



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107836046 A

(43)申请公布日 2018.03.23

(21)申请号 201680041047.X

(22)申请日 2016.06.21

(30)优先权数据

15002097.2 2015.07.15 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/001057 2016.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/008883 EN 2017.01.19

(71)申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 菲利普·爱德华·马伊

丹尼尔·瓦尔克

(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 吴润芝 郭国清

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

H01L 51/40(2006.01)

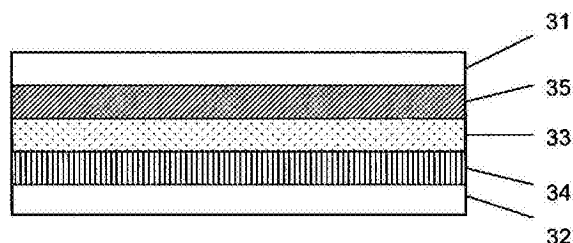
权利要求书5页 说明书90页 附图2页

(54)发明名称

包含有机半导体化合物的组合物

(57)摘要

本发明涉及包含有机半导体(OSC)和有机溶剂的新型组合物。所述组合物包含至少两种有机溶剂。此外,本发明描述了这些组合物作为油墨用于制备有机电子(OE)器件,尤其是有机光伏(OPV)电池和OLED器件的用途,并涉及使用新型制剂制备OE器件的方法,以及由这些方法和组合物制备的OE器件、OLED器件和OPV电池。



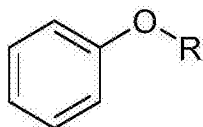
1. 一种组合物,其包含一种或多种有机半导体化合物(OSC),和有机溶剂,其特征在于所述组合物包含至少两种不同溶剂的混合物,其中第一有机溶剂的沸点在235至320°C的范围内并且所述第一有机溶剂的相对蒸发速率(RER;基于乙酸丁酯=100)为至多0.60,并且第二有机溶剂的相对蒸发速率(RER;基于乙酸丁酯=100)在0.65至10.0的范围内,并且所述溶剂混合物包含至少50重量%的所述第一有机溶剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述有机半导体化合物中的至少一种具有至多5,000g/mol的分子量。

3. 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中的至少一种具有在10,000至1,000,000g/mol的范围内的分子量。

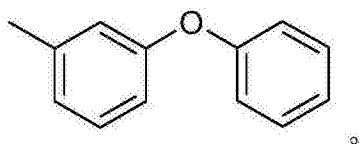
4. 根据权利要求1至3中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第一有机溶剂是芳族醚溶剂。

5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第一有机溶剂包含根据下式的结构:



其中R选自具有1至12个碳原子的直链的烷基或烯基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团,和具有3至12个碳原子的环状的烷基或烯基基团,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可任选被-O-、-(C=O)-或-(C=O)-O-代替,和具有4至6个碳原子的芳基或杂芳基基团,其中一个或多个氢原子可任选被具有1至12个碳原子的直链烷基基团或具有3至12个碳原子的支链烷基基团代替。

6. 根据权利要求1至5中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第一有机溶剂是3-苯氧基甲苯:



7. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第二有机溶剂具有至多5mPas且优选至多4mPas并且最优选至多3mPas的粘度。

8. 根据权利要求1至7中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第二有机溶剂的沸点在170至300°C的范围内,优选在180至270°C的范围内,更优选在200至250°C的范围内。

9. 根据权利要求1至8中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第一有机溶剂的沸点比所述第二有机溶剂的沸点高至少10°C。

10. 根据权利要求1至9中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第二有机溶剂的相对蒸发速率(基于乙酸丁酯=100)为至少0.65,优选在0.7至10的范围内并且更优选在1至7的范围内。

11. 根据权利要求1至10中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第二有机溶剂在25°C下的蒸气压在0.07至1.00mm Hg的范围内,优选在0.06至0.30mm Hg的范围内。

12. 根据权利要求1至11中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述组合物包含1

至40重量%、优选3至30重量%并且更优选10至25重量%的所述第二有机溶剂。

13. 根据权利要求1至12中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第二有机溶剂是芳族酯化合物。

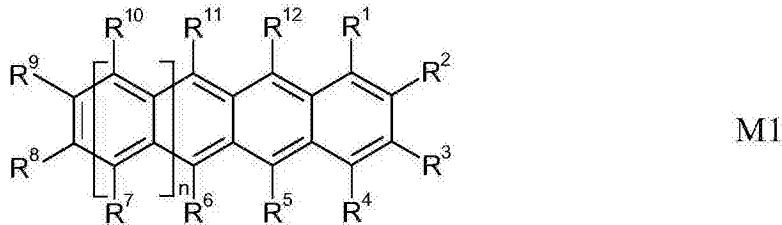
14. 根据权利要求1至13中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述第二有机溶剂选自:苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯和丁基苯基醚。

15. 根据权利要求1至14中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述组合物在25℃下的粘度为至多6mPas,优选至多5mPas。

16. 根据权利要求1至15中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述组合物包含0.01至10重量%、优选0.5至7重量%的所述有机半导体化合物。

17. 根据权利要求1至16中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述有机半导体化合物是有机发光材料和/或电荷传输材料。

18. 根据权利要求1至17中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述有机半导体化合物中的至少一种选自式M1:



其中 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} 中的每一个可相同或不同,独立地表示:氢;任选被取代的 C_1 - C_{40} 二价碳基或烃基基团;任选被取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基基团;任选被取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基基团;任选被取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基基团;任选被取代的 C_2 - C_{40} 烷氧基羰基基团;任选被取代的 C_7 - C_{40} 芳氧基羰基基团;氰基基团(-CN);氨甲酰基基团(-C(=O)NH₂);卤甲酰基基团(-C(=O)-X,其中X表示卤素原子);甲酰基基团(-C(=O)-H);异氰基基团;异氰酸酯基团;硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团;任选被取代的氨基基团;羟基基团;硝基基团;CF₃基团;卤素基团(Cl、Br、F);或任选被取代的甲硅烷基或炔基甲硅烷基基团;并且

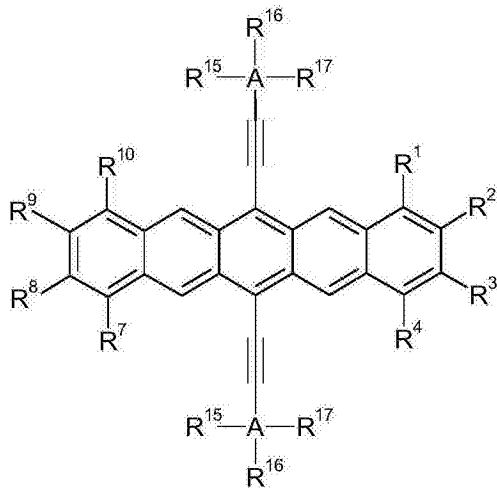
其中 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^7 和 R^8 、 R^8 和 R^9 、 R^9 和 R^{10} 中的每一对独立地任选地交叉桥连以形成 C_4 - C_{40} 饱和或不饱和环,所述饱和或不饱和环可被氧原子、硫原子或式-N(R^a)-的基团插入,或者可任选被取代,其中 R^a 是氢原子或任选被取代的烃基团;并且

其中聚并苯骨架的碳原子中的一个或多个可任选被选自N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子取代;并且

其中位于聚并苯的相邻环位置上的取代基 R^1 - R^{12} 中的任意两个或更多个独立地可一起任选构成其它与所述聚并苯稠合的、任选被O、S或-N(R^a)插入的 C_4 - C_{40} 饱和或不饱和环,或芳族环系,其中 R^a 如上文所限定;并且

其中n是0、1、2、3或4,优选地n是0、1或2,最优选地n是0或2,这意味着所述聚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)。

19. 根据权利要求1至18中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述有机半导体化合物是下式的化合物



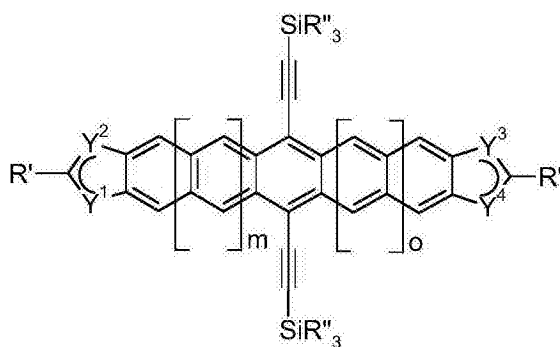
M1a

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立地相同或不同并且各自独立地表示： H ；任选被取代的 C_1 - C_{40} 二价碳基或烃基基团；任选被取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基基团；任选被取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基基团；任选被取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基基团；任选被取代的 C_2 - C_{40} 烷氧基羰基基团；任选被取代的 C_7 - C_{40} 芳氧基羰基基团；氰基基团（ $-CN$ ）；氨甲酰基基团（ $-C(=O)NH_2$ ）；卤甲酰基基团（ $-C(=O)-X$ ，其中 X 表示卤素原子）；甲酰基基团（ $-C(=O)-H$ ）；异氰基基团；异氰酸酯基团；硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团；任选被取代的氨基基团；羟基基团；硝基基团； CF_3 基团；卤素基团（ Cl 、 Br 、 F ）；或任选被取代的甲硅烷基基团；并且 A 表示硅或锗；并且

其中 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} 中的每一对独立地任选地彼此交叉桥连以形成 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、硫原子或式 $-N(R^a)-$ 的基团插入，或者任选被取代，其中 R^a 是氢原子或烃基团；并且

其中所述聚并苯骨架的碳原子中的一个或多个任选被选自 N 、 P 、 As 、 O 、 S 、 Se 和 Te 的杂原子取代。

20. 根据权利要求1至19中的一项或多项所述的组合物，其特征在于所述有机半导体化合物是下式的化合物



M1b1

其中

Y^1 和 Y^2 中的一个表示 $-CH=$ 或 $=CH-$ 并且另一个表示 $-X-$ ；

Y^3 和 Y^4 中的一个表示 $-CH=$ 或 $=CH-$ 并且另一个表示 $-X-$ ；

X 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 或 $-NR'''-$ ；

R' 是 H 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN ，具有1至20个 C 原子并且任选氟化或全氟化的直链或支链的烷基或烷氧基，具有6至30个 C 原子的任选氟化或全氟化的芳基，或 CO_2R''' ，其中 R''' 是 H ，具有1至

20个C原子的任选氟化的烷基或具有2至30个C原子的任选氟化的芳基；

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、直链或支链的烷基或烷氧基,或具有2至30个C原子的芳基,所述基团全部任选是氟化或全氟化的;

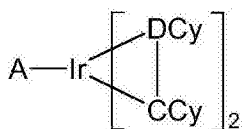
R'''是H或具有1至10个C原子的环状、直链或支链的烷基;

m是0或1;并且

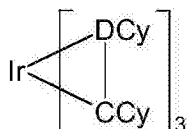
o是0或1。

21.根据权利要求1至20中的一项或多项所述的组合物,其特征在于分子量为至多5000g/mol的更多有机发光材料和/或电荷传输材料是发光且另外含有至少一个原子序数大于38的原子的有机磷光化合物。

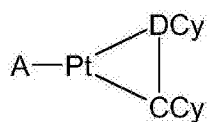
22.根据权利要求1至21中的一项或多项所述的组合物,其特征在于所述磷光化合物是式(1)至(4)的化合物:



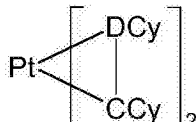
式(1)



式(2)



式(3)



式(4)

其中

DCy在每次出现时相同或不同地是含有至少一个供体原子,优选是氮、呈碳烯形式的碳或磷的环状基团,所述环状基团经由所述供体原子键合至金属,并且所述环状基团又可带有一个或多个取代基R¹⁸;所述基团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含有碳原子的环状基团,所述环状基团经由所述碳原子键合至所述金属并且所述环状基团又可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的二齿螯合配体,优选二酮阴离子配体;

R¹⁸在每种情况下相同或不同,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CH₂基团可被-O-、-S-、-NR¹⁹-、-CONR¹⁹-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替,并且其中一个或多个氢原子可被F代替,或具有4至14个碳原子并且可被一个或多个非芳族R¹⁸基团取代的芳基或杂芳基基团,并且在同一个环上或在两个不同环上的多个取代基R¹⁸又可以一起形成单环或多环的脂族或芳族环系;并且

R¹⁹在每种情况下相同或不同,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CH₂基团可被-O-、-S-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替,并且其中一个或多个氢原子可被F代替,或具有4至14个碳原子并且可被一个或多个非芳族R¹⁸基团取代的芳基或杂芳基基团。

23.根据权利要求1至22中的一项或多项所述的组合物作为涂料或印刷油墨用于制备有机电子(OE)器件的用途。

24. 一种制备有机OE器件的方法,其包括以下步骤:

- a) 将根据权利要求1至22中的一项或多项所述的组合物沉积在基底上以形成膜或层,
和
b) 除去溶剂。

25. 根据权利要求24所述的方法,其特征在于所述基底被像素化,其具有沟道 $\leq 23\mu\text{m}$ ($\geq 300\text{ppi}$) 并且堤岸宽度 $\leq 10\mu\text{m}$ 的堤岸结构。

26. 一种OE器件,其从根据权利要求1至22中的一项或多项所述的组合物或通过根据权利要求24或25所述的方法制备。

包含有机半导体化合物的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含有机半导体化合物 (OSC) 和有机溶剂的新型组合物, 涉及所述新型组合物作为导电油墨用于制备有机电子 (OE) 器件, 尤其是有机光伏 (OPV) 电池和 OLED 器件的用途, 涉及使用新型制剂制备 OE 器件的方法, 以及涉及由这些方法和组合物制备的 OE 器件和 OPV 电池。

背景技术

[0002] 当制备具有高分辨率的 OE 器件如 OLED、OFET 或 OPV 电池时, 通常使用气相技术来施加 OSC 层。然而, 这些技术是昂贵的, 浪费 OSC, 生产规模受到限制, 并因此阻碍了这些器件的容易且廉价的大量生产。

[0003] 使用常规的喷墨印刷技术在具有高分辨率的基底上施加层会导致低质量的成品。尽管存在许多公开了用于获得 OE 器件的喷墨印刷的文献, 但是在本发明人的知识中, 没有任何现有技术涉及使用小于 10 p1 的液滴尺寸的喷墨印刷。

[0004] 因此, 本发明的目的是解决如上所述的现有技术的问题。

[0005] 目的在于提供一种用于在高分辨率 (高像素数/英寸) 下喷墨印刷的组合物。

[0006] 本发明的另一个目的是提供一种以经济的方式生产具有高分辨率基质、尤其是高分辨率发光层的 OE 器件的方法。此外, 持久希望改善 OE 器件、尤其是 OLED 层的性能, 例如效率、寿命和关于氧化或水的敏感性。

[0007] 除此之外, 所述制剂应该能够实现低成本和容易的印刷方法。所述印刷方法应该使得能够在高速下高质量印刷。

[0008] 所述制剂应该可用于以连续和可重现的方式产生小液滴, 尤其是在皮升范围内产生小液滴, 以实现用于获得高分辨率显示器件的印刷过程。

[0009] 因此, 期望获得包含 OSC 的改进的制剂, 其适合于制备 OE 器件, 尤其是薄膜晶体管、二极管、OLED 显示器和 OPV 电池, 其使得能够制造具有高性能、长寿命和针对水或氧化的低敏感性的高效 OE 器件。本发明的一个目的是提供这种改进的制剂。另一个目的是提供由所述制剂制备 OE 器件的改进的方法。另一个目的是提供从所述制剂和方法获得的改进的 OE 器件。根据下面的描述, 其它目的对于本领域普通技术人员是显而易见的。

[0010] 令人惊讶的是, 已发现通过提供如本发明所要求保护的方法、材料和器件, 尤其是通过提供使用本发明制剂制备 OE 器件的方法, 可以实现这些目的, 并且可以解决上述问题。

发明内容

[0011] 本发明涉及包含一种或多种有机半导体化合物 (OSC) 和有机溶剂的组合物, 其特征在于所述组合物包含至少两种不同溶剂的混合物, 其中第一有机溶剂的沸点在 235 至 320 °C 的范围内并且所述第一有机溶剂的相对蒸发速率 (RER; 基于乙酸丁酯 = 100) 为至多 0.6, 第二有机溶剂的相对蒸发速率 (RER; 基于乙酸丁酯 = 100) 在 0.65 至 10.0 的范围内, 并且所述溶剂混合物包含至少 50 重量% 的所述第一有机溶剂。

[0012] 本发明还涉及如上文和下文描述的组合物作为涂料或印刷油墨用于制备OLED器件,特别是用于刚性和柔性OLED器件的用途。

[0013] 本发明还涉及一种制备有机电子(OE)器件的方法,其包括以下步骤:

[0014] a) 优选通过涂布或印刷,非常优选通过喷墨印刷,将如上文和下文描述的组合物沉积到基底上以形成膜或层,

[0015] b) 除去溶剂。

[0016] 本发明还涉及一种由如上文和下文描述的制剂和/或通过如上文和下文描述的方法制备的OE器件。

[0017] 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)、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、有机光伏(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)、照明器件、传感器器件、电极材料、光电导体、光电检测器、电子照相记录器件、电容器、电荷注入层、肖特基二极管、平面化层、抗静电膜、导电基底、导电图案、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。

[0018] 根据一个优选的实施方式,本发明提供了有机发光二极管(OLED)。OLED器件可以例如用于照明,用于医疗照明目的,作为信号装置,作为标牌设备以及用于显示器中。可以使用无源矩阵驱动、整体矩阵寻址或有源矩阵驱动来寻址显示器。透明OLED可以通过使用光学透明电极来制造。柔性OLED可通过使用柔性基底来评价。

[0019] 令人惊讶的是,本发明组合物提供用于制备高分辨率显示器的油墨。所述组合物能够用体积为至多5 μ l(皮升)、更优选至多2 μ l、尤其优选至多1 μ l的液滴印刷。

[0020] 本发明的制剂、方法和器件在OE器件的效率及其生产方面提供了令人惊讶的改进。出乎意料的是,如果通过使用本发明的组合物来实现OE器件,则这些器件的性能、寿命和效率可以得到改进。此外,令人惊讶的是,已发现这些制剂适用于印刷技术,尤其是喷墨印刷。而且,本发明的组合物提供惊人的高成膜水平。尤其是,可以改善膜的均匀性和质量。

[0021] 除此之外,所述制剂实现了低成本且容易的印刷方法。所述印刷方法使得能够在高速下的高质量印刷。

具体实施方式

[0022] 本发明的组合物包含至少两种不同溶剂的混合物,其中第一有机溶剂的沸点在235至320 $^{\circ}$ C的范围内并且所述第一有机溶剂的相对蒸发速率(RER)为至多0.6,第二有机溶剂的相对蒸发速率(RER)在0.65至10.0的范围内,并且所述溶剂混合物包含至少50重量%的所述第一有机溶剂。

[0023] 在本发明的一个实施方式中,第一有机溶剂的相对蒸发速率(基于乙酸丁酯=100)优选为至多0.6,更优选为至多0.4,尤其优选在0.0001至0.4的范围内并且特别优选在0.0005至0.1的范围内。相对蒸发速率可以根据DIN 53170:2009-08确定。为了进行粗略估计,可以利用如上文和下文所述的HSPiP程序使用汉森溶解度参数(Hansen Solubility Parameters)来计算相对蒸发速率。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,第一有机溶剂在25 $^{\circ}$ C下的蒸气压优选在0.0001至0.07mm Hg的范围内,优选在0.0005至0.050mm Hg的范围内。如OECD指南104中所建议,可以

使用Knudsen-Ce11测定蒸气压 (VP)。为了进行粗略估计,可以利用如上文和下文所述的HSPiP程序第4版使用汉森溶解度参数来计算相对蒸发速率。

[0025] 优选的第一有机溶剂可以显示如下汉森溶解度参数: H_d 在16.0至23.2MPa^{0.5}的范围内, H_p 在0.0至12.5MPa^{0.5}的范围内并且 H_h 在0.0至14.2MPa^{0.5}的范围内。更优选的第一有机溶剂展现如下汉森溶解度参数: H_d 在16.5至21.0MPa^{0.5}的范围内, H_p 在0.0至6.0MPa^{0.5}的范围内并且 H_h 在0.0至6.0MPa^{0.5}的范围内。

[0026] 优选地,第一有机溶剂在所用压力下,非常优选在大气压(1013hPa)下的沸点在235至320°C的范围内,优选在260至300°C的范围内,更优选在270至290°C的范围内。也可以例如通过加热和/或减压来加速蒸发。

[0027] 优选地,第一有机溶剂在25°C下的粘度在0.9至10mPas、尤其是1.0至8mPas的范围内,更优选在1.1至7mPas的范围内并且最优选在1.2至6mPas的范围内。在另一个实施方式中,第一有机溶剂在25°C下的粘度为至多7mPas,优选至多6mPas。在25°C的温度下,通过在TA Instruments(热分析仪器公司)制造的AR-G2流变仪上测量来测定粘度。可以使用40mm平行板几何结构在10至1000s⁻¹的剪切范围内进行该测量。粘度取为200s⁻¹至800s⁻¹之间的平均读数。

[0028] 第一有机溶剂的类型并不关键。然而,通过使用芳族化合物作为第一有机溶剂可以实现令人惊讶的改进。优选的是芳族烃、芳族酯、芳族酮和芳族醚。

[0029] 这些化合物的优选实例提供于下表中。

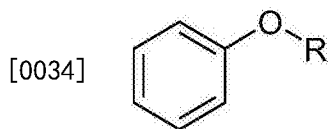
溶剂(第 1 溶剂)	沸点(°C)	在 25°C下的 VP (mm Hg)	RER
双环己烷	239	0.068	0.592
环己基苯	240	0.066	0.516
[0030] 1,1,3,3,5-五甲基茛满	257	0.037	0.353
二环己基甲烷	264	0.036	0.342
1,2,3,5-四乙基苯	256	0.032	0.318
苯甲酸丁酯	250	0.006	0.3

溶剂(第 1 溶剂)	沸点(°C)	在 25°C 下的 VP (mm Hg)	RER
1-乙基萘	253	0.023	0.166
2,2,5,7-四甲基萘满	274	0.017	0.159
苯甲酸异戊酯	252	0.013	0.121
1-丁基-[1,2,3,4-四氢萘]	267	0.01	0.094
辛基苯	265	0.007	0.076
1-丙基萘	273	0.009	0.069
苯甲酸戊酯	260	0.007	0.066
3-苄基-4-庚酮	282	0.007	0.066
1,2-二甲基萘	262	0.006	0.046
肉桂酸异丙酯	265	0.004	0.037
1-仲丁基萘	286	0.004	0.036
戊酸苄酯	254	0.004	0.035
1-丁基萘	292	0.003	0.025
壬基苯	280	0.002	0.023
肉桂酸乙酯	271	0.002	0.019
己酸苄酯	269	0.001	0.01
五乙基苯	293	0.001	0.01
癸基苯	294	0.001	0.009
2,6-二乙基萘	299	0.001	0.008
3-苯氧基甲苯	273	0.001	0.001
庚酸苄酯	284	0.001	0.004
辛酸苄酯	299	0.001	0.001
苯甲酸辛酯	312	0.001	0.003

[0031]

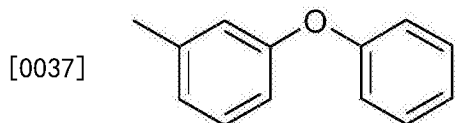
[0032] 在本发明的一个优选实施方式中,第一有机溶剂包含被选自-O-、-(C=O)-或-(C=O)-O-的基团隔开的两个芳基基团。

[0033] 优选地,第一有机溶剂是芳族醚溶剂,更优选地,第一有机溶剂包含根据下式的结构:



[0035] 其中R选自具有1至12个碳原子的直链的烷基或烯基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团和具有3至12个碳原子的环状的烷基或烯基基团,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可任选被-O-、-(C=O)-或-(C=O)-O-或芳基代替,和具有4至6个碳原子的芳基或杂芳基基团,其中一个或多个氢原子可任选被具有1至12个碳原子的直链烷基基团或具有3至12个碳原子的支链烷基基团代替。优选地,描述优选的第一有机溶剂的式的基团R包含芳基或杂芳基基团,更优选芳基基团。

[0036] 根据本发明的一个非常优选的实施方式,第一溶剂是3-苯氧基甲苯:



[0038] 所述组合物包含至少50重量%的第一溶剂,优选至少60重量%,尤其是至少70重量%的第一有机溶剂。

[0039] 第一有机溶剂可以以满足如上文关于第一有机溶剂的描述所述要求的2、3、4或更多种不同溶剂的混合物形式使用。

[0040] 除了第一有机溶剂之外,本发明的组合物包含第二有机溶剂。

[0041] 在本发明的一个实施方式中,第二有机溶剂的相对蒸发速率(基于乙酸丁酯=100)在0.65至10、优选地0.7至8的范围内,并且更优选在1至7的范围内。可以根据DIN 53170:2009-08确定相对蒸发速率。为了进行粗略估计,可以利用如上文和下文所述的HSPiP程序使用汉森溶解度参数来计算相对蒸发速率。

[0042] 优选地,第二有机溶剂在所用压力下,非常优选在大气压(1013hPa)下的沸点在170至300℃的范围内,更优选在180至270℃的范围内,尤其优选在200至250℃的范围内并且最优选在210至240℃的范围内。也可以例如通过加热和/或减压来加速蒸发。

[0043] 优选地,第一有机溶剂的沸点比第二有机溶剂的沸点高至少10℃,更优选至少20℃并且尤其优选至少30℃。

[0044] 在本发明的一个实施方式中,第二有机溶剂在25℃下的蒸气压优选在0.07至1.00mm Hg的范围内,优选在0.07至0.40mm Hg的范围内。如OECD指南104中所建议,可以使用Knudsen-Cell测定蒸气压。为了进行粗略估计,可以利用如上文和下文所述的HSPiP程序使用汉森溶解度参数来计算相对蒸发速率。

[0045] 优选地,所述组合物包含1至40重量%、更优选3至30重量%、尤其优选10至25重量%的第二有机溶剂。

[0046] 优选的第二有机溶剂可以展现如下汉森溶解度参数:H_a在14.0至23.2MPa^{0.5}的范围内,H_p在0.0至12.5MPa^{0.5}的范围内并且H_h在0.0至14.2MPa^{0.5}的范围内。更优选的第二有机溶剂展现如下汉森溶解度参数:H_a在15.0至23.0MPa^{0.5}的范围内,H_p在0.0至8.0MPa^{0.5}的范围内并且H_h在0.0至8.0MPa^{0.5}的范围内。

[0047] 优选地,第二有机溶剂在25℃下的粘度在0.9至10mPas、尤其是1.0至5mPas的范围内,更优选在1.1至4mPas的范围内并且最优选在1.2至3mPas的范围内。在另一个实施方式

中,第二有机溶剂在25°C下的粘度优选为至多6mPas,更优选至多5mPas,甚至更优选至多4mPas,尤其优选至多3mPas。在25°C的温度下,通过在TA Instruments制造的AR-G2流变仪上测量来测定粘度。可以使用40mm平行板几何结构在10至1000s⁻¹的剪切范围内进行该测量。

[0048] 第二有机溶剂的类型并不关键。然而,通过使用芳族化合物作为第二有机溶剂可以实现令人惊讶的改进。优选的是芳族烃、芳族酯、芳族酮和芳族醚。

[0049] 这些化合物的优选实例提供于下表中。

溶剂(第 2 溶剂)	沸点(°C)	在 25°C 下的 VP (mm Hg)	RER
1,2,3-三甲基-4-乙基苯	208	0.378	2.926
1-甲基-2-异丁基苯	201	0.33	2.645
1-乙基-3-丙基苯	204	0.35	2.433
1,2-二甲基-3-丙基苯	204	0.302	2.381
戊苯	204	0.264	2.1
[0050] 苯甲酸甲酯	200	0.353	2.036
丁基苯基醚	209	0.213	1.604
对正丁基甲苯	207	0.177	1.409
1,2,3-三乙基苯	220	0.136	1.174
苯甲酸乙酯	213	0.168	1.117
己苯	224	0.087	0.756
苯基丙酮	234	0.106	0.741

[0051] 在本发明的一个实施方式中,第二有机溶剂是芳族酯化合物。更优选地,第二有机溶剂选自自由以下组成的列表:苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、丁基苯基醚。

[0052] 第二有机溶剂可以以满足如上文关于第二有机溶剂的描述所述要求的2、3、4或更多种不同溶剂的混合物形式使用。

[0053] 根据本发明的一个特别的实施方式,第一溶剂优选是芳族醚化合物并且第二溶剂是芳族酯化合物。在另一个实施方式中,第一溶剂优选是芳族醚化合物并且第二溶剂是芳族醚化合物。

[0054] 令人惊讶的是,本发明人已发现,具有不同RER值的两种溶剂的组合能够实现如上文和下文所述的高度限定结构的喷墨印刷。上述第一溶剂,优选地3-苯氧基甲苯,已知是良好的喷墨溶剂,但是它们常规地具有高粘度(~5mPas),因此这些溶剂不能提供与单一溶剂同样好的喷墨印刷结果。具有较低粘度的溶剂如苯甲醚的添加不能解决这个问题。本发明人认为,与3-苯氧基甲苯相比,苯甲醚的高挥发性引起非常接近于喷嘴板的增加的蒸气压,并且这影响了喷射性能。令人惊讶的是,本发明人发现,使用RER值在0.65至10.0(基于乙酸

