-C_{40} 烷基基团,优选 C_1-C_4 烷基,最优选甲基、乙基、正丙基或异丙基, C_6-C_{40} 芳基基团,优选苯基, C_6-C_{40} 芳基烷基基团, C_1-C_{40} 烷氧基基团,或 C_6-C_{40} 芳基烷氧基基团,其中所有的这些基团是任选例如被一个或多个卤素原子取代的。优选地, R^{15-17} 和 R'' 每一个独立地选自任选取代的 C^{1-12} 烷基,更优选 C_{1-4} 烷基,最优选 C_{1-3} 烷基,例如异丙基,和任选取代的 C_{6-10} 芳基,优选苯基。另外优选的是通式 $-SiR^{15}R^{16}$ 的甲硅烷基基团,其中 R^{15} 定义如上,和 R^{16} 与硅原子一起形成环状的甲硅烷基烷基基团,其优选具有 1 至 8 个 C 原子。

[0140] 在一个优选实施方式中,所有的 R^{15-17} 或所有 R'' 都是相同的基团,例如相同的任选取代的烷基基团,如在三异丙基甲硅烷基中。更优选所有的 R^{15-17} 或所有 R'' 都相同的任选取代的 C_{1-10} ,更优选 C_{1-4} ,最优选 C_{1-3} 烷基基团。在这种情况下优选的烷基基团是异丙基。

[0141] 优选的基团 $-SiR^{15}R^{16}R^{17}$ 和 SiR''_3 包括但不限于三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、二乙基甲基甲硅烷基、二甲基丙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二丙基甲基甲硅烷基、二异丙基甲基甲硅烷基、二丙基乙基甲硅烷基

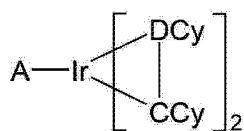
基、二异丙基乙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二苯基异丙基甲硅烷基、二异丙基苯基甲硅烷基、二苯基乙基甲硅烷基、二乙基苯基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯氧基甲硅烷基、二甲基甲氧基甲硅烷基、二甲基苯氧基甲硅烷基、甲基甲氧基苯基甲硅烷基等,其中所述烷基、芳基或烷氧基基团是任选被取代的。

[0142] 根据本发明的优选实施方式,所述 OSC 材料是有机发光材料和 / 或电荷传输材料。所述有机发光材料和电荷传输材料能够选自本领域普通技术人员熟知并描述于文献中的标准材料。本申请的有机发光材料是指具有 $\lambda_{\text{最大值}}$ 在 400 至 700nm 范围的发光材料。

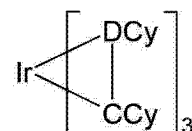
[0143] 适当的磷光化合物特别是经适当的激发时发光,优选在可见区发光的化合物,且其另外包含至少一个原子序数大于 20,优选大于 38 但小于 84,更优选大于 56 但小于 80 的原子。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铼、钽、钕、铈、铟、铪、铂、银、金或者铕的化合物,特别是包含铱或钯的化合物。

[0144] 特别优选的有机磷光化合物是通式 (1) 至 (4) 的化合物:

[0145]



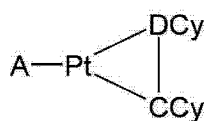
通式 (1)



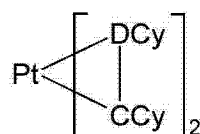
通式 (2)

[0146]

[0147]



通式 (3)



通式 (4)

[0148]

[0149] 其中

[0150] DCy 在每次出现时相同或不同地是包含至少一个供电子原子,优选氮、形式为卡宾的碳或磷的环状基团,所述环状基团经由所述供电子原子键合到金属上,且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^{18} ;基团 DCy 和 CCy 经由共价键彼此连接;

[0151] CCy 在每次出现时相同或不同地是包含碳原子的环状基团,所述环状基团通过所述碳原子键合到金属上,且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^{18} ;

[0152] A 在每次出现时相同或不同地是单阴离子二齿的螯合配体,优选二酮阴离子配体;

[0153] R^{18} 在每种情况下是相同或不同的,并且是 F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{19}-$ 、 $-\text{CONR}^{19}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 代替,和其中一个或多个氢原子可被 F 代替,或具有 4 至 14 个碳原子的芳基或杂芳基基团,其可被一个或多个非芳族 R^{18} 基团取代,且在同一环上或者在两个不同环上的多个取代基 R^{18} 又可以一起形成单或多环的脂族或芳族环系;和

[0154] R^{19} 在每种情况下是相同或不同的,并且是具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{C}$

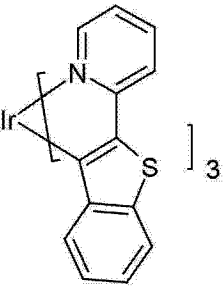
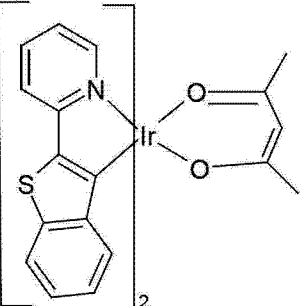
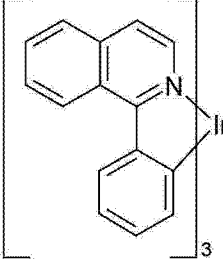
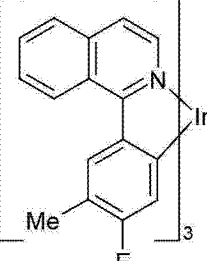
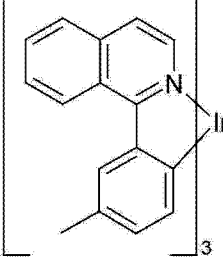
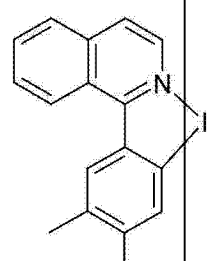
H=CH- 或 $-C\equiv C-$ 代替, 和其中一个或多个氢原子可被F代替, 或具有4至14个碳原子的芳基或杂芳基基团, 其可被一个或多个非芳族的 R^{18} 基团取代。

[0155] 在多个基团 R^{18} 之间形成环系意思是在基团 DCy 和 CCy 之间也可以存在桥连基。此外, 在多个基团 R^{18} 之间形成环系意思是在两个或三个配体 CCy-DCy 之间, 或在一个或两个配体 CCy-DCy 和配体 A 之间也可以存在桥连基, 得到多齿的或多足的配体体系。

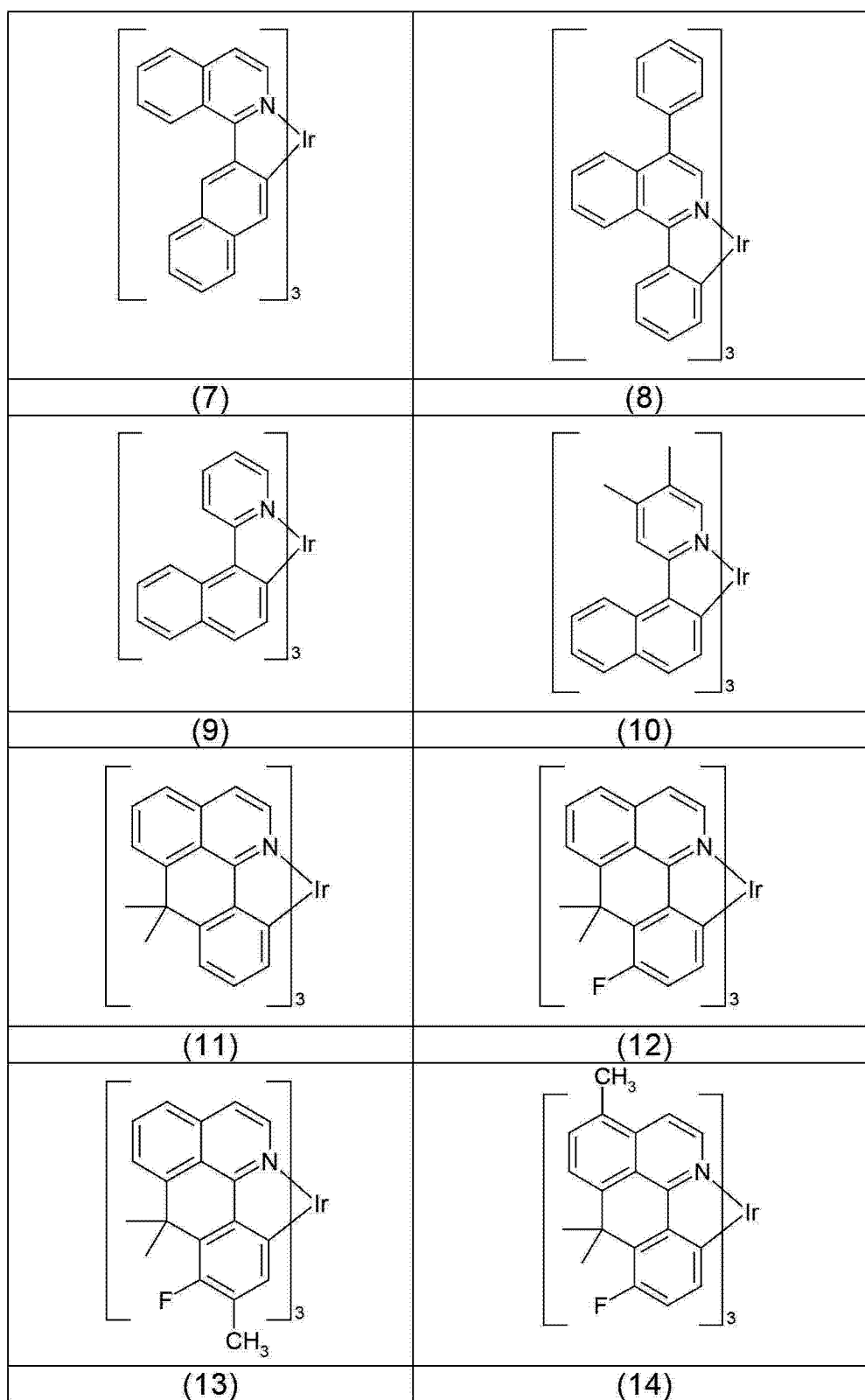
[0156] 如上所述发光体的例子公开在 WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP1191614、WO 04/081017、WO 05/033244、WO 05/042550、W005/113563、WO 06/008069、WO 06/061182、WO 06/081973 和 DE102008027005 的申请中。一般说来, 如现有技术中用于磷光 OLED 的和如在有机电致发光领域中的本领域普通技术人员熟知的所有磷光络合物都是适当的, 且本领域普通技术人员能够在无需创造性劳动的条件下使用其它的磷光化合物。特别是, 本领域普通技术人员熟知哪种磷光络合物发出具有哪种发光颜色的光。

[0157] 优选的磷光化合物的例子显示于下表中。

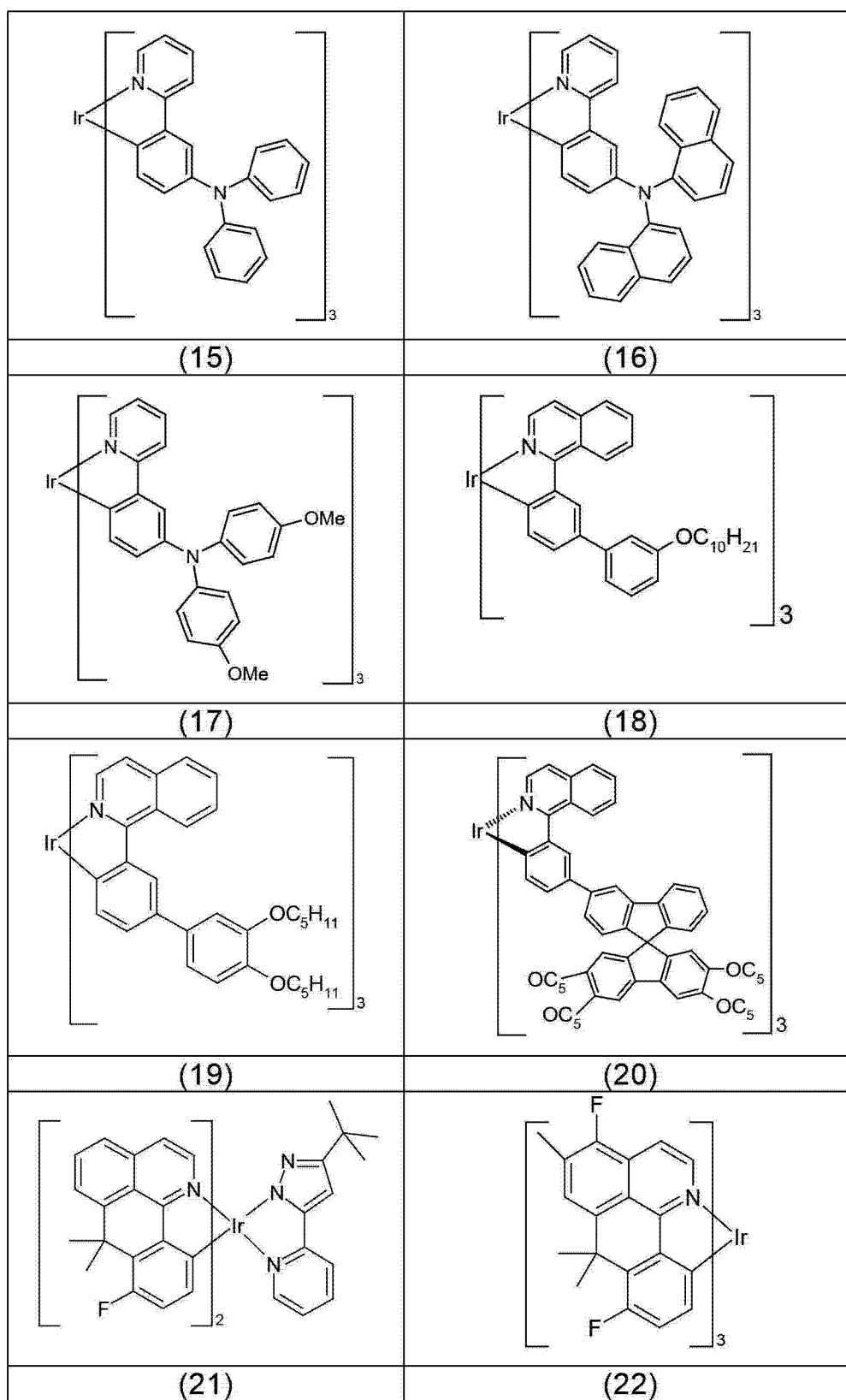
[0158]

	
(1)	(2)
	
(3)	(4)
	
(5)	(6)

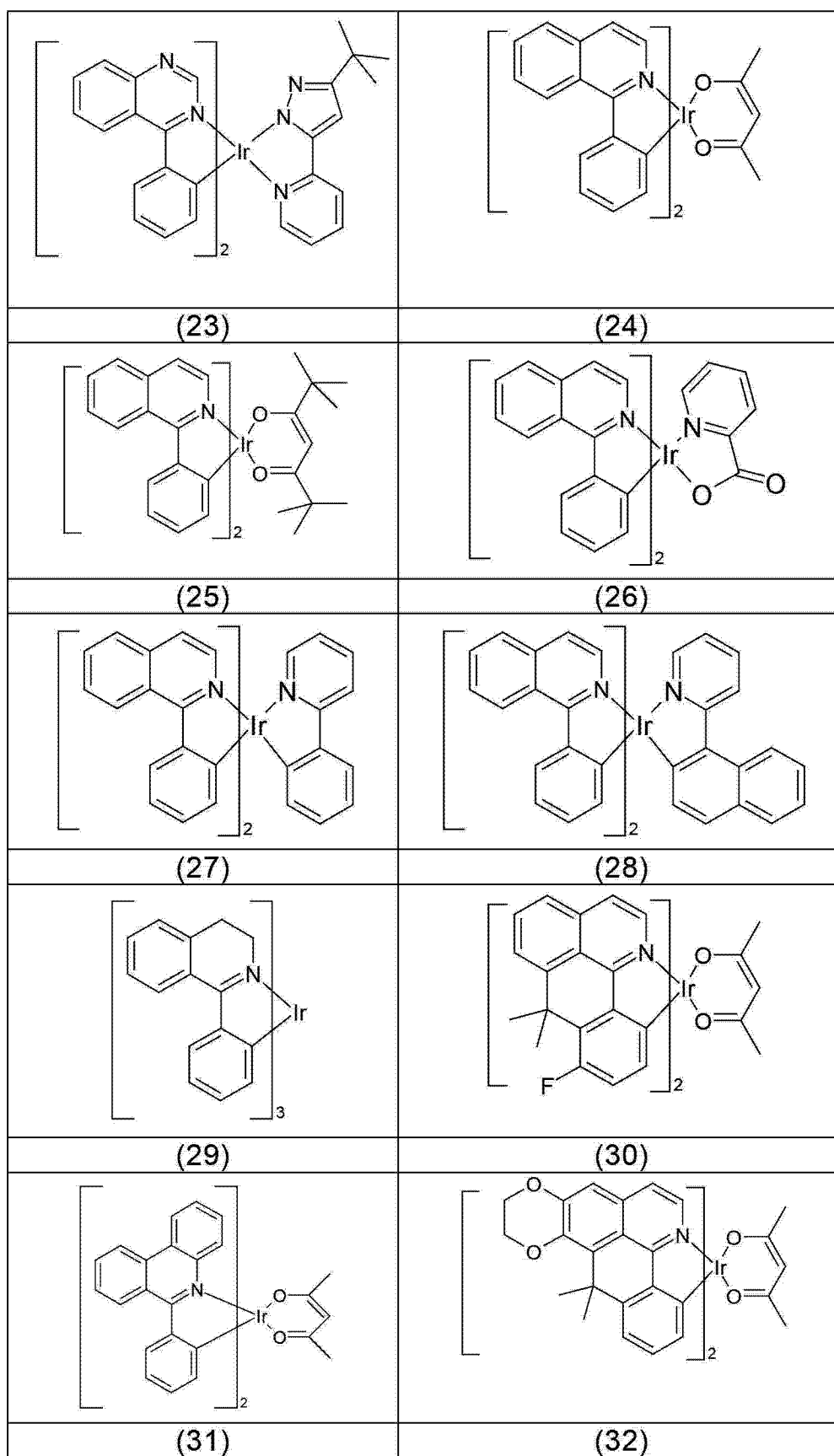
[0159]