丁酯=100)范围内的第二溶剂提供惊人的良好印刷结果。

[0055] 出于比较目的

[0056]	溶剂(第 2 溶剂)	沸点(°C)	在 25°C 下的 VP (mm HG)	RER
	苯甲醚	154	3.4	17.1

[0057] 通常,有机溶剂共混物可以包含在15至80mN/m的范围内、尤其是在20至60mN/m的范围内、优选在25至40mN/m的范围内的表面张力。表面张力可以使用FTA (First Ten Angstrom (第一个十埃)) 1000接触角测角仪在25°C下测量。所述方法的细节可获自如由 Roger P. Woodward博士公布的“Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method (使用滴外形法测量表面张力)”中的First Ten Angstrom。优选地,可以使用悬滴法来测定表面张力。

[0058] 本发明的组合物可以特别包含至少70重量%、尤其是至少80重量%并且优选至少90重量%的有机溶剂。

[0059] 本发明的制剂包含至少一种有机半导体化合物(OSC)。所述OSC化合物可以选自本领域普通技术人员已知和在文献中描述的标准材料。

[0060] 所述OSC可以是单体化合物(与聚合物或大分子相比也称为“小分子”),或含有选自单体化合物的一种或多种化合物的混合物、分散体或共混物。此外,OSC可以是如下所述的聚合物材料。除此之外,OSC可以是含有选自聚合物化合物的一种或多种化合物的混合物、分散体或共混物。此外,OSC可以是含有至少一种单体OSC化合物和至少一种聚合物化合物的混合物、分散体或共混物。

[0061] 根据本发明的一个方面,OSC优选是共轭芳族分子,并且优选含有可以稠合或未稠合的至少三个芳族环。未稠合环例如通过连接基团、单键或螺环连接而连接。优选的单体OSC化合物含有选自5元、6元或7元芳族环的一个或多个环,并且更优选仅含有5元或6元芳族环。

[0062] 芳族环中的每个任选含有选自Se、Te、P、Si、B、As、N、O或S,优选选自N、O或S的一个或多个杂原子。

[0063] 所述芳族环可任选被以下基团取代:烷基,烷氧基,聚烷氧基,硫代烷基,酰基,芳基或被取代的芳基基团,卤素,特别是氟,氰基,硝基或任选被取代的由-N(R^x)(R^y)表示的仲或叔烷基胺或芳基胺,其中R^x和R^y彼此独立地表示H,任选被取代的烷基,任选被取代的芳基、烷氧基或聚烷氧基基团。当R^x和/或R^y表示烷基或芳基时,这些可以任选是氟化的。

[0064] 优选的环是任选稠合的,或者任选用共轭的连接基团如-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,优选地C₁₋₄烷基基团,并且R^z表示H、任选被取代的烷基或任选被取代的芳基。当R^z是烷基或芳基时,这些可以任选是氟化的。

[0065] 优选的OSC化合物包括选自以下的小分子(即单体化合物):稠合芳族烃,例如并四苯、蒽、并五苯、芘、花、六苯并苯或上述的可溶性取代衍生物;低聚的对位取代的亚苯基,例如对四联苯(p-4P)、对五联苯(p-5P)、对六联苯(p-6P)或上述的可溶性取代衍生物;吡啶啉

化合物;联苯胺化合物;芪化合物;三嗪;被取代的金属卟吩或无金属卟吩、酞菁、氟酞菁、萘酞菁或氟萘菁;C₆₀和C₇₀富勒烯或其衍生物;N,N'-二烷基、被取代的二烷基、二芳基或被取代的二芳基-1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺和氟衍生物;N,N'-二烷基、被取代的二烷基、二芳基或被取代的二芳基3,4,9,10-萘四甲酸二酰亚胺;红菲咯啉;联苯醌;1,3,4-噻二唑;11,11,12,12-四氰基萘-2,6-醌二甲烷; α,α' -双(二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩);2,8-二烷基、被取代的二烷基、二芳基或被取代的二芳基蒽并二噻吩;2,2'-联苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩。优选的化合物是来自上文列表的那些和其可溶性的衍生物。

[0066] 特别优选的OSC材料是被取代的聚并苯,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)蒽并二噻吩,如例如US 6,690,029、WO 2005/055248 A1或WO 2008/107089 A1中所述。另一种优选的OSC材料是聚(3-取代噻吩),非常优选的是聚(3-烷基噻吩)(P3AT),其中所述烷基基团优选是直链的,并且优选具有1至12个、最优选4至10个C原子,如例如聚(3-己基噻吩)。

[0067] 如上文和下文所述的可用于实施本发明的OSC材料可包含可固化基团。可固化基团是指能够不可逆地反应以形成不可溶的交联材料的官能团。可以通过加热或紫外线、微波、x射线或电子束照射来维持交联。优选地,仅形成少量的副产物。此外,可固化基团使得能够易于交联,从而为了获得交联仅需要少量的能量(对于热交联,例如<200°C)。

[0068] 可固化基团的实例是包含双键、三键、用于形成双键和/或三键的前体的单元,包含能够加成聚合的杂环残基的单元。

[0069] 可固化基团包括例如乙烯基,链烯基,优选乙烯基和丙烯基,C₄₋₂₀环烯基,叠氮基,环氧乙烷,氧杂环丁烷,二(烷基)氨基,氰酸酯,羟基,缩水甘油醚,C₁₋₁₀烷基丙烯酸酯,C₁₋₁₀烷基甲基丙烯酸酯,烯氧基,优选乙烯氧基、全氟烯氧基,优选全氟乙烯氧基,炔基,优选乙炔基,马来酰亚胺,三(C₁₋₄)烷基甲硅烷氧基和三(C₁₋₄)烷基甲硅烷基。特别优选的是乙烯基和链烯基。

[0070] 根据本发明的组合物可包含0.01至20重量%,优选0.1至15重量%,更优选0.2至10重量%,尤其优选0.5至7重量%,特别优选1至6重量%并且最优选2至5重量%的有机半导体化合物,其优选具有至多5000g/mol的分子量。百分比数据涉及溶剂或溶剂混合物为100%。所述组合物可包含一种或多于一种,优选1、2、3或多于三种的OSC化合物。

[0071] 此外,本发明的组合物可优选包含至少1.0重量%,优选2.5重量%,更优选至少3.0重量%并且最优选至少4.0重量%的有机半导体化合物,其优选具有至多5,000g/mol的分子量。

[0072] 这里使用的有机半导体化合物是纯组分或者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质。然而,在使用混合物的情况下,无需每种组分都具有半导体性质。因此,例如,惰性低分子量化合物可以与半导体低分子量化合物一起使用。同样可与一种或多种具有半导体性质的低分子量化合物或聚合物一起使用非导电聚合物,其作为惰性基质或粘合剂。出于本申请的目的,潜在混合的非导电组分被认为是指电光非活性的惰性无源化合物。

[0073] 本发明的有机半导体化合物优选具有5,000g/mol或更小的分子量,更优选4,000g/mol或更小的分子量,并且尤其优选2,000g/mol或更小的分子量。

[0074] 根据本发明的一个特别的方面,所述有机半导体化合物可优选具有至少550g/

mol、尤其是至少800g/mol、特别是至少900g/mol并且更优选至少950g/mol的分子量。

[0075] 根据另一个实施方式,所述有机半导体化合物优选可以具有至少10,000g/mol、优选至少20,000g/mol、更优选至少50,000g/mol并且最优选地至少100,000g/mol的分子量。具有至少5,000、优选至少10,000g/mol的分子量的有机半导体化合物被认为是聚合物有机半导体化合物。根据本发明的一个实施方式,聚合物有机半导体化合物可优选具有至多20,000,000g/mol、优选至多10,000,000g/mol并且特别优选至多5,000,000g/mol的分子量。优选地,聚合物有机半导体化合物可具有至多1,000,000g/mol、更优选至多500,000g/mol并且特别优选至多300,000g/mol的分子量。利用分子量在10,000至1,000,000g/mol范围内,优选在20,000至500,000g/mol范围内,更优选在50,000至300,000g/mol范围内并且最优选在100,000至300,000g/mol范围内的有机半导体化合物可以实现令人惊讶的效果。有机半导体化合物的分子量与重量平均值有关。重均分子量 M_w 可以通过标准方法如凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准物来测定。

[0076] 在本申请中,术语“聚合物”被认为是指聚合物化合物和树枝状大分子。根据本发明的聚合物化合物优选具有10至10,000、更优选20至5,000且最优选50至2,000个结构单元。这里聚合物的支化因子在0(线性聚合物,无支化位点)与1(完全支化的树枝状大分子)之间。

[0077] 包含聚合物作为有机材料的OLED通常也被称为PLED(PLED=聚合物发光二极管)。其简单生产保持了相应的电致发光器件的廉价生产的前途。

[0078] PLED仅由一个层组成,其能够尽可能地将OLED的所有功能(电荷注入、电荷传输、复合)结合其本身中,或者它们由多个层组成,所述层包括单独的或部分组合的相应功能。为了制备具有相应性能的聚合物,使用承担相应功能的不同单体进行聚合。

[0079] 使用一种或多种具有高溶解度的有机半导体化合物可以实现惊人的改进。优选的有机半导体化合物可以包含如下汉森溶解度参数: H_a 在17.0至20.0MPa^{0.5}的范围内, H_b 在2至10.0MPa^{0.5}的范围内并且 H_h 在0.0至15.0MPa^{0.5}的范围内。更优选的有机半导体化合物包含如下汉森溶解度参数: H_a 在17.5至19.0MPa^{0.5}的范围内, H_b 在3.5至8.0MPa^{0.5}的范围内并且 H_h 在3.0至10.0MPa^{0.5}的范围内。

[0080] 利用具有根据汉森溶解度参数测定为至少3.0MPa^{0.5}、优选至少4.5MPa^{0.5}并且更优选至少5.0MPa^{0.5}的半径的有机半导体化合物可以达到令人惊讶的效果。

[0081] 可以根据Hansen Solubility Parameters in Practice HSPiP第4版,(软件4.0.7版)关于如由Hansen和Abbot等提供的Hansen Solubility Parameters:A User's Handbook(汉森溶解度参数:用户手册),第二版,C.M.Hansen(2007),Taylor and Francis Group(泰勒和弗朗西斯集团),LLC来测定汉森溶解度参数。

[0082] 位置 H_a 、 H_b 和 H_h 是有机半导体化合物中心在三维空间中的坐标,而半径给出了溶解度延伸的距离,即如果半径较大,则会涵盖更多的将溶解材料的溶剂,相反,如果半径较小,则有限数量的溶剂会溶解有机半导体化合物。

[0083] 根据本发明的一个特别的方面,有机半导体化合物可包含高玻璃化转变温度。优选地,有机半导体化合物可具有根据DIN 51005(2005-08版)确定的至少70°C,尤其是至少100°C并且更优选至少125°C的玻璃化转变温度。

[0084] 根据本发明的一个特别的实施方式,OSC例如可以用作OFET的半导体沟道中的活

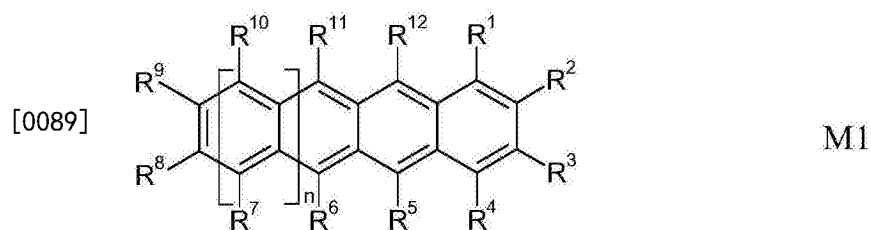
性沟道 (active channel) 材料, 或者作为有机整流二极管的层要素。

[0085] 在OFET器件的情况下, 其中OFET层包含OSC作为活性沟道材料, 其可以是n型或p型OSC。半导体沟道也可以是相同类型 (即n型或p型) 的两种或更多种OSC化合物的复合物。此外, 例如可以将p型沟道OSC化合物与n型OSC化合物混合, 用于掺杂OSC层的效果。也可以使用多层半导体。例如, OSC可以在绝缘体界面附近是本征的, 并且高掺杂区域可以另外涂覆在本征层附近。

[0086] 优选的OSC化合物具有大于 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、非常优选大于 $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 的FET迁移率。

[0087] 特别优选的单体OSC化合物选自被取代的低聚并苯, 例如并五苯、并四苯或葱, 或其杂环衍生物, 如双 (三烷基甲硅烷基-乙炔基) 低聚并苯或双 (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中所公开的。

[0088] 特别优选的单体OSC化合物选自式M1 (聚并苯) :



[0090] 其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 和 R^{12} 中的每个可相同或不同, 独立地表示: 氢; 任选被取代的 C_1-C_{40} 二价碳基或烃基基团; 任选被取代的 C_1-C_{40} 烷氧基基团; 任选被取代的 C_6-C_{40} 芳氧基基团; 任选被取代的 C_7-C_{40} 烷基芳氧基基团; 任选被取代的 C_2-C_{40} 烷氧基羰基基团; 任选被取代的 C_7-C_{40} 芳氧基羰基基团; 氰基基团 ($-CN$); 氨甲酰基基团 ($-C(=O)NH_2$); 卤甲酰基基团 ($-C(=O)-X$, 其中X表示卤素原子); 甲酰基基团 ($-C(=O)-H$); 异氰基基团; 异氰酸酯基团; 硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团; 任选被取代的氨基基团; 羟基基团; 硝基基团; CF_3 基团; 卤素基团 (Cl, Br, F); 或任选被取代的甲硅烷基或炔基甲硅烷基基团; 并且

[0091] 其中 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} 中的每一对独立地任选地交叉桥连以形成 C_4-C_{40} 饱和或不饱和环, 所述饱和或不饱和环可被氧原子、硫原子或式 $-N(R^a)-$ 的基团插入, 或者可任选被取代, 其中 R^a 是氢原子或任选被取代的烃基基团; 并且

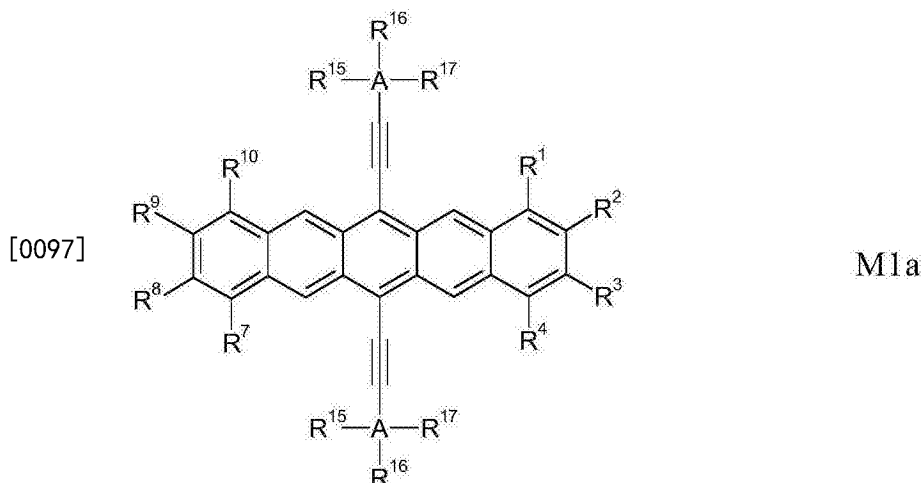
[0092] 其中聚并苯骨架的碳原子中的一个或多个可任选被选自N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子取代; 并且

[0093] 其中位于聚并苯的相邻环位置上的取代基 R^1-R^{12} 中的任意两个或更多个独立地可一起任选构成其它与聚并苯稠合的 C_4-C_{40} 饱和或不饱和环, 其任选被O、S或 $-N(R^a)$ 插入, 或芳族环系, 其中 R^a 如上文所限定; 并且

[0094] 其中n是0、1、2、3或4, 优选地n是0、1或2, 最优选地n是0或2, 这意味着聚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)。

[0095] 优选地, 根据式M1的化合物可包含如例如文献W0 2011/076325中所述分别称为式(L-1)、(L-11)和(L-111)的增溶结构成分。文献W02011/076325通过引用包括于本专利申请中。

[0096] 非常优选的是式M1a化合物 (被取代的并五苯) :



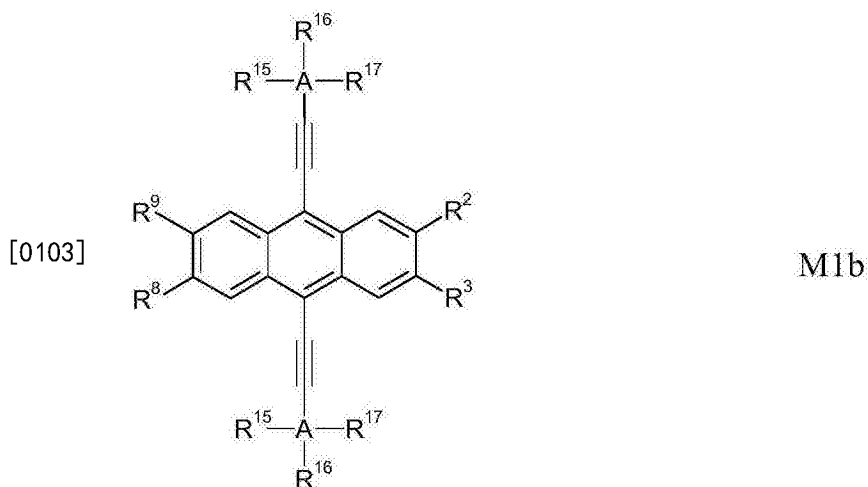
[0098] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立地相同或不同并且各自独立地表示： H ；任选被取代的 C_1 - C_{40} 二价碳基或烃基基团；任选被取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基基团；任选被取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基基团；任选被取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基基团；任选被取代的 C_2 - C_{40} 烷氧基羰基基团；任选被取代的 C_7 - C_{40} 芳氧基羰基基团；氰基基团（ $-CN$ ）；氨甲酰基基团（ $-C(=O)NH_2$ ）；卤甲酰基基团（ $-C(=O)-X$ ，其中 X 表示卤素原子）；甲酰基基团（ $-C(=O)-H$ ）；异氰基基团；异氰酸酯基团；硫代氰酸酯基团或硫代异氰酸酯基团；任选被取代的氨基基团；羟基基团；硝基基团； CF_3 基团；卤素基团（ Cl 、 Br 、 F ）；或任选被取代的甲硅烷基基团；并且 A 表示硅或锗；并且

[0099] 其中 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} 中的每一对独立地任选地彼此交叉桥连以形成 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、硫原子或式 $-N(R^a)-$ 的基团插入，或者任选被取代，其中 R^a 是氢原子或烃基团；并且

[0100] 其中聚并苯骨架的碳原子中的一个或多个任选被选自 N 、 P 、 As 、 O 、 S 、 Se 和 Te 的杂原子取代。

[0101] 优选地，根据式 $M1a$ 的化合物可包含如例如文献 $W0\ 2011/076325$ 中所述分别称为式（ $L-1$ ）、（ $L-11$ ）和（ $L-111$ ）的增溶结构成分。文献 $W0\ 2011/076325$ 通过引用包括于本专利申请中。

[0102] 此外优选的是式 $M1b$ 化合物（被取代的杂并苯）：



[0104] 其中 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^9 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立地相同或不同并且各自独立地表示： H ；任选

被取代的C₁-C₄₀二价碳基或烃基基团；任选被取代的C₁-C₄₀烷氧基基团；任选被取代的C₆-C₄₀芳氧基基团；任选被取代的C₇-C₄₀烷基芳氧基基团；任选被取代的C₂-C₄₀烷氧基羰基基团；任选被取代的C₇-C₄₀芳氧基羰基基团；氰基基团(-CN)；氨甲酰基基团(-C(=O)NH₂)；卤甲酰基基团(-C(=O)-X,其中X表示卤素原子)；甲酰基基团(-C(=O)-H)；异氰基基团；异氰酸酯基基团；硫代氰酸酯基基团或硫代异氰酸酯基基团；任选被取代的氨基基团；羟基基团；硝基基团；CF₃基团；卤素基团(Cl、Br、F)；或任选被取代的甲硅烷基基团；并且A表示硅或锗；并且

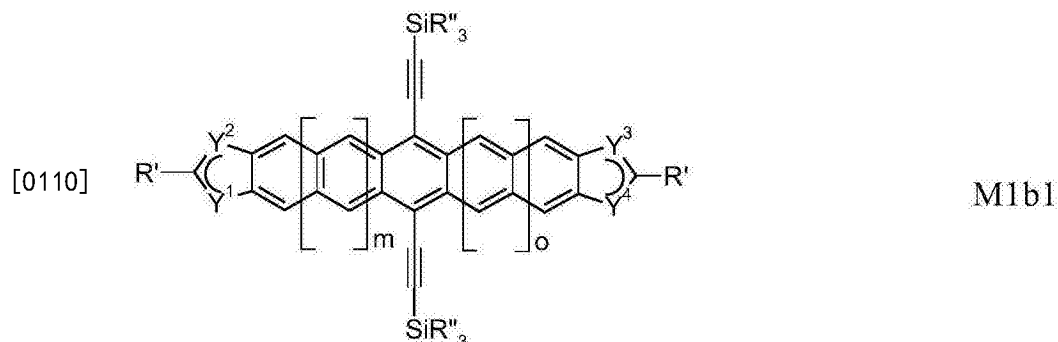
[0105] 其中R²和R³、R⁸和R⁹、R¹⁵和R¹⁶以及R¹⁶和R¹⁷中的每一对独立地任选地彼此交叉桥连以形成C₄-C₄₀饱和或不饱和环，所述饱和或不饱和环任选被氧原子、硫原子或式-N(R^a)-的基团插入，并且任选被取代，其中R^a是氢原子或烃基团；并且

[0106] 其中聚并苯骨架的碳原子中的一个或多个任选被选自N、P、As、O、S、Se和Te的杂原子取代。

[0107] 尤其优选的是子式M1b的化合物，其中R²和R³以及R⁸和R⁹中的至少一对彼此交叉桥连以形成C₄-C₄₀饱和或不饱和环，所述饱和或不饱和环被氧原子、硫原子或式-N(R^a)-的基团插入，并且任选被取代，其中R^a是氢原子或烃基团。

[0108] 优选地，根据式M1b的化合物可包含如例如文献W0 2011/076325中所述分别称为式(L-1)、(L-11)和(L-111)的增溶结构成分。文献W02011/076325通过引用包括于本专利申请中。

[0109] 特别优选的是子式M1b1的化合物(甲硅烷基乙炔基化杂并苯)：



[0111] 其中

[0112] Y¹和Y²中的一个表示-CH=或=CH-并且另一个表示-X-, Y³和Y⁴中的一个表示-CH=或=CH-并且另一个表示-X-,

[0113] X是-O-、-S-、-Se-或-NR'''-,

[0114] R'是H、F、Cl、Br、I、CN,具有1至20个、优选1至8个C原子并且任选氟化或全氟化的直链或支链的烷基或烷氧基,具有6至30个C原子的任选氟化或全氟化的芳基,优选地C₆F₅,或CO₂R''',其中R'''是H,具有1至20个C原子的任选氟化的烷基或具有2至30个、优选5至20个C原子的任选氟化的芳基,

[0115] 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、直链或支链的烷基或烷氧基,或具有2至30个C原子的芳基,所述基团全部任选是氟化或全氟化的,其中SiR''₃优选是三烷基甲硅烷基,

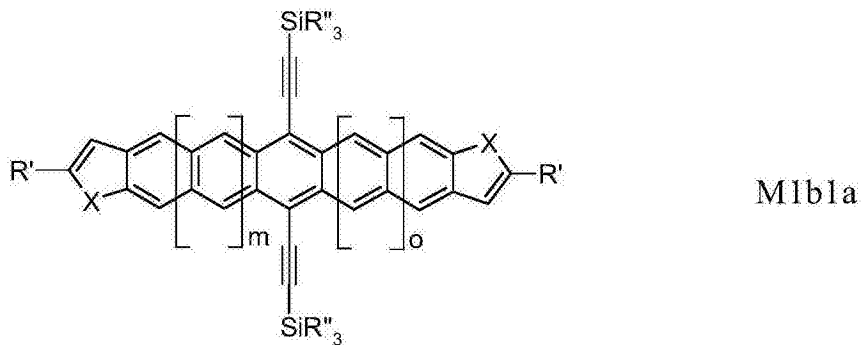
[0116] R'''是H或具有1至10个C原子的环状、直链或支链的烷基,优选是H,

[0117] m是0或1,

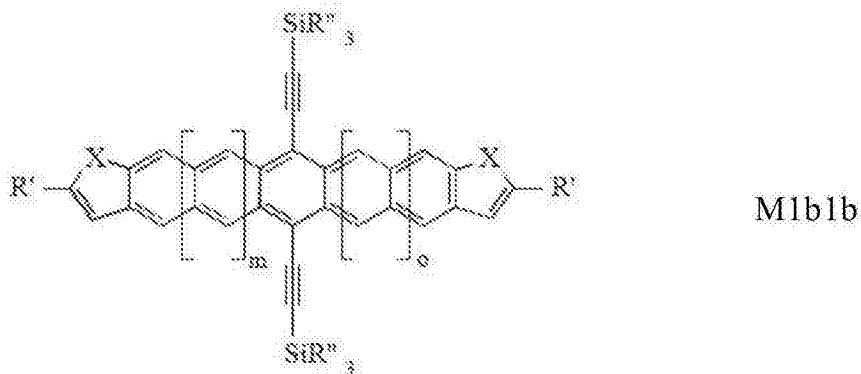
[0118] o是0或1。

[0119] 特别优选的是式M1b1化合物,其中m和o是0,和/或X是S,和/或R'是F。

[0120] 在一个优选的实施方式中,提供子式M1b1的化合物并且以下式的反式异构体和顺式异构体的混合物形式使用



[0121]



[0122] 其中X、R、R'、R''、m和o彼此独立地具有式M1b1中给出的含义之一或者上下文给出的优选含义之一,X优选是S,并且m和o优选是0。

[0123] 如上文和下文所用的术语“二价碳基基团”表示包含至少一个碳原子而不具有任何非碳原子(如例如-C≡C-)或者任选与至少一个非碳原子如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge组合(例如羰基等)的任何单价或多价有机基团部分。术语“烃基基团”表示确实另外含有一个或多个H原子并且任选含有一个或多个杂原子例如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge的二价碳基基团。

[0124] 包含3个或更多个C原子的链的二价碳基或烃基基团也可以是直链、支链和/或环状的,包括螺环和/或稠合环。

[0125] 优选的二价碳基和烃基基团包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基和烷氧基羰氧基,所述基团中的每个任选被取代并且具有1至40个、优选1至25个、非常优选1至18个C原子,此外任选被取代的具有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、芳基羰氧基和芳氧基羰氧基,所述基团中的每个任选被取代并且具有6至40个、优选7至40个C原子,其中所有这些基团任选含有一个或多个尤其是选自N、O、S、P、Si、Se、As、Te和Ge的杂原子。

[0126] 所述二价碳基或烃基基团可以是饱和或不饱和的无环基团,或饱和或不饱和的环状基团。不饱和的无环或环状基团是优选的,尤其是芳基、烯基和炔基基团(尤其是乙炔基)。当C₁-C₄₀二价碳基或烃基基团是无环的时,所述基团可以是直链或支链的。C₁-C₄₀二价

碳基或烃基基团包括例如： 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} 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。前述基团中优选的分别是 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} 二烯基基团、 C_6-C_{12} 芳基基团和 C_4-C_{20} 多烯基基团。还包括具有碳原子的基团与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，优选乙炔基。

[0127] 芳基和杂芳基优选表示具有至多25个C原子的单环、双环或三环的芳族或杂芳族基团，其也可包含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。

[0128] 特别优选的芳基和杂芳基基团是苯基，其中一个或多个CH基团也可被N代替，萘，噻吩，硒吩，噻吩并噻吩，二噻吩并噻吩，芴和噻唑，所述基团都可以是未被取代的，被如上文所限定的L单取代或多取代的。

[0129] 上述式和子式中的特别优选的取代基 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，所述基团是未被取代的或者被F、Cl、Br或I单取代或多取代的，并且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O和/或S原子不彼此直接连接的方式代替，或者表示任选被取代的优选具有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，并且 X^1 和 X^2 彼此独立地是H、F、Cl或CN。

[0130] 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，其中所有这些基团任选例如被一个或多个卤素原子取代。优选地， R^{15-17} 和 R'' 各自独立地选自任选被取代的 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，和任选被取代的 C_6-10 芳基，优选苯基。进一步优选的是式 $-SiR^{15}R^{16}$ 的甲硅烷基基团，其中 R^{15} 如上文所限定并且 R^{16} 与Si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。

[0131] 在一个优选的实施方式中，所有的 R^{15-17} 或者所有的 R'' 都是相同的基团，例如相同的任选被取代的烷基基团，如在三异丙基甲硅烷基中那样。非常优选的是，所有的 R^{15-17} 或者所有的 R'' 都是相同的任选被取代的 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。

[0132] 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、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、芳基或烷氧基基团任选被取代。

[0133] 根据本发明的一个优选的实施方式，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可以选自本领域普通技术人员已知和描述于文献

喹啉等。

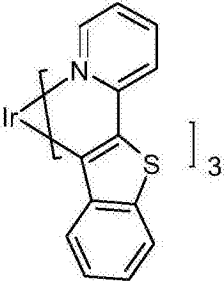
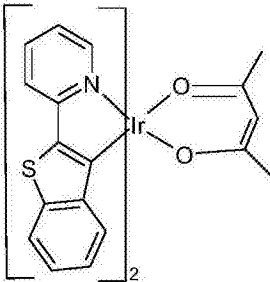
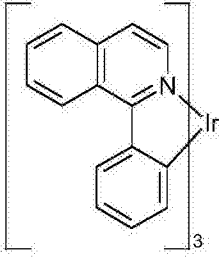
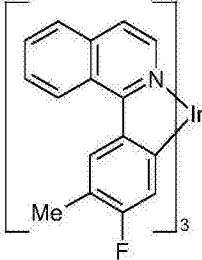
[0146] 出于本发明的目的,芳族环系在环系中含有至少6个C原子。出于本发明的目的,杂芳族环系在环系中含有至少2个C原子和至少一个杂原子,条件是C原子和杂原子之和为至少5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。出于本发明的目的,芳族或杂芳族环系旨在被认是指如下体系,其不一定仅含有芳基或杂芳基基团,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可由例如 sp^3 -杂化的C、N或O原子或羰基基团的短的非芳族单元(优选小于非H原子的10%)中断。因此,例如,诸如9,9'-螺二茛、9,9-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚、芪、二苯甲酮等的体系也旨在被认是指出于本发明的目的的芳族环系。芳族或杂芳族环系同样被认是指其中多个芳基或杂芳基基团通过单键彼此连接的体系,例如联苯、三联苯或联吡啶。

[0147] 出于本发明的目的,其中单个H原子或 CH_2 基团另外可被上述基团取代的 C_1 至 C_{40} 烷基基团特别优选地被认为是指以下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、2-戊基、新戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、新己基、环己基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2.2.2]辛基、2-双环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、三氟甲基、五氟乙基和2,2,2-三氟乙基。 C_2 至 C_{40} 烯基基团优选被认为是指乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基或环辛烯基。 C_2 至 C_{40} 炔基基团优选被认为是指乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。 C_1 至 C_{40} 烷氧基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或2-甲基丁氧基。在每种情况下还可被上文提到的基团R取代且可经由任何期望位置连接到芳族或杂芳族环系的具有5-60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系被认为特别是指来自以下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、苯并蒽、苯并菲、芪、蒎、花、茛、苯并茛、并四苯、并五苯、苯并芪、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、茛、苯并茛、二苯并茛、螺二茛、二氢菲、二氢芪、四氢芪、顺-或反-茛并茛、顺-或反-单苯并茛并茛、顺-或反-二苯并茛并茛、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、吡啶、苯并吡啶、咪唑、苯并咪唑、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芪、2,3-二氮杂芪、1,6-二氮杂芪、1,8-二氮杂芪、4,5-二氮杂芪、4,5,9,10-四氮杂花、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、苯噻嗪、茛、萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、喋啶、吡啶和苯并噻二唑。

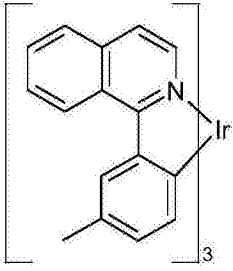
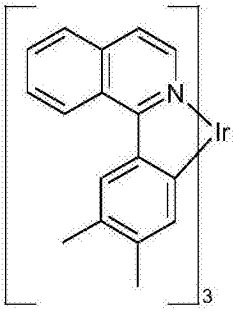
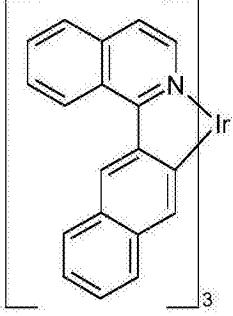
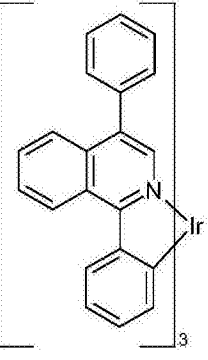
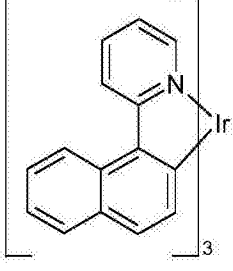
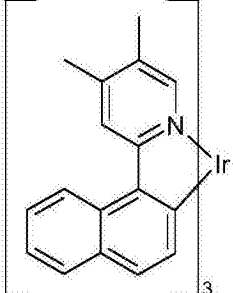
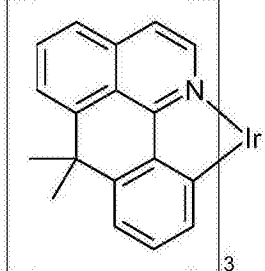
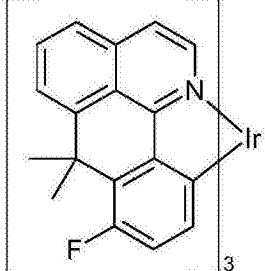
[0148] 优选地,根据式(1)、(2)、(3)和(4)的半导体化合物可包含如例如文献W0 2011/076325中所述分别称为式(L-1)、(L-11)和(L-111)的增溶结构成分。文献W0 2011/076325通过引用包括于本专利申请中。

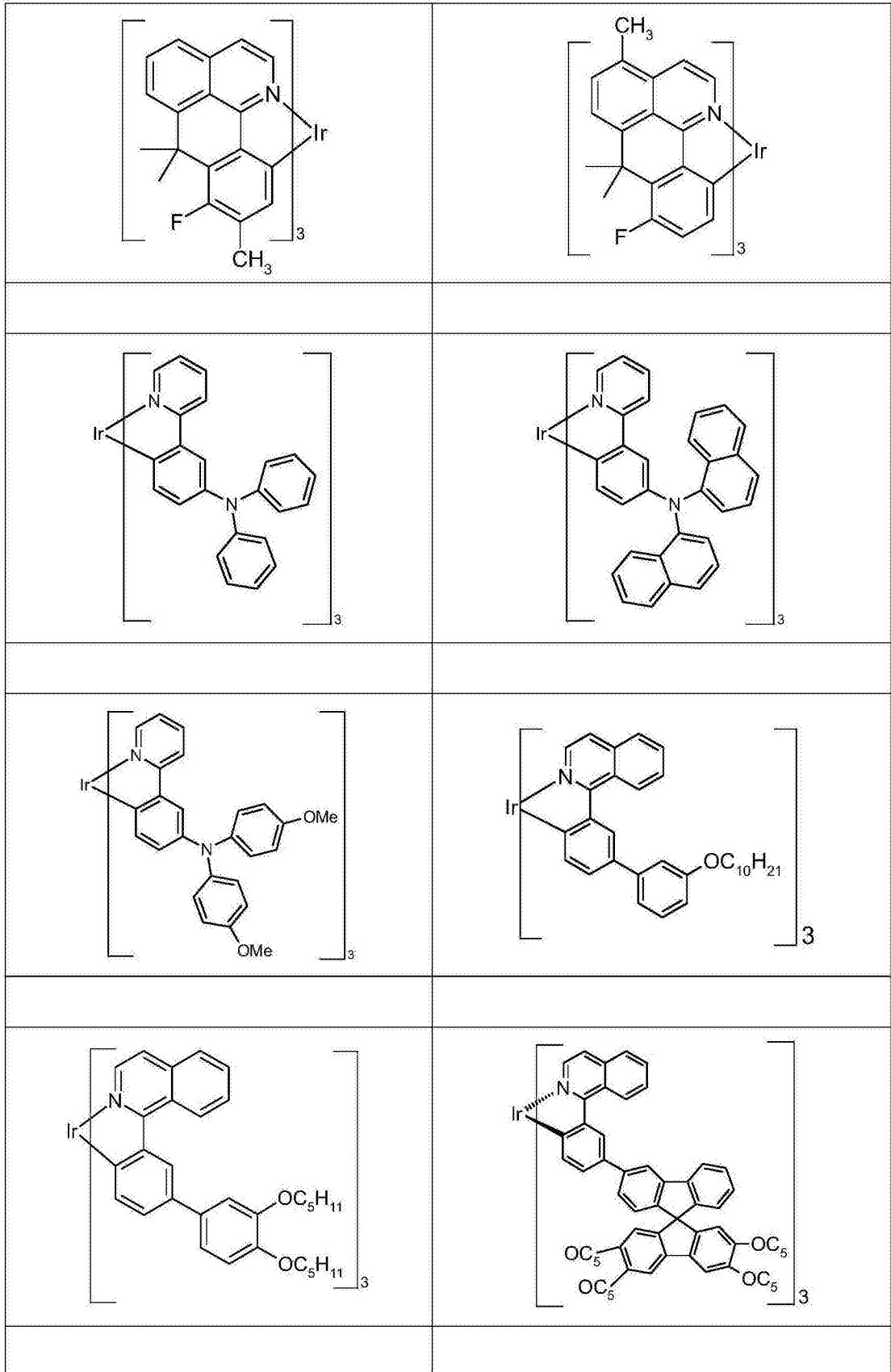
[0149] 申请WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 04/081017、WO 05/033244、WO 05/042550、WO 05/113563、WO 06/008069、WO 06/061182、WO 06/081973和DE 102008027005公开了上述发光体的实例。一般地,根据现有技术用于磷光OLED的和在有机电致发光领域的普通技术人员所知的所有磷光络合物都是合适的,并且本领域普通技术人员将能够在未付出创造性劳动的情况下使用其它磷光化合物。特别是,本领域普通技术人员已知哪种磷光络合物发射哪种发光颜色。

[0150] 优选的磷光化合物的实例示于下表中。

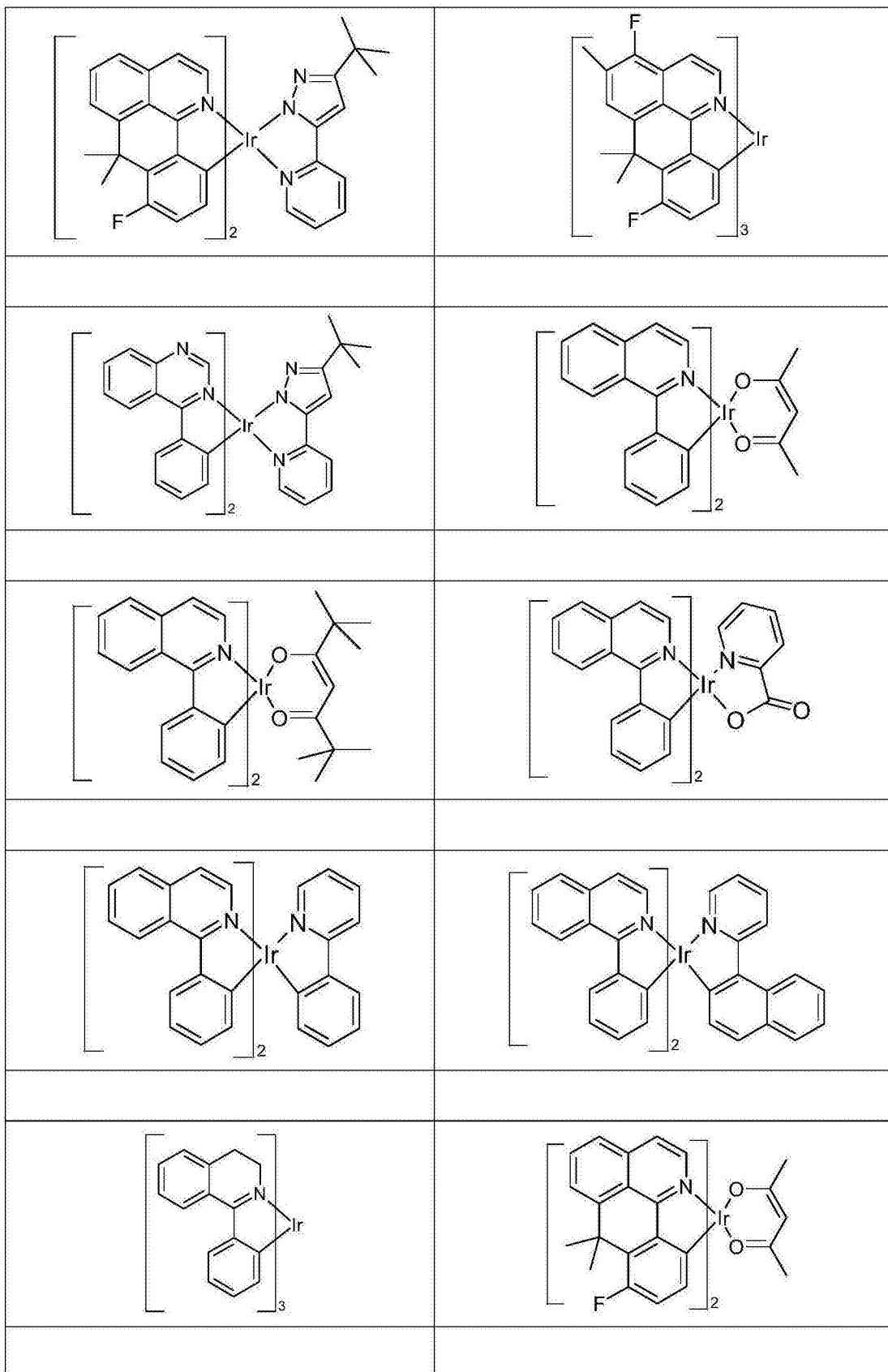
	
[0151]	
	

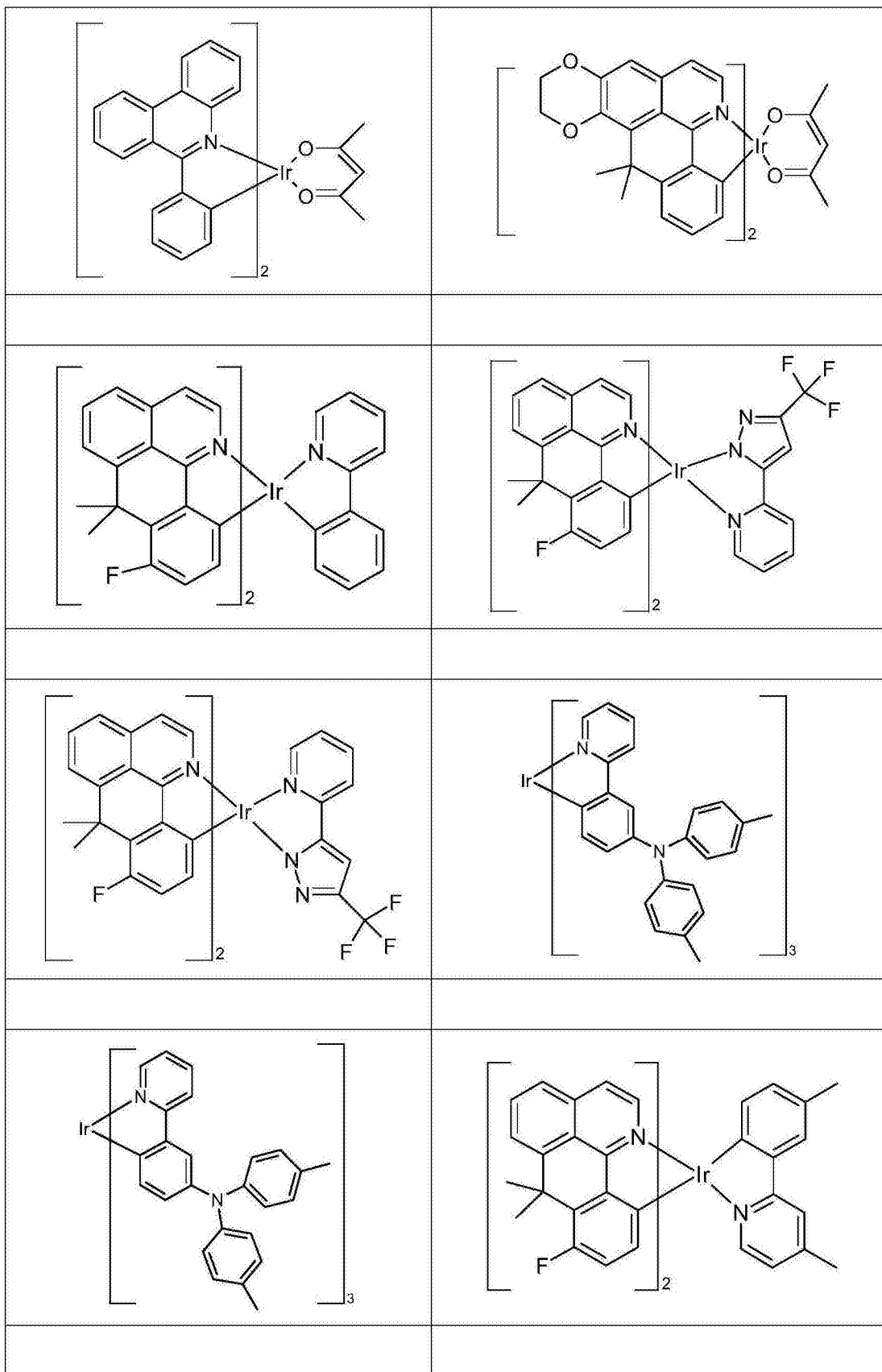
[0152]

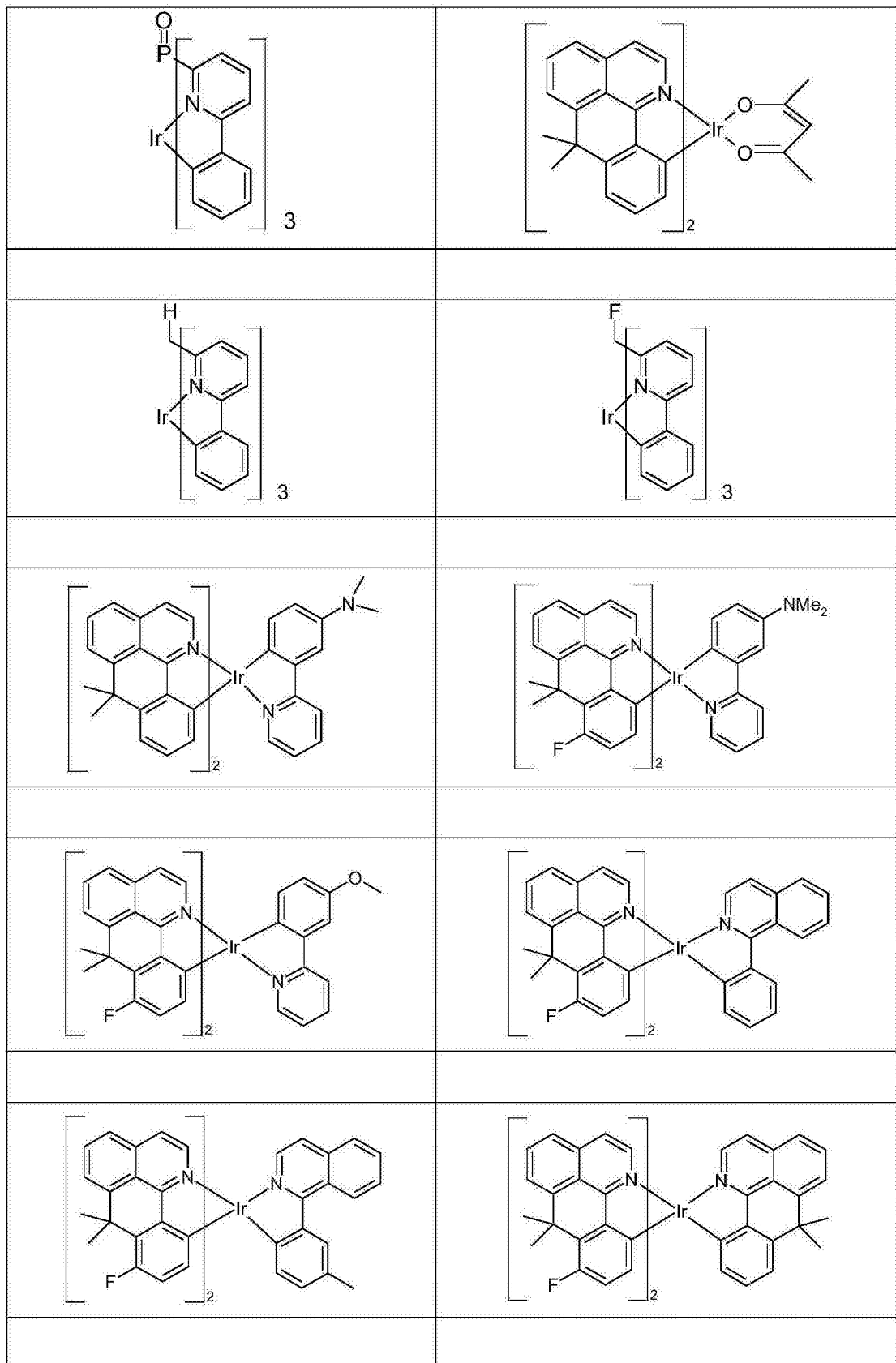
	
	
	
	



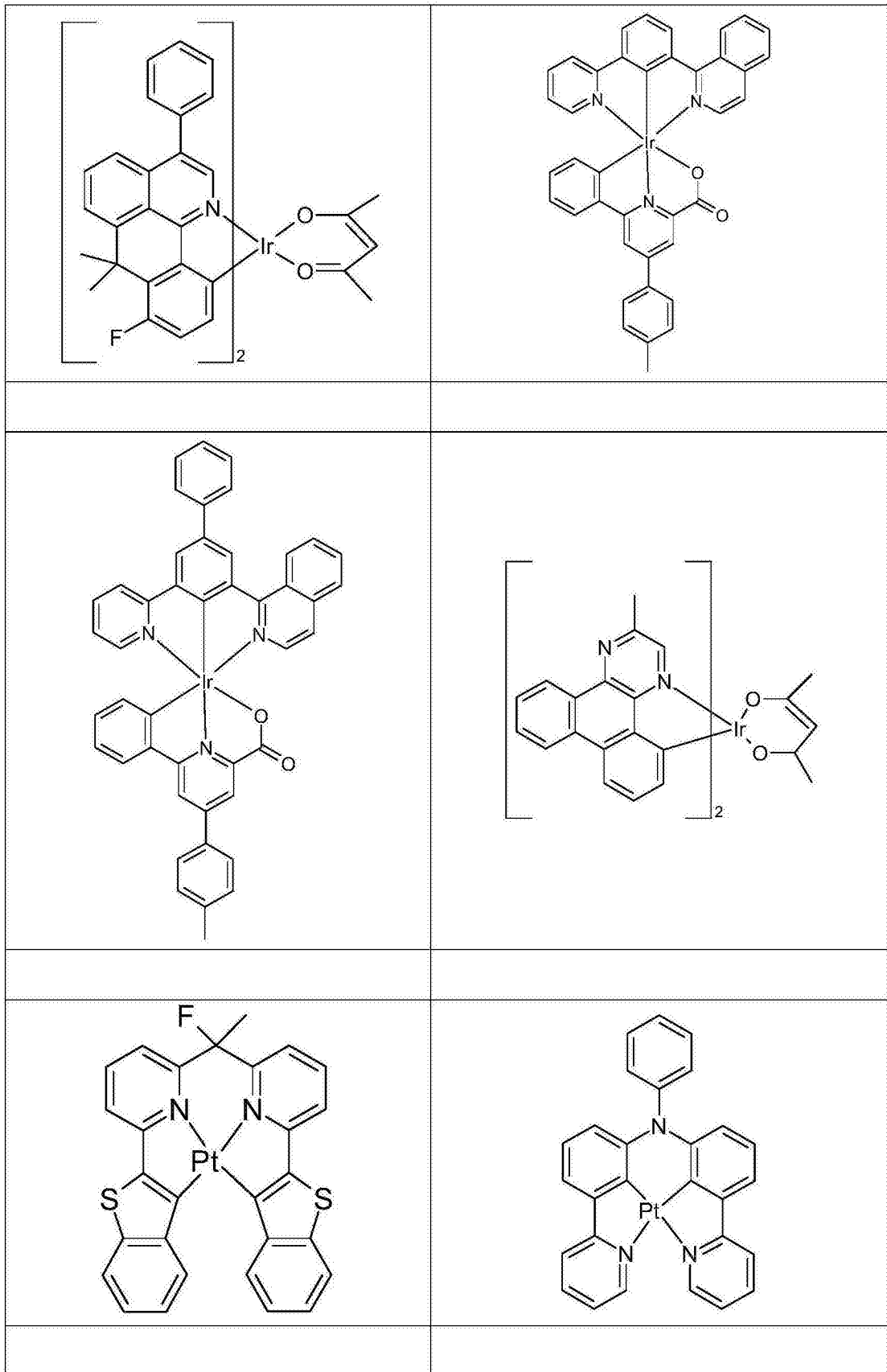
[0154]



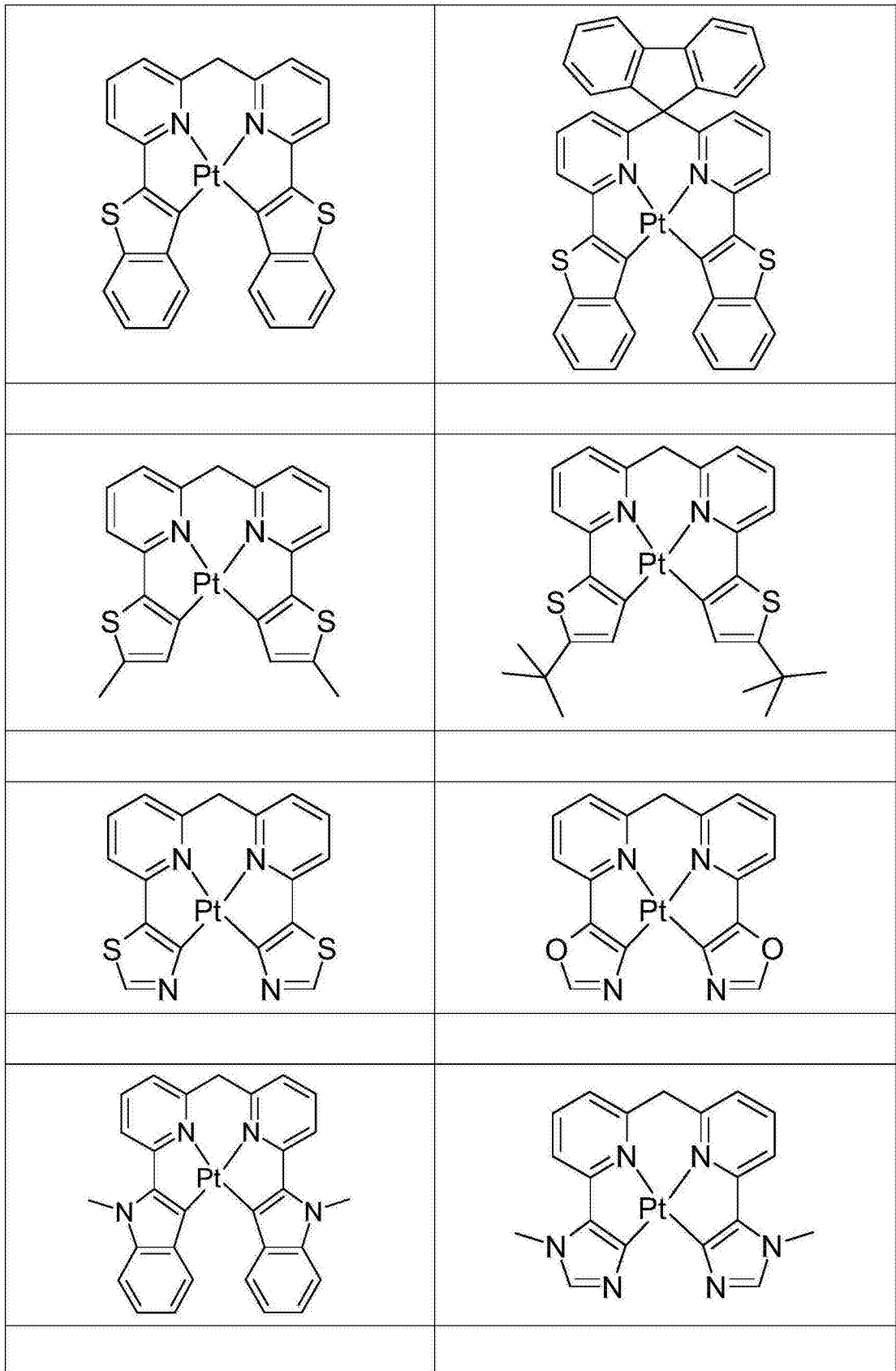




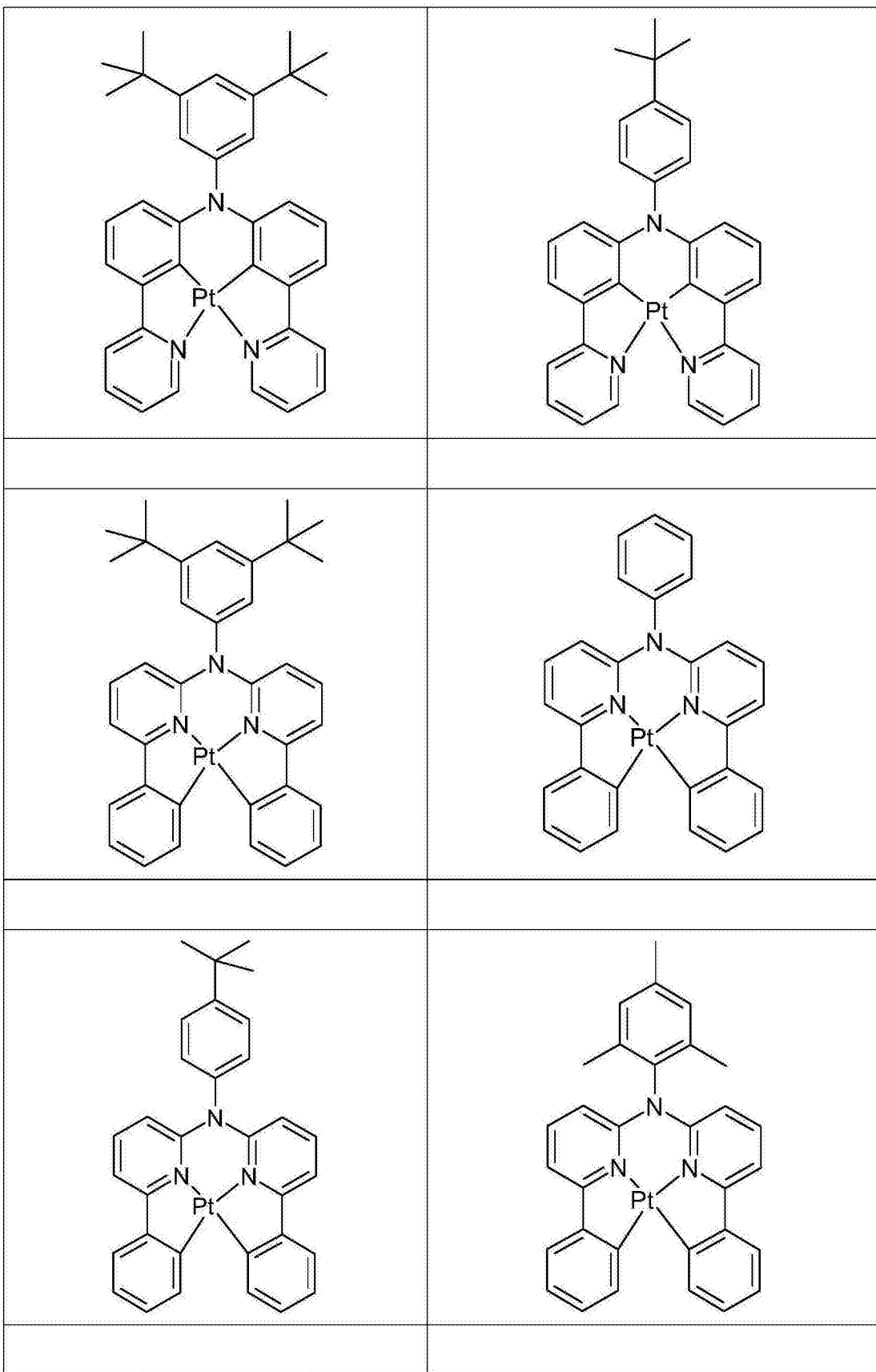
[0156]