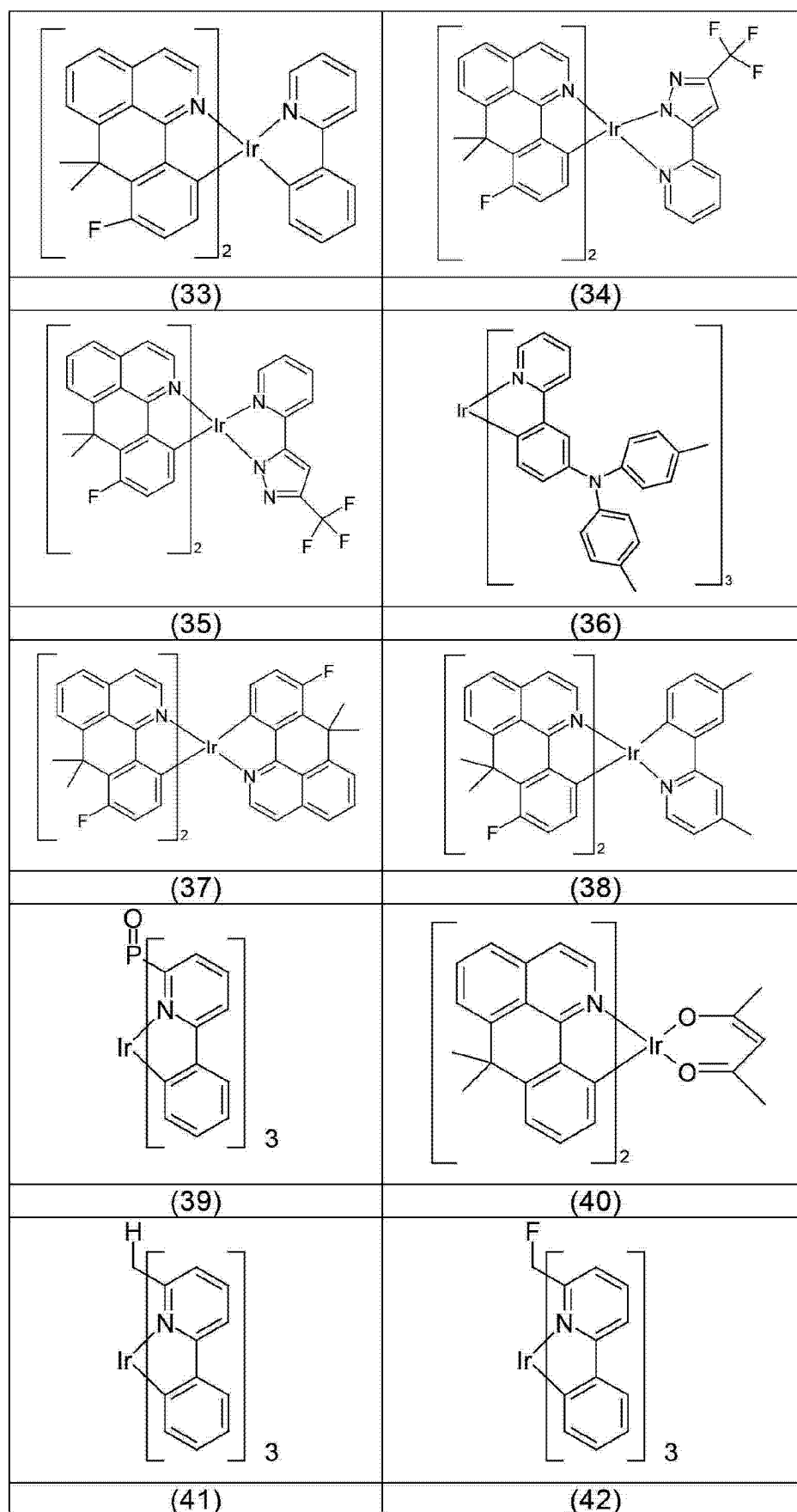
[0160]



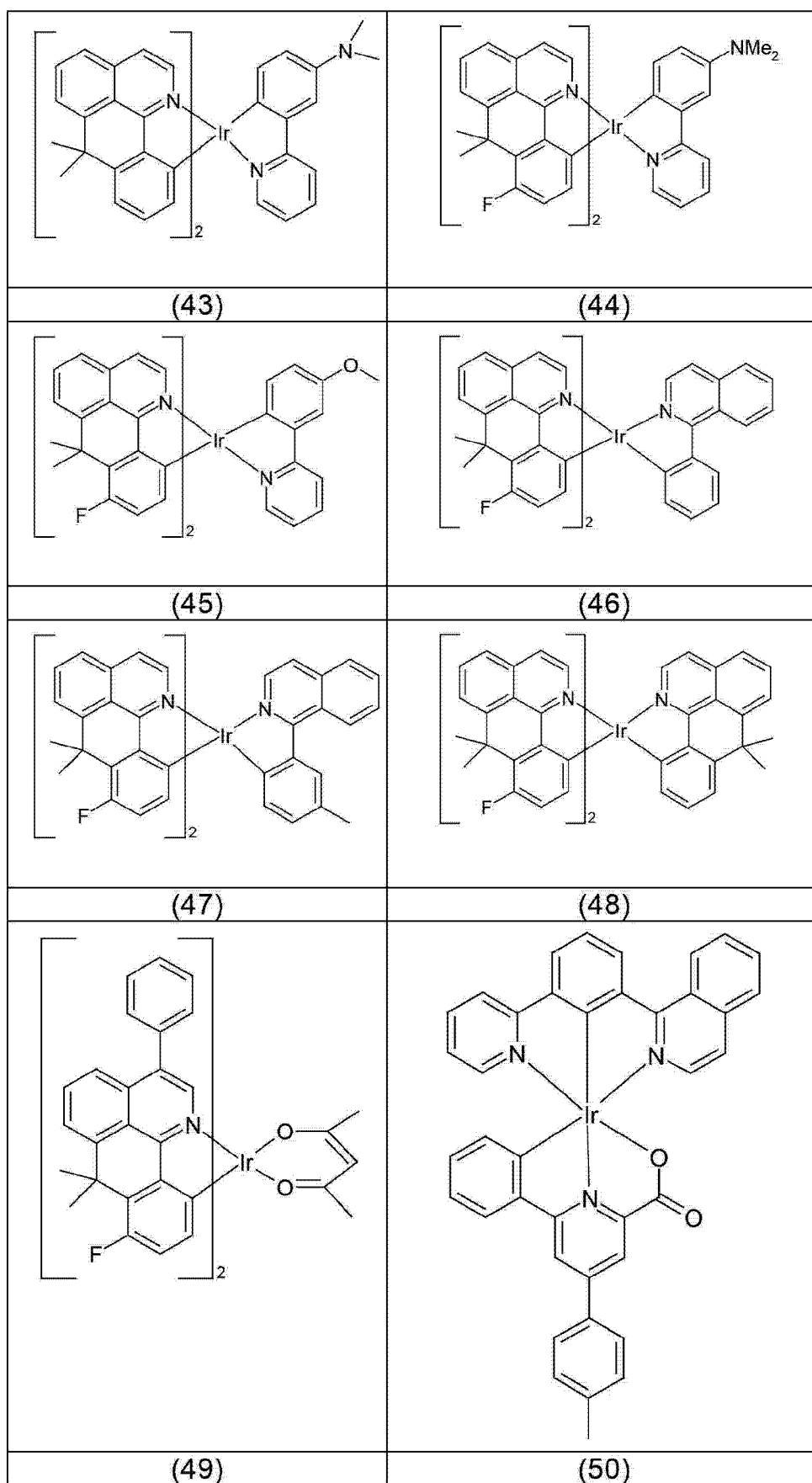
[0161]



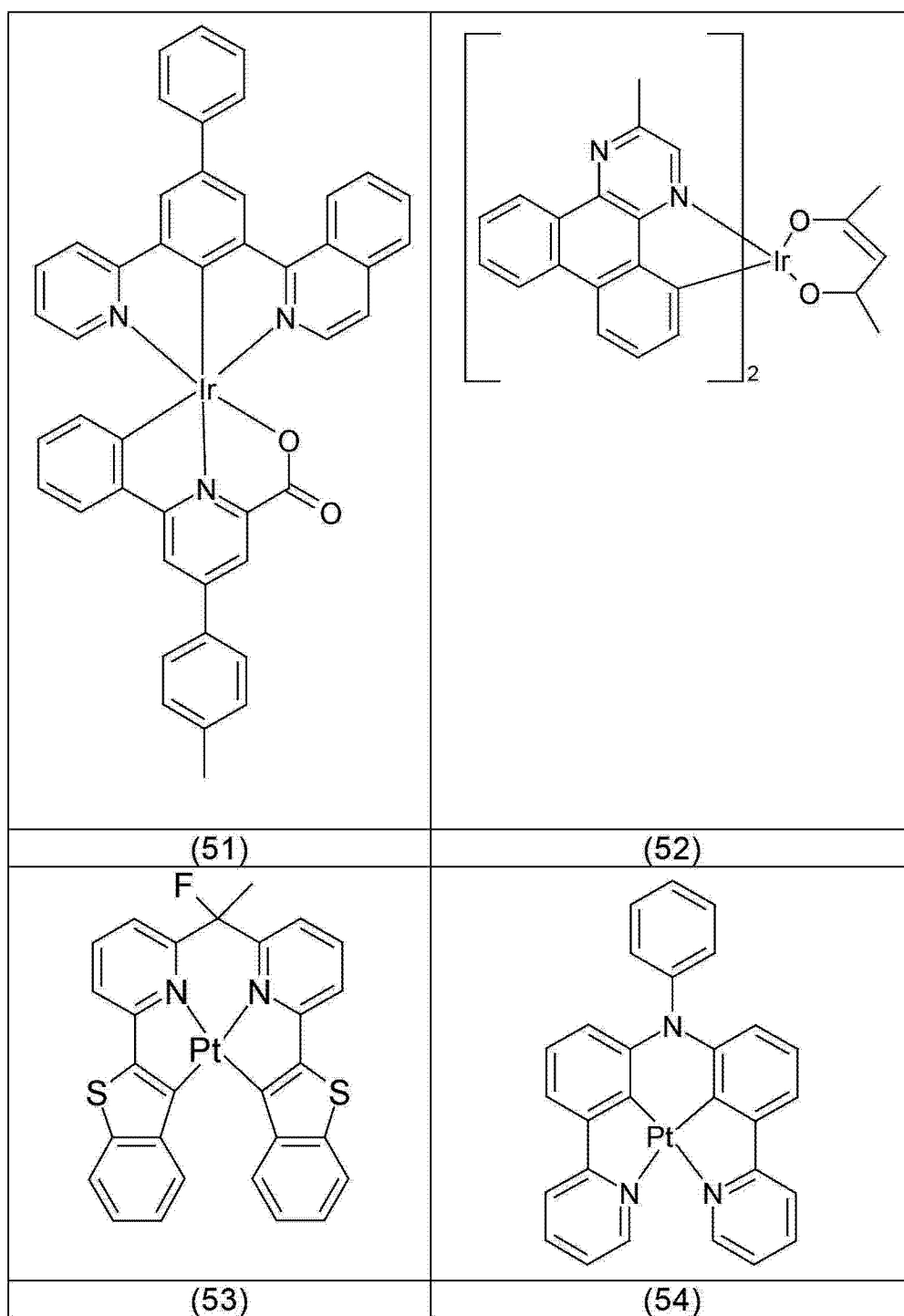
[0162]



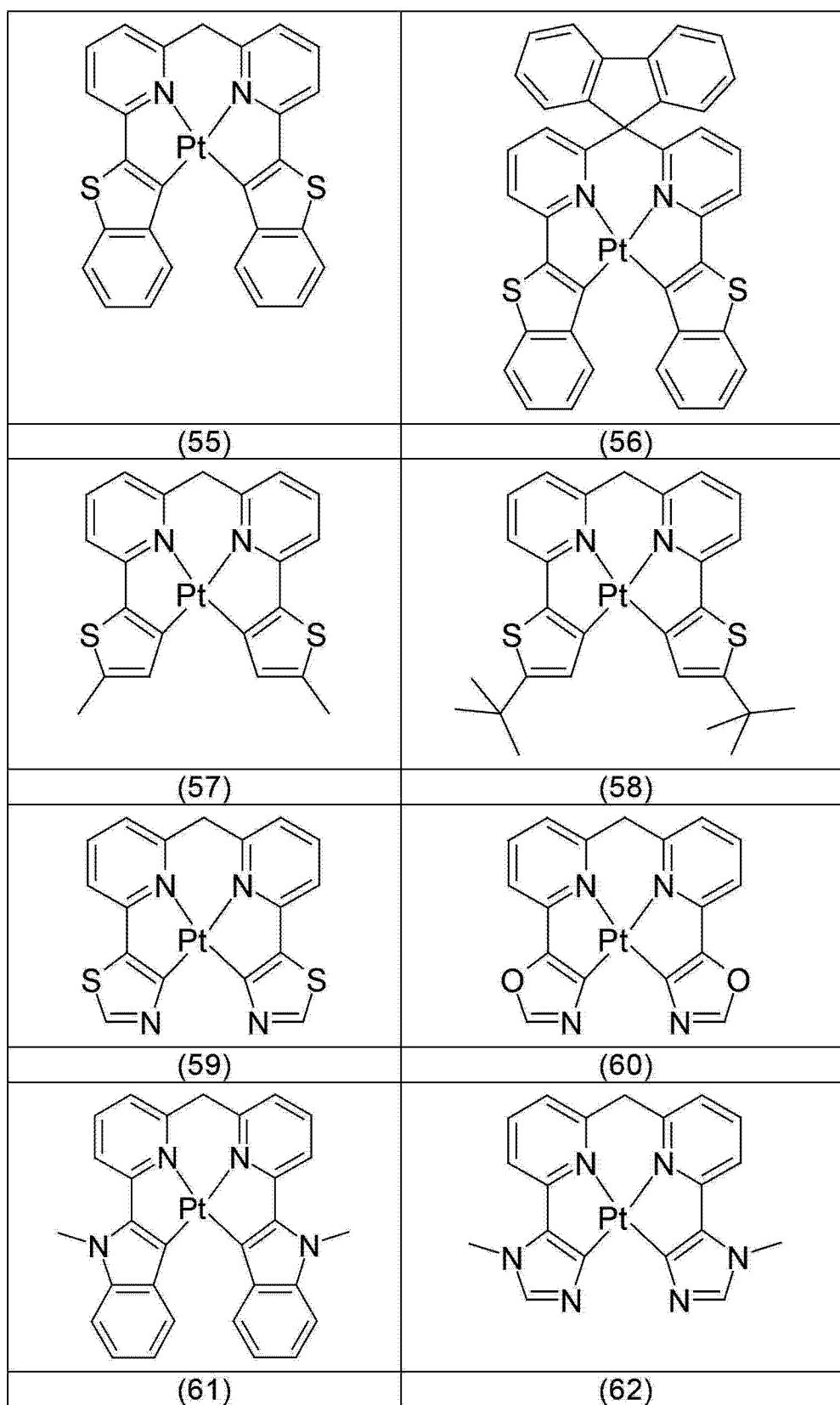
[0163]



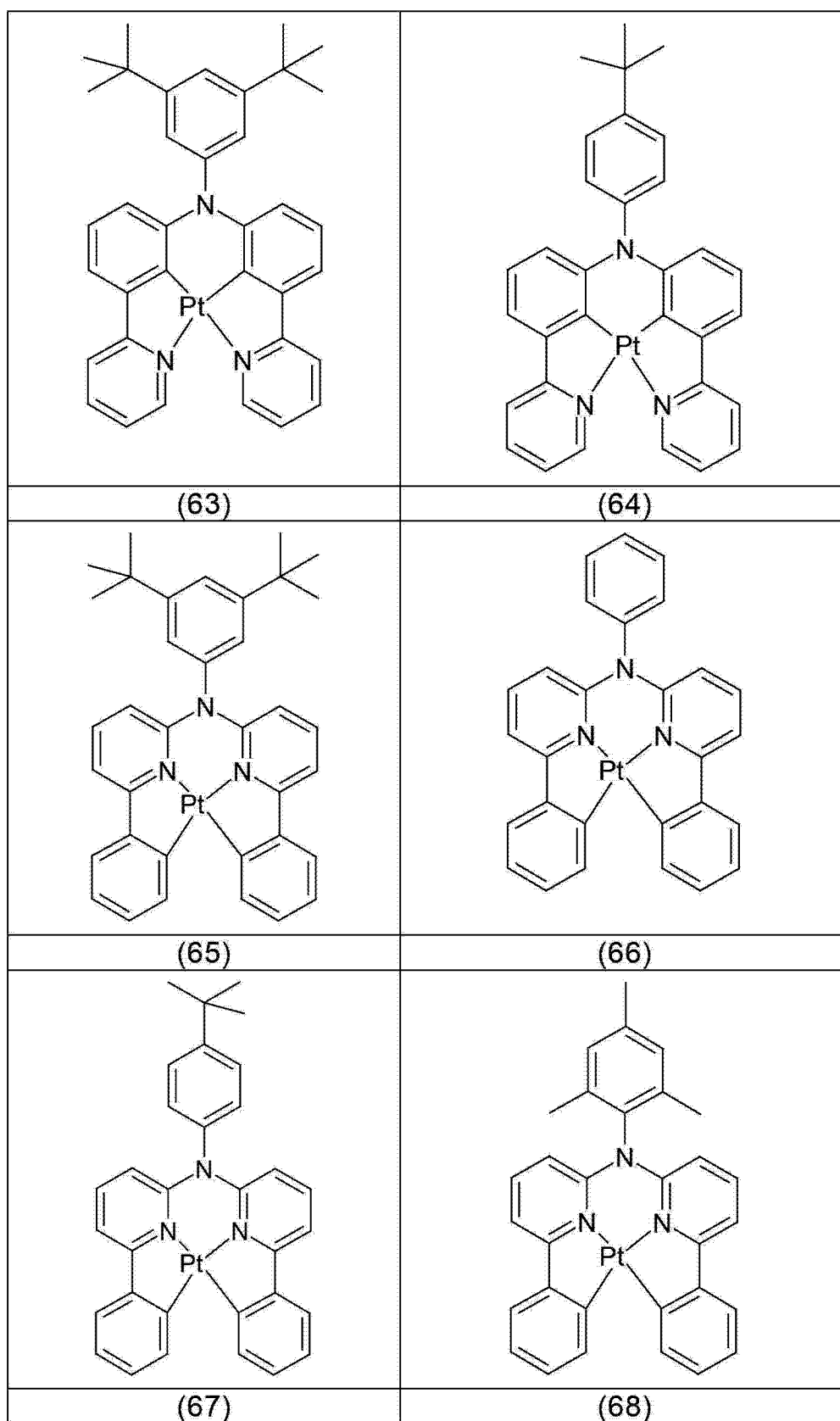
[0164]