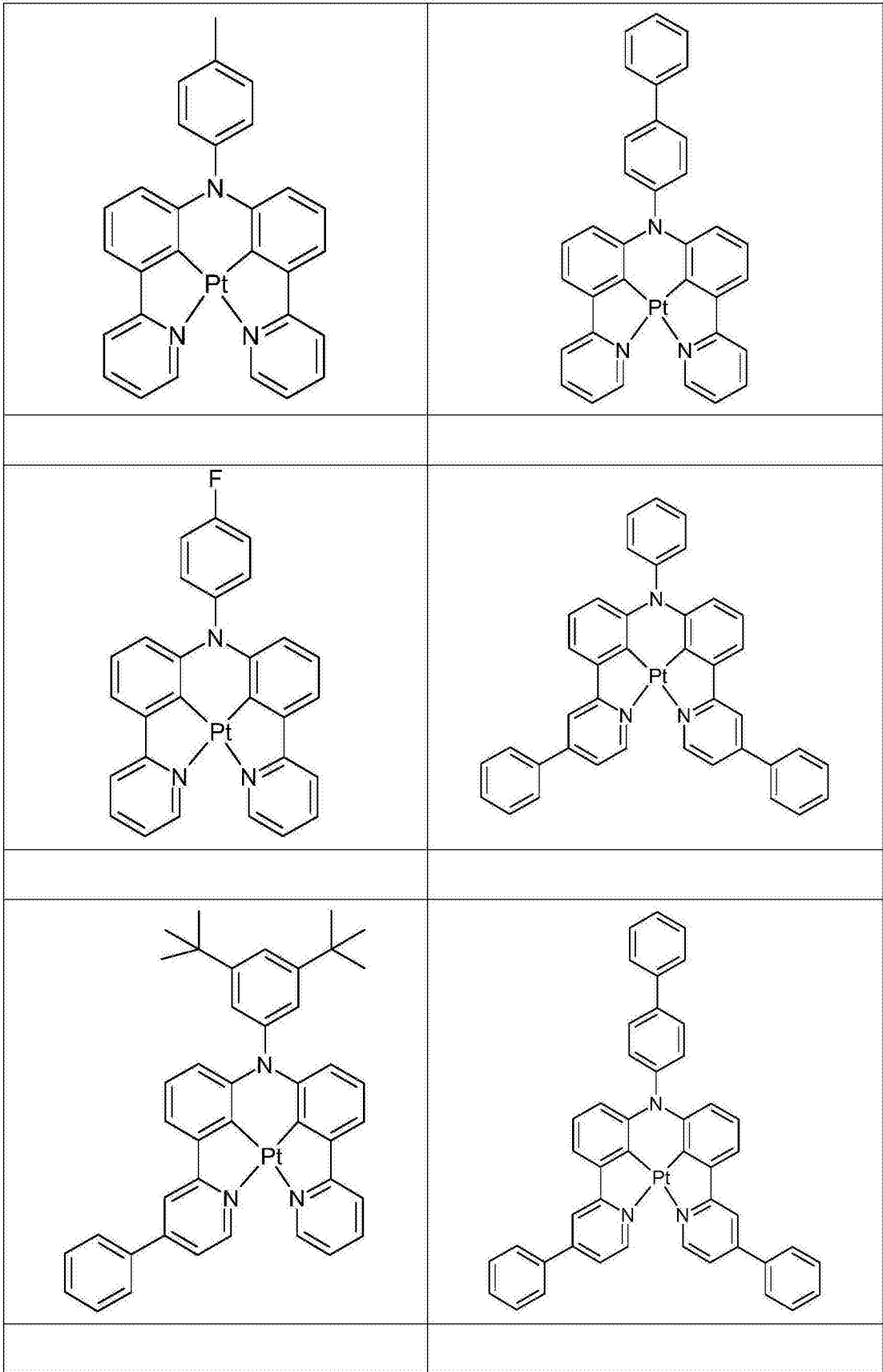
[0158]

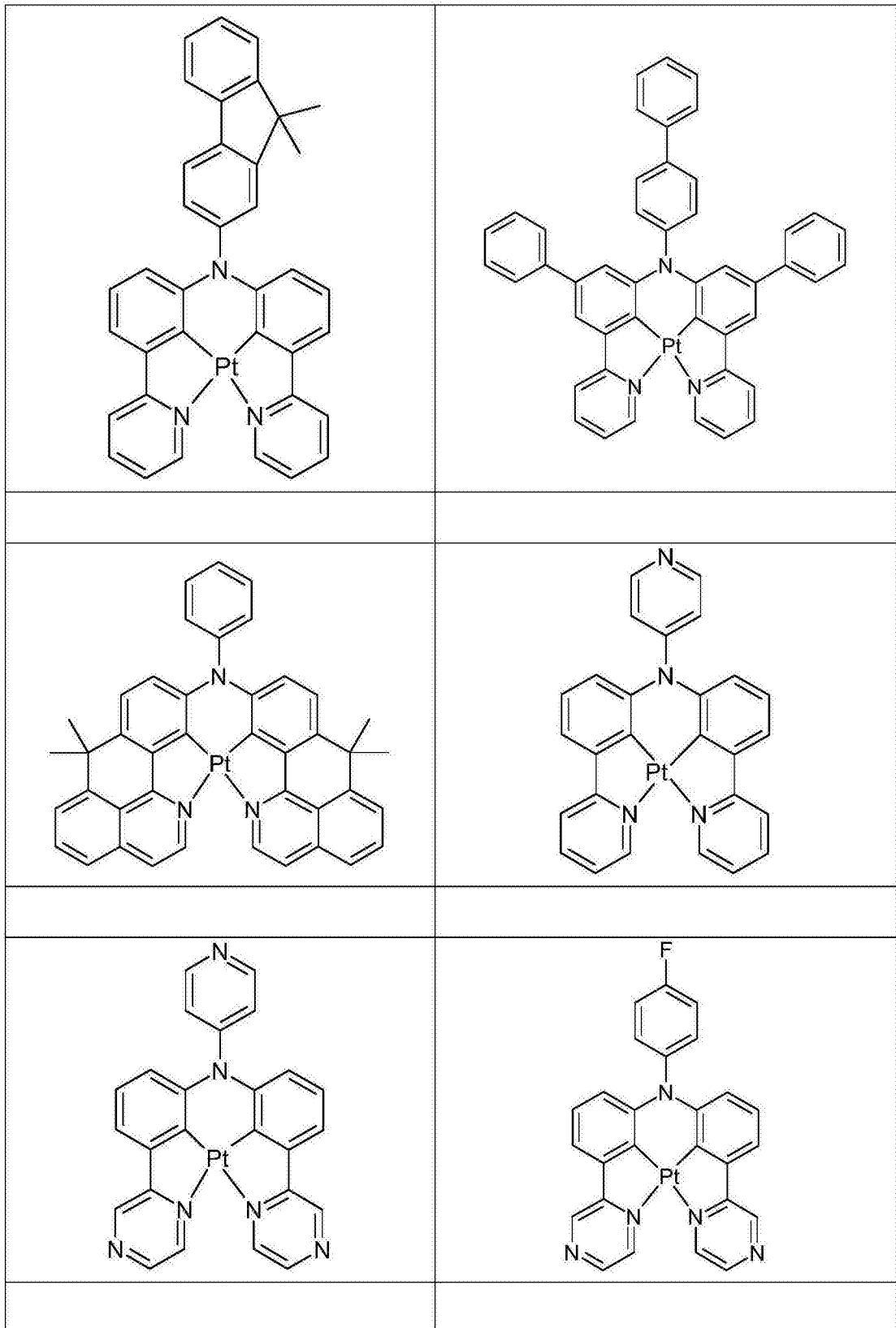


[0159]

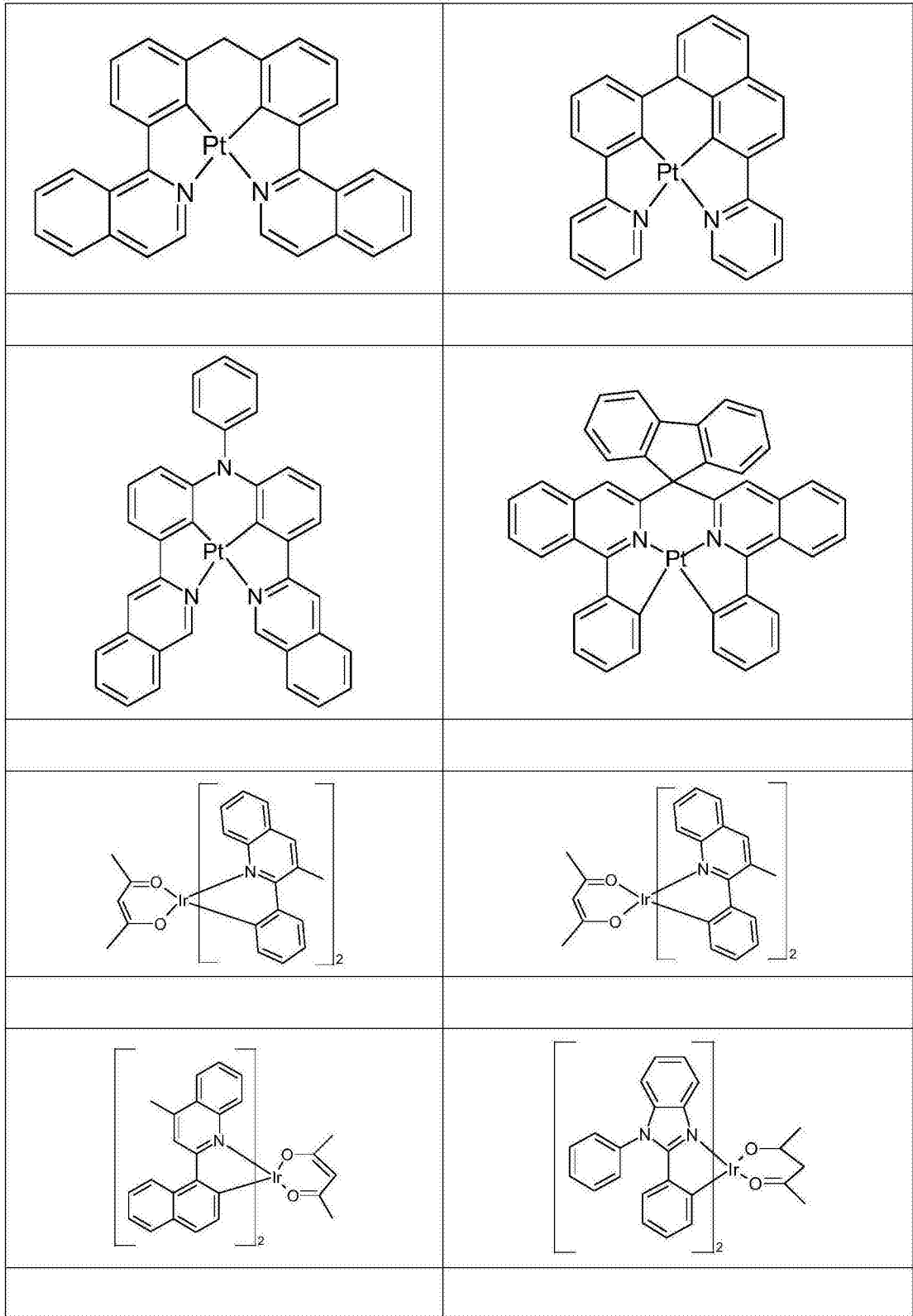


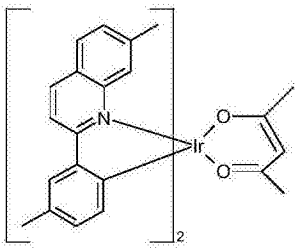
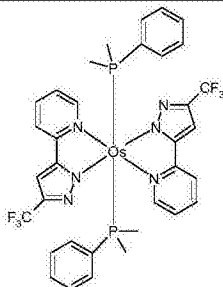
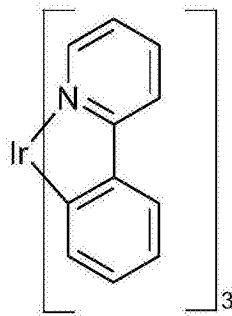
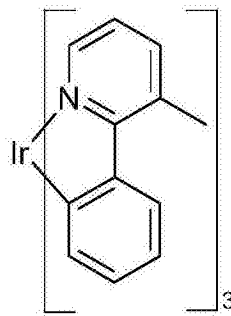
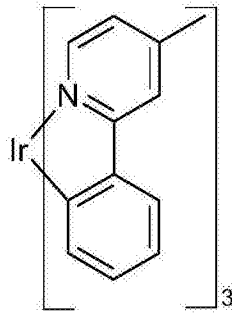
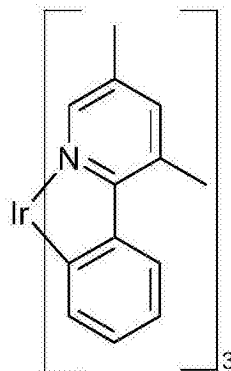
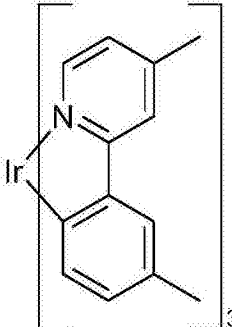
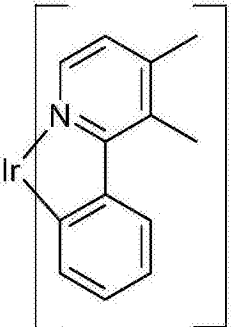
[0160]



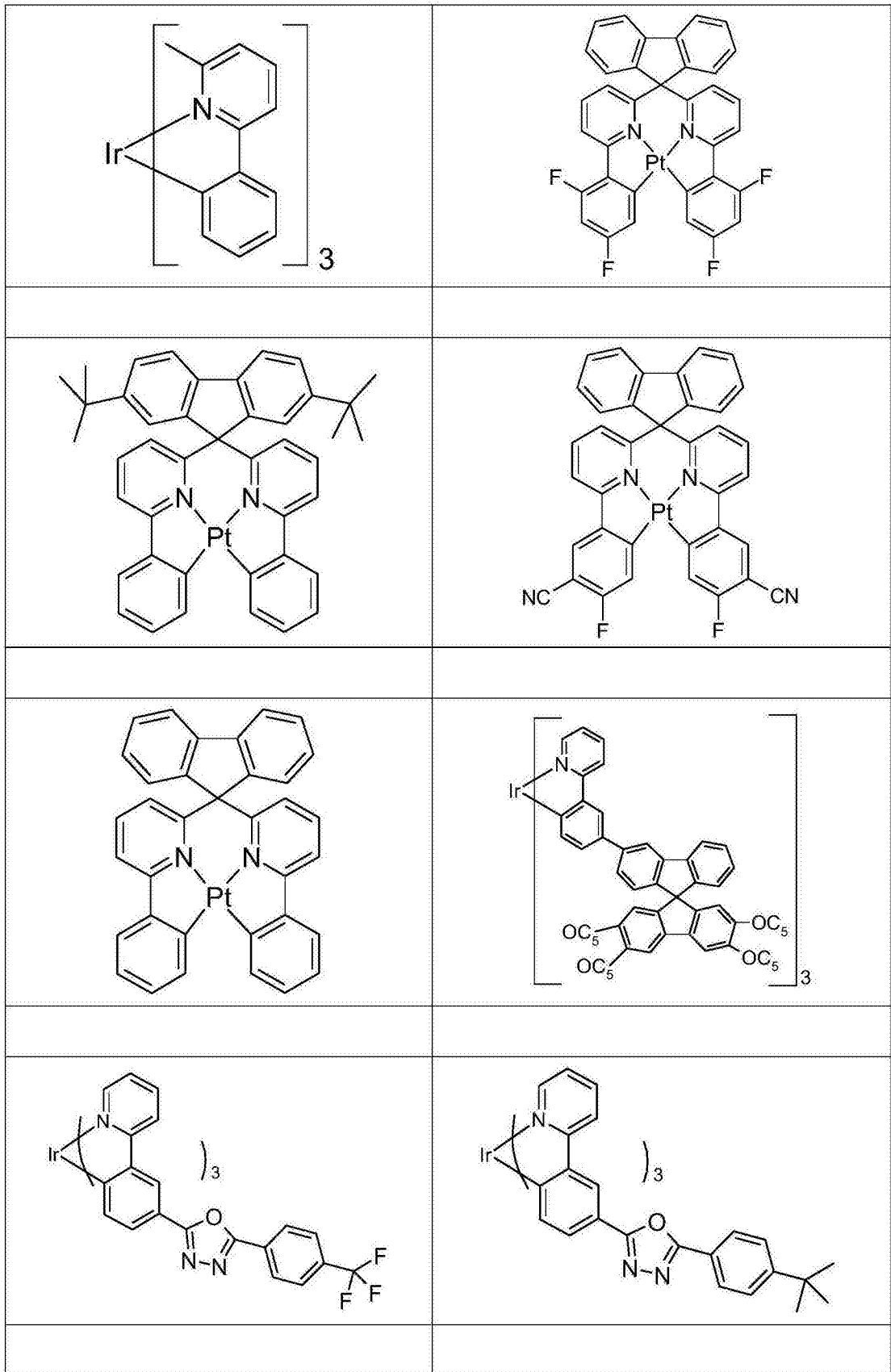


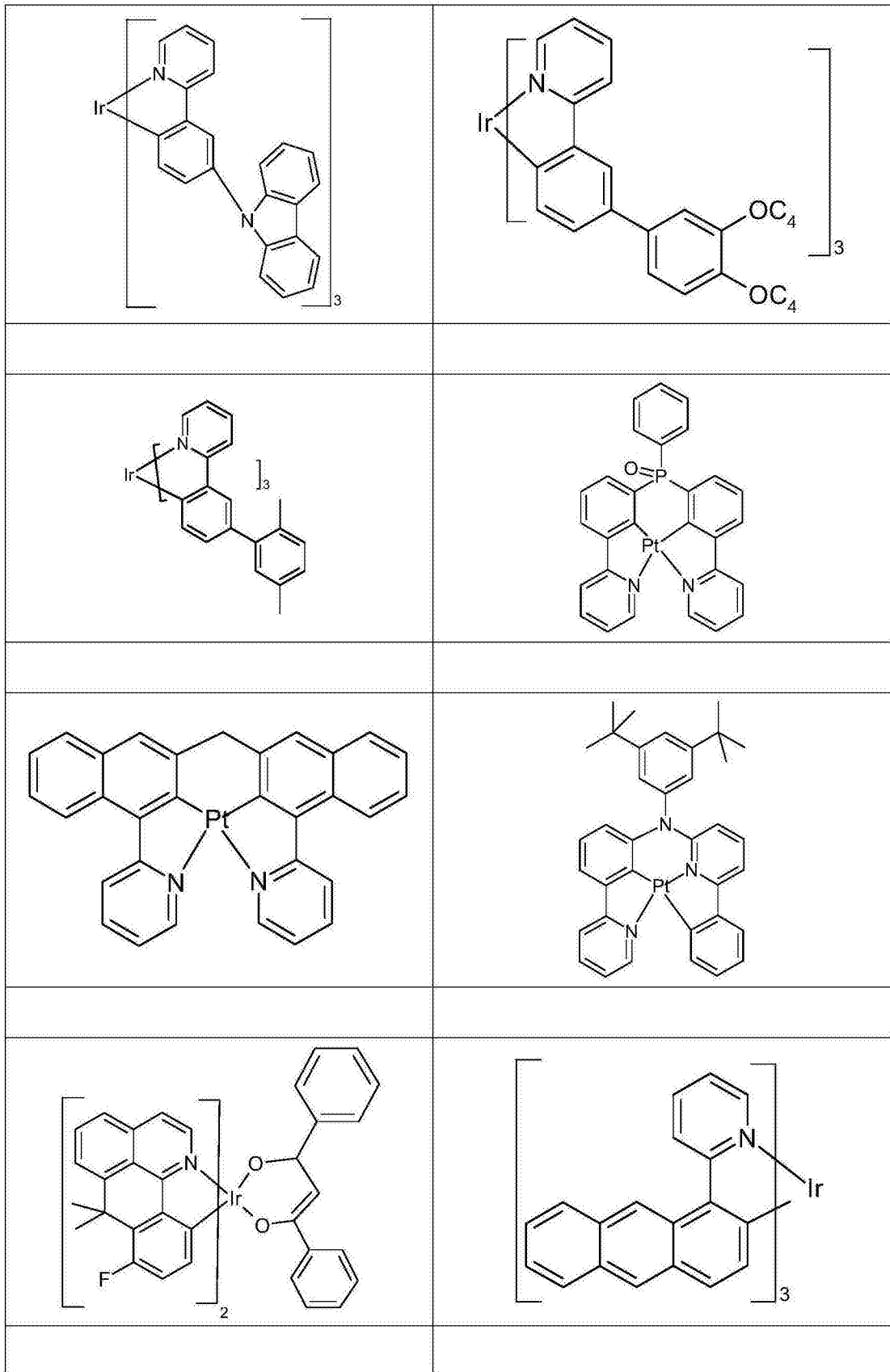
[0162]

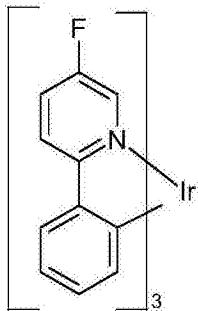
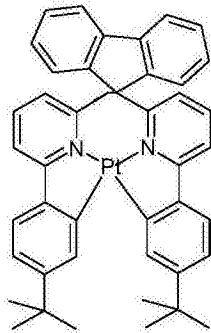
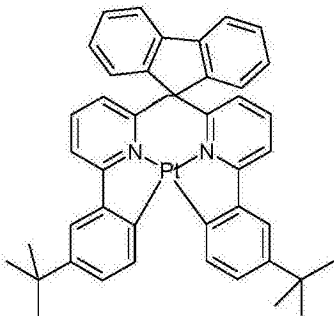
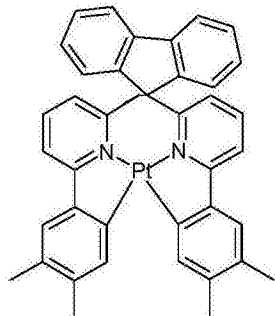
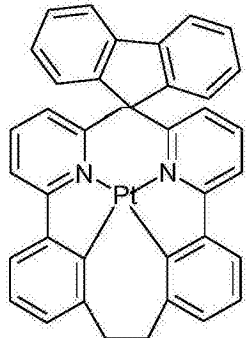
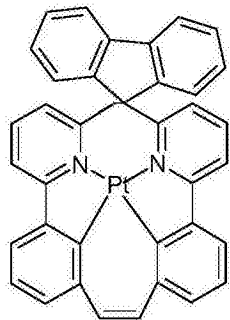
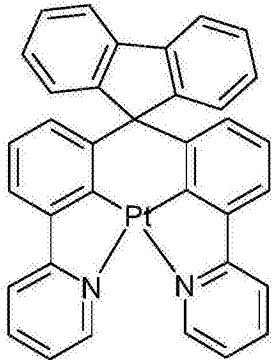
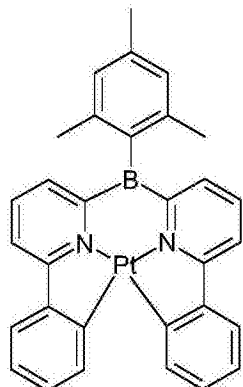


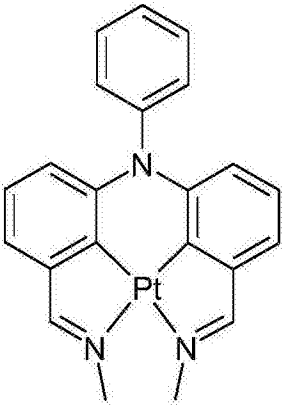
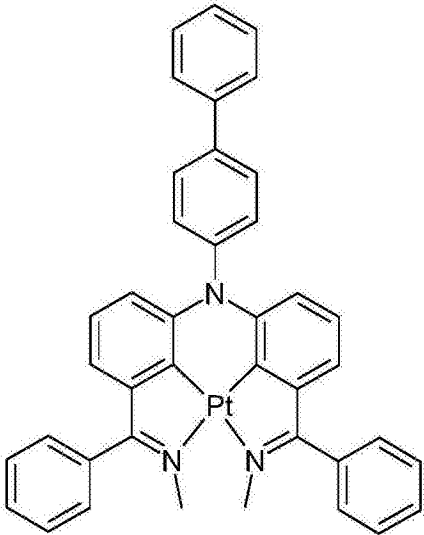
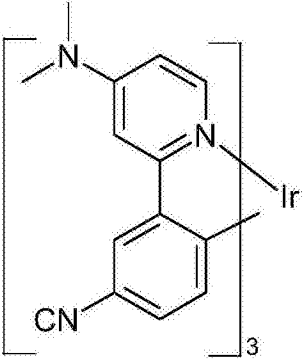
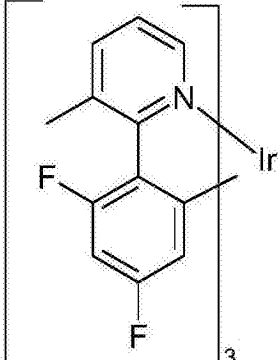
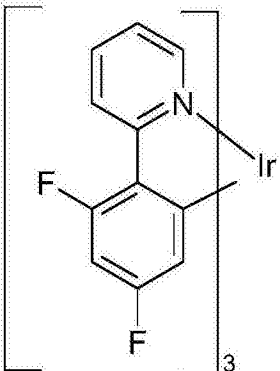
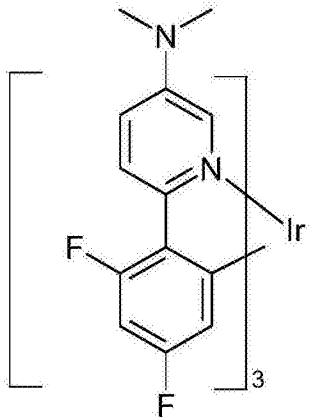
		
		
<p>[0163]</p>		
		

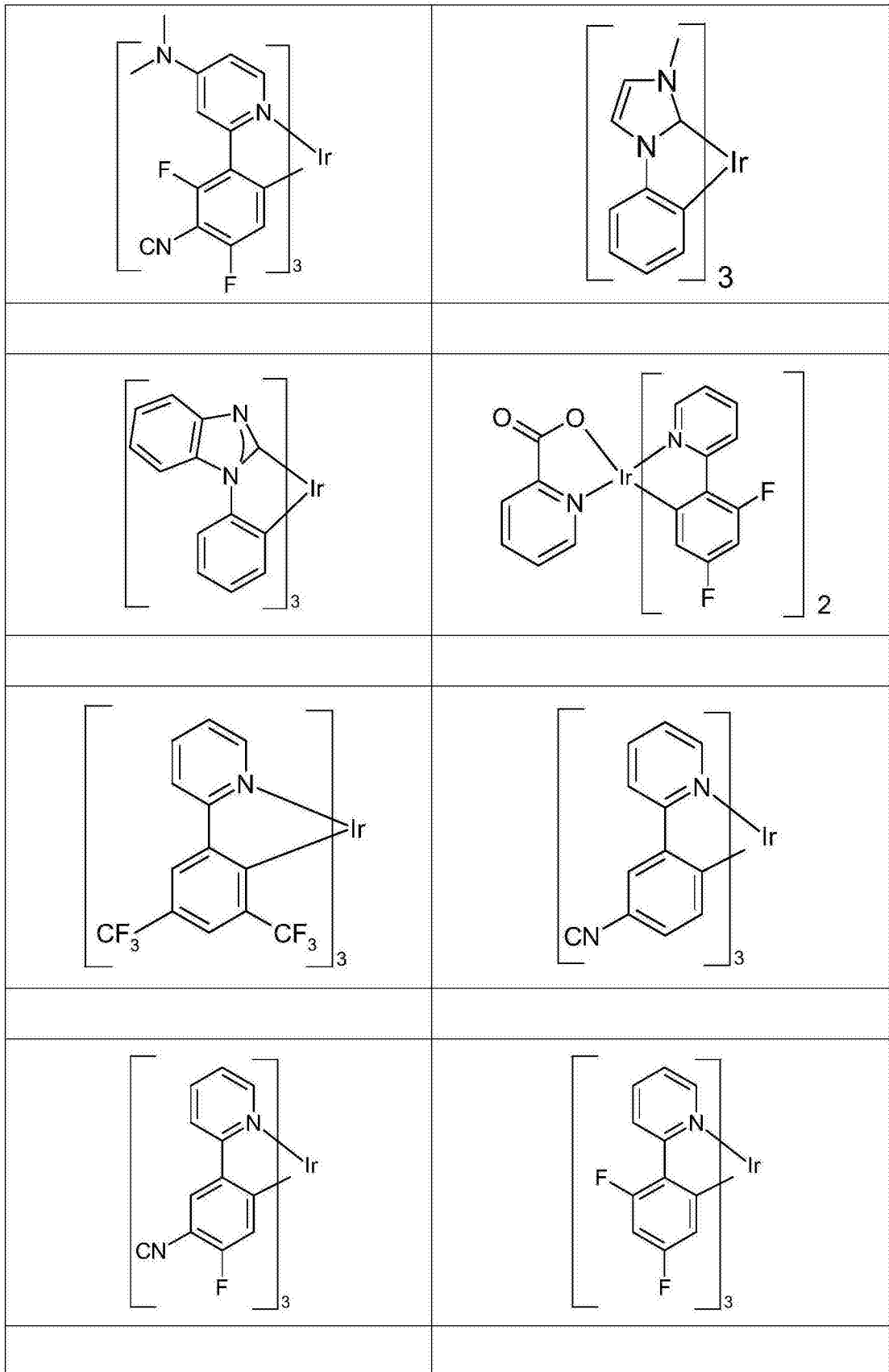
[0164]

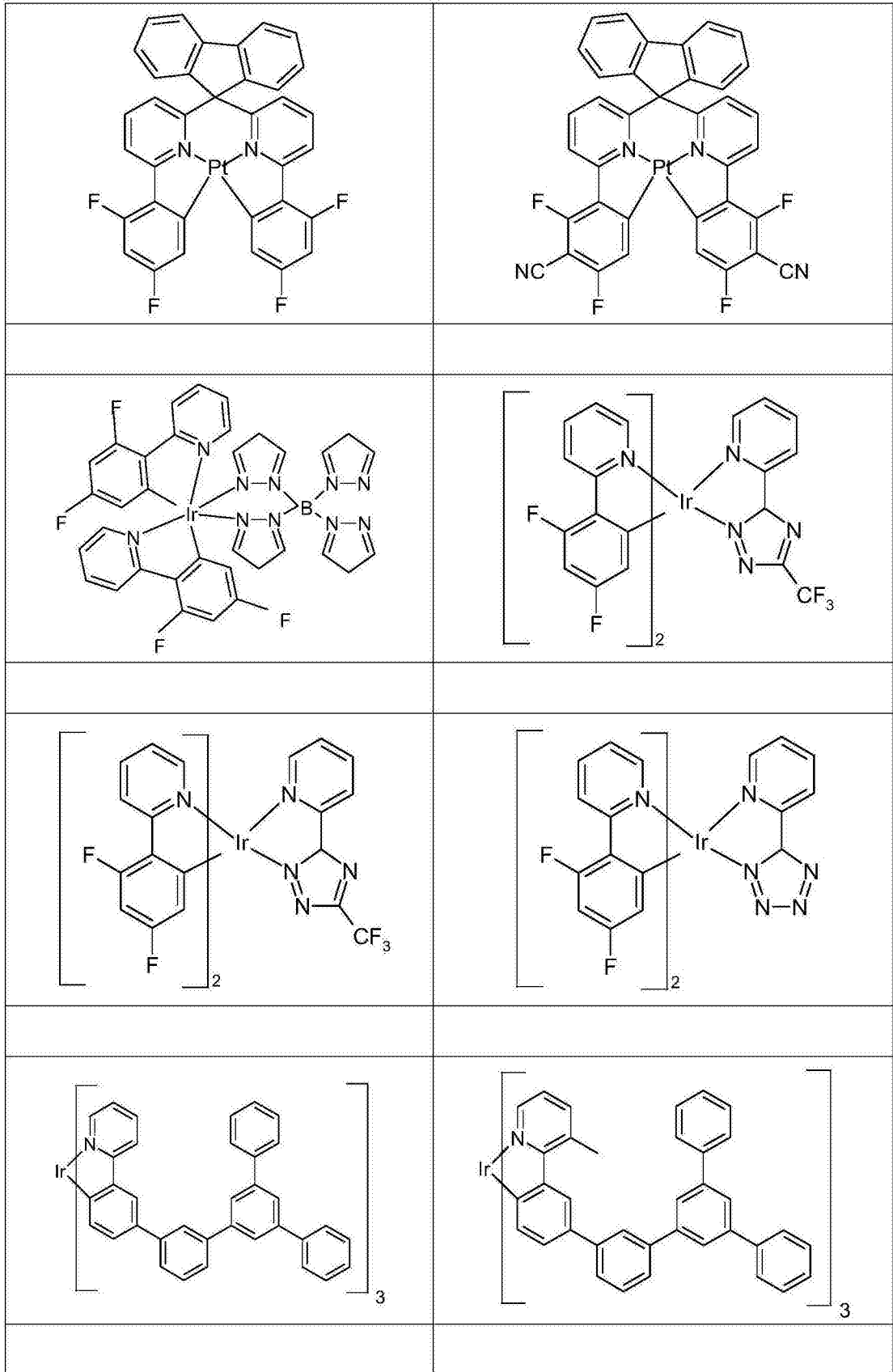




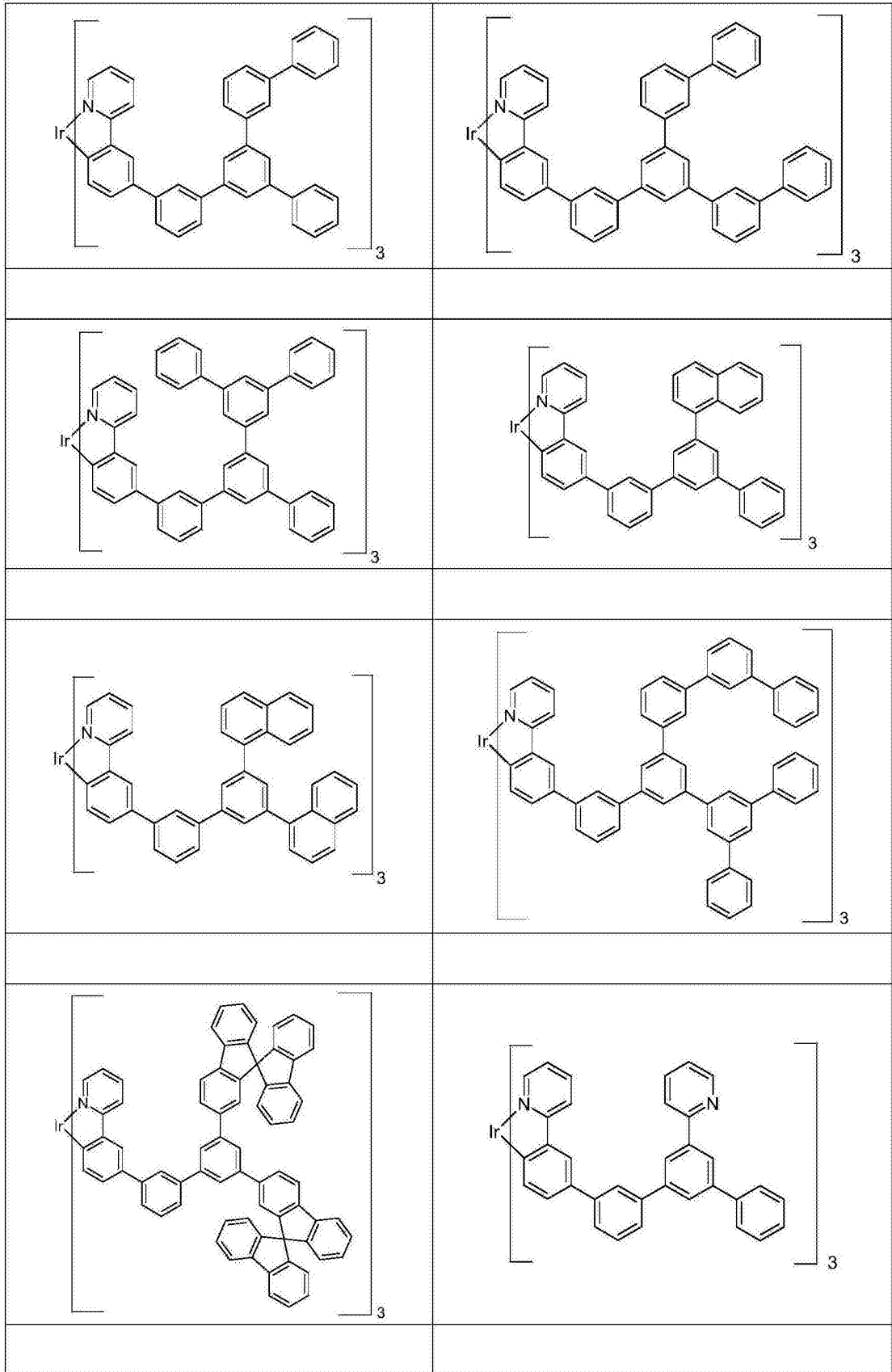
	
	
<p>[0166]</p> 	
	

	
<p>[0167]</p> 	
	

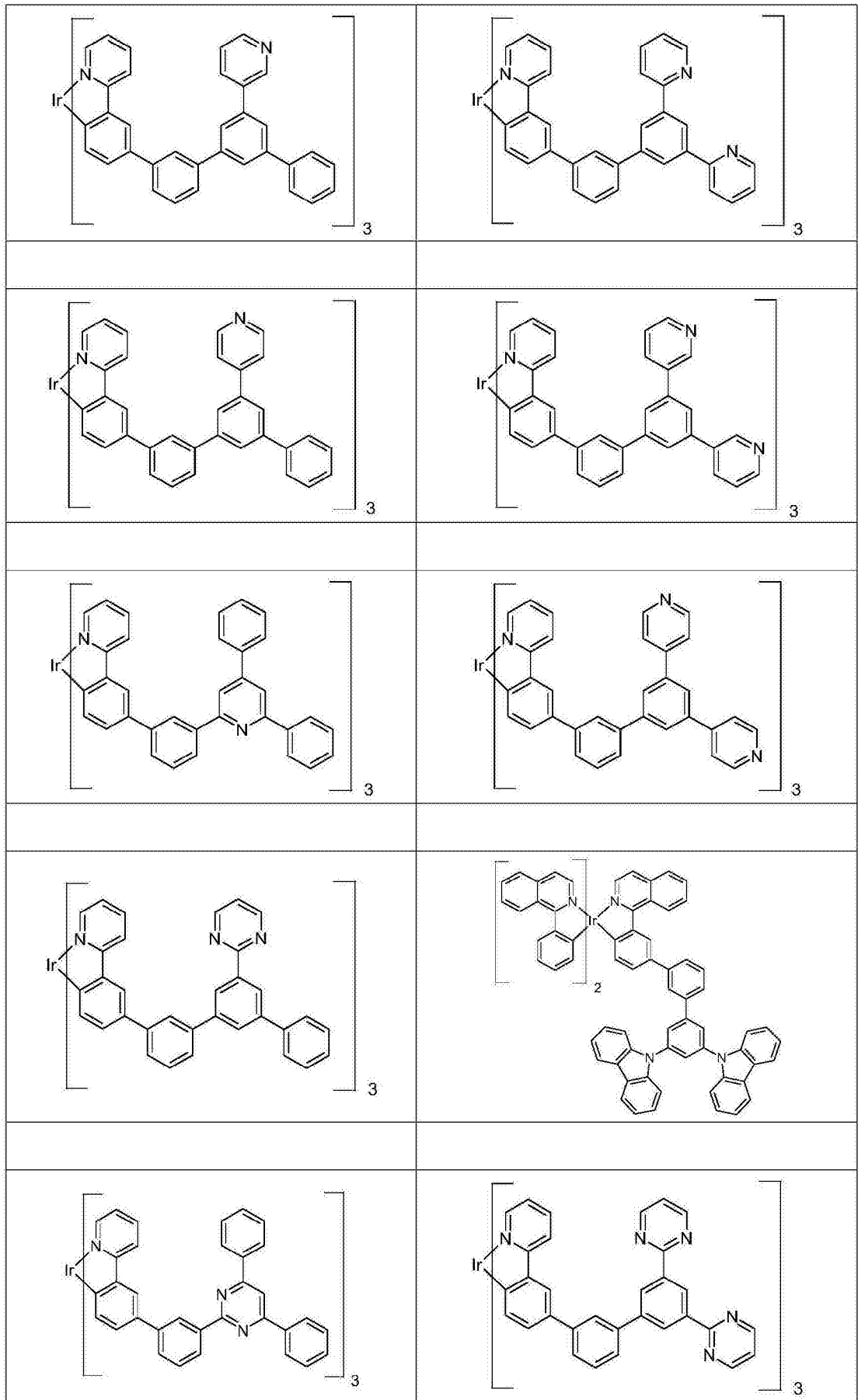




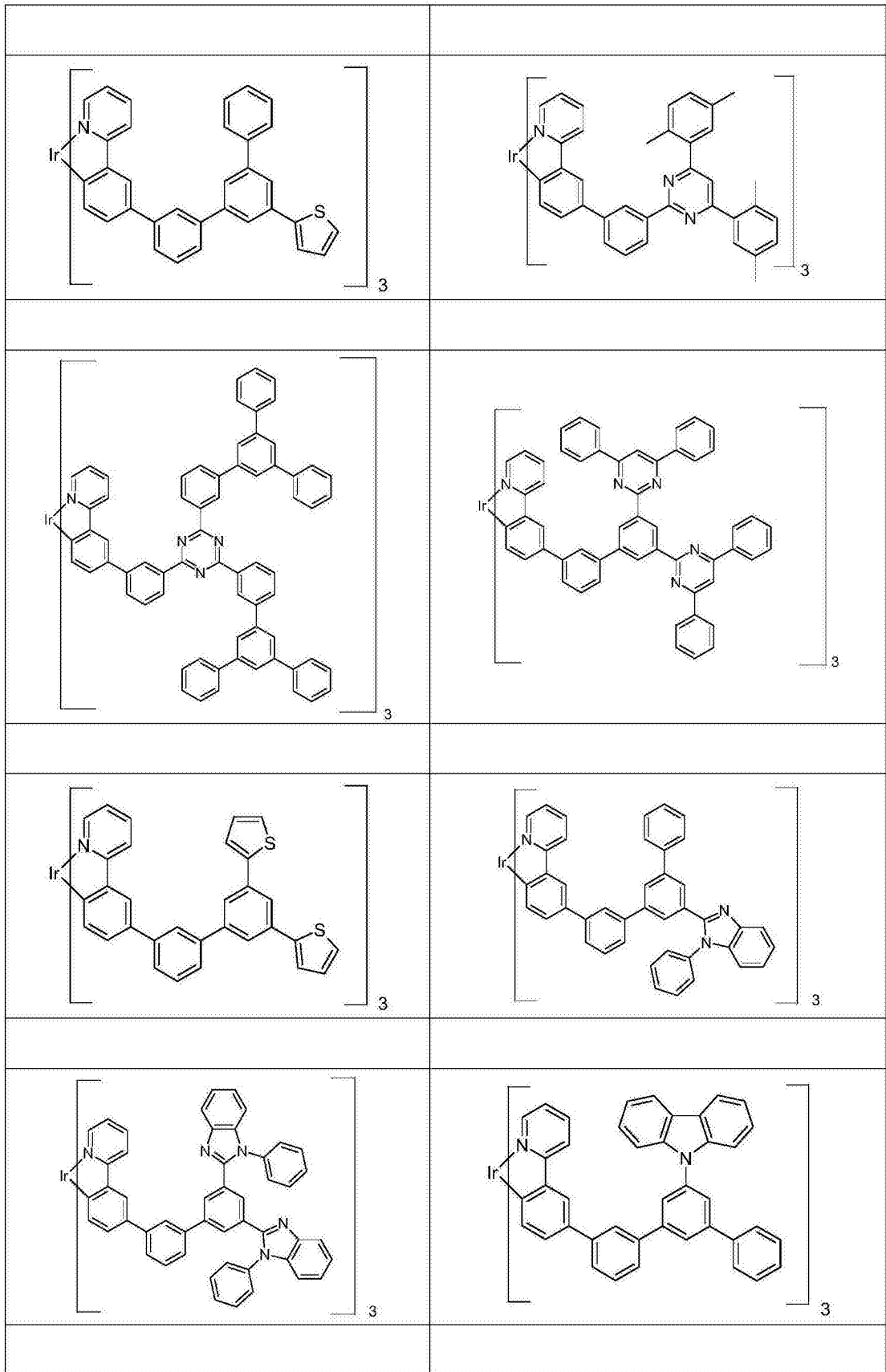
[0170]



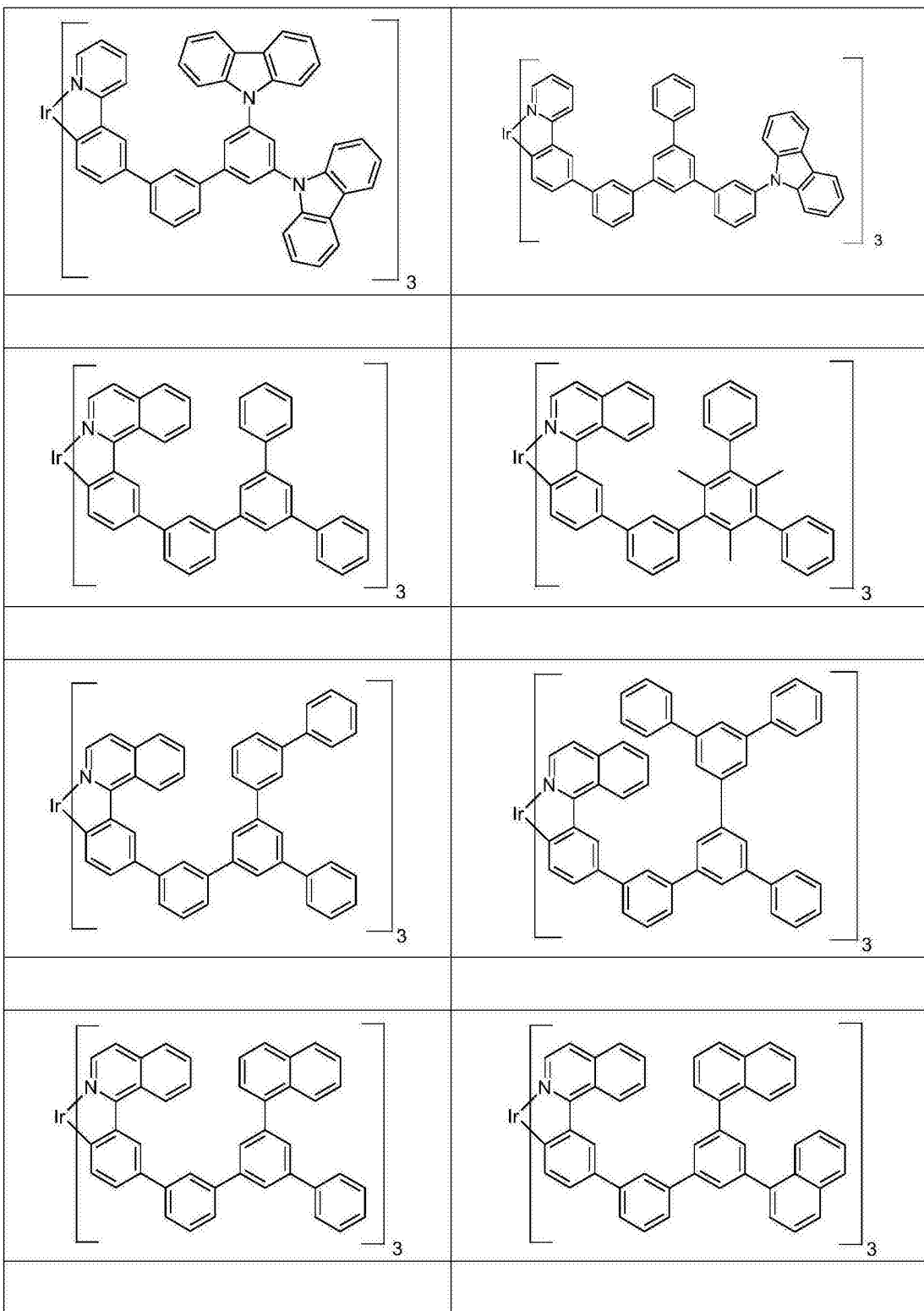
[0171]



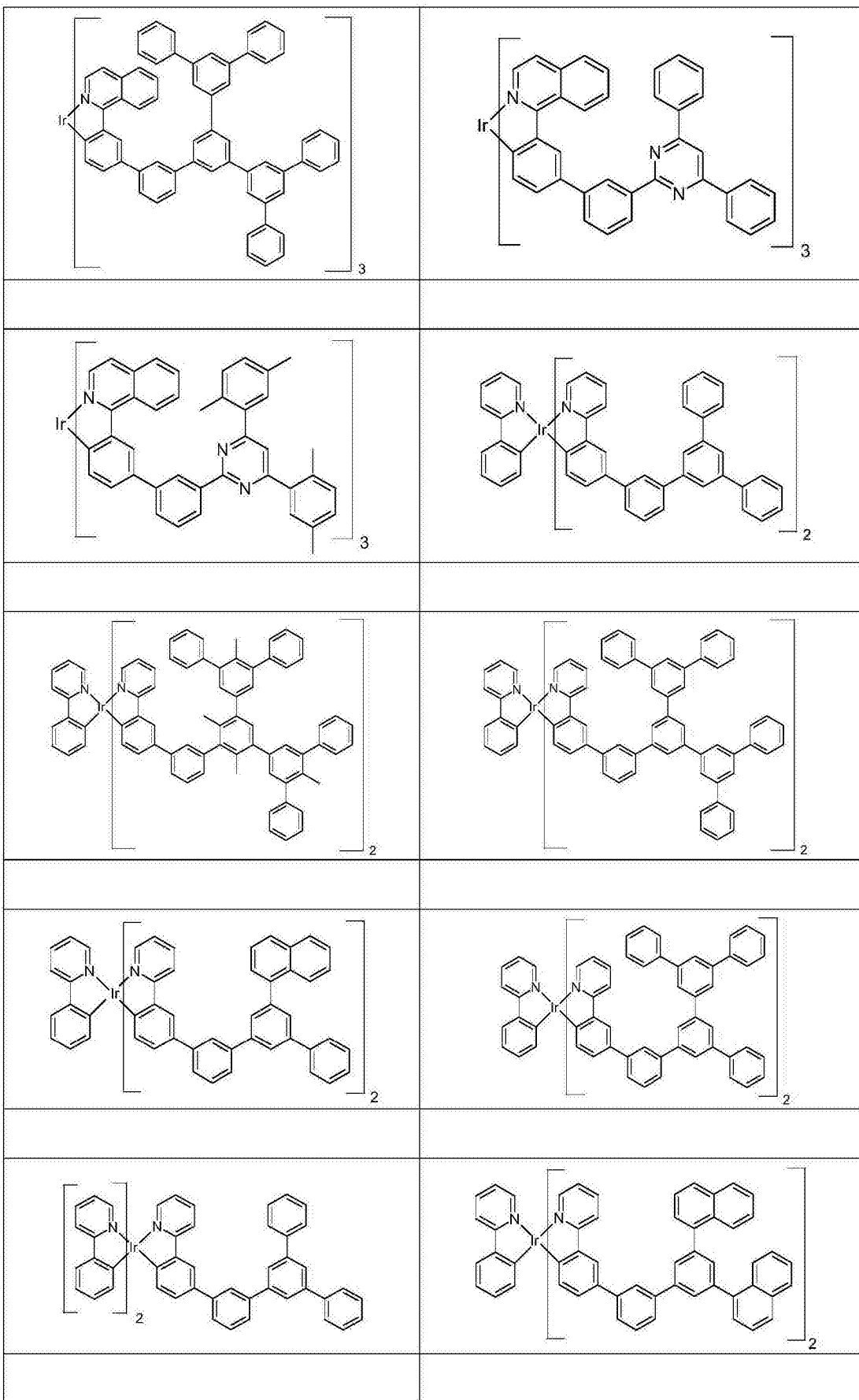
[0172]



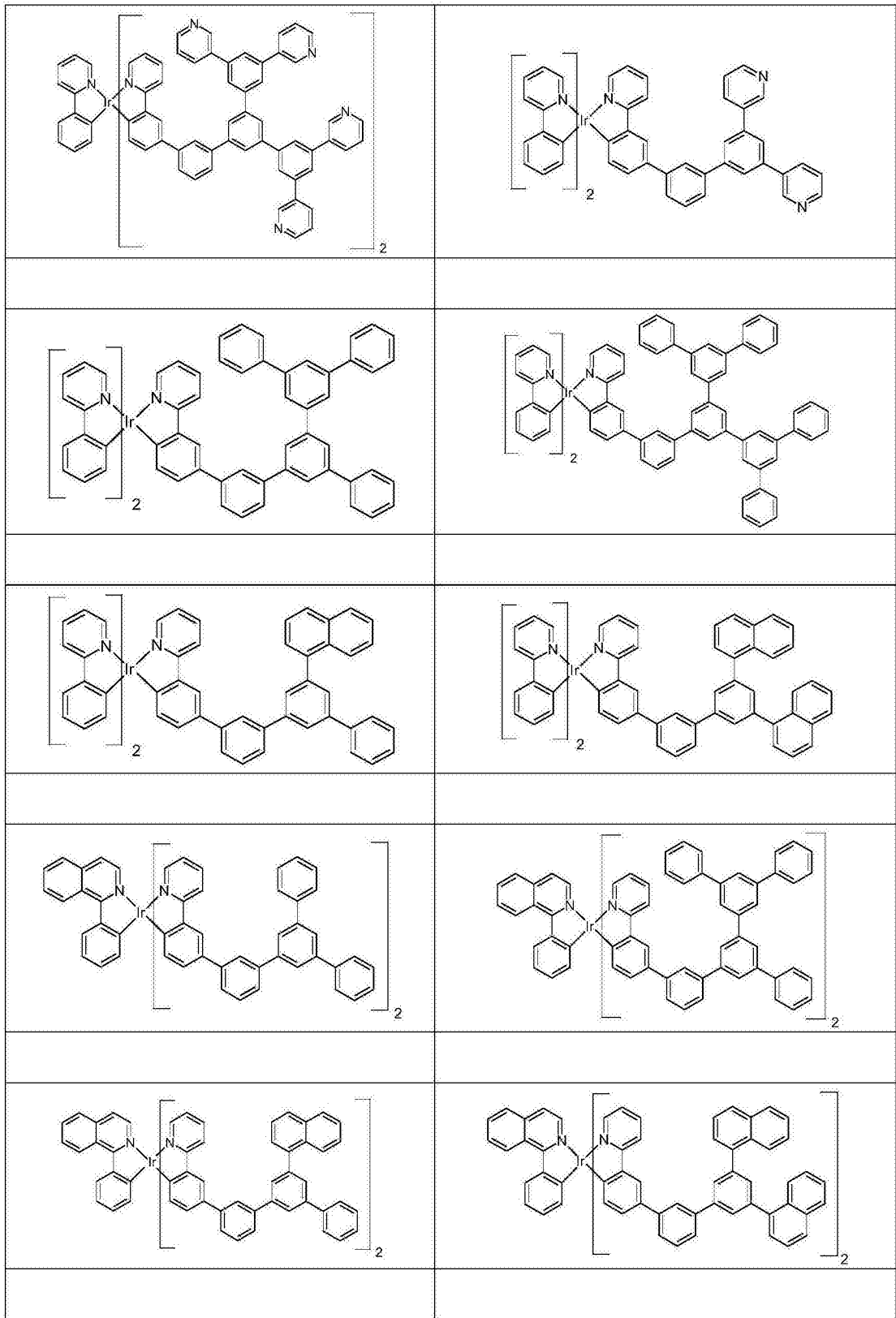
[0173]