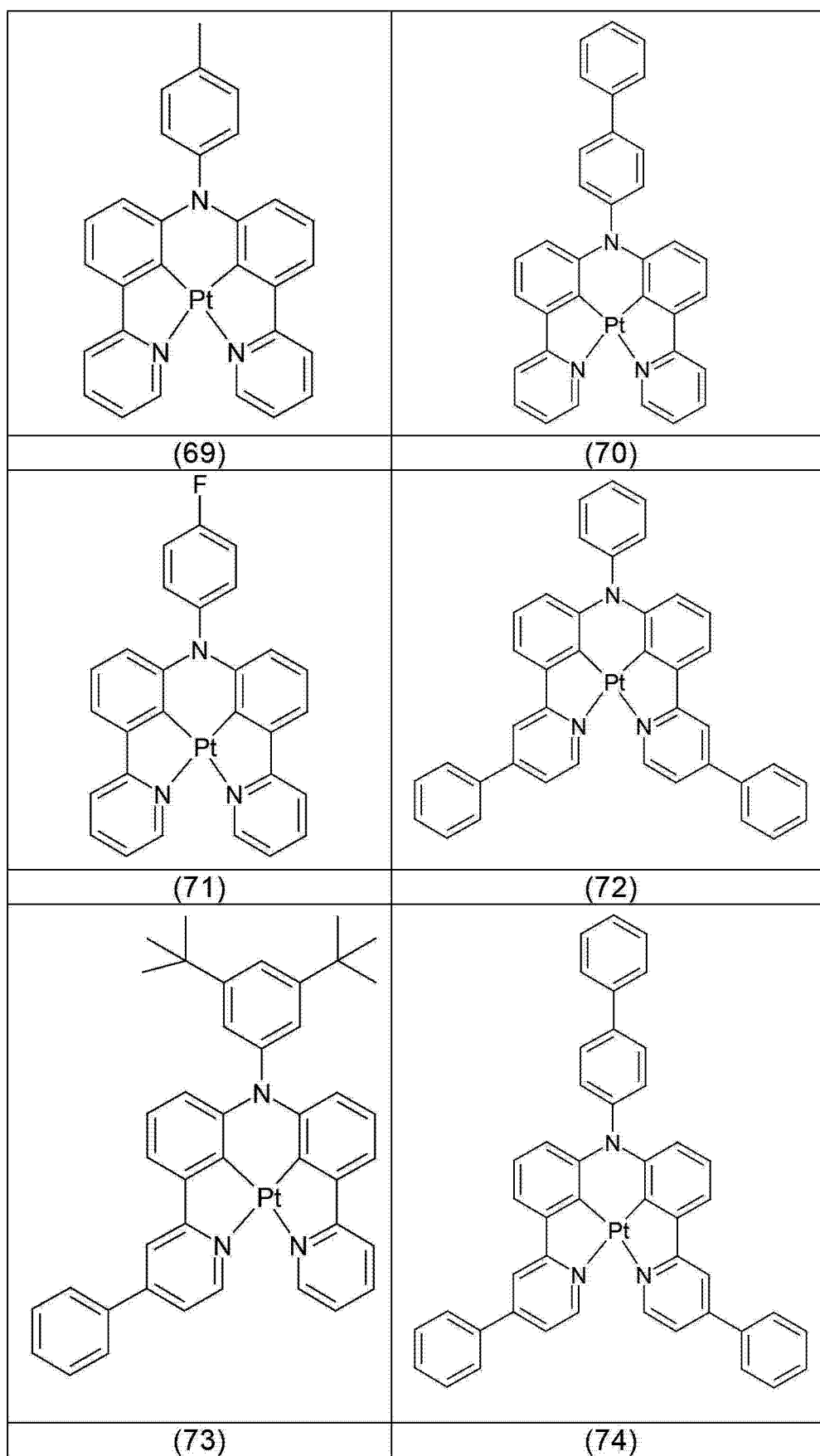
[0165]



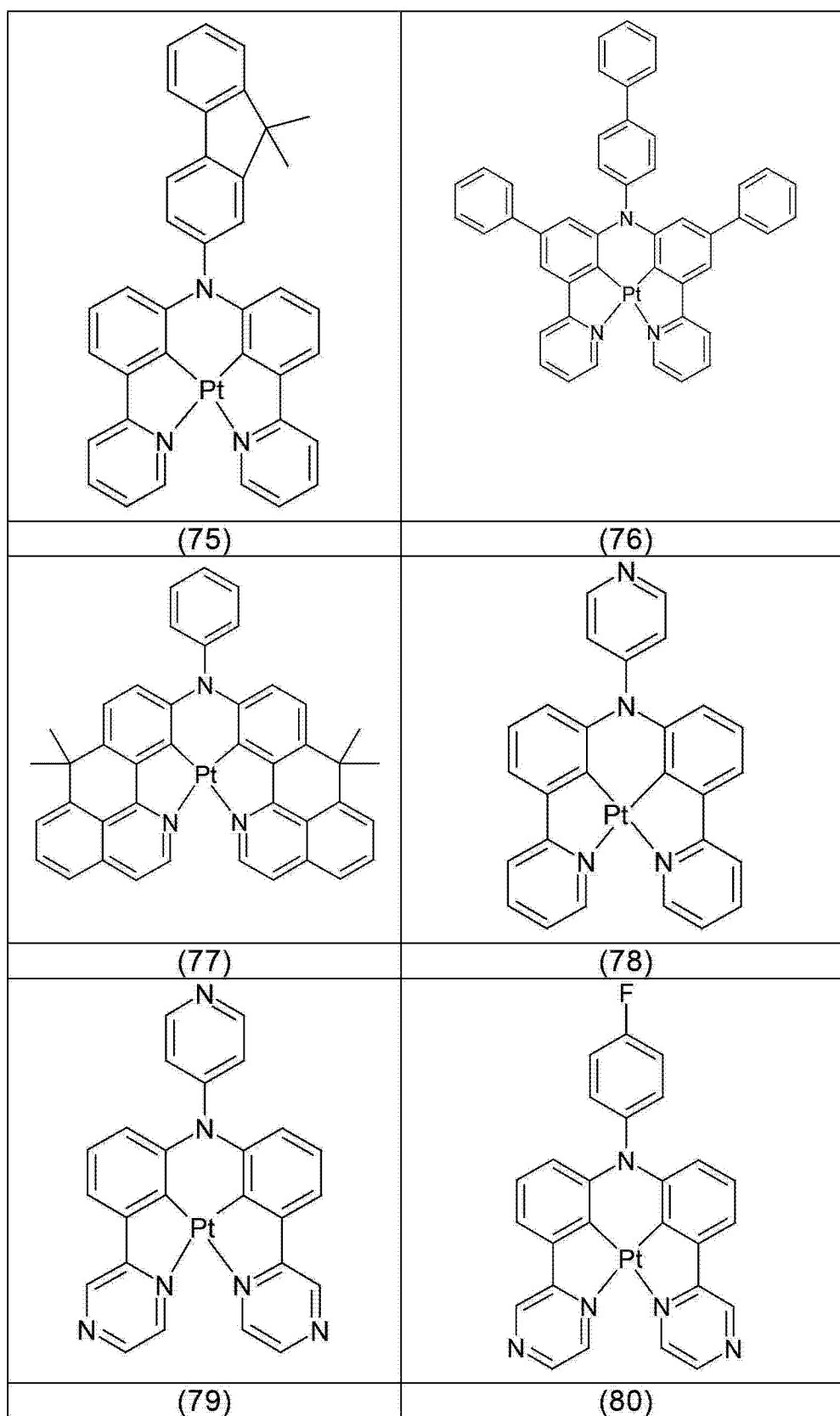
[0166]



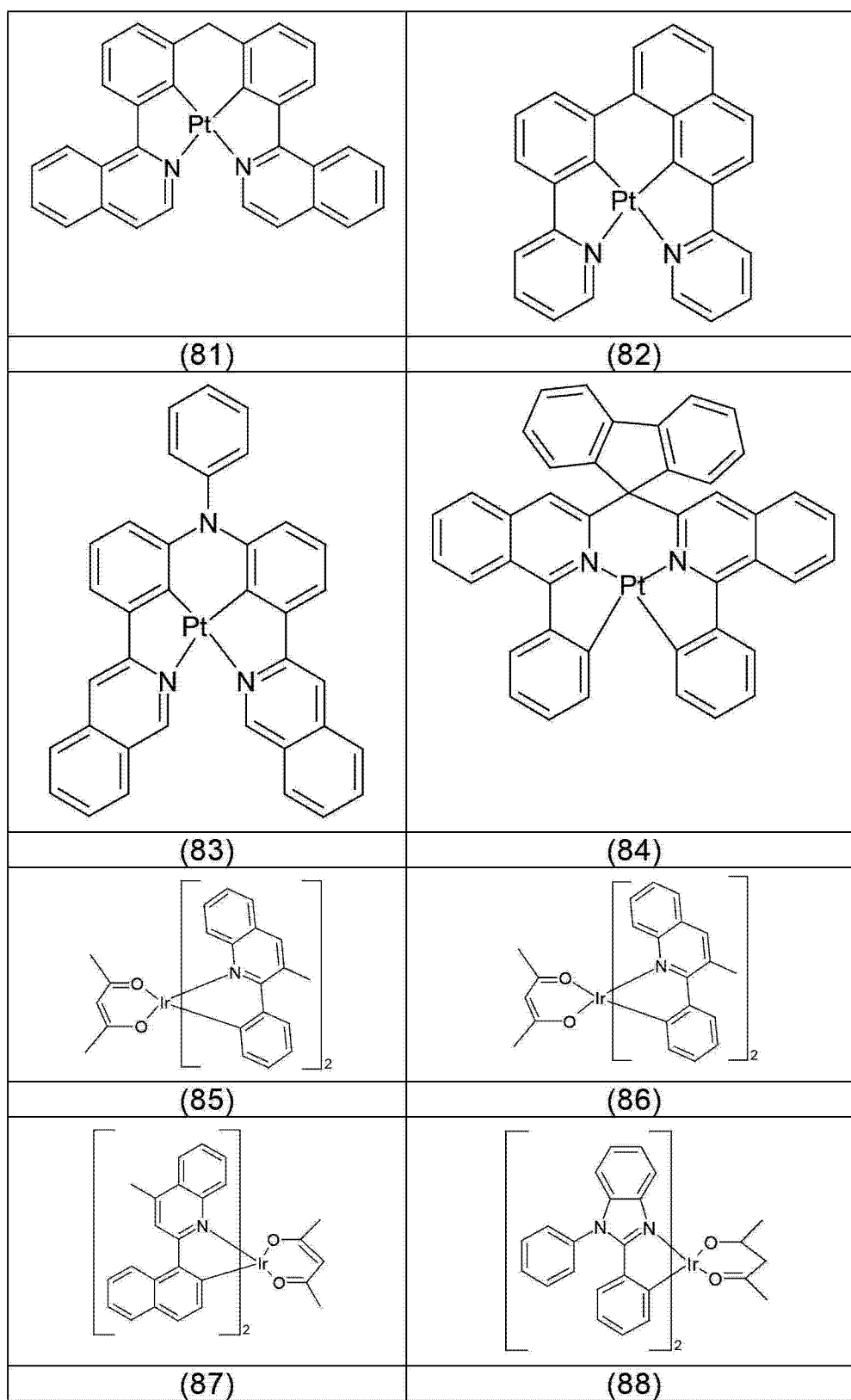
[0167]

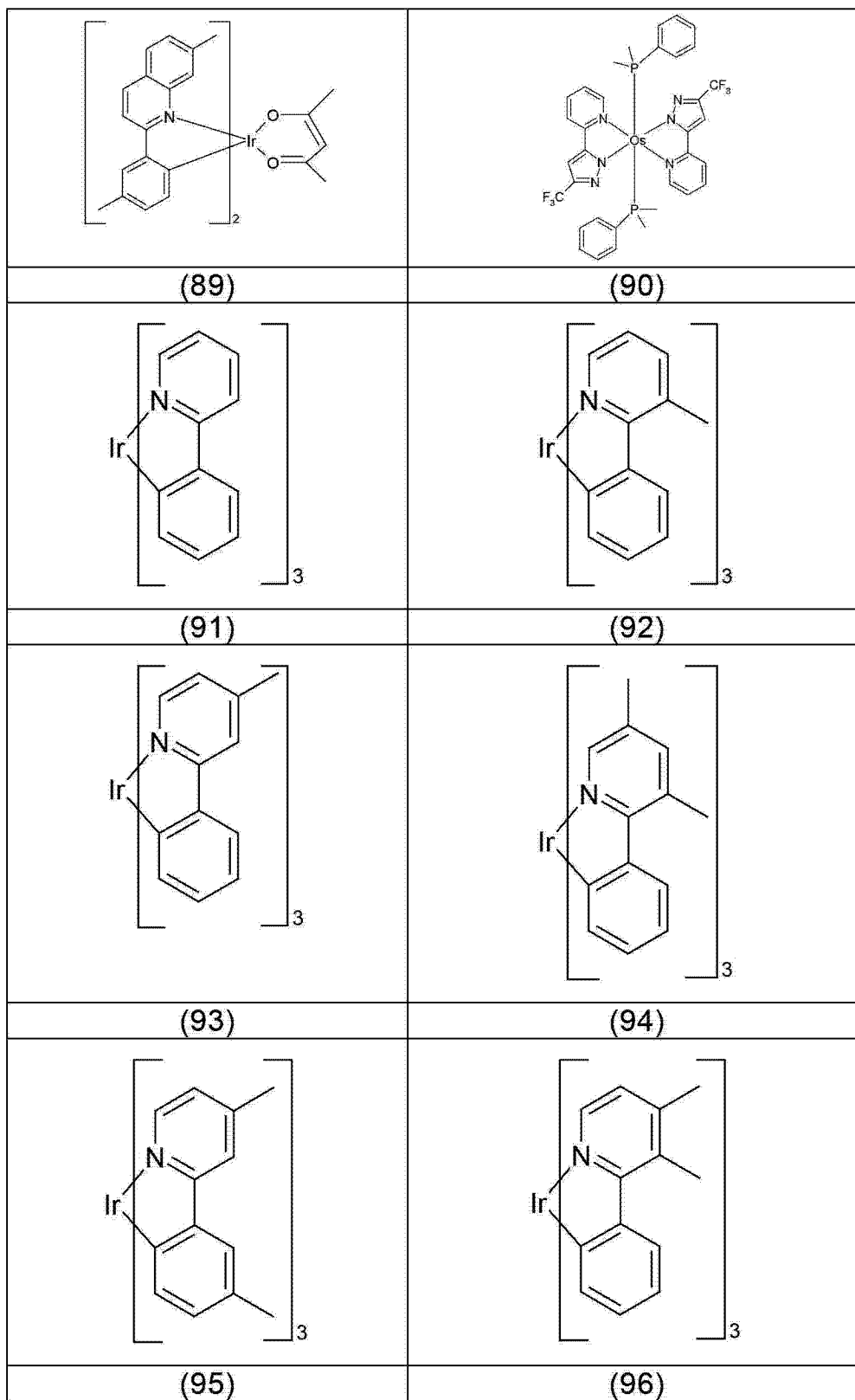


[0168]



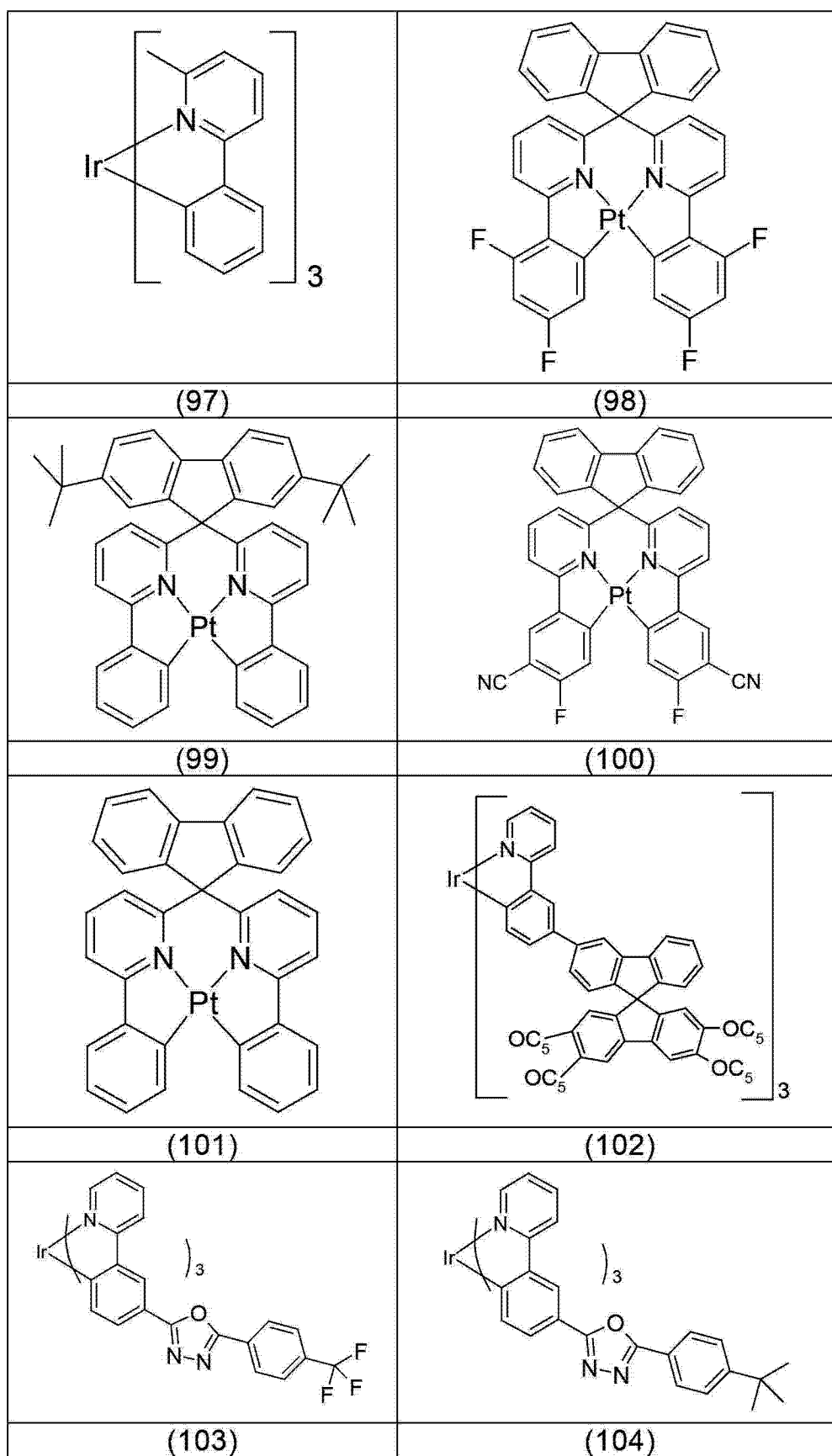
[0169]