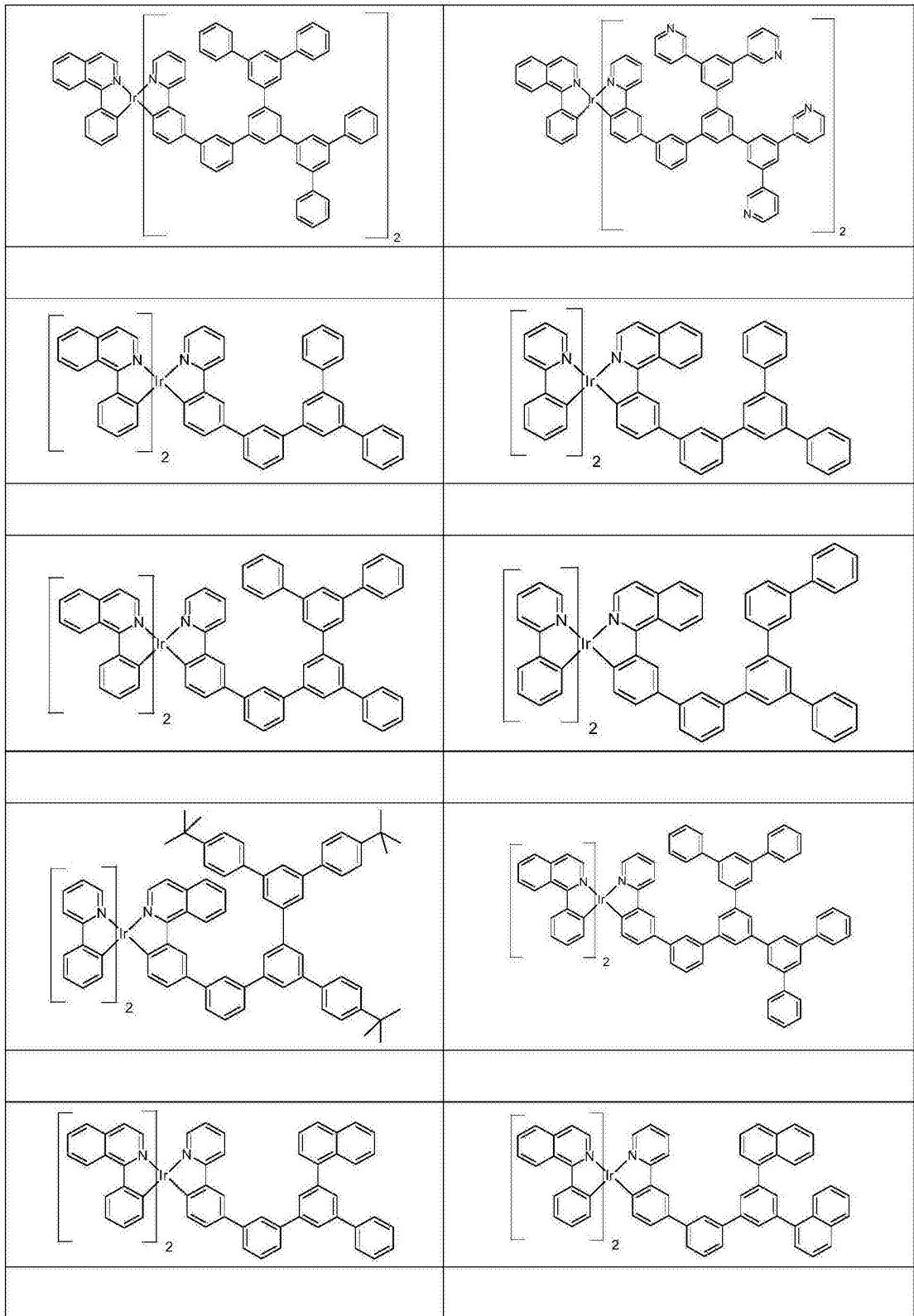
[0174]



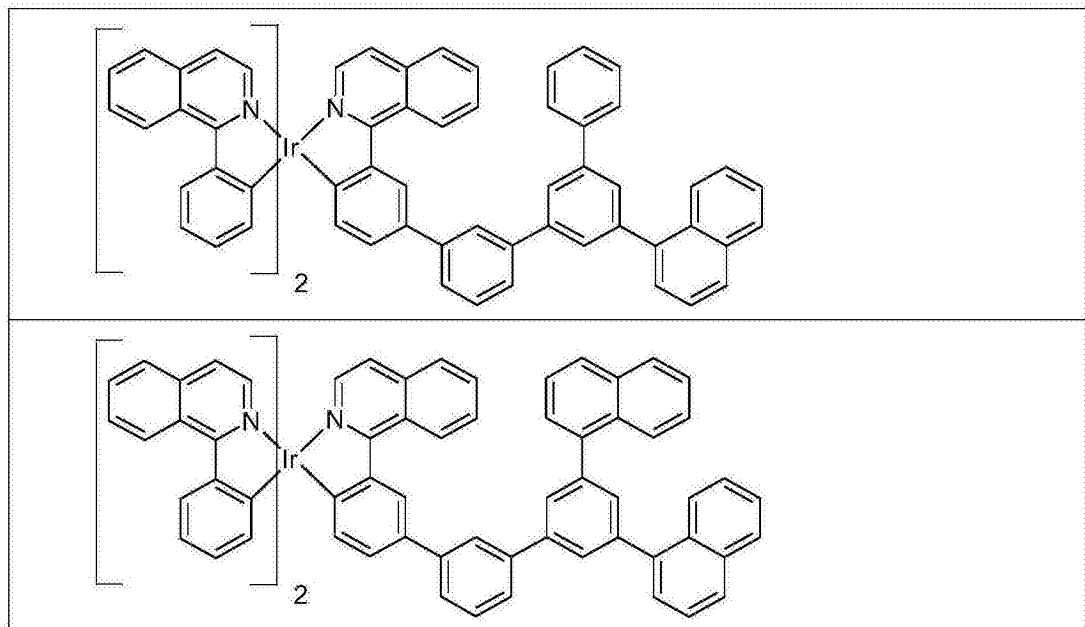
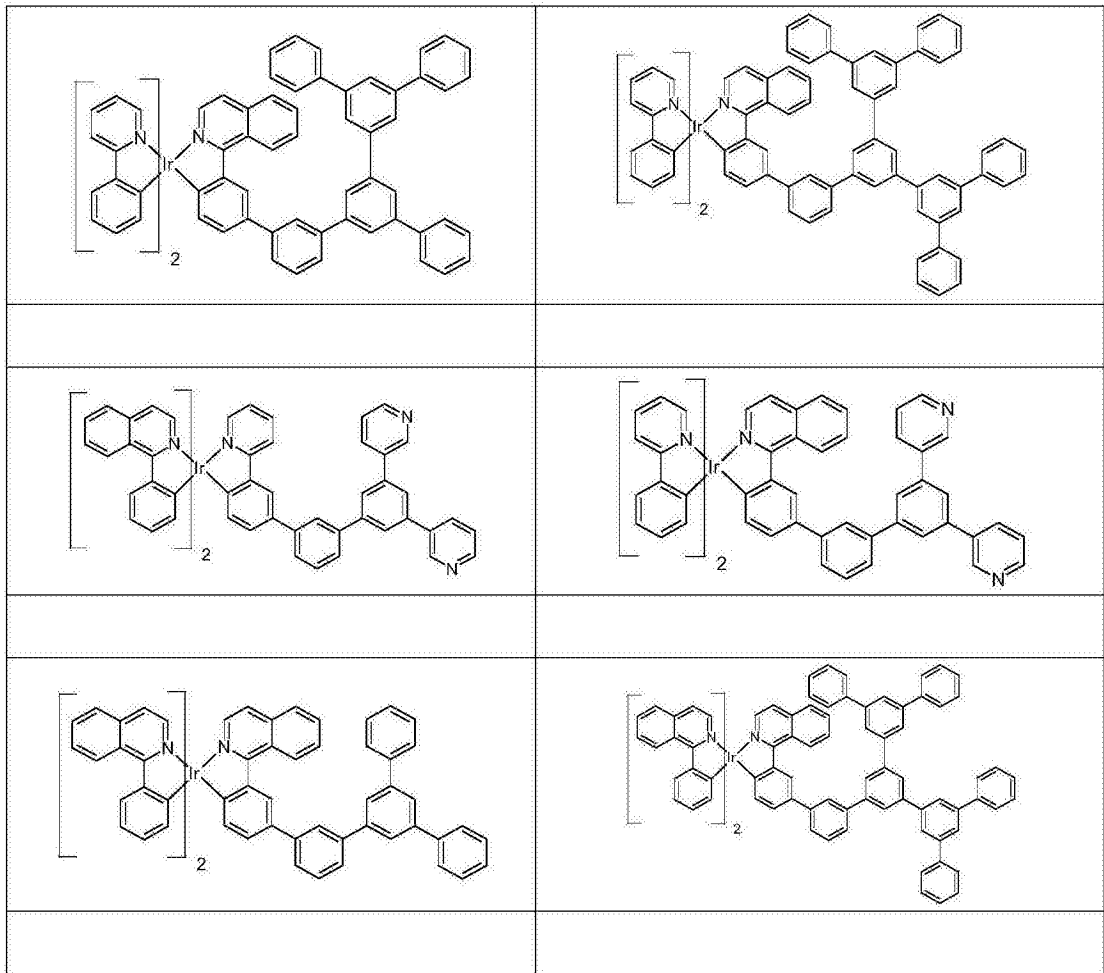
[0175]



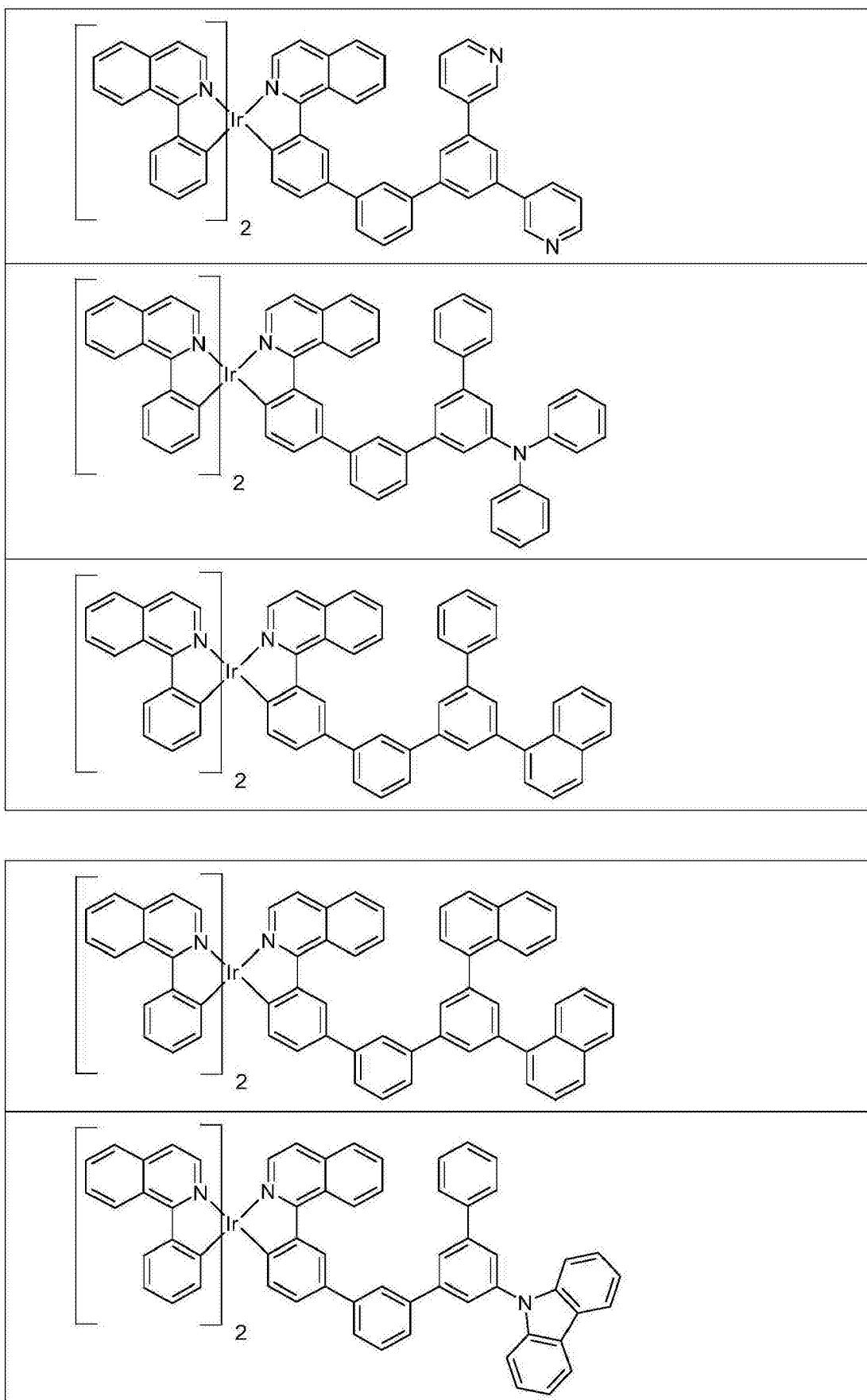
[0176]

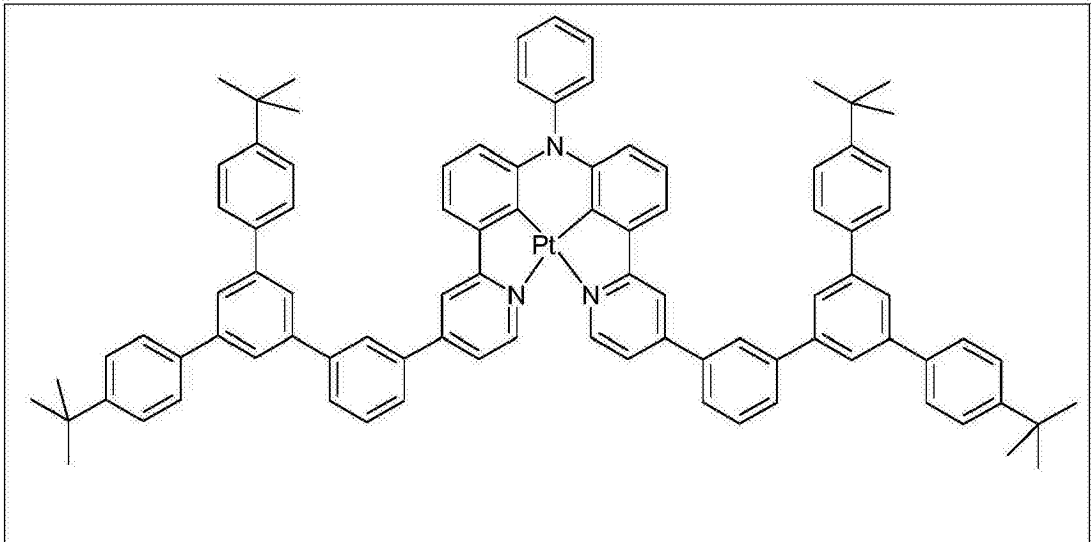


[0177]

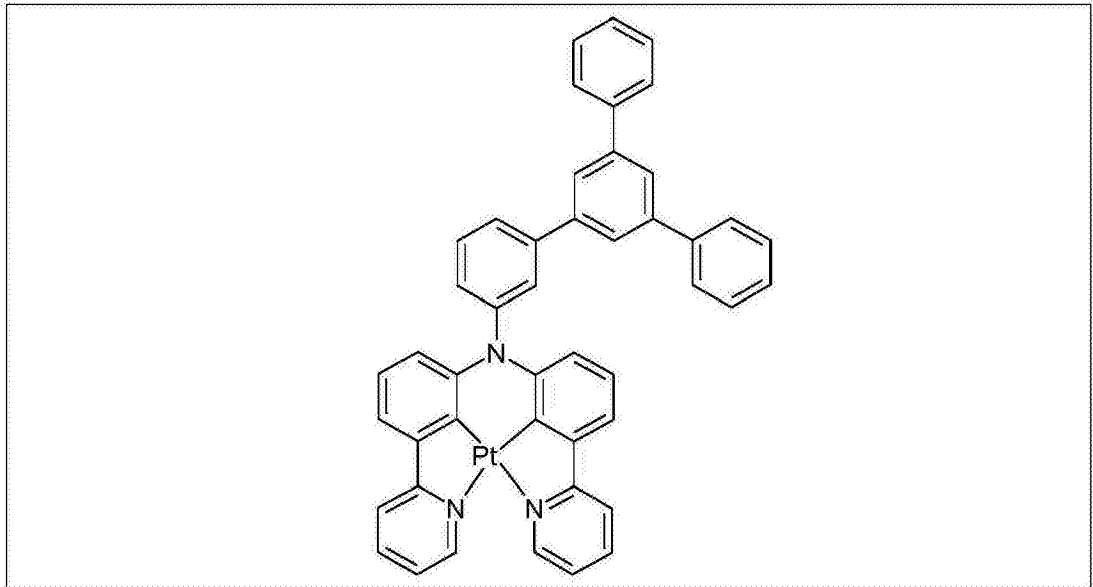


[0178]

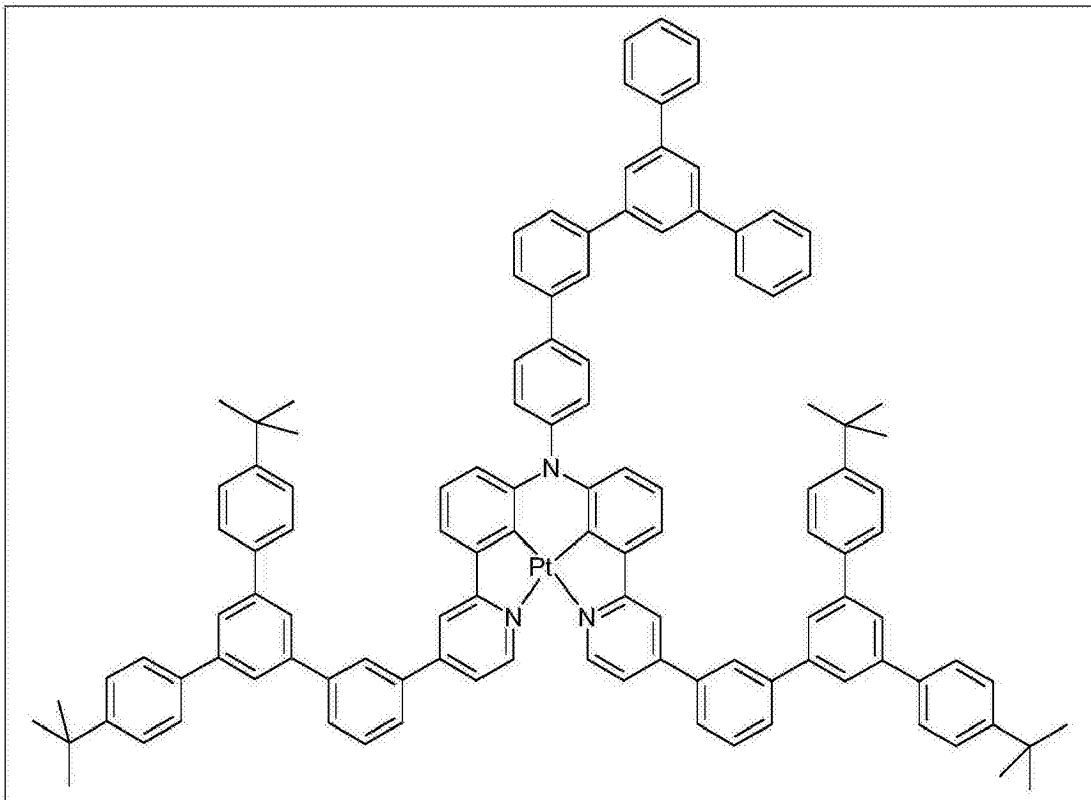




[0179]



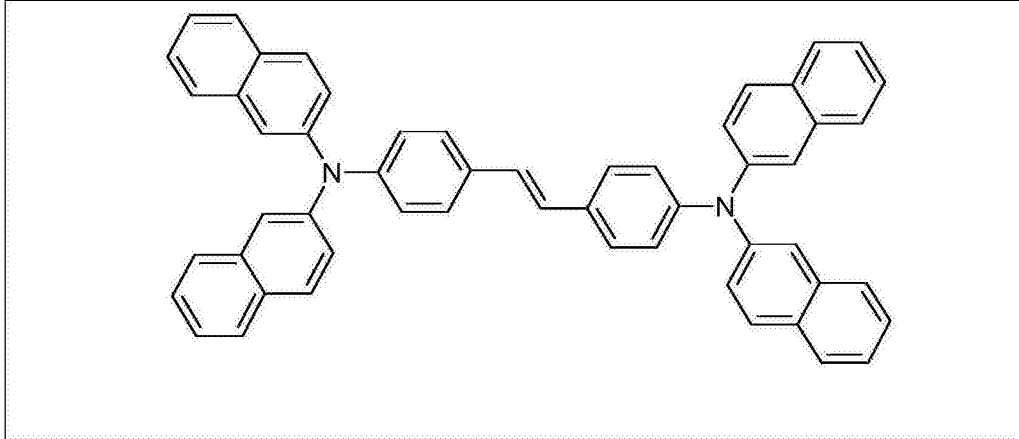
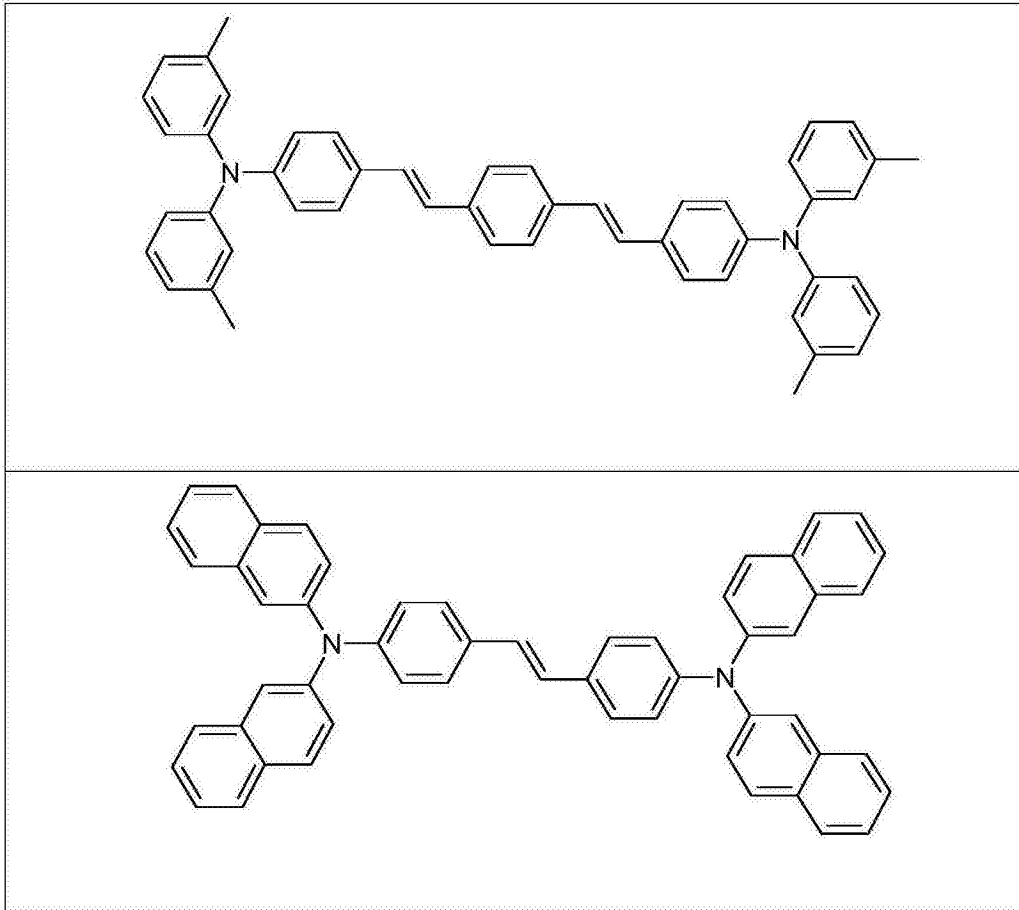
[0180]



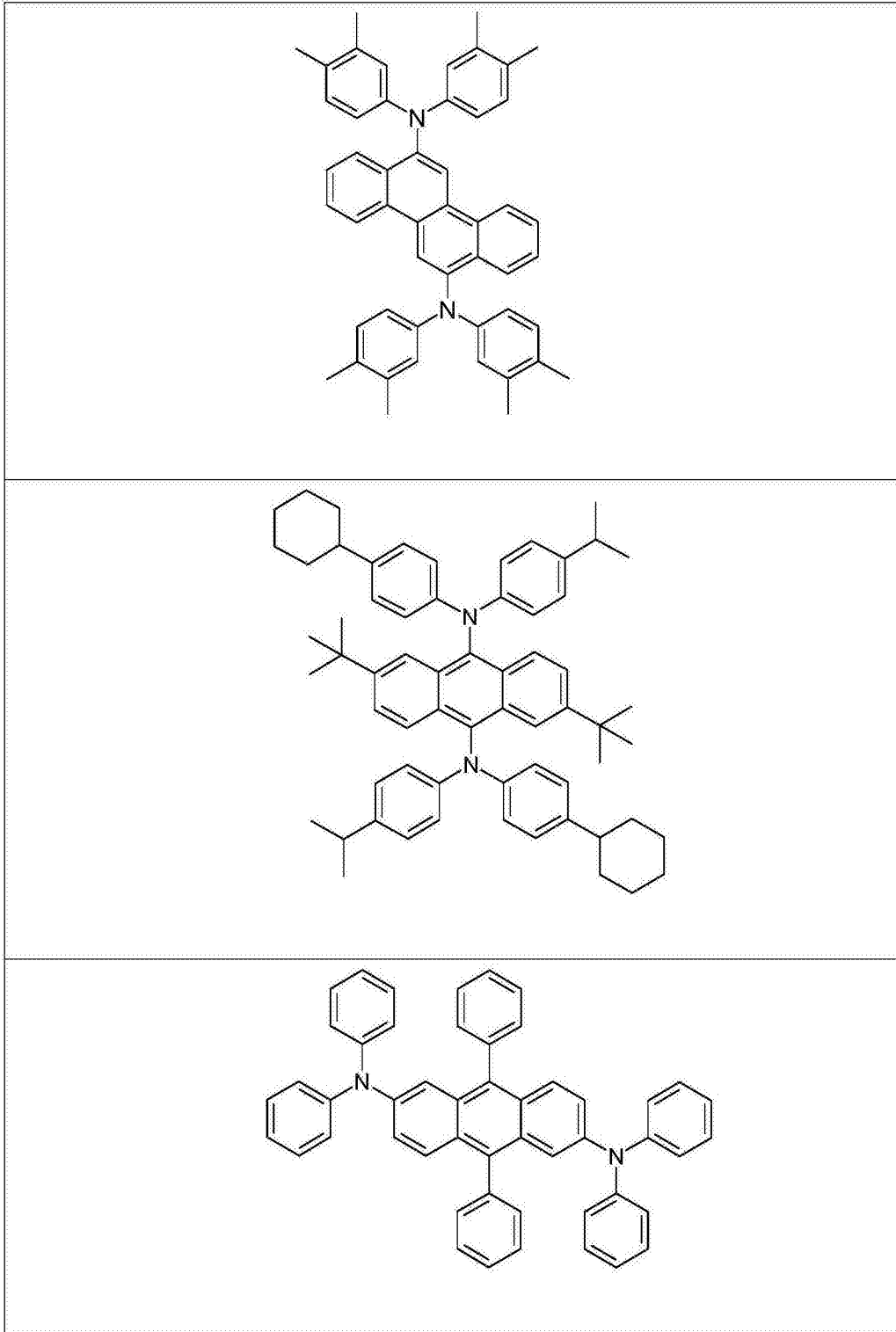
[0181] 优选的掺杂剂选自如下类别：单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺。单苯乙烯基胺被认为是指含有一个被取代或未被取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选地芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指含有两个被取代或未被取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选地芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指含有三个被取代或未被取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选地芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指含有四个被取代或未被取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选地芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是苊，其也可进一步被取代。以与胺类似的方式定义相应的膦和醚。出于本发明的目的，芳基胺或芳族胺被认为是指含有三个直接键合至氮的被取代或未被取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选是特别优选具有至少14个芳族环原子的稠合环系。其优选实例是芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族葱胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与葱基团优选在9位处键合的化合物。芳族葱二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与葱基团优选在9,10位处键合的化合物。以与此类似的方式定义芳族的芘胺、芘二胺、蒽胺和蒽二胺，其中所述二芳基氨基基团优选在1位处或在1,6位处键合至芘。其它优选的掺杂剂选自茚并芴胺或茚并芴二胺，例如根据WO 06/122630的，苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺，例如根据WO 08/006449的，和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺，例如根据WO 07/140847的。来自苯乙烯基胺类别的掺杂剂的实例是被取代或未被取代的三苊胺或描述于WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549和WO 07/115610中的掺杂剂。此外优选的是DE 102008035413中所公开的稠合烃。

[0182] 合适的掺杂剂此外是下表中描绘的结构，以及JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US 2005/0260442和WO 04/092111中公开的这些结构的衍生物。

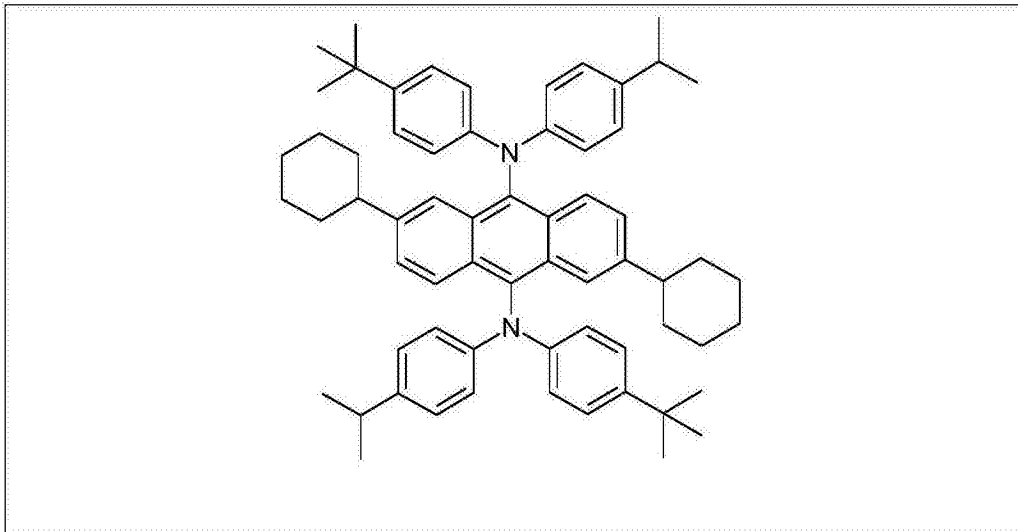
[0183]



[0184]



[0185]

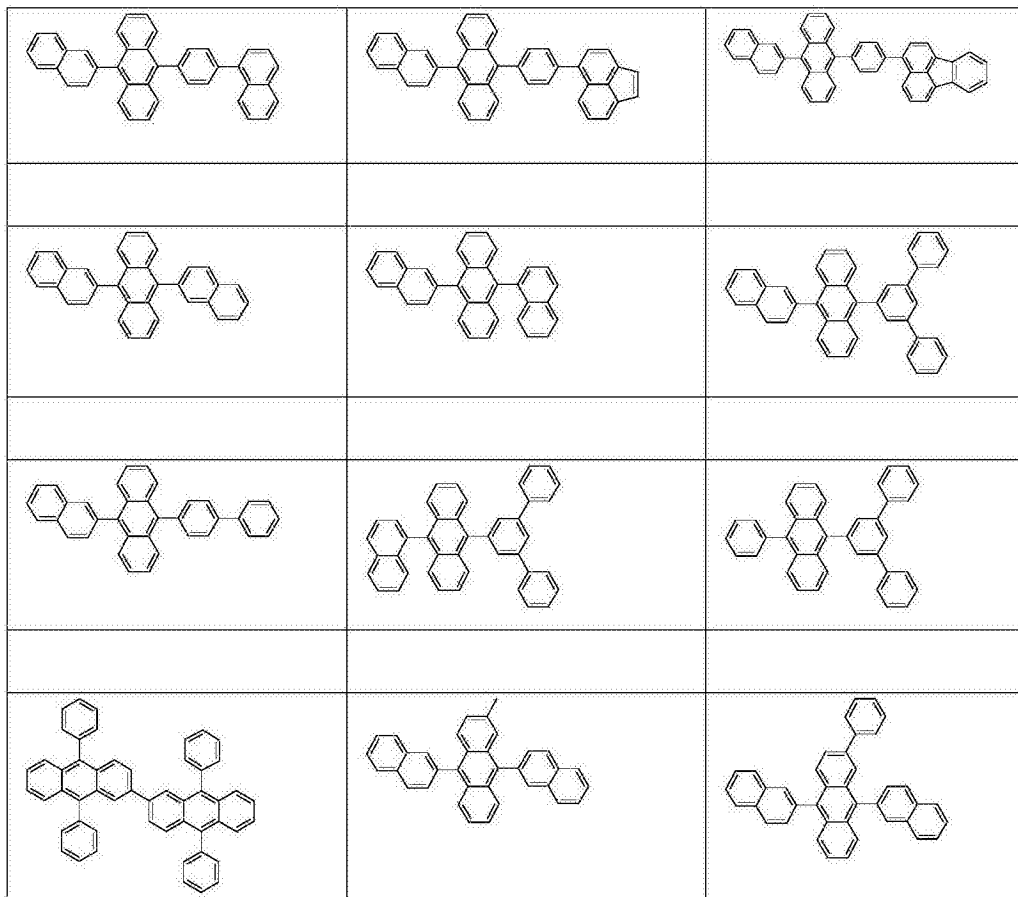


[0186] 发光层的混合物中的掺杂剂的比例是0.1至50.0重量%，优选地0.5至20.0重量%，特别优选地1.0至10.0重量%。相应地，主体材料的比例是50.0至99.9重量%，优选地80.0至99.5重量%，特别优选地90.0至99.0重量%。

[0187] 适用于该目的的主体材料是来自多种不同类别的物质的材料。优选的主体材料选自如下的类别：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），特别是含有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、氧化膦、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）。合适的主体材料此外也是上述根据本发明的苯并[c]菲化合物。除了根据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：包含萘、蒽、苯并蒽和/或芘的低聚亚芳基或这些化合物的阻转异构体，低聚亚芳基亚乙烯基，酮，氧化膦和亚砷。除了根据本发明的苯并[c]菲化合物之外，非常特别优选的主体材料选自如下的类别：包含蒽、苯并蒽和/或芘的低聚亚芳基或这些化合物的阻转异构体。出于本发明的目的，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。

[0188] 合适的主体材料此外例如是下表中描述的材料，和这些材料的衍生物，如WO 04/018587、WO 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937和US 2005/0211958中所公开的。

[0189]



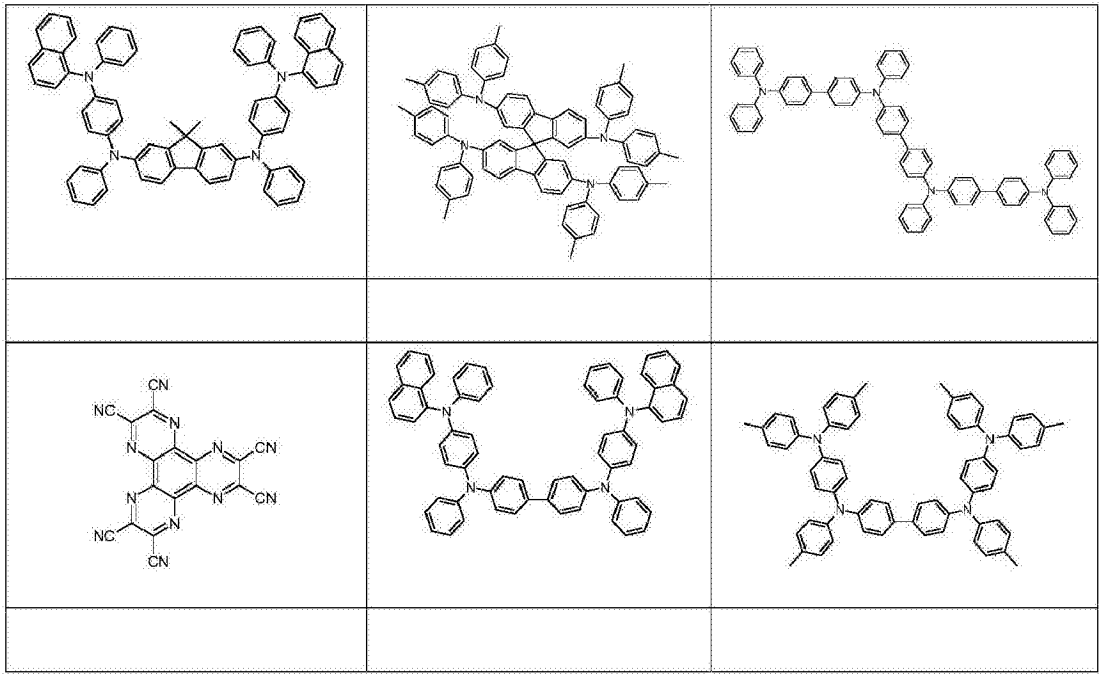
[0190] 出于本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。出于本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层与发光层之间的层。对其来说可优选的是用电子-受体化合物掺杂,例如用F₄-TCNQ或用如EP1476881或EP 1596445中所述的化合物掺杂。

[0191] 如可以用于根据本发明的有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层中或电子注入或电子传输层中的合适的电荷传输材料是例如Y. Shirota等,Chem. Rev. (化学评论) 2007, 107 (4), 953-1010中公开的化合物,或如根据现有技术用于这些层中的其它材料。

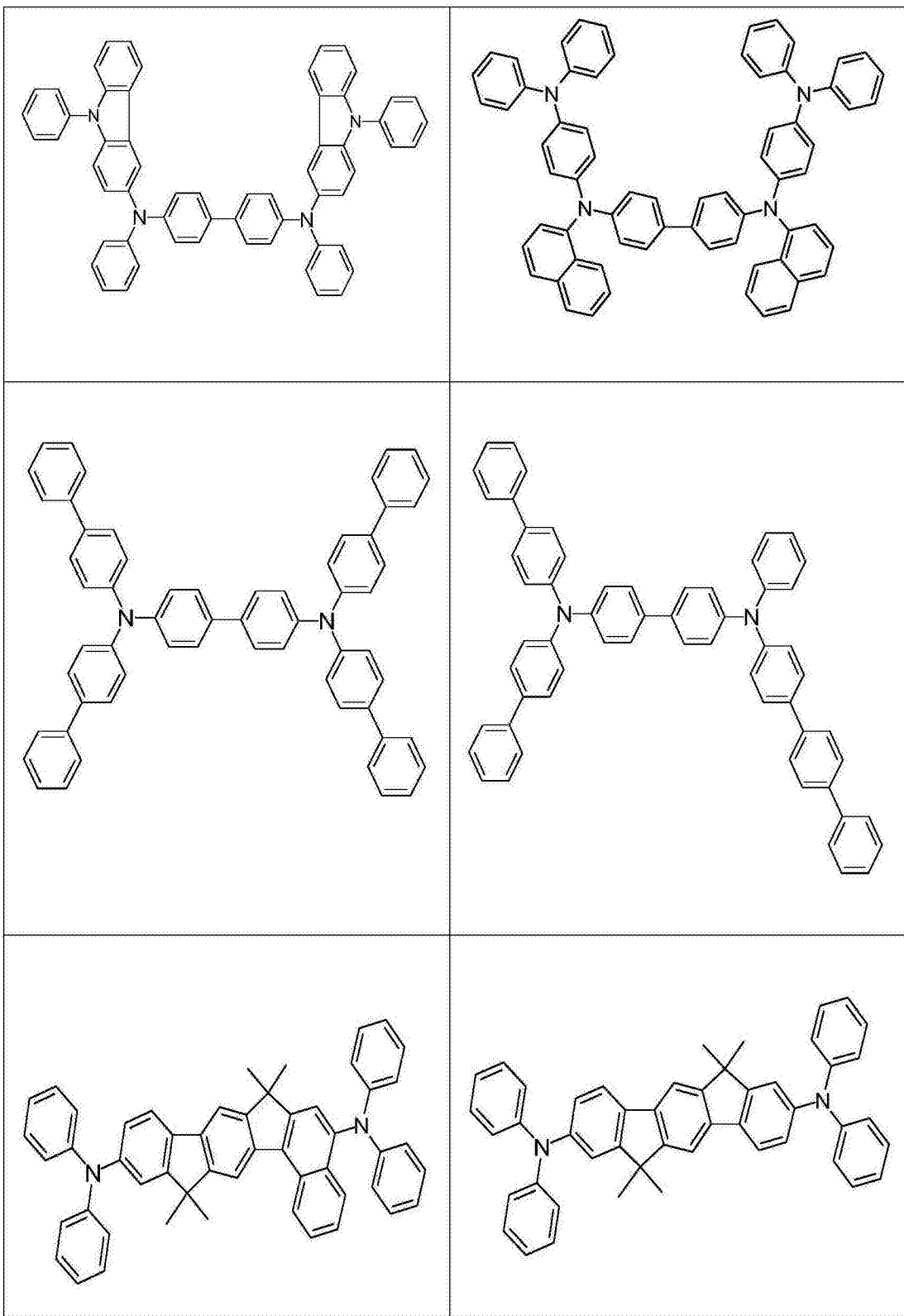
[0192] 可以用于根据本发明的电致发光器件的空穴传输或空穴注入层中的优选空穴传输材料的实例是茚并芴胺和衍生物(例如根据W0 06/122630或W0 06/100896)、如EP 1661888中公开的胺衍生物、六氮杂苯并菲衍生物(例如根据W0 01/049806)、具有稠合芳族环的胺衍生物(例如根据US 5,061,569)、W0 95/09147中公开的胺衍生物、单苯并茚并芴胺(例如根据W0 08/006449)或二苯并茚并芴胺(例如根据W0 07/140847)。合适的空穴传输和空穴注入材料此外是如JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、W0 01/049806、US 4780536、W0 98/30071、EP 891121、EP 1661888、JP 2006/253445、EP 650955、W0 06/073054和US 5061569中所公开的上述化合物的衍生物。

[0193] 合适的空穴传输或空穴注入材料此外例如下表中所示的材料。

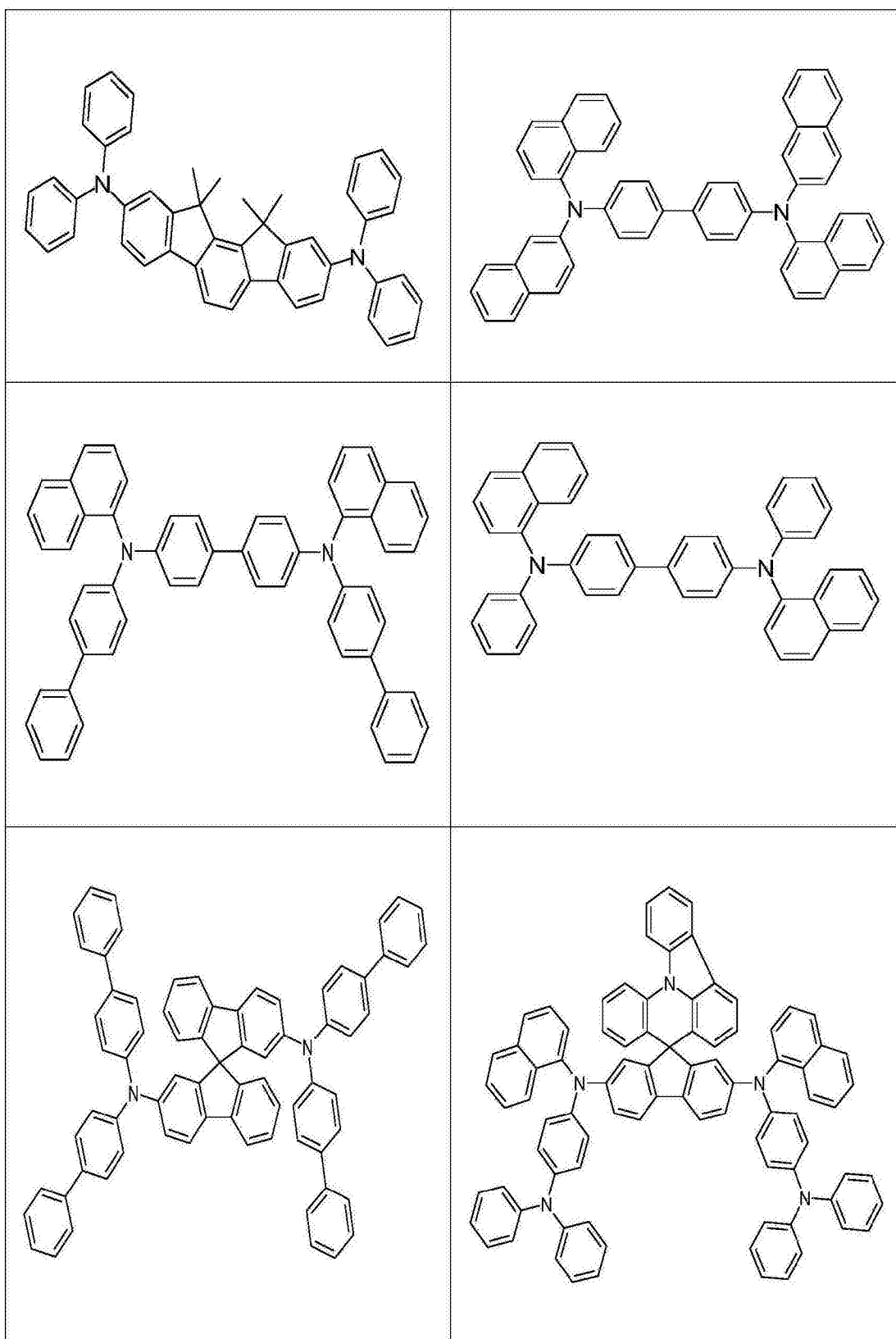
[0194]



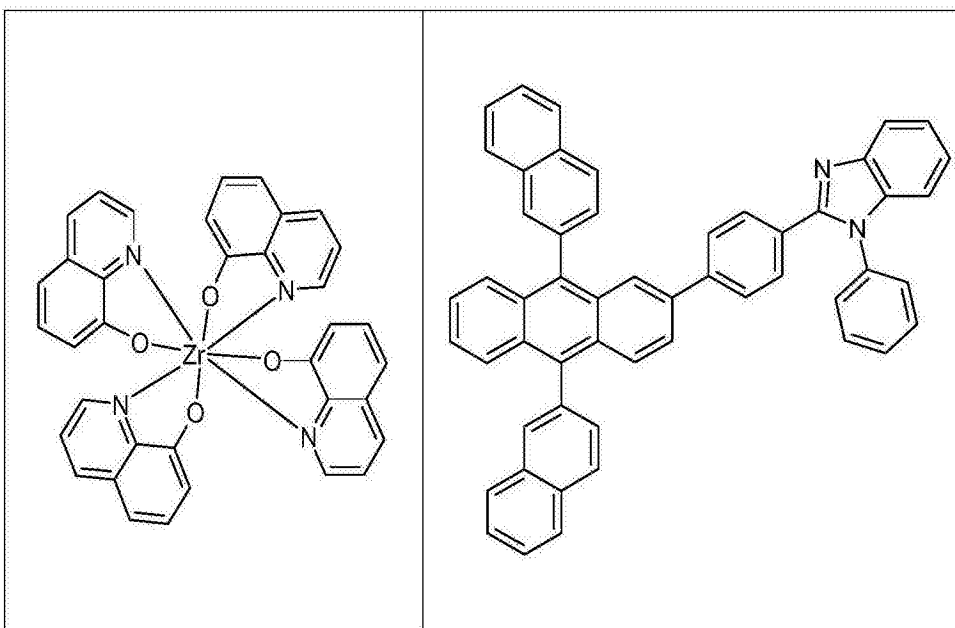
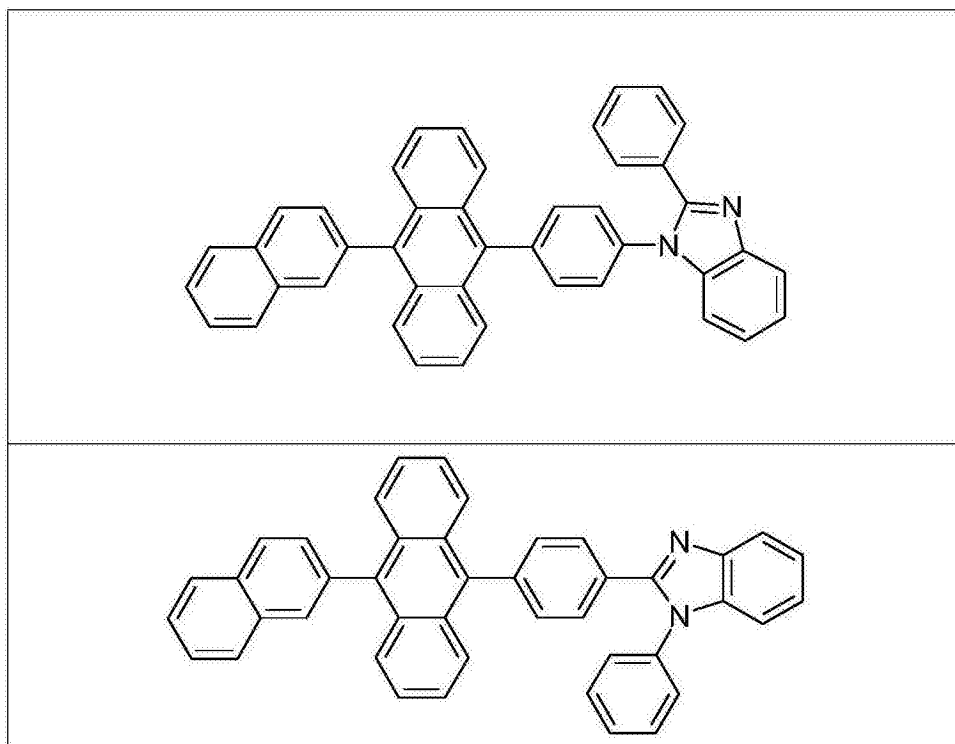
[0195]



[0196]

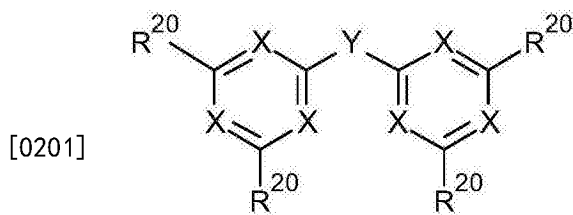


[0197] 可以用于根据本发明的电致发光器件中的合适的电子传输或电子注入材料是例如下表中所示的材料。合适的电子传输和电子注入材料此外是如JP 2000/053957、WO 03/060956、WO 04/028217和WO 04/080975中所公开的上述化合物的衍生物。



[0199] 适于根据本发明的化合物的基质材料是酮、氧化膦、亚砷和砷,例如根据WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627或DE 102008033943的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP (N,N-双咪唑基-联苯) 或公开在WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 08/086851中的咪唑衍生物,咪唑并咪唑衍生物,例如根据WO 07/063754或WO 08/056746的,氮杂咪唑,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的,双极性基质材料,例如根据WO 07/137725的,硅烷,例如根据WO 05/111172的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 06/117052的,三嗪衍生物,例如根据DE 102008036982、WO 07/063754或WO 08/056746的,或锌络合物,例如根据DE 102007053771的。

[0200] 特别优选的主体材料、空穴传输材料、电子阻挡或激子阻挡材料、用于荧光或磷光化合物的基质材料、空穴阻挡材料或电子传输材料包含一种或多种根据式(H1)的化合物



[0202] 其中以下适用于所用的符号：

[0203] Y是C=O或C(R²¹)₂；

[0204] X在每次出现时相同或不同地是CR²²或N；

[0205] R²⁰在每次出现时相同或不同地是具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²³取代，或者N(Ar)₂、Si(Ar)₃、C(=O)Ar、OAr、ArSO、ArSO₂、P(Ar)₂、P(O)(Ar)₂或B(Ar)₂基团；

[0206] Ar在每次出现时相同或不同地是具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个非芳族基团R²³取代；这里键合至同一氮、磷或硼原子的两个基团Ar也可以通过单键或选自B(R²⁴)、C(R²⁴)₂、Si(R²⁴)₂、C=O、C=NR²⁴、C=C(R²⁴)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R²⁴)、P(R²⁴)和P(=O)R²⁴的桥连基彼此连接；

[0207] R²¹在每次出现时相同或不同地是H、D、F，或具有1至20个C原子的直链烷基基团，或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基基团；这里的多个基团R²¹可彼此形成环系；

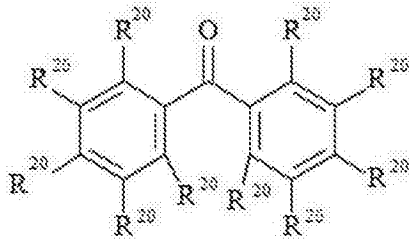
[0208] R²²在每次出现时相同或不同地是H、D、F、CN，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团R²⁴取代，其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R²⁴C=CR²⁴、C≡C、O或S代替并且其中一个或多个H原子可被F代替；

[0209] R²³在每次出现时相同或不同地是H、D、F、Cl、Br、I、CHO、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CR²²=CR²²Ar、CN、NO₂、Si(R²⁴)₃、B(OR²⁴)₂、B(R²⁴)₂、B(N(R²⁴)₂)₂、OSO₂R²⁴，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团R²⁴取代，其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R²⁴C=CR²⁴、C≡C、Si(R²⁴)₂、Ge(R²⁴)₂、Sn(R²⁴)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²⁴、P(=O)(R²⁴)、SO、SO₂、R²⁴、O、S或CONR²⁴代替并且其中一个或多个H原子可被F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替，或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R²⁴取代，或具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团R²⁴取代，或这些体系的组合；这里的两个或更多个相邻的取代基R²³也可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0210] R²⁴在每次出现时相同或不同地是H、D或具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基团，其中H原子还可被F代替；这里的两个或更多个相邻的取代基R²⁴也可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0211] 更优选地，可以使用根据式(H1a)的化合物

[0212]

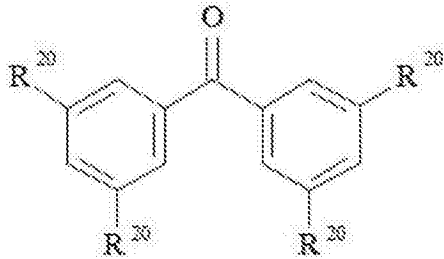


(H1a),

[0213] 其中残基 R^{20} 具有与式(H1)中相同的含义。

[0214] 更优选地,可以使用根据式(H1b)的化合物

[0215]



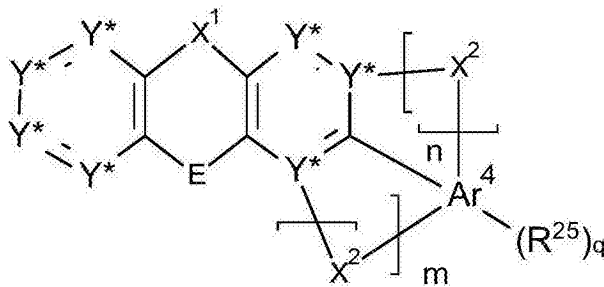
(H1b),

[0216] 其中残基 R^{20} 具有与式(H1)中相同的含义。

[0217] 优选地,根据式(H1)、(H1a)和/或(H1b)的化合物可包含如例如文献W0 2011/076325中所述分别称为式(L-1)、(L-11)和(L-111)的增溶结构成分。文献W0 2011/076325通过引用包括于本专利申请中。

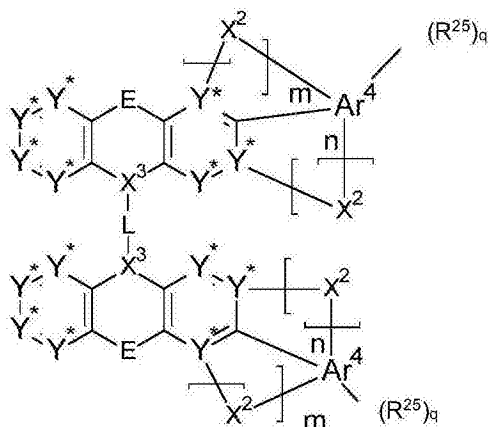
[0218] 特别优选的主体材料、空穴传输材料、电子阻挡或激子阻挡材料、用于荧光或磷光化合物的基质材料、空穴阻挡材料或电子传输材料包含一种或多种根据式(H2a)和/或(H2b)的化合物

[0219]



(H2a)

[0220]



(H2b)

[0221] 其中以下适用于所用的符号:

[0222] 如果基团 X^2 键合至基团Y,则 Y^* 是C,或者如果没有基团 X^2 键合至基团Y,则 Y^* 在每次出现时相同或不同地是 CR^{25} 或N;

[0223] E在每次出现时相同或不同地是共价单键或选自以下的二价桥连基： $N(R^{26})$ 、 $B(R^{26})$ 、 $C(R^{26})_2$ 、 O 、 $Si(R^{26})_2$ 、 $C=NR^{26}$ 、 $C=C(R^{26})_2$ 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $P(R^{26})$ 和 $P(=O)R^{26}$ ；

[0224] X^1 在每次出现时相同或不同地是选自以下的二价桥连基： $N(R^{26})$ 、 $B(R^{26})$ 、 O 、 $C(R^{26})_2$ 、 $Si(R^{26})_2$ 、 $C=NR^{26}$ 、 $C=C(R^{26})_2$ 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $P(R^{26})$ 和 $P(=O)R^{26}$ ；

[0225] X^2 在每次出现时相同或不同地是选自以下的二价桥连基： $N(R^{26})$ 、 $B(R^{26})$ 、 $C(R^{26})_2$ 、 $Si(R^{26})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^{26}$ 、 $C=C(R^{26})_2$ 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $CR^{26}-CR^{26}$ 、 $P(R^{26})$ 和 $P(=O)R^{26}$ ；

[0226] X^3 在每次出现时相同或不同地是选自以下的二价桥连基： N 、 B 、 $C(R^{26})$ 、 $Si(R^{26})$ 、 P 和 $P(=O)$ ；

[0227] L是具有5至40个芳族环原子的二价芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R^{26} 取代；