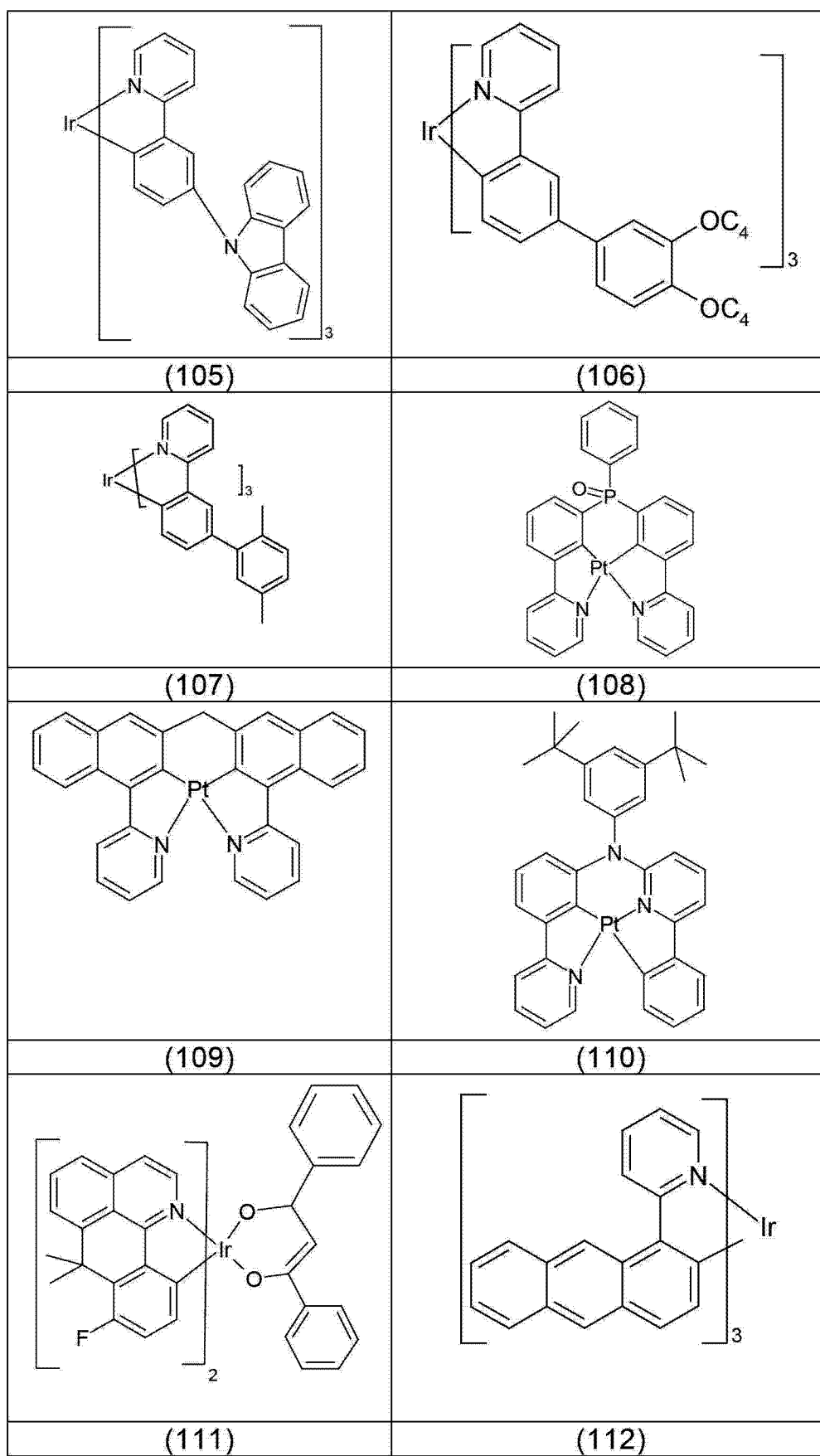


[0170]

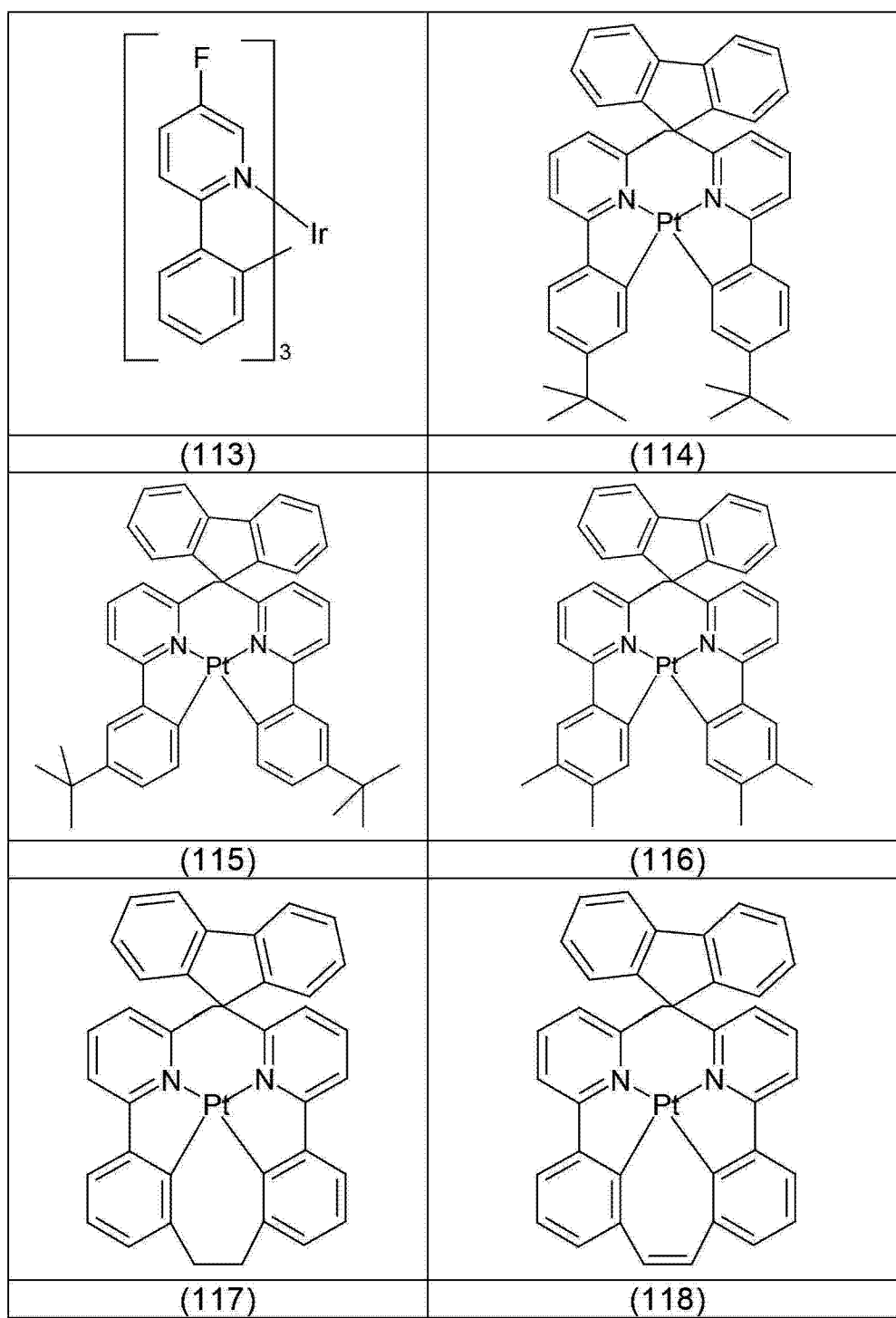
[0171]



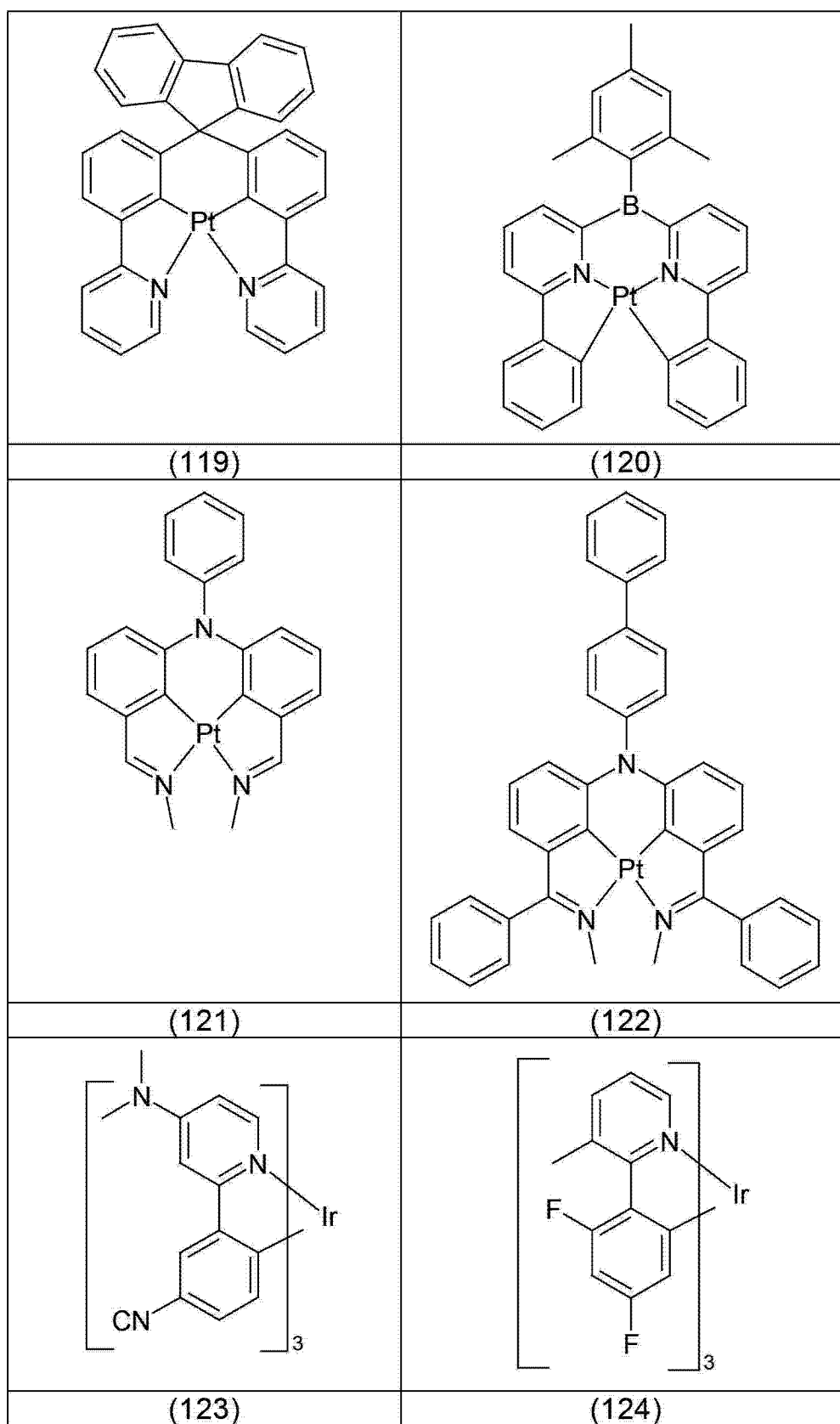
[0172]



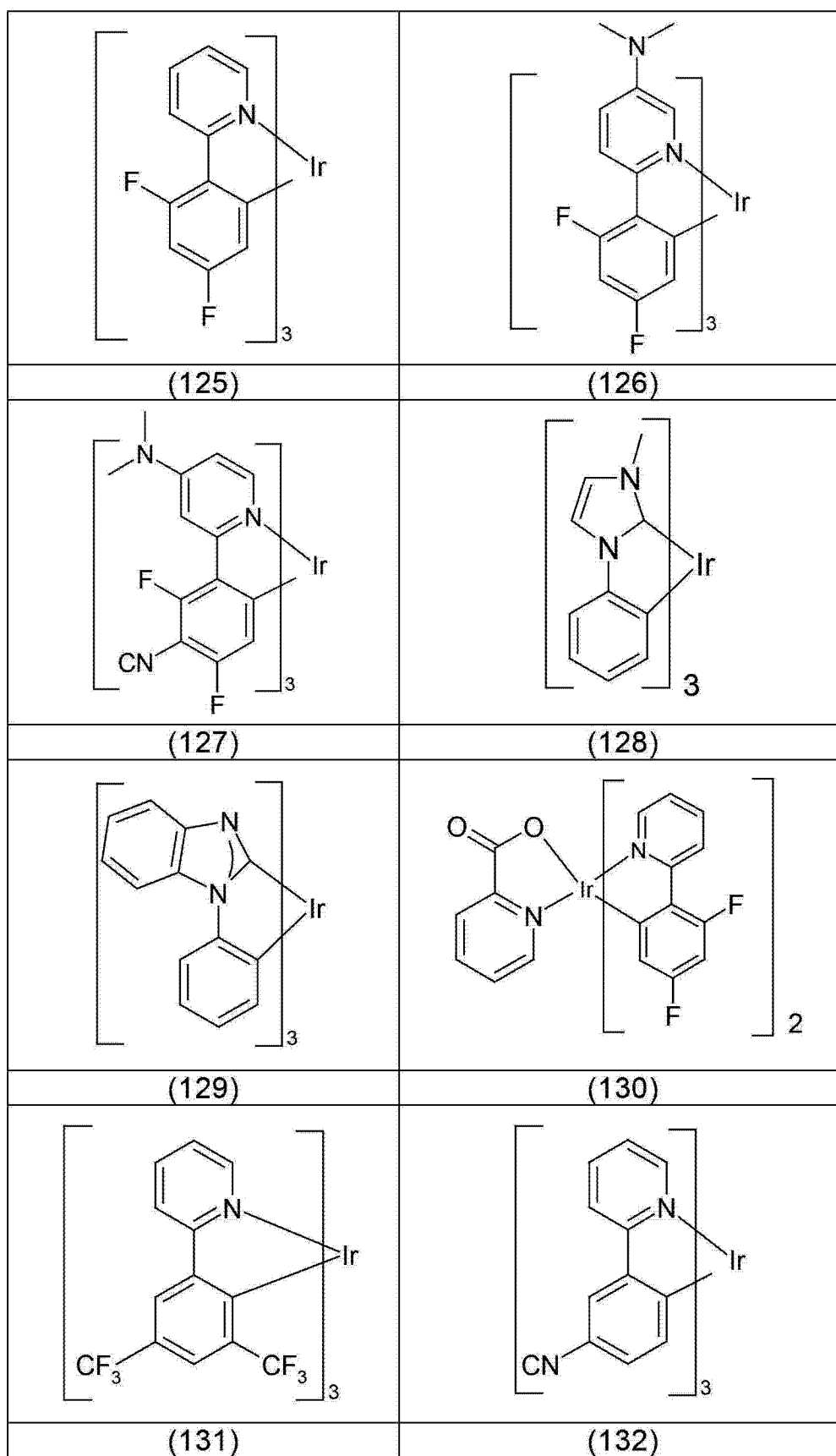
[0173]



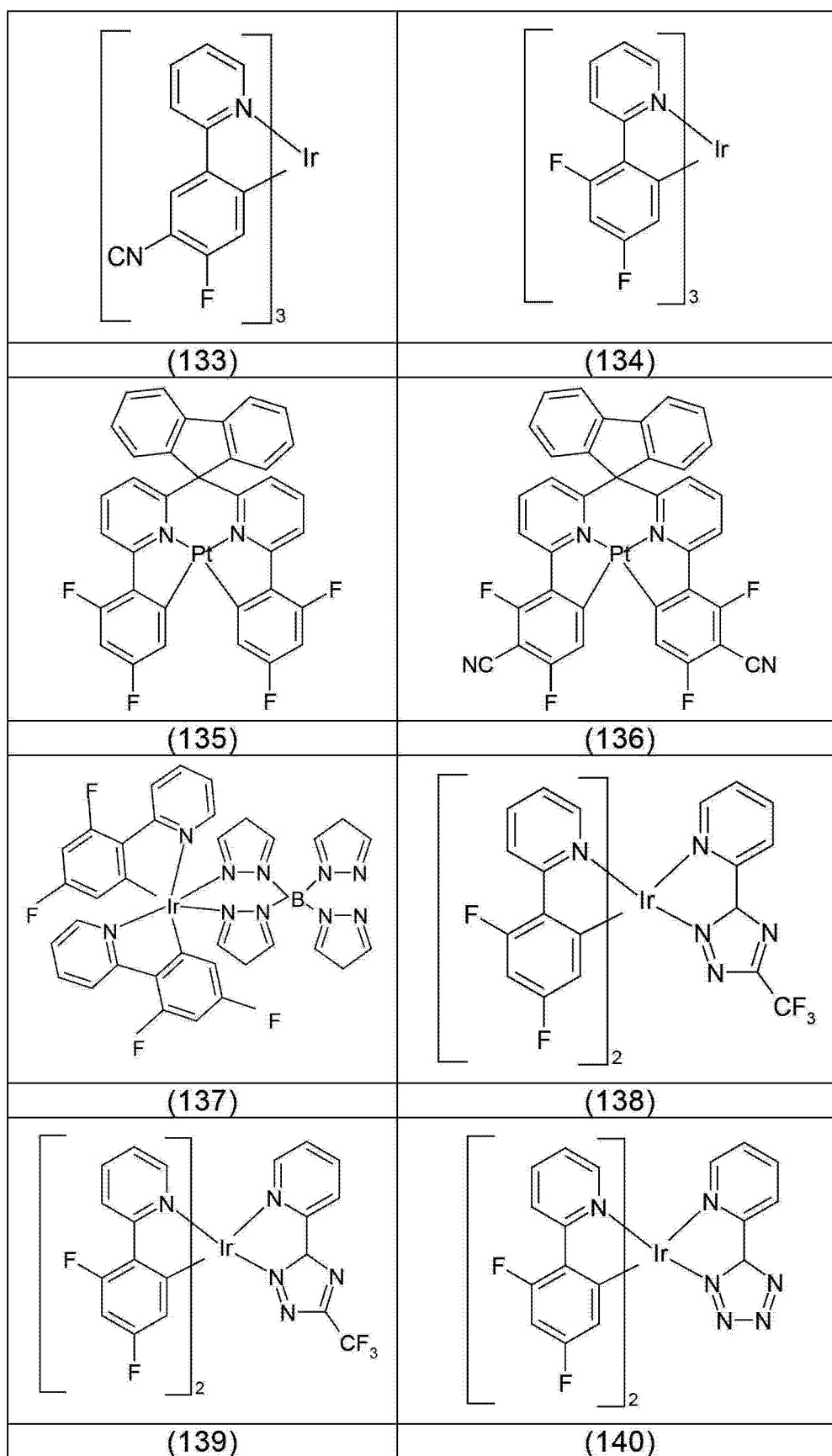
[0174]



[0175]



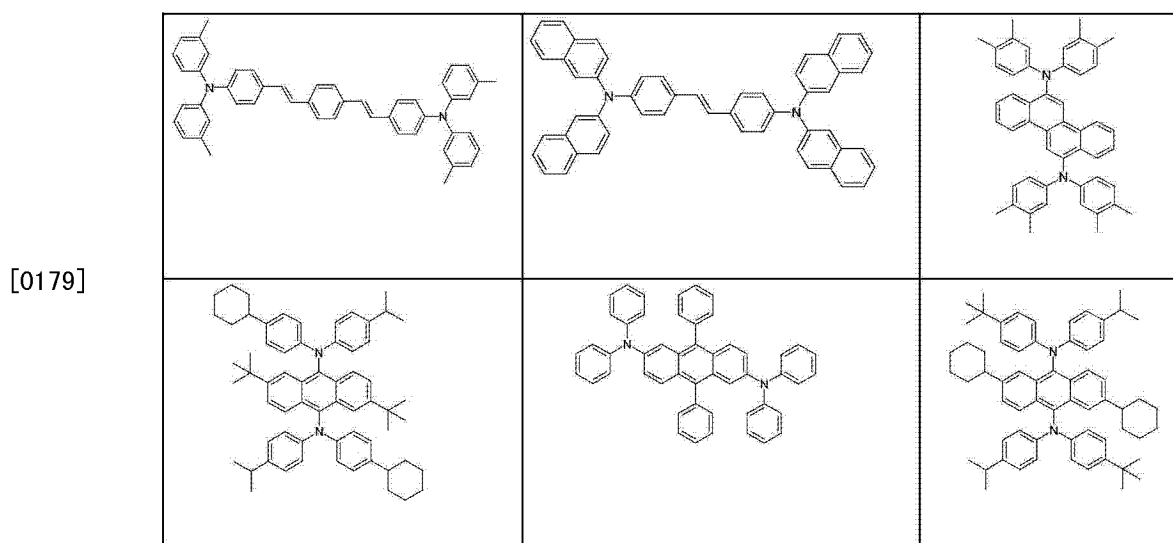
[0176]



[0177] 优选的掺杂剂选自单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺类。单苯乙烯基胺被认为是指包含一个取代或未取代苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指包含两个取代或

未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指包含三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是芪,其也可以被进一步取代。类似于胺,定义相应的磷和醚。为了本发明的目的,芳基胺或芳族胺被认为是指包含直接地键合到氮上的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或者杂芳族环系中的至少一个优选是稠环系,其特别优选具有至少 14 个芳族环原子。其优选的例子是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或者芳族蒽二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接地与蒽基团优选在 9- 位键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9,10- 位键合的化合物。与其类似地定义芳族芘胺、芘二胺、蒽胺和蒽二胺,其中所述二芳基氨基基团优选在 1- 位或在 1,6- 位键合到芘上。其它优选的掺杂剂选自茚并芴胺或者茚并芴二胺,例如根据 WO 06/122630, 苯并茚并芴胺或者苯并茚并芴二胺,例如根据 WO 08/006449, 和二苯并茚并芴胺或者二苯并茚并芴二胺,例如根据 WO 07/140847。来自苯乙烯基胺类的掺杂剂例子是取代或者未取代的三芪胺,或者公开于 W006/000388、W006/058737、W006/000389、W007/065549 和 W007/115610 中的掺杂剂。此外优选公开在 DE 102008035413 中的稠合的烃。

[0178] 此外,适当的掺杂剂是以下表中描绘的结构和这些结构的衍生物,它们公开在 JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、W007/065678、US 2005/0260442 和 WO 04/092111 中。

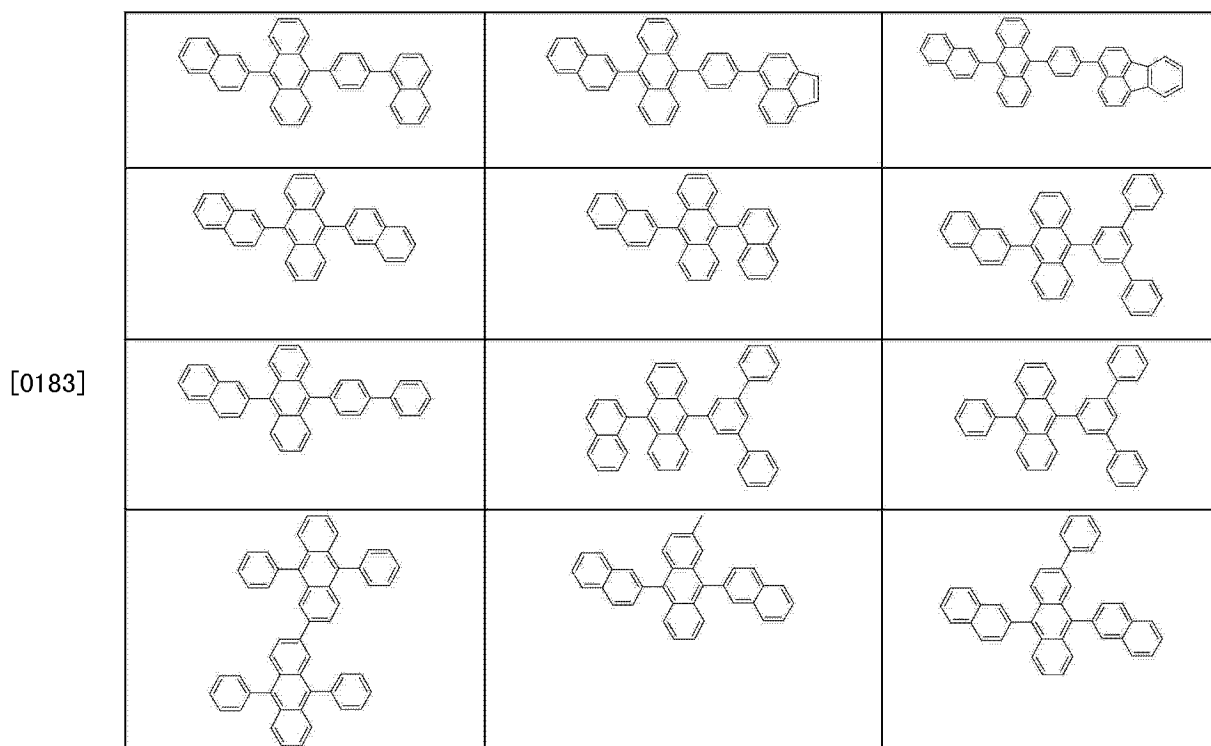


[0180] 在发光层混合物中的掺杂剂的比例为 0.1 至 50.0 重量%,优选为 0.5 至 20.0 重量%,更优选为 1.0 至 10.0 重量%。相应地,主体材料的比例为 50.0 至 99.9 重量%,优选为 80.0 至 99.5 重量%,更优选为 90.0 至 99.0 重量%。

[0181] 用于该目的适当的主体材料是来自不同类物质的材料。优选的主体材料选自如下类别:低聚亚芳基(例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7' - 四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含稠合芳族基团的低聚亚芳基、低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi),多足的金属络合物(例如根据 WO 04/081017);空穴传导化合物(例如根据 WO 04/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化磷、亚砷等(例如根据 WO 05/084081

和 WO 05/084082), 阻转异构体(例如根据 WO 06/048268), 硼酸衍生物(例如根据 WO 06/117052), 或苯并蒽(例如根据 WO 08/145239)。此外, 适合的主体材料也是上面描述的本发明的苯并 [c] 菲化合物。除本发明的化合物之外, 特别优选的主体材料选自如下的类别: 含萘, 蒽、苯并蒽和 / 或芘或者这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基, 低聚亚芳基亚乙烯基, 酮, 氧化膦和亚砷。除了本发明的苯并 [c] 菲化合物之外, 非常特别优选的主体材料选自含蒽、苯并蒽和 / 或芘的低聚亚芳基类, 或这些化合物的阻转异构体。为了本发明的目的, 低聚亚芳基旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0182] 此外, 适合的主体材料例如是以下表中描绘的材料, 和这些材料的衍生物, 如公开在 WO 04/018587、WO 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937 和 US 2005/0211958 中的。



[0184] 为了本发明的目的, 空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的, 空穴传输层是位于空穴注入层和发光层之间的层。它们可以优选掺杂有电子受体化合物, 例如掺杂有 F_4 -TCNQ 或如 EP1476881 或 EP 1596445 中描述的化合物。

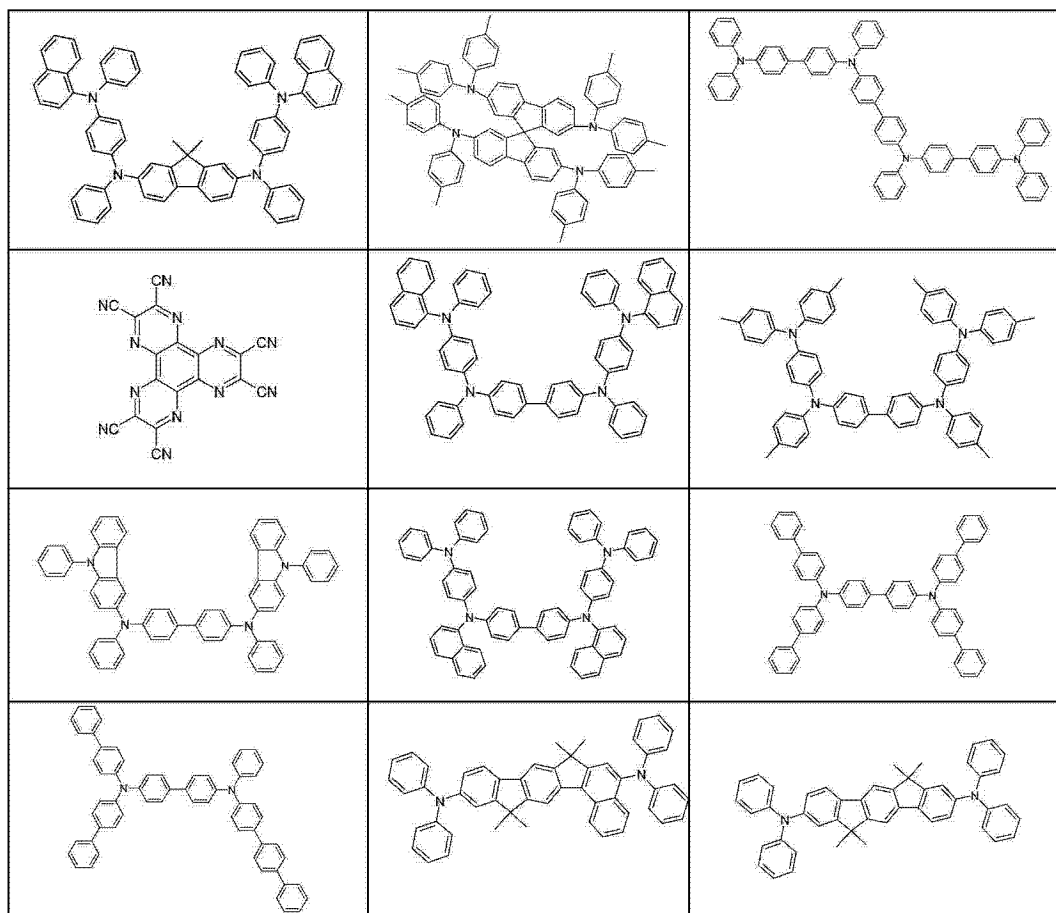
[0185] 除了本发明的材料之外, 可用于本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层, 或电子注入或电子传输层中适宜的电荷传输材料例如是在 Y. Shirota 等人在 Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 中公开的化合物, 或用于这些层中现有技术的其它材料。

[0186] 可用于本发明电致发光器件中空穴传输或空穴注入层中的优选的空穴传输材料的例子是茚并芴胺和衍生物(例如根据 WO 06/122630 或 WO 06/100896), 胺衍生物, 其公开在 EP 1661888 中、六氮杂苯并菲衍生物(例如根据 WO 01/049806), 含有稠合芳族环系的胺衍生物(例如根据 US 5,061,569), 胺衍生物, 其公开在 WO 95/09147 中, 单苯并茚并芴胺(例如根据 WO 08/006449) 或二苯并茚并芴胺(例如根据 WO 07/140847)。适当的空穴传输和空穴注入材料此外是以上描绘的化合物的衍生物, 如在 JP 2001/226331、EP 676461、EP650955、WO 01/049806、US 4780536、WO 98/30071、EP 891121、EP 1661888、JP

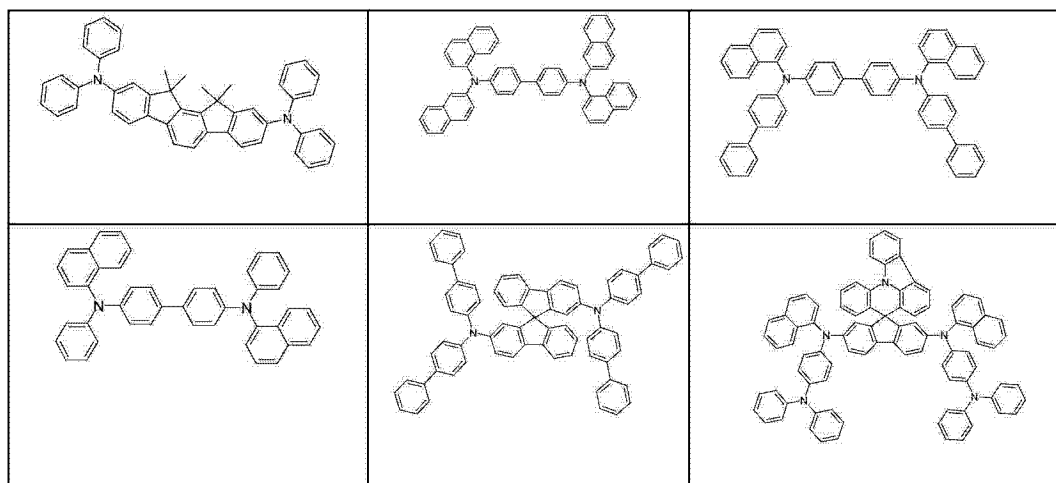
2006/253445、EP 650955、WO 06/073054 和 US5061569 中所公开的。

[0187] 适合的空穴传输或空穴注入材料还例如是下表中指出的材料。

[0188]

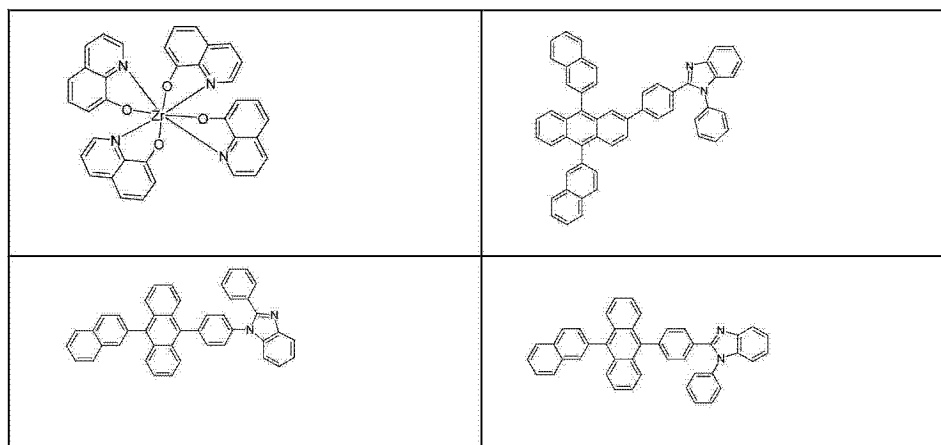


[0189]



[0190] 可用于本发明电致发光器件中的适合电子传输或电子注入材料例如是在下表中指出的材料。适当的电子传输和电子注入材料此外是以上描绘的化合物的衍生物,如在 JP 2000/053957、WO 03/060956、WO 04/028217 和 WO 04/080975 中所公开的。

[0191]



[0192] 用于本发明化合物的适当的基质材料是酮,氧化膦,亚砷和砷,例如根据 WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627 或 DE102008033943,三芳基胺,卟啉衍生物,例如 CBP (N, N-二卟啉基联苯)或卟啉衍生物,其公开在 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 08/086851 中,吡啶并卟啉衍生物,例如根据 WO 07/063754 或 WO 08/056746,氮杂卟啉,例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160,双极性基质材料,例如根据 WO 07/137725,硅烷,例如根据 W005/111172,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据 WO 06/117052,三嗪衍生物,例如根据 DE 102008036982、WO 07/063754 或 W008/056746,或锌络合物,例如根据 DE 102007053771。

[0193] 此外,同样优选非导电的电活性聚合物(基质聚合物;惰性聚合物粘结剂)的溶液,所述电活性聚合物包括混和的低分子量、低聚、树枝状、直链或支链和/或聚合的有机和/或有机金属半导体。优选地,所述组合物包括 0.5 至 10 重量%的惰性聚合物粘结剂。

[0194] 任选地,所述 OSC 组合物包括一种或多种有机粘结剂,优选聚合物粘结剂,其用于调节流变性质,如在例如 WO 2005/055248A1 中描述的,特别是在 1,000Hz 下具有 3.3 或更小的低介电常数(ϵ)的有机粘结剂,非常优选粘结剂与 OSC 化合物的重量比为 20 : 1 至 1 : 20,优选 10 : 1 至 1 : 10,更优选 5 : 1 至 1 : 5。

[0195] 所述粘结剂例如选自聚(α -甲基苯乙烯)、聚肉桂酸乙烯酯、聚(4-乙烯基联苯)或聚(4-甲基苯乙烯)或其共混物。所述粘结剂也可以是例如选自聚芳基胺、聚芴、聚噻吩、聚螺二芴、取代的聚亚乙烯基亚苯基、聚卟啉或聚茈,或其共聚物的半导体粘结剂。

[0196] 本发明的组合物可以另外包括一种或多种其它组分,例如表面活性的化合物、润滑剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动性改进剂、消泡剂、脱气剂、反应性或非反应性的稀释剂、助剂、着色剂、染料或颜料、感光剂、稳定剂、纳米粒子或抑制剂。然而,这些其它组分不应该是氧化的,或者不应该能够与所述 OSC 发生化学反应,或对所述 OSC 具有电掺杂效应。

[0197] 可以使用本发明的组合物用于制备有机电子(OE)器件,例如晶体管,如 OFET 或有机光伏打(OPV)器件,如二极管或太阳能电池。

[0198] 尤其优选的 OE 器件是 OFET。本发明优选的 OFET 包括以下组件:

[0199] - 任选基底 (1),

[0200] - 栅电极 (2),

[0201] - 包括绝缘材料的绝缘体层 (3),

[0202] - OSC 层 (4),

[0203] - 源和漏极 (5),

[0204] - 任选一个或多个保护或钝化层 (6)。

[0205] 图 1A 举例并示意地描述本发明典型的底栅 (BG) OFET 器件, 其包括基底 (1), 栅电极 (2), 介电材料层 (3) (也被称为栅绝缘体层), OSC 层 (4), 和源和漏 (S/D) 电极 (5), 和任选的钝化或保护层 (6)。

[0206] 图 1A 的器件能够通过包括如下步骤的方法制备: 在基底 (1) 上沉积栅电极 (2), 在栅电极 (2) 和基底 (1) 顶部沉积介电层 (3), 在介电层 (3) 顶部沉积 OSC 层 (4), 在 OSC 层 (4) 顶部沉积 S/D 电极 (5), 和任选在 S/D 电极 (5) 和 OSC 层 (4) 顶部沉积钝化或保护层 (6)。

[0207] 图 1B 举例并示意地描述本发明典型的底栅 (BG)、底部接触 (BC) OFET 器件, 其包括基底 (1), 栅电极 (2), 介电层 (3), S/D 电极 (5), OSC 层 (4), 和任选的钝化或保护层 (6)。

[0208] 图 1B 的器件能够通过包括如下步骤的方法制备: 在基底 (1) 上沉积栅电极 (2), 在栅电极 (2) 和基底 (1) 顶部沉积介电层 (3), 在介电层 (3) 顶部沉积 S/D 电极 (5), 在 S/D 电极 (4) 和介电层 (3) 顶部沉积 OSC 层 (4), 和任选在 OSC 层 (4) 顶部沉积钝化或保护层 (6)。

[0209] 图 2 举例并示意地描述本发明的顶栅 (TG) OFET 器件, 其包括基底 (1), 源和漏极 (5), OSC 层 (4), 介电层 (3) 和栅电极 (2), 和任选的钝化或保护层 (6)。

[0210] 图 2 的器件能够通过包括如下步骤的方法制备: 在基底 (1) 上沉积 S/D 电极 (5), 在 S/D 电极 (4) 和基底 (1) 顶部沉积 OSC 层 (4), 在 OSC 层 (4) 顶部沉积介电层 (3), 在介电层 (3) 顶部沉积栅电极 (2), 和在栅电极 (2) 和介电层 (3) 顶部任选沉积钝化或保护层 (6)。

[0211] 描述于图 1A、1B 和 2 中的器件中的钝化或保护层 (6) 的目的是保护 OSC 层和 S/D 或栅电极免受随后在其上提供的其它层或器件的影响, 和 / 或使其免受环境影响。

[0212] 如由图 1A、1B 和 2 中双箭头表示的在源和漏极 (5) 之间的距离是信道区域。

[0213] 在制剂用于在 OPV 电池中使用的情况下, 所述制剂优选包括或包含 p- 型半导体和 n- 型半导体或受体和供体材料, 更优选基本上由其组成, 非常优选仅由其组成。优选的该类型材料是例如在 WO 94/05045A1 中公开的, 聚 (3- 取代噻吩) 或 P3AT 与 C₆₀ 或 C₇₀ 富勒烯或改性 C₆₀ 分子如 PCBM [(6,6) 苯基 C₆₁- 丁酸甲酯] 的共混物或混合物, 其中优选 P3AT 与富勒烯的重量比例为 2 : 1 至 1 : 2, 更优选为 1.2 : 1 至 1 : 1.2。

[0214] 图 3 和图 4 举例并示意地描述本发明的典型的和优选的 OPV 器件 [也参见 Waldauf 等人, Appl. Phys. Lett. 89, 233517 (2006)]。

[0215] 如图 3 所示的 OPV 器件优选包括:

[0216] - 低逸出功电极 (31) (例如金属, 例如铝), 和高逸出功电极 (32) (例如 ITO), 其中一个透明的,

[0217] - 层 (33) (也被称为“有源层”), 其包括空穴传输材料和电子传输材料, 优选选自 OSC 材料, 位于电极 (31, 32) 之间; 该有源层能够例如作为双层或两个分别的层存在, 或作为 p 和 n 型半导体的共混物或混合物存在。

[0218] - 任选的导电聚合物层 (34), 其例如包括 PEDOT:PSS (聚 (3,4- 亚乙基二氧基噻吩)) : 聚 (苯乙烯基磺酸酯)) 的共混物, 其位于有源层 (33) 和高逸出功电极 (32) 之间,

以改善高逸出功电极的逸出功,从而提供空穴的欧姆接触。

[0219] - 在面对有源层 (33) 的低逸出功电极 (31) 侧上的任选的涂层 (35) (例如 LiF), 以提供电子的欧姆接触。

[0220] 如图 4 所示的倒置 OPV 器件优选包括:

[0221] - 低逸出功电极 (41) (例如金属,例如金),和高逸出功电极 (42) (例如 ITO),其中一个透明的,

[0222] - 层 (43) (也被称为“有源层”),其包括空穴传输材料和电子传输材料,优选选自 OSC 材料,位于电极 (41,42) 之间;该有源层能够例如作为双层或两个分别的层存在,或作为 p 和 n 型半导体的共混物或混合物存在,

[0223] - 任选的导电聚合物层 (44),其例如包括 PEDOT:PSS 的共混物,位于有源层 (43) 和低逸出功电极 (41) 之间以提供电子的欧姆接触,

[0224] - 在面对有源层 (43) 的高逸出功电极 (42) 侧上的任选的涂层 (45) (例如 TiO_x), 以提供空穴的欧姆接触。

[0225] 所述空穴传输聚合物例如是聚噻吩。所述电子传输材料例如是无机材料,例如氧化锌或硒化镉,或有机材料,例如富勒烯衍生物(例如像 PCBM)或聚合物(例如见 Coakley, K. M. 和 McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533)。如果所述双层是共混物,则任选的退火步骤可能是必要的以使器件性能最优化。

[0226] 在制备 OE 器件的过程期间,将 OSC 层沉积在基底上,随后除去溶剂以及任何存在的一种或多种挥发性添加剂,以形成膜或层。

[0227] 多种基底可以用于制造 OE 器件,例如玻璃,有 ITO 涂覆的玻璃,含有包括 PEDOT、PANI 等预涂层的 ITO 玻璃,或塑料,优选如下塑料材料,例子包括醇酸树脂、烯丙酯、苯并环丁烯、丁二烯-苯乙烯、纤维素、醋酸纤维素、环氧化物、环氧聚合物、乙烯-氯代三氟乙烯、乙烯-四氟乙烯、玻璃纤维增强的塑料、碳氟化合物聚合物、六氟丙烯偏二氟乙烯共聚物、高密度聚乙烯、聚对亚苯基二甲基、聚酰胺、聚酰亚胺、聚芳酰胺、聚二甲基硅氧烷、聚醚砜、聚乙烯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酮、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚砜、聚四氟乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯、硅橡胶、硅氧烷、和具有 ITO 的柔性膜或其它的导电层和阻挡层,例如 Vitex 膜。

[0228] 优选的基底材料是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺和聚萘二甲酸乙二醇酯。所述基底可以是任何的涂有上述材料的塑料材料、金属或玻璃。所述基底优选应该是均匀的以确保良好的图案清晰度。也可以通过挤出、拉伸、摩擦或通过光化学技术均匀地预先校正所述基底,以引起有机半导体取向从而提高载流子迁移率。

[0229] 所述电极能够通过液体涂覆,例如喷涂、浸涂、网格涂布或旋涂,或通过真空沉积或气相沉积方法而沉积。适当的电极材料和沉积方法是本领域普通技术人员熟知的。适当的电极材料包括,但不限于无机或有机材料,或两者的复合物。适当的导体或电极材料的例子包括聚苯胺,聚吡咯, PEDOT 或掺杂的共轭聚合物,另外的石墨分散体,或石墨糊,或金属例如 Au、Ag、Cu、Al、Ni 或它们混合物的颗粒,以及溅射涂覆或蒸发的金属例如 Cu、Cr、Pt/Pd 或金属氧化物例如氧化铟锡 (ITO)。也可以使用从液相中沉积的有机金属前体。

[0230] 能够通过本领域普通技术人员熟知的描述于文献中的标准方法沉积 OSC 层。适当的和优选的沉积方法包括液体涂覆和印刷技术。非常优选的沉积方法包括,但不限于浸涂、

旋涂、喷涂、气溶胶喷射、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂覆、辊涂、逆向辊涂、平版印刷、柔性版印刷、网纹印刷、喷涂、浸涂、帘涂、刷涂、狭缝式染料涂覆或移印。最优选凹版印刷、柔性版印刷和喷墨印刷。

[0231] 根据特别的方面，绝缘体层能够被沉积在基底上以实现本发明特定类型的 OE。优选地，所述绝缘体层通过溶液处理沉积，更优选使用任选在一种或多种有机溶剂中可交联的介电材料的溶液。优选地，用于沉积所述介电材料的溶剂与用于沉积所述 OSC 材料的溶剂互不相关，反之亦然。

[0232] 当旋涂用作沉积方法时，例如以 1000 至 2000 转 / 分旋转所述 OSC 或介电材料一段时间例如 30 秒以产生典型的层厚度为 0.5 至 1.5 μm 的层。在旋涂之后，可以在升高的温度下加热所述膜以除去所有残留的挥发性溶剂。

[0233] 如果使用可交联的电介质，则优选在沉积之后通过暴露于电子束或电磁（光化性）辐射线例如 X- 射线、UV 或可见辐射线将其交联。例如，可以使用波长为 50nm 至 700nm，优选 200 至 450nm，更优选 300 至 400nm 的光化辐射。适当的辐射剂量通常为 25 至 3,000mJ/cm²。适当的辐射源包括汞、汞 / 氙、汞 / 卤素和氙灯，氙或氙激光源，X- 射线或电子束。暴露于光化辐射会在暴露区域中引起所述介电材料可交联的基团发生交联反应。例如同样可以使用波长在可交联基团吸收谱带外的光源，并给可交联的材料增加辐射敏感的光敏剂。

[0234] 任选地，将所述介电材料层在暴露于辐射之后退火，例如在 70℃ 至 130℃ 的温度下退火例如 1 至 30 分钟，优选 1 至 10 分钟的时间。在升高的温度下的退火步骤可用于完成通过使所述介电材料可交联的基团暴露于光辐射引发的交联反应。

[0235] 优选通过蒸发，例如通过使沉积的层暴露于高温和 / 或减压下，优选在 50℃ 至 200℃，更优选 60℃ 至 135℃ 下，除去溶剂和任何一种或多种挥发性导电添加剂。

[0236] 所述 OSC 层的厚度优选为 1nm 至 50 μm ，优选 2 至 1000nm，更优选 3 至 500nm。优选的包括有机发光材料和 / 或电荷传输材料的层能够具有在 2 至 150nm 范围内的厚度。

[0237] 进一步对于如上和以下所述的材料和方法，所述 OE 器件和其组件能够从本领域普通技术人员已知的和在文献中描述的标准材料和标准方法制备。

[0238] 应理解能够对本发明前述的实施方式进行改变，而仍落在本发明的范围内。在说明书中公开的每一个特征，除非另有说明，可被用于相同、等同或类似目的的可选特征代替。因此，除非另有说明，每一个公开的特征仅是等同或类似特征的上位系列的一个实施例。

[0239] 在该说明书中公开的所有特征能够以任何的组合结合，除了其中这种特征和 / 或步骤的至少某些是互相排斥的组合。特别是，本发明的优选特征适用于本发明所有的方面，并可以用于任何的组合。同样，描述于非必要组合中的特征可以分别地（不以组合形式）使用。

[0240] 应理解如上所述的许多特征，特别是优选实施方式的许多特征，凭它们自身的因素是有创造性的，而非仅仅作为本发明实施方式的一部分。除当前要求的任何发明之外或当前要求任何发明的可选替代方案，可以寻求对这些特征独立的保护。

[0241] 除非上下文另外清楚地指出，如本文中使用的术语的复数形式被理解为包括单数形式，反之亦然。

[0242] 遍及该说明书的描述和权利要求，单词“包括”和“包含”和该单词的变体，例如“含

有”和“具有”是指“包括但不限于”，并非旨在(和不)排除其它的成分。

[0243] 术语“聚合物”包括均聚物和共聚物，例如无规、交替或嵌段共聚物。另外，如以下使用的术语“聚合物”同样也包括低聚物和树枝状聚合物。树枝状聚合物通常是支链的大分子化合物，其由多官能的核基团组成，其它支化单体以规则的方式附加在所述核基团上给出树状结构，例如在 M. Fischer 和 F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 885 中所描述的。

[0244] 术语“共轭聚合物”是指聚合物在其骨架(或主链)中主要含有具有 sp^2 -杂化或任选 sp -杂化的 C 原子，所述 C 原子同样可以被杂原子代替，使一个 π 轨道与另一 π 轨道相互作用横越插入的 σ -键。例如在最简单的情况下，这是具有交替的碳-碳(或碳-杂原子)单和多(例如双或三)键的骨架，但确实也包括具有像 1,3-亚苯基的单元的聚合物。在这一点上“主要”是指具有天然(自发)存在缺陷的聚合物，所述缺陷可能导致所述共轭的中断，这样的聚合物仍被认为是共轭聚合物。同样在该含义中包括如下的聚合物，其中骨架例如包括像芳基胺、芳基膦和 / 或某些杂环化合物(即，通过 N-、O-、P- 或 S- 原子共轭)和 / 或金属有机络合物(即，通过金属原子共轭)的单元。术语“共轭连接基团”是指连接由具有 sp^2 -杂化或 sp -杂化的 C 原子或杂原子组成的两个环(通常为芳族环)的基团。同样见“*IUPAC Compendium of Chemical terminology, Electronic version*”。

[0245] 除非另有说明，分子量给出为数均分子量 M_n 或重均分子量 M_w ，除非另有说明通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准确定分子量。

[0246] 聚合度(n)是指指数均聚合度，除非另有说明，给出为 $n=M_n/M_0$ ，其中 M_0 是单个重复单元的分子量。

[0247] 术语“小分子”是指单体的，即，非聚合物的化合物。

[0248] 除非另有说明，固体的百分比是重量百分比(wt %)，液体的百分比或比率(例如在溶剂混合物中)是体积百分比(vol %)，所有的温度以摄氏度($^{\circ}\text{C}$)给出。

[0249] 除非另有说明，以百分比或 ppm 给出的混合物组分像导电添加剂的浓度或比例与包括溶剂的整个制剂相关。

[0250] 现在将参考以下实施例更详细地描述本发明，所述的实施例仅是例证性的，不限制本发明的范围。

[0251] 使用描述于现有技术中并为本领域普通技术人员熟知的已知技术和标准设备实施如上和如下所述的所有的工艺步骤。例如，在光致辐照步骤中可以使用商业获得的 UV 灯和光掩模，可以在炉子或加热板上进行退火步骤。

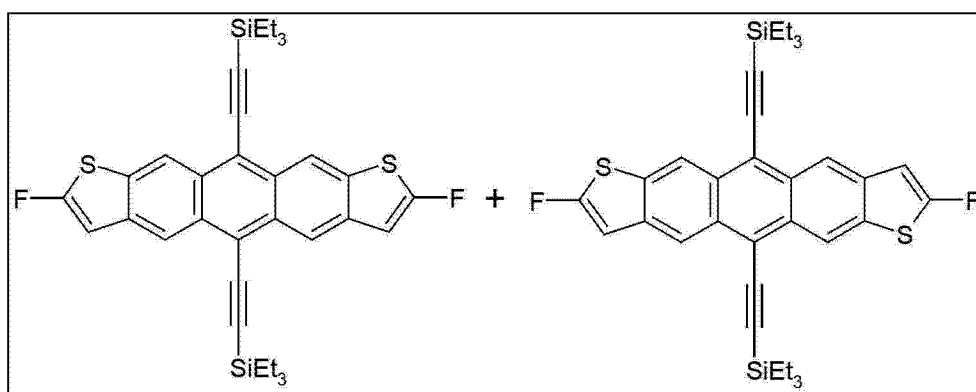
具体实施方式

[0252] 实施例

[0253] 实施例 1 (晶体管实施例)

[0254] 化合物 A 是以下异构体的混合物

[0255]



[0256] 化合物 A 和其制备公开在 S. Subramanian, J. Anthony 等人, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2706-2707 中(包括支持信息)。

[0257] 第一 OFET 器件(“器件 A”)的制备如下:

[0258] 在去离子水中洗涤 Teonex Q65FA 膜(可以从 Du Pont Teijin Films 获得)。利用 20 μm 宽、1000 μm 长的平行板几何结构蒸发大约 40nm 厚的金源漏极。利用甲醇洗涤基底, 吹干。利用 Lisicon M001 (从 Merck Chemicals 商业获得)SAM 处理对电极进行处理, 其通过从异丙醇中旋涂和在加热板上在 70°C 下蒸发 3 分钟除去过量物而进行。

[0259] 通过在 97 份的 1,2,3,4-四氢化萘和 1 份的挥发性表面活性剂/润湿助剂(十二甲基五硅氧烷)中溶解 1.6 份化合物 A 和 0.4 份 72000 M_w 的聚-4-甲基苯乙烯, 并通过 0.45 μm 的 PTFE 筒式过滤器过滤该溶液制备 OSC 制剂。

[0260] 然后使用 Dimatix DMP2800 打印机在源漏极上以几种不同的块状图样(1200 μm \times 300 μm 、1200 μm \times 600 μm 、1200 μm \times 900 μm 、1200 μm \times 1200 μm 、1200 μm \times 200 μm) 墨喷印刷所述 OSC 制剂。

[0261] 然后, 在 80°C 下将印刷的 OSC 层退火 5 分钟。

[0262] 在所述器件上的 OSC 层之上旋涂氟代聚合物 Lisicon D139 (9% 的固体, 从 Merck Chemicals 商业获得) 的介电层, 并在 100°C 下退火 2 分钟, 得到厚大约 1 μm 的干燥电介质膜。

[0263] 最后, 在该电介质层之上以如下方式蒸发 40nm 厚的金栅电极阵列, 所述方式为它覆盖存在的源漏极结构。

[0264] 通过使用 Keithley 4200 实施器件 A 的传输和应力测量。晶体管的传输特性以及线性和饱和迁移率描绘在图 5 中(器件 A, 利用润湿剂)。虚线显示在一定数量的 AC 应力之后的迁移率。

[0265] 对比例 1

[0266] 作为参照, 以与以上描述的器件 A 同样的方式制备第二 OFET 器件(“器件 B”), 但其中不使用润湿剂, 通过将 1.6 份化合物 A 和 0.4 份 72000 M_w 的聚-4-甲基苯乙烯溶解在 98 份 1,2,3,4-四氢化萘中和通过 0.45 μm 的 PTFE 筒式过滤器过滤该溶液制备 OSC 制剂。晶体管的传输特性以及线性和饱和迁移率描绘在图 6 中(器件 B, 无润湿剂)。虚线显示在一定数量的 AC 应力之后的迁移率。

[0267] 当比较两个器件的传输曲线时, 能够看出器件 A (含有润湿剂的 OSC) 比器件 B (无润湿剂的 OSC) 具有稍微更低的迁移率。然而, 在一定数量的 AC 应力、AC 脉冲施加在源/漏极和栅电极上之后, 器件 B 的传输曲线形状和迁移率急剧降低, 而器件 A 的传输曲线形状和

迁移率保持为类似于施加应力以前。

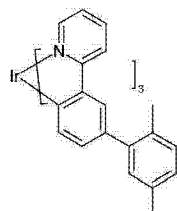
[0268] 这些结果表明在 OSC 制剂中使用润湿剂能够降低 AC 应力对有机晶体管的影响。

[0269] 不希望被特定的理论束缚,本发明的发明人认为润湿剂有助于以理想的电荷传输方式重新排列 OSC 分子和聚合物相。

[0270] 实施例 2-9 和对比例 2 和 3

[0271] 通过如下方式制备印刷油墨:将通式 107 的磷光化合物

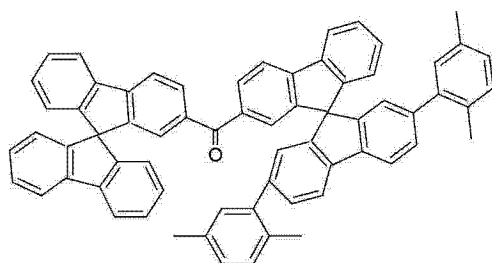
[0272]



(107)

[0273] 和通式 141 的主体材料

[0274]



(141)

[0275] 以(磷光化合物 107 : 主体材料 141)1 : 4 的重量比混合,并将获得的混合物溶解在苯甲酸甲酯(MB)中。OLED 化合物的浓度约为 1.6 重量%。

[0276] 使用 Flexiproof 100 打印机在包括在印刷以前被旋涂在基底上的 PEDOT 层和 HIL-012 层的 PEN 塑料基底(50 毫米宽)上柔性版印刷 OLED 油墨。

[0277] 使用网纹对板的压力为 50 个单位(与距离有关;使用的打印机设置)和板对印压辊的压力为 80 个单位,印刷 18 毫米的正方形。随后在加热板上在 100℃下干燥印刷物 1 小时。利用来自 Hg 蒸气灯的 UV 照射,在光学显微镜下通过观察评价薄膜的形成。放大率是 ×2。

[0278] 在表 2 中提供了在没有润湿助剂和选择以 1 重量%添加比加入润湿助剂的情况下(实施例 2 至 9),不同实验的详细信息以及柔性版印刷的膜的膜质量的图像。结果作为附图给出。

[0279] 表 2

[0280]

	润湿剂	网纹体积 [cm ³ /m ²]	图	薄膜质量
对比例 2	无	20.8	7	严重的网纹明显
对比例 3	无	30.6	8	严重的网纹明显
实施例 2	1-癸炔	20.8	9	一些网纹 / 可接受的膜形成
实施例 3	1-癸炔	30.6	10	一些网纹 / 可接受的膜形成
实施例 4	3,5 二甲基-1-己炔-3-醇	20.8	11	边际网纹 / 良好的膜形成
实施例 5	3,5 二甲基-1-己炔-3-醇	30.6	12	边际网纹 / 良好的膜形成
实施例 6	六甲基二硅氧烷	20.8	13	非常轻的网纹 / 非常好的膜形成
实施例 7	六甲基二硅氧烷	30.6	14	非常轻的网纹 / 非常好的膜形成
实施例 8	十二甲基五硅氧烷	20.8	15	无网纹/ 优异的膜形成
实施例 9	十二甲基五硅氧烷	30.6	16	无网纹/ 优异的膜形成

[0281] 附图清楚地表明对比例显示在印刷时立即出现网状结构。相反,令人惊讶的是,挥发性润湿剂构思提供了高的膜质量和均一性。

[0282] 在实施例 2 和 3 中,挥发性润湿助剂比溶剂具有更低的 Bpt 和更高的 RER。实施例结果的比较表明,与溶剂的蒸发相比,润湿助剂蒸发稍微太快。

[0283] 在实施例 4 和 5 中,挥发性润湿助剂的 RER 和 Bpt 比溶剂的 RER 和 Bpt 更低。因此,实现了比实施例 2 和 3 结果好一点的成果。

[0284] 在实施例 6 和 7 中,挥发性润湿助剂具有比溶剂更低的 Bpt 和更高的 RER。然而,使用硅氧烷而不是炔。因此,实现了比实施例 2 和 3 结果更好的结果。

[0285] 在实施例 8 和 9 中,使用了硅氧烷。另外, RER 和沸点类似于溶剂的 RER 和 Bpt。因此,实现了最好的结果。

[0286] 关于实施例,包括硅氧烷化合物的组合物显示比包括醇的组合物更好的成膜性。

[0287] 实施例 10

[0288] 比较旋涂的含有和不含有挥发性表面活性剂的 OLED 制剂

[0289] 通过将磷光化合物(TEG-021 ;Merck KGaA)和 2 种主体材料(TMM-080 和 TMM-102 ; Merck KGaA)混合一起,并将这些溶解在苯甲酸甲酯(浓度 :TEG-021 :0.5 重量%,TMM-080 : 1 重量%和 TMM-102 :1 重量%)制备印刷油墨。样品被分成 2 份。向一份中,另外加入 1 重量%的十二烷基五硅氧烷。使用的器件布置图显示于图 17 中。

[0290] 将 PEDOT (AI4083 特级)和 HIL-012-026 (Merck KGaA ;预先以 0.5%的固体溶解在均三甲苯中)旋涂到预先图案化的用 4 像素 ITO 结构覆盖的玻璃基底(30 毫米宽)上。然后,将 OLED 油墨旋涂在这些基底上。然后,将 Ba/Al 阴极溅射在器件上,然后封装得到的器件。图 18 和 19 显示了 2 个样品的电致发光。

[0291] 可见具有另外挥发性表面活性剂的样品获得了显著改进的润湿性,导致改进的流平性。这些材料的颜色色坐标(colour point)非常类似。样品 A :0.310/0.619CIE x/y 坐标。样品 B :0.312/0.630CIE x/y 坐标。测定这些器件的效率。

[0292] 从图 20 可见,在该实施例中可见显著的效率改进。在 1000cd/m²下不能测定不含挥发性表面活性剂的器件的效率。在 1000cd/m²下包含 1%挥发性表面活性剂的器件的效率是 2.7cd/A。

[0293] 实施例 11

[0294] 比较喷墨的含有和不含有挥发性表面活性剂的 OLED 制剂

[0295] 制备如实施例 10 使用的相同的印刷油墨。样品被分成 2 份。向一份中,加入另外的 1%的十二烷基五硅氧烷。使用的器件布置图显示于图 17 中。

[0296] 将 PEDOT (AI4083 特级)和 HIL-012-026 (Merck KGaA ;预先以 0.5%的固体溶解在均三甲苯中)旋涂到预先图案化的用 4 像素 IT0 结构覆盖的玻璃基底(30 毫米宽)上。然后,使用 Dimatix DMP2800 串行式印刷机在这些基底上喷墨 OLED 油墨。使用 2.2 毫米×2.2 毫米的正方形图样罩印(print over)2 毫米×2 毫米的 IT0 正方形。在液滴之间使用 25 μm 的落滴间距。然后,在 180℃下将器件干燥 30 分钟。

[0297] 然后,将 Ba/Al 阴极溅射在器件上,然后封装得到的器件。图 21 和 22 显示了 2 个样品的电致发光。图 23 和 24 是通过光致发光评价的那些例子。

[0298] 可见具有另外挥发性表面活性剂的样品获得了显著改进的润湿性,导致改进的流平性。这些材料的颜色色坐标非常类似。样品 C :0.300/0.612 CIE x/y 坐标。样品 D :0.315/0.636 CIE x/y 坐标。测定这些器件的效率。

[0299] 从图 25 中可见,仅可以测定具有挥发性表面活性剂的器件,这是因为从不含挥发性表面活性剂的器件中光输出不均匀。不能测定不含挥发性表面活性剂的器件的效率。在 1000cd/m²下包含 1%挥发性表面活性剂的器件的效率是 3.8cd/A。

[0300] 实施例 12

[0301] 比较含有和不含有挥发性表面活性剂的柔性版印刷的 OLED 制剂

[0302] 制备如实施例 10 使用的相同的印刷油墨。样品被分成 2 部分。向一份中,加入另外的 1%的十二烷基五硅氧烷。使用的器件布置图显示于图 17 中。

[0303] 将 PEDOT (AI4083 特级)和 HIL-012-026 (Merck KGaA ;预先以 0.5%的固体溶解在均三甲苯中)旋涂到预先图案化的用 4 像素 IT0 结构覆盖的玻璃基底(30 毫米宽)上。然后使用 Nissha S15 埃柔性版打印机在这些基底上印刷 OLED 油墨。然后在 180℃将器件干燥 30 分钟。然后,将 Ba/Al 阴极溅射在器件上,然后封装得到的器件。图 26 和 27 显示 2 个样品的电致发光。图 28 和 29 是通过光致发光评价的那些例子。

[0304] 可见具有另外挥发性表面活性剂的样品获得了显著改进的润湿性。在不含挥发性表面活性剂的情况下,油墨成网状,成膜性差。这些材料的颜色色坐标是非常不同的。样品 E :0.189/0.204CIE x/y 坐标。样品 F :0.310/0.637CIE x/y 坐标。颜色差异的理由是仅仅 HIL 层点亮。测定这些器件的效率。

[0305] 从图 30 可见,只有具有挥发性表面活性剂的器件才能测定,这是因为在不含挥发性表面活性剂的器件中只有空穴注入层点亮。不能测定不含挥发性表面活性剂的器件的效率。在 1000cd/m²下包含 1%挥发性表面活性剂的器件的效率是 13.5cd/A。

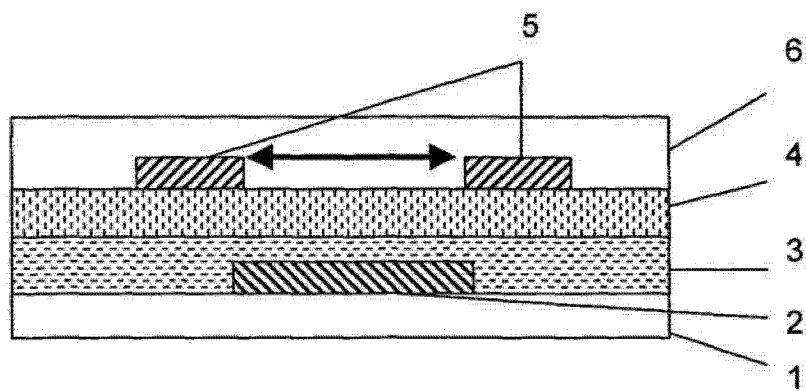


图 1A

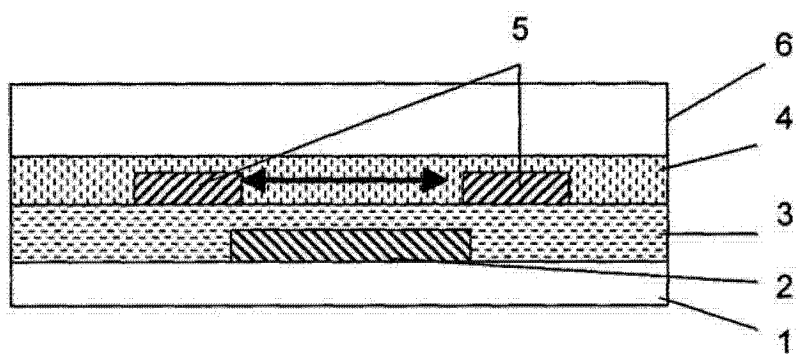


图 1B

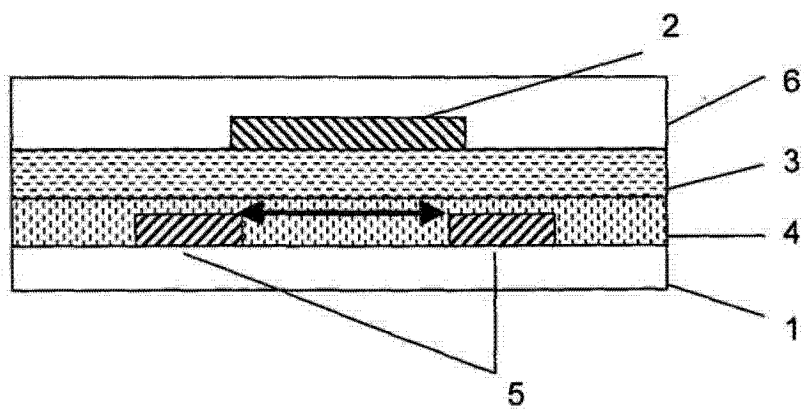


图 2

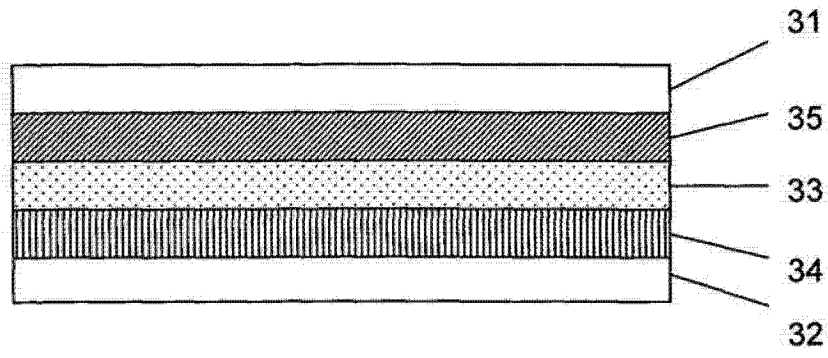


图 3

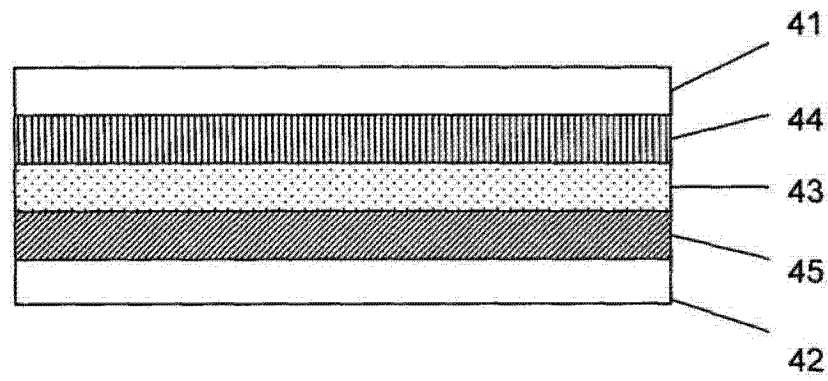


图 4

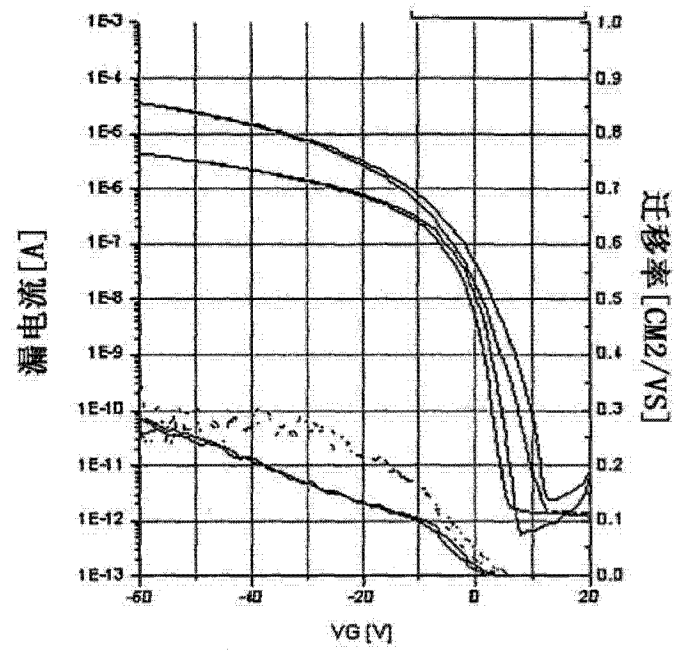


图 5

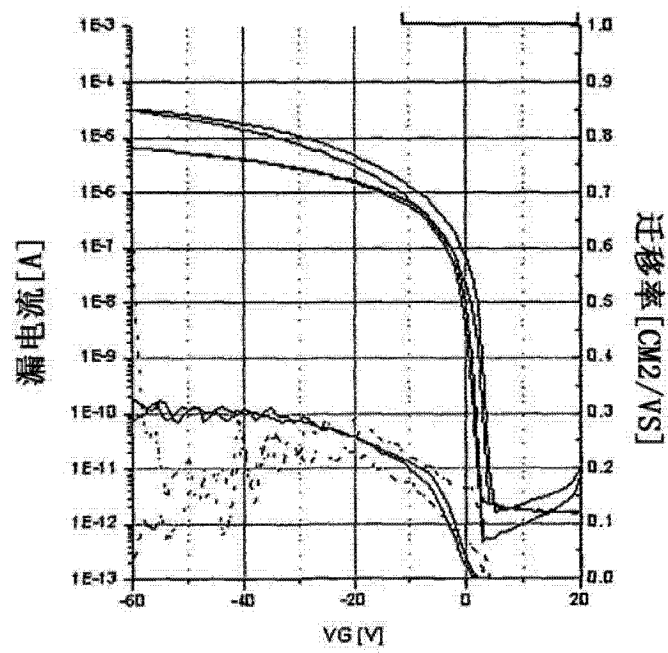


图 6

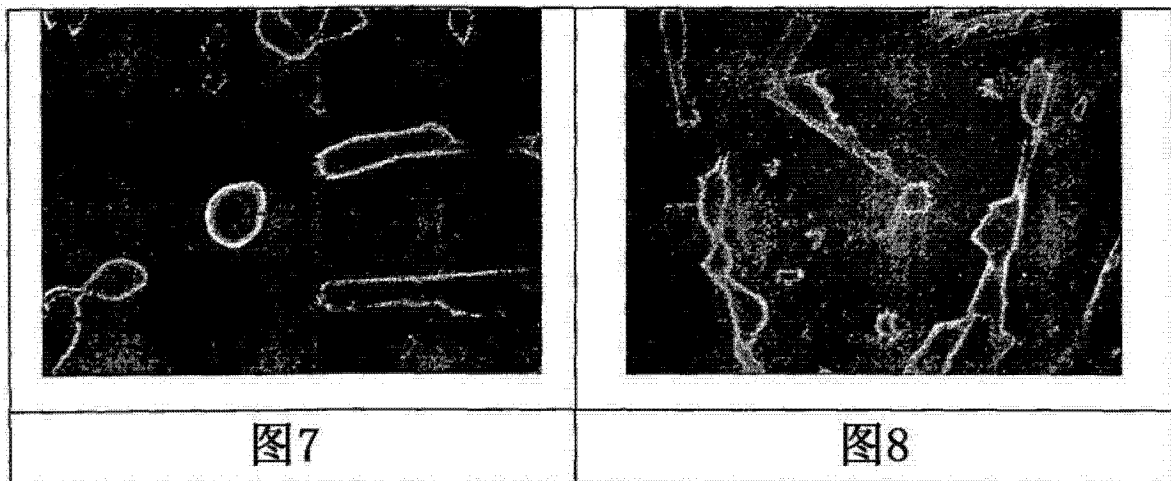
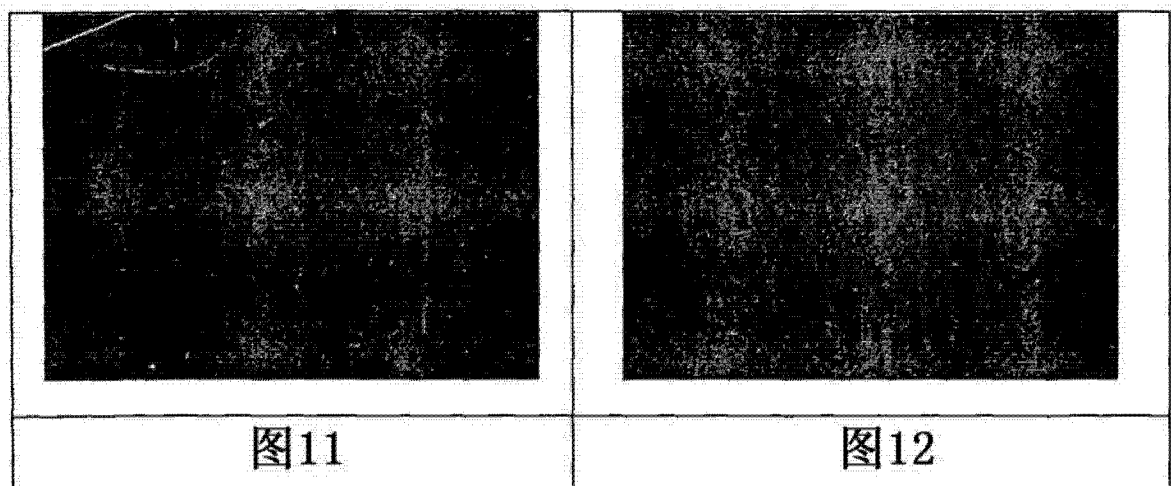
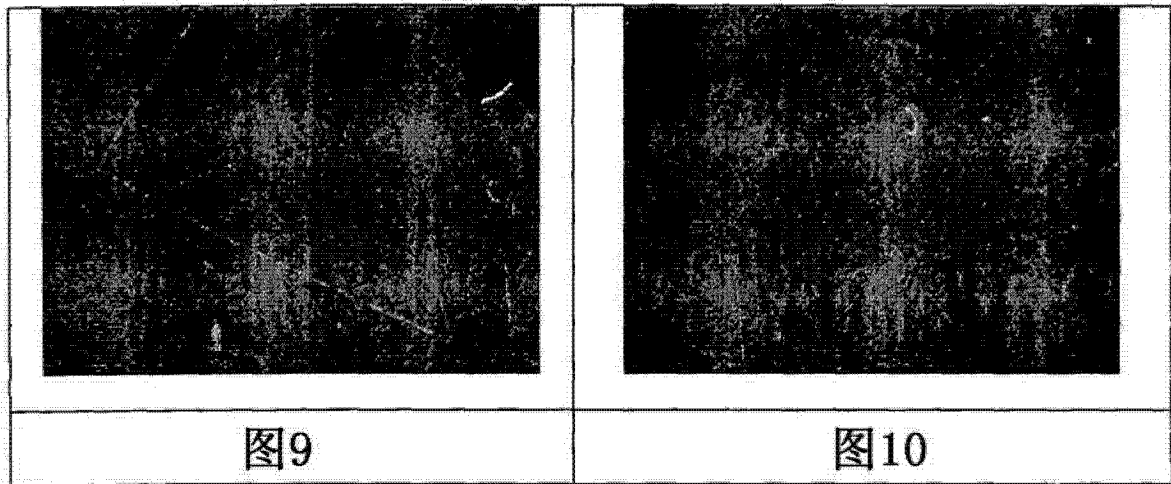


图7

图8



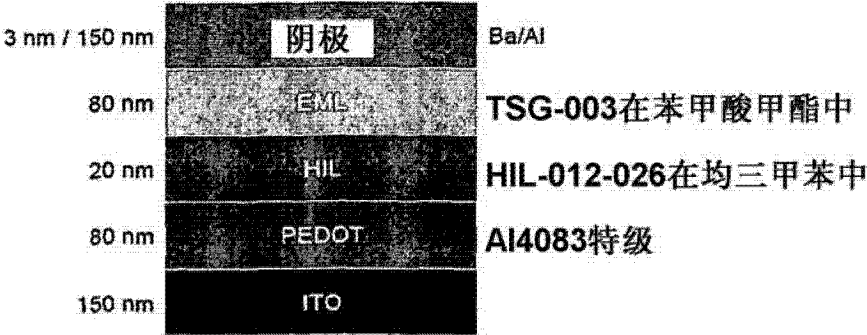
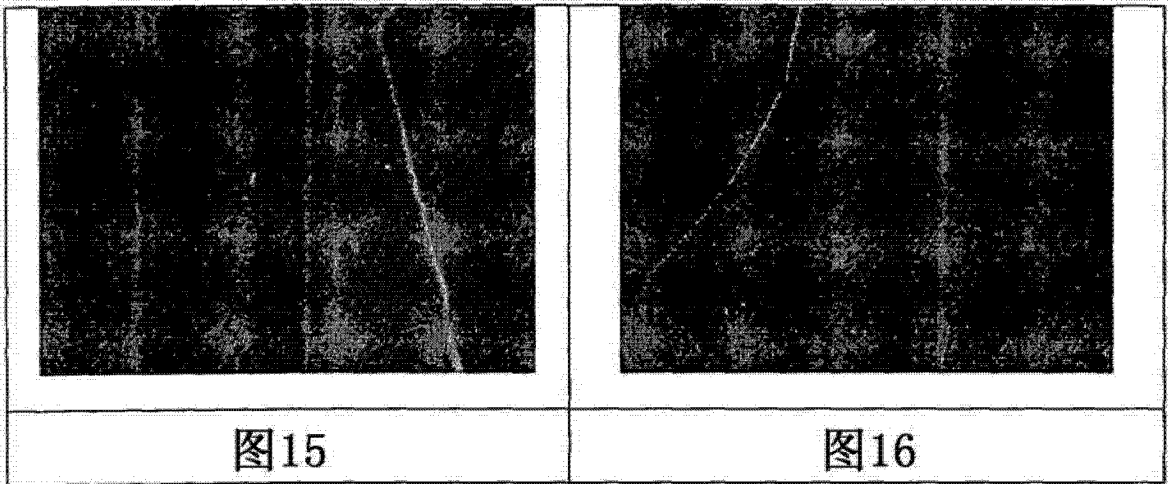
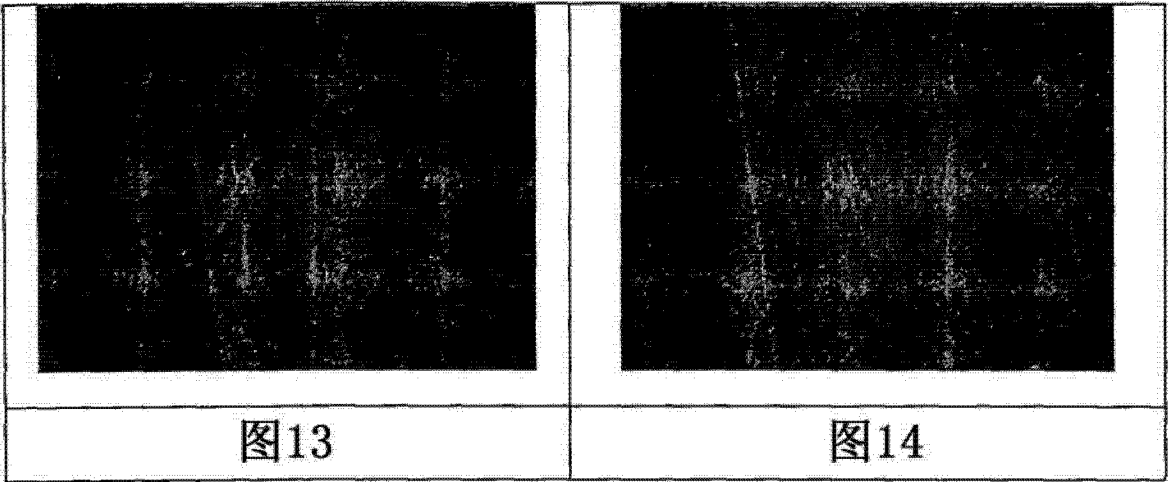
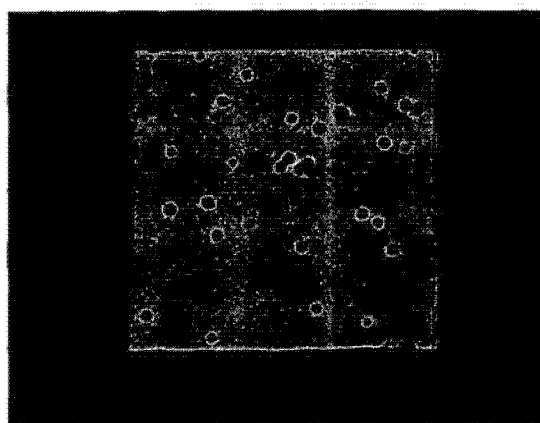
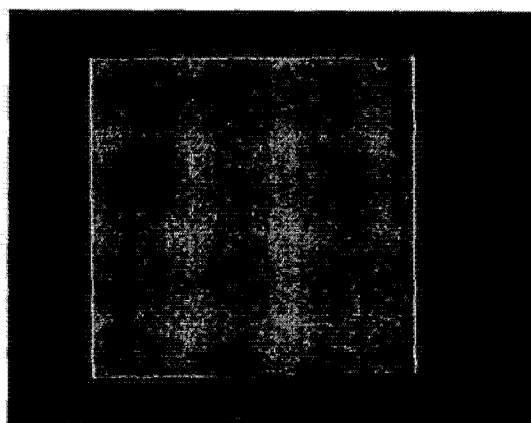


图 17



不含挥发性表面活性剂的制剂
(样品A)



含有1%挥发性表面活性剂的制剂
(样品B)

图 18

图 19

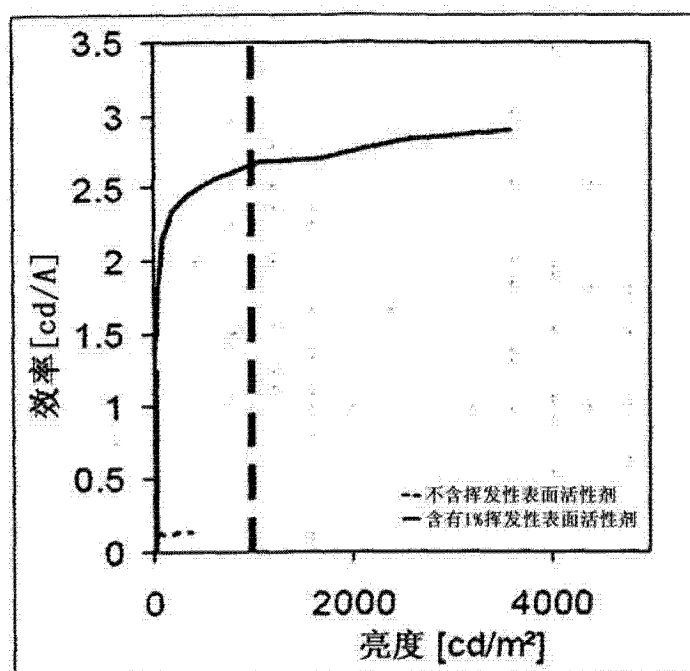
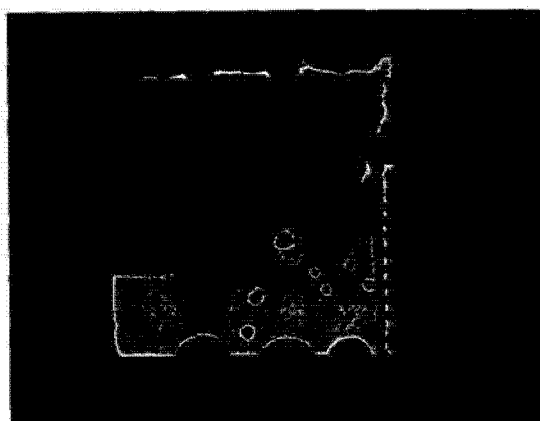
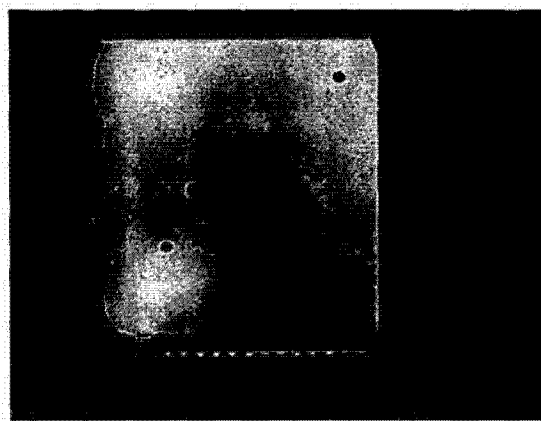


图 20



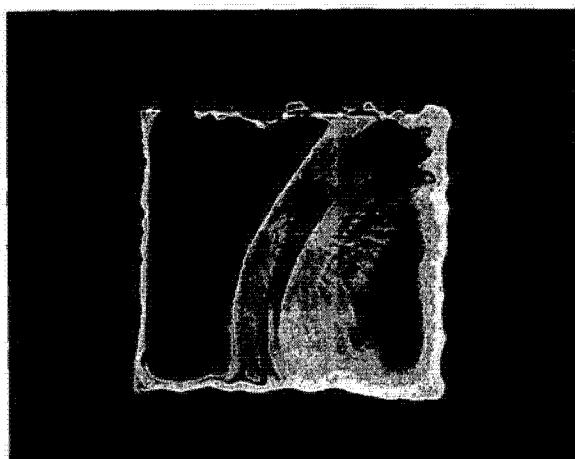
不含挥发性表面活性剂的制剂
(样品C)

图 21



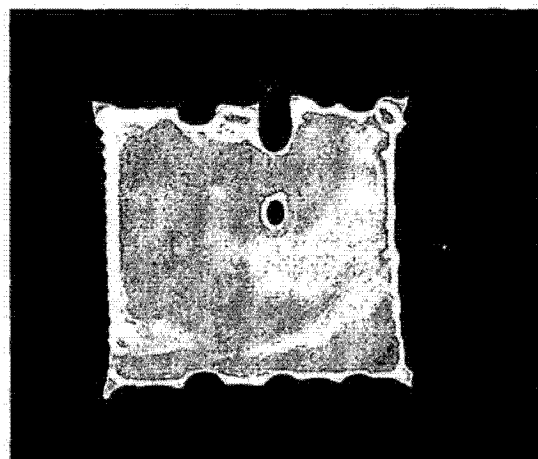
含有1%挥发性表面活性剂的制剂
(样品D)

图 22



不含挥发性表面活性剂的制剂
(样品C)

图 23



含有1%挥发性表面活性剂的制剂
(样品D)

图 24

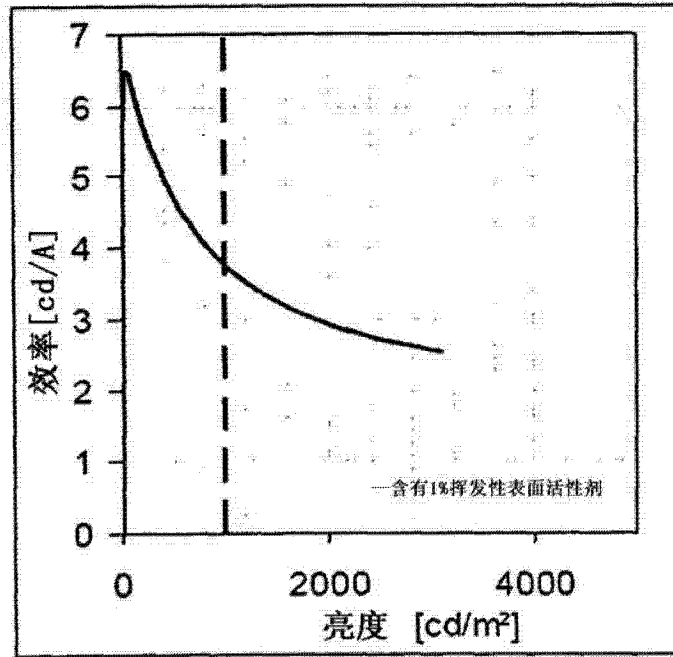
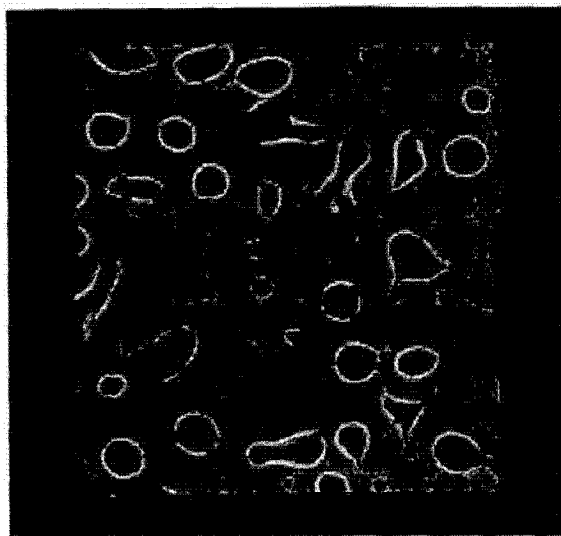
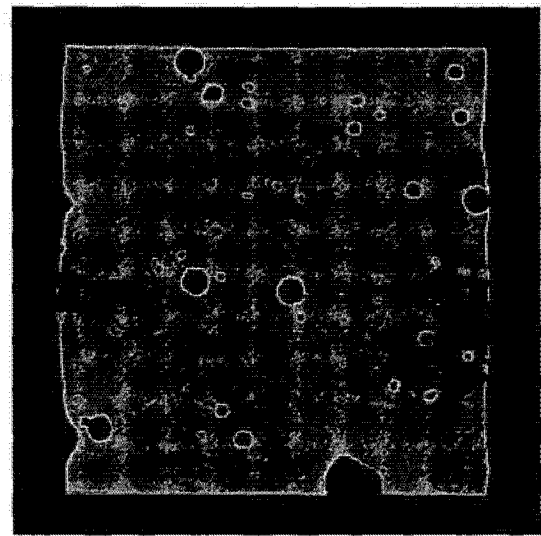


图 25



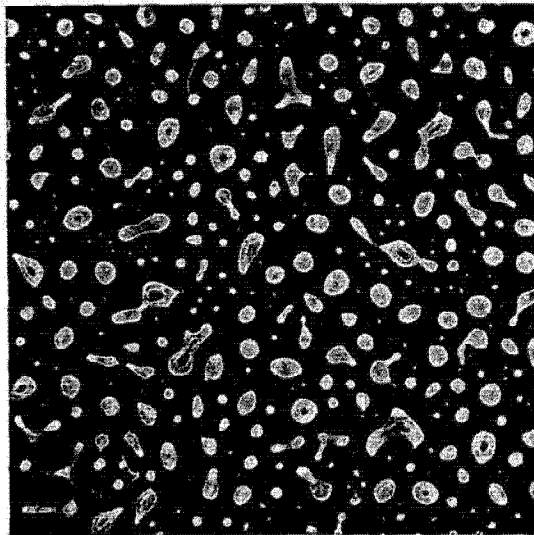
不含挥发性表面活性剂的制剂
(样品E)



含有1%挥发性表面活性剂的制剂
(样品F)

图 26

图 27



不含挥发性表面活性剂的制剂
(样品E)

图 28



含有1%挥发性表面活性剂的制剂
(样品F)

图 29

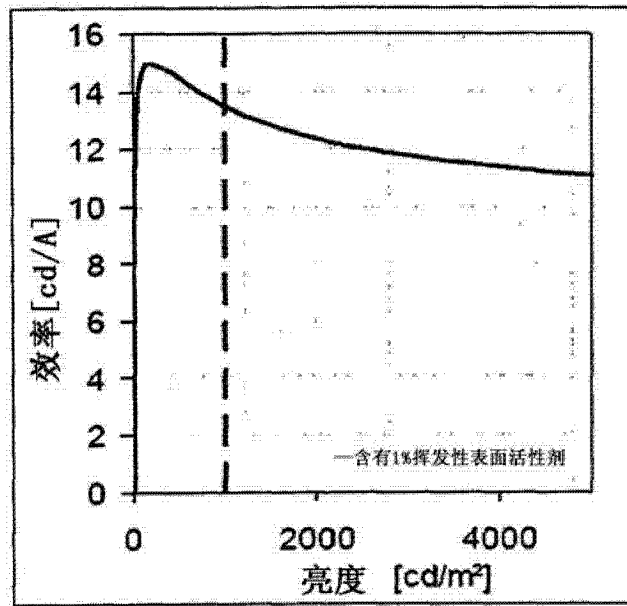


图 30

专利名称(译)	包含有机半导体化合物的组合物		
公开(公告)号	CN102668151B	公开(公告)日	2015-06-17
申请号	CN201080058619.8	申请日	2010-11-24
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	马克詹姆斯 马格达康凯文斯麦斯凯万茨 菲利普爱德华马伊 拉纳纳那桑 鲁斯埃芬贝格尔 克劳斯邦纳德 埃德加克吕热		
发明人	马克·詹姆斯 马格达·康凯文斯-麦斯凯万茨 菲利普·爱德华·马伊 拉纳·纳那桑 鲁斯·埃芬贝格尔 克劳斯·邦纳德 埃德加·克吕热		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/56 C07F7/08 C08K5/5419		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0003 H01L51/0004 H01L51/0005 H01L51/0007 H01L51/0036 H01L51/0037 H01L51/0043 H01L51/0055 H01L51/0071 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/0097 H01L51/0541 H01L51/5016 Y02E10/549		
代理人(译)	张爽 郭国清		
优先权	2009015910 2009-12-23 EP		
其他公开文献	CN102668151A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及新的包含有机半导体 (OSC) 和润湿剂的组合物, 涉及它们作为油墨用于制备有机电子 (OE) 器件, 尤其是有机光生伏打 (OPV) 电池和有机发光二极管 (OLED) 器件的用途, 涉及使用该新的组合物制备OE器件的方法, 和涉及从这种方法和组合物制备的OE器件, 特别是OLED器件和OPV电池。在100cd/m²下包含1%挥发性表面活性剂的OE器件的效率是13.5cd/A。