[0228] n、m在每次出现时相同或不同地是0或1，条件是 $n+m=1$ 或2；

[0229] q是1、2、3、4、5或6；

[0230] R^{25} 在每次出现时相同或不同地是H、D、F、Cl、Br、I、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar^4$ 、 $P(=O)Ar^4_2$ 、 $S(=O)Ar^4$ 、 $S(=O)_2Ar^4$ 、 $CR^{27}=CR^{27}Ar^4$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^{27})_3$ 、 $B(OR^{27})_2$ 、 OSO_2R^{27} ，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^{27} 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^{27}C=CR^{27}$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^{27})_2$ 、 $Ge(R^{27})_2$ 、 $Sn(R^{27})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^{27}$ 、 $P(=O)(R^{27})$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^{27} 、 O 、 S 或 $CONR^{27}$ 代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，或具有5至40个环原子的芳基或杂芳基基团，所述基团在每种情况下可被一个或多个基团 R^{27} 取代，或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^{27} 取代，或具有5至40个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团 R^{27} 取代，或具有5至40个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团，所述基团可被一个或多个基团 R^{27} 取代，或这些体系的组合；这里的两个或更多个取代基R与其所键合至的原子一起也可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系，或者如果它们与 Ar^4 键合，则与 Ar^4 一起形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0231] R^{26} 在每次出现时相同或不同地是H、D、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 CF_3 、 $B(OR^{27})_2$ 、 $Si(R^{27})_3$ ，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^{27} 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^{27}C=CR^{27}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^{27})_2$ 、 $Ge(R^{27})_2$ 、 $Sn(R^{27})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^{27}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^{27}-$ 代替，并且其中一个或多个H原子可被F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，或芳基胺，或被取代或未被取代的咪唑，其在每种情况下可被一个或多个基团 R^{27} 取代，或具有5至40个环原子的芳基或杂芳基基团，所述基团可被一个或多个芳族、杂芳族或非芳族基团 R^{27} 取代，或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个非芳族基团 R^{27} 取代，或具有5至40个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团 R^{27} 取代，或具有5至40个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团，所述基团可被一个或多个基团 R^{27} 取代，或这些体系的组合；这里的两个或更多个取代基 R^{26} 也可与其所键合至的原子一起彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

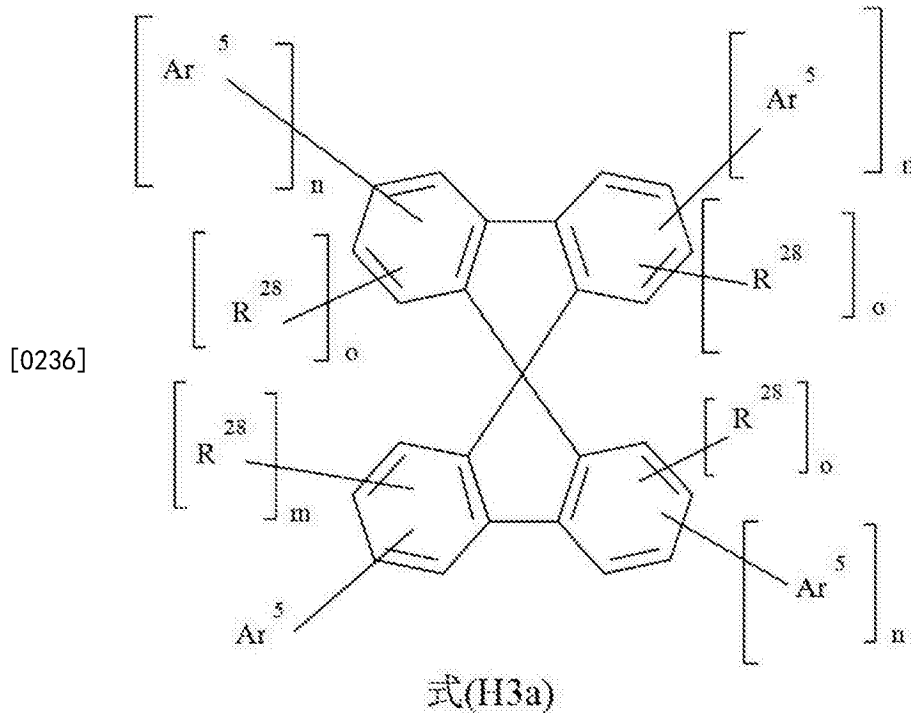
[0232] R^{27} 在每次出现时相同或不同地是H、D，或具有1至20个C原子的脂族烃基团，或具有

5至40个环原子的芳基或杂芳基基团,或这些基团的组合;

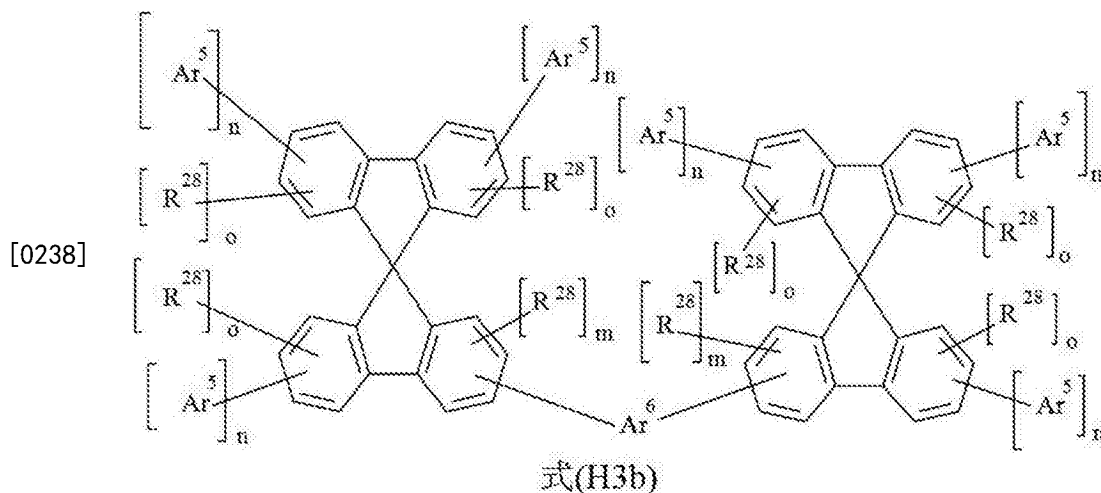
[0233] Ar^4 在每次出现时相同或不同地是芳族或杂芳族环系,优选具有5至40个环原子的芳基或杂芳基基团,其可被一个或多个基团 R^{26} 取代。

[0234] 优选地,根据式(H2a)和/或(H2b)的化合物可包含如例如文献W0 2011/076325中所述分别称为式(L-1)、(L-11)和(L-111)的增溶结构成分。文献W0 2011/076325通过引用包括于本专利申请中。

[0235] 特别优选的主体材料、空穴传输材料、电子阻挡或激子阻挡材料、用于荧光或磷光化合物的基质材料、空穴阻挡材料或电子传输材料包含一种或多种根据式(H3a)和/或式(H3b)的化合物

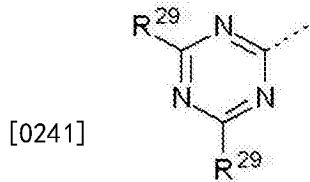


[0237] 和/或



[0239] 其中以下适用于所用的符号和标记:

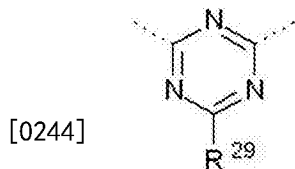
[0240] Ar^5 是下式(H3c)的基团:



式(H3c)

[0242] 其中虚线键表示与螺二苈连接的键；

[0243] Ar⁶是下式 (H3d) 的基团：



式(H3d)

[0245] 其中虚线键表示与螺二苈连接的键；

[0246] R²⁸、R²⁹在每次出现时相同或不同地是H、D、F、Cl、Br、I、CHO、N(R³⁰)₂、N(Ar⁷)₂、B(Ar⁷)₂、C(=O)Ar⁷、P(=O)(Ar⁷)₂、S(=O)Ar⁷、S(=O)₂Ar⁷、CR³⁰=CR³⁰Ar⁷、CN、NO₂、Si(R³⁰)₃、B(OR³⁰)₂、B(R³⁰)₂、B(N(R³⁰)₂)₂、OSO₂R³⁰，具有1至40个C原子的直链的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团R³⁰取代，其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R³⁰C=CR³⁰、C≡C、Si(R³⁰)₂、Ge(R³⁰)₂、Sn(R³⁰)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³⁰、P(=O)(R³⁰)、SO、SO₂、NR³⁰、O、S或CONR³⁰代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替，或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R³⁰取代，或具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团R³⁰取代，或这些体系的组合；这里的两个或更多个相邻取代基R²⁸也可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0247] Ar⁷在每次出现时相同或不同地是具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R³⁰取代；这里键合至同一氮、磷或硼原子的两个基团Ar⁷也可通过单键或选自以下的桥连基彼此连接：B(R³⁰)、C(R³⁰)₂、Si(R³⁰)₂、C=O、C=NR³⁰、C=C(R³⁰)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R³⁰)、P(R³⁰)和P(=O)R³⁰；

[0248] R³⁰在每次出现时相同或不同地是H、D或具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基团，其中H原子还可被D或F代替；这里的两个或更多个相邻的取代基R³⁰也可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

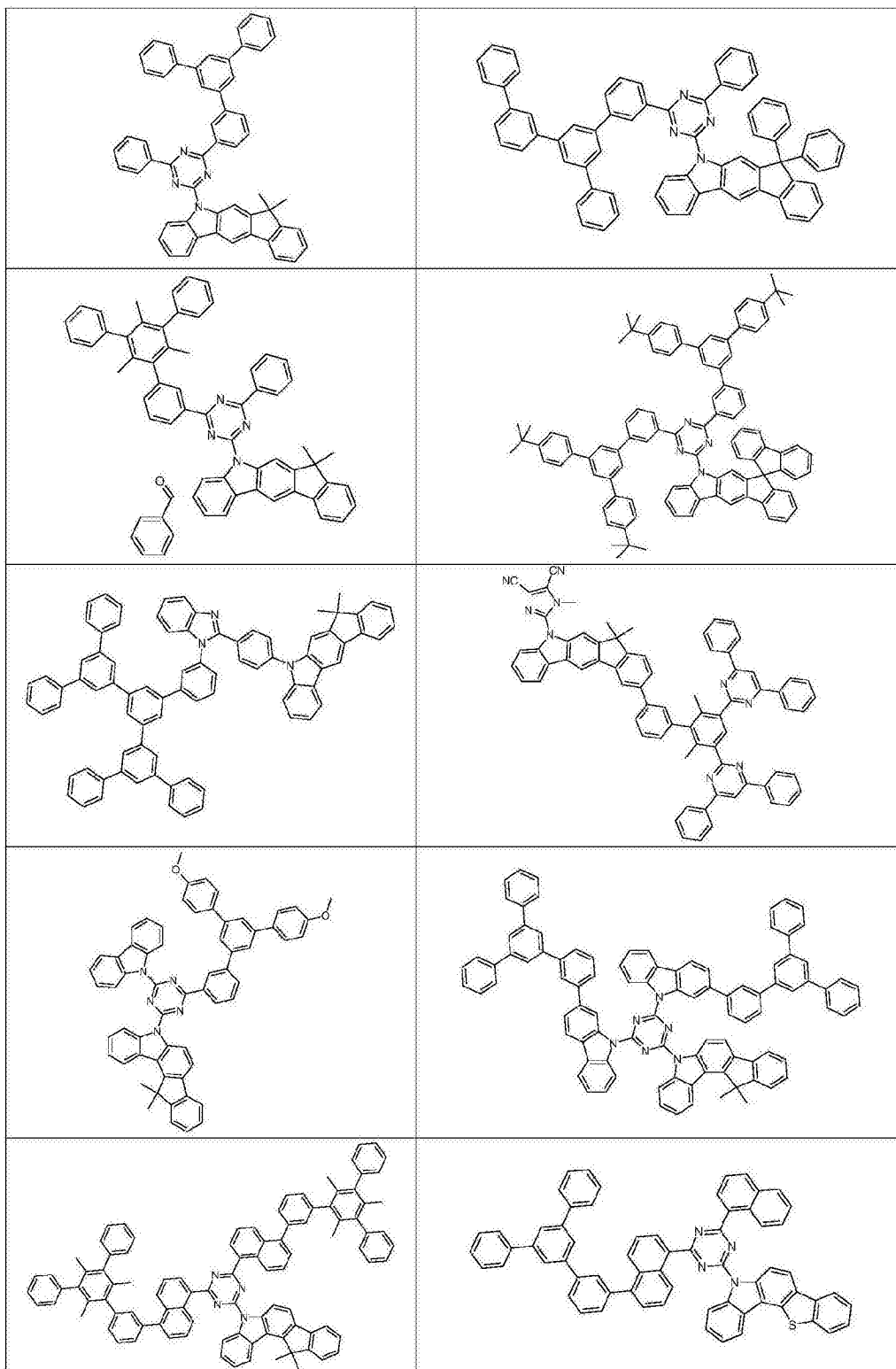
[0249] n是0或1；

[0250] m是0、1、2或3；

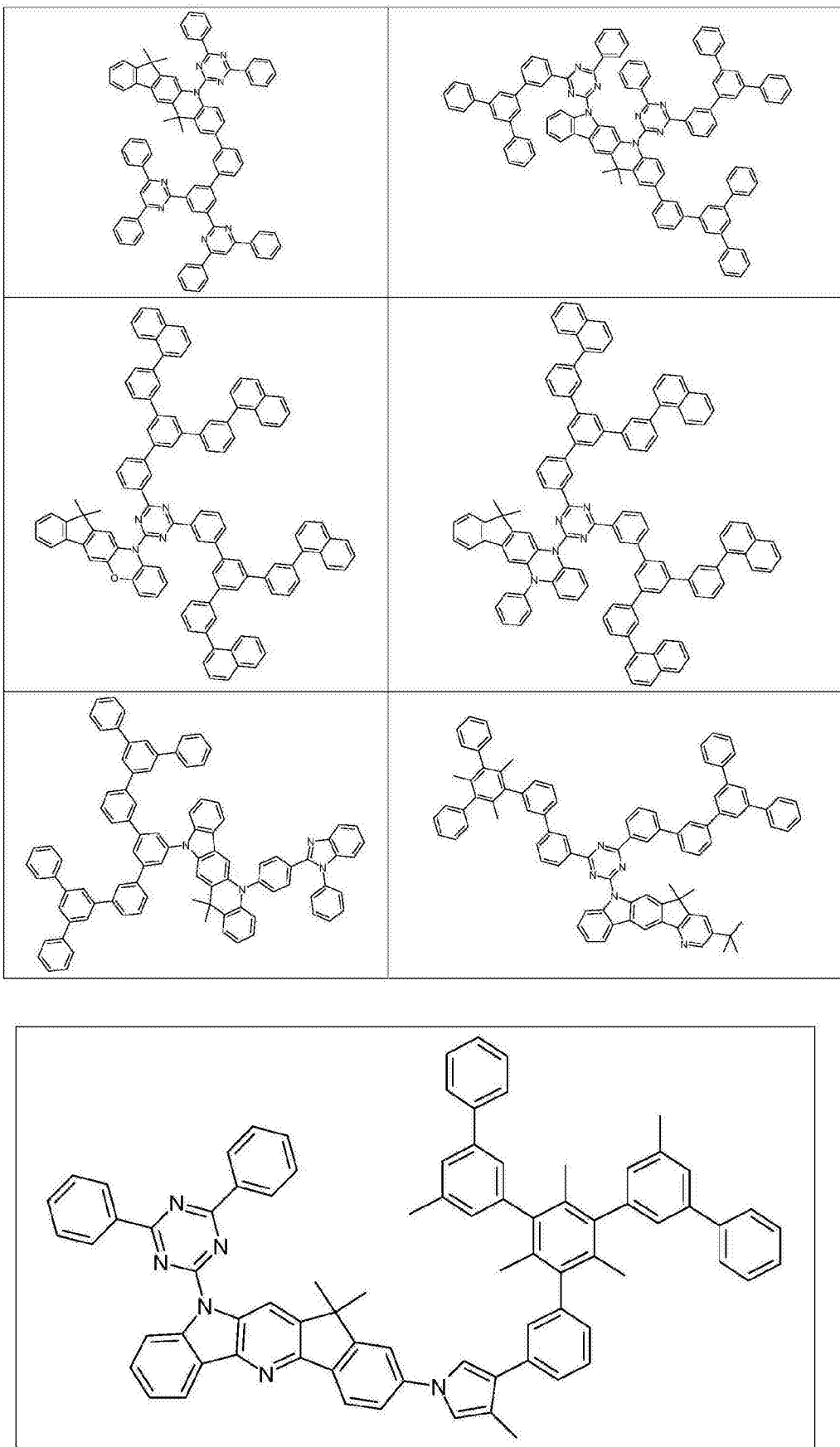
[0251] 如果在同一环中n=0，则o是0、1、2、3或4，并且如果在同一环中n=1，则o是0、1、2或3。

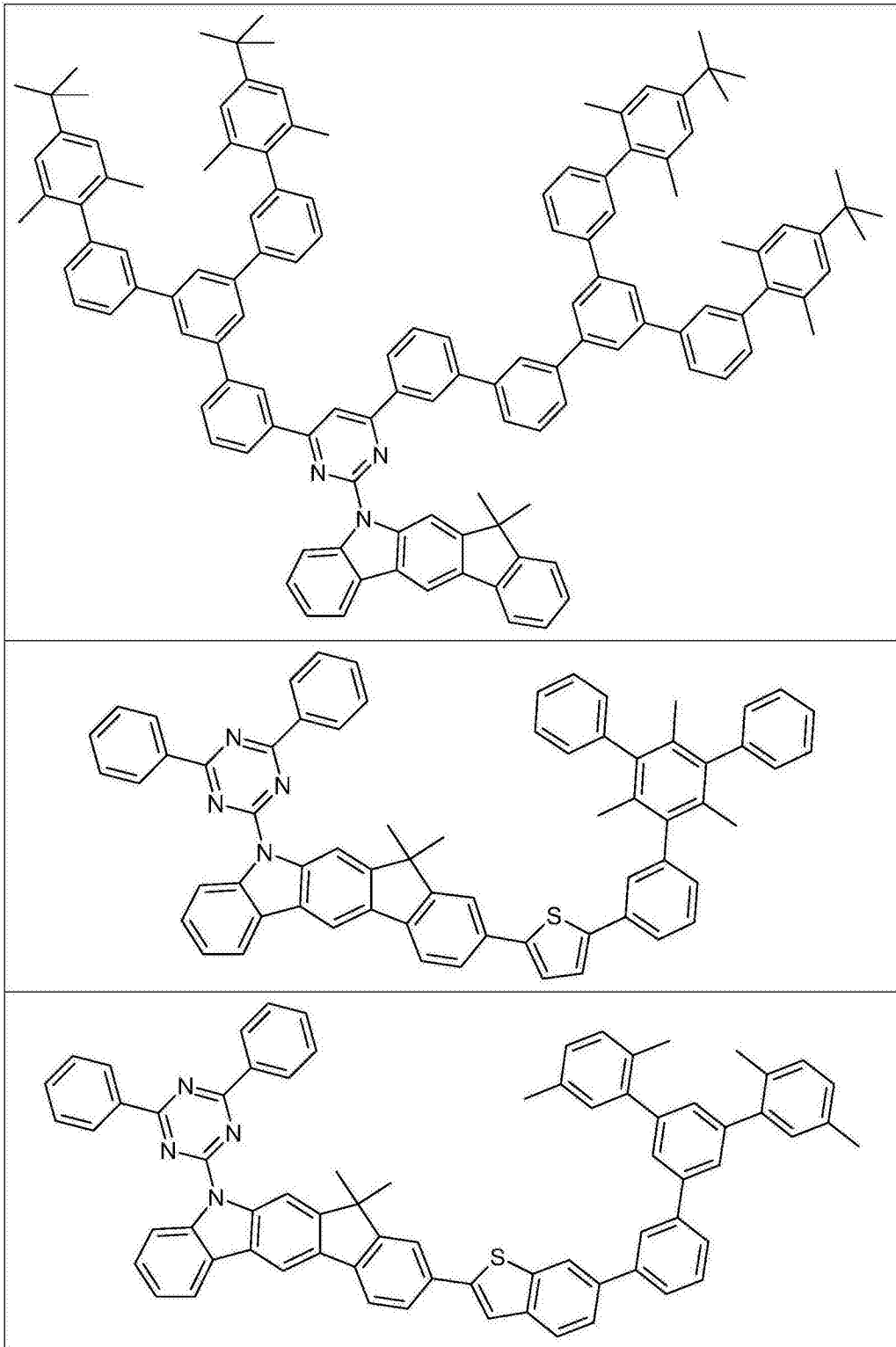
[0252] 优选地，根据式 (H3a) 和/或 (H3b) 的化合物可包含如例如文献W02011/076325中所述分别称为式 (L-1)、(L-11) 和 (L-111) 的增溶结构成分。文献W0 2011/076325通过引用包括于本专利申请中。

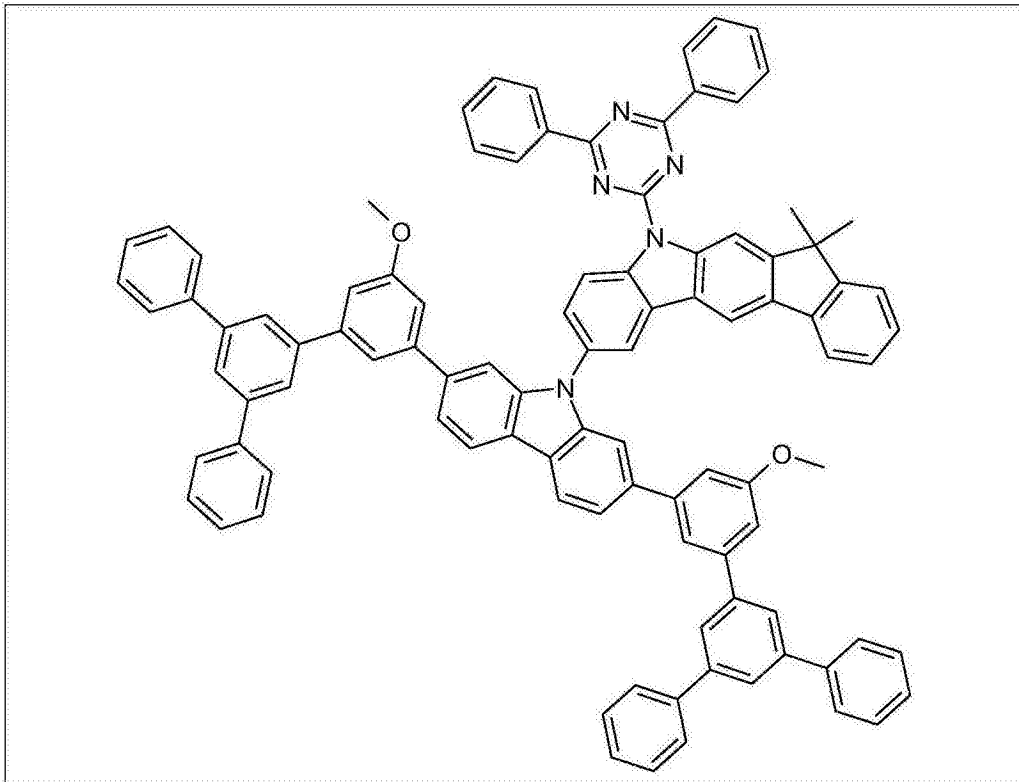
[0253] 可用于实施本发明的具有增溶基团的优选化合物包括



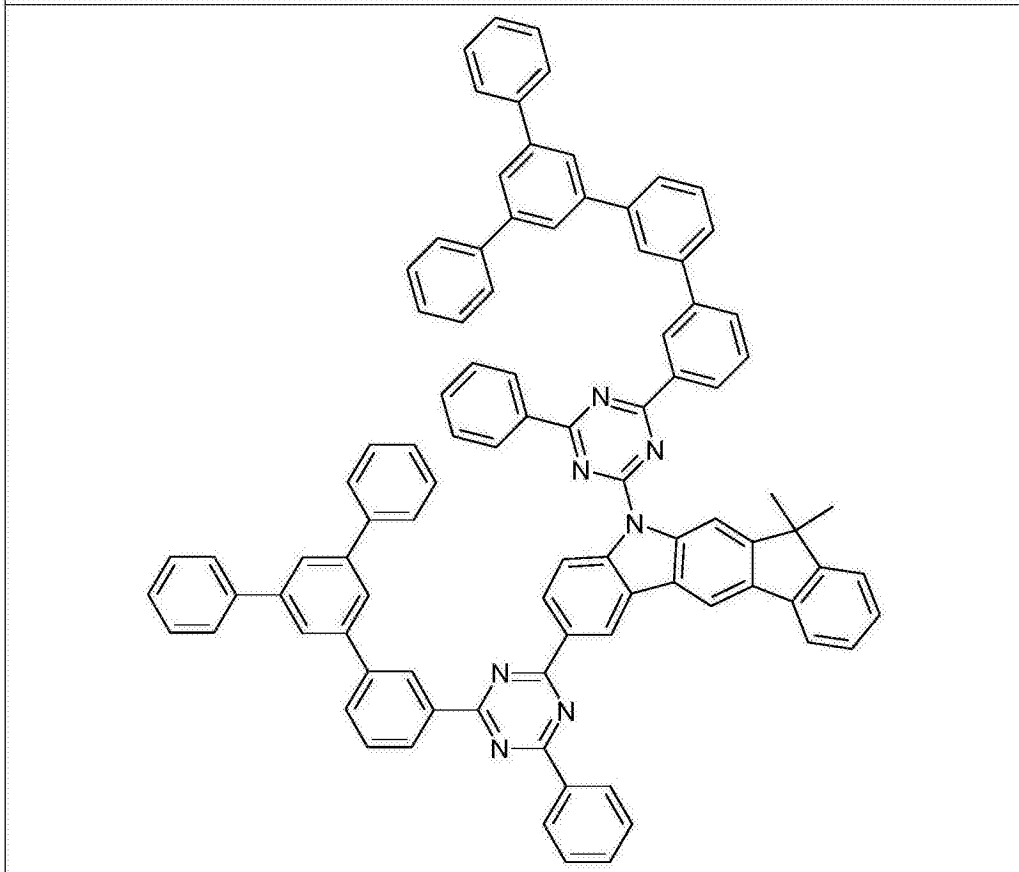
[0255]

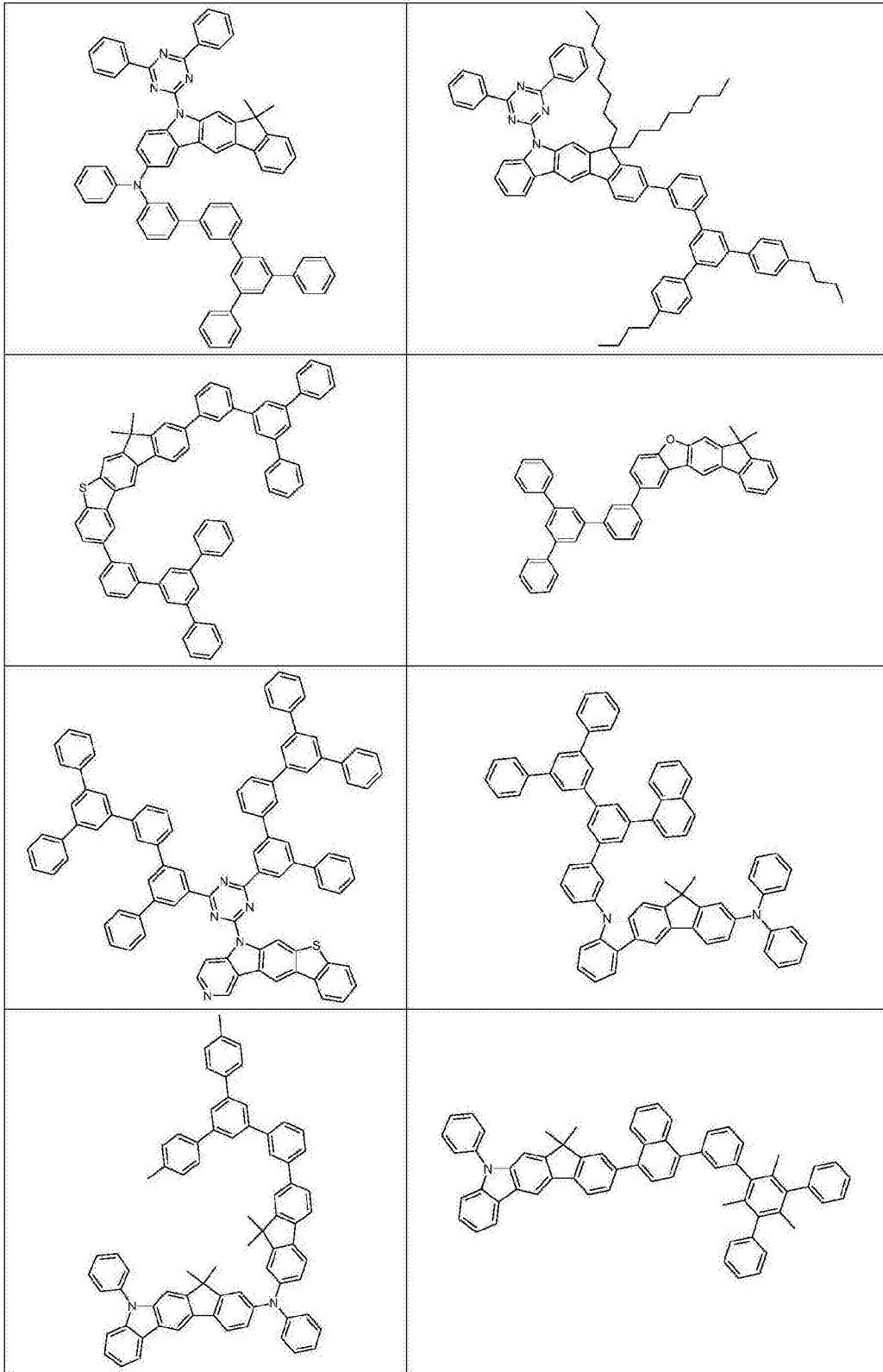






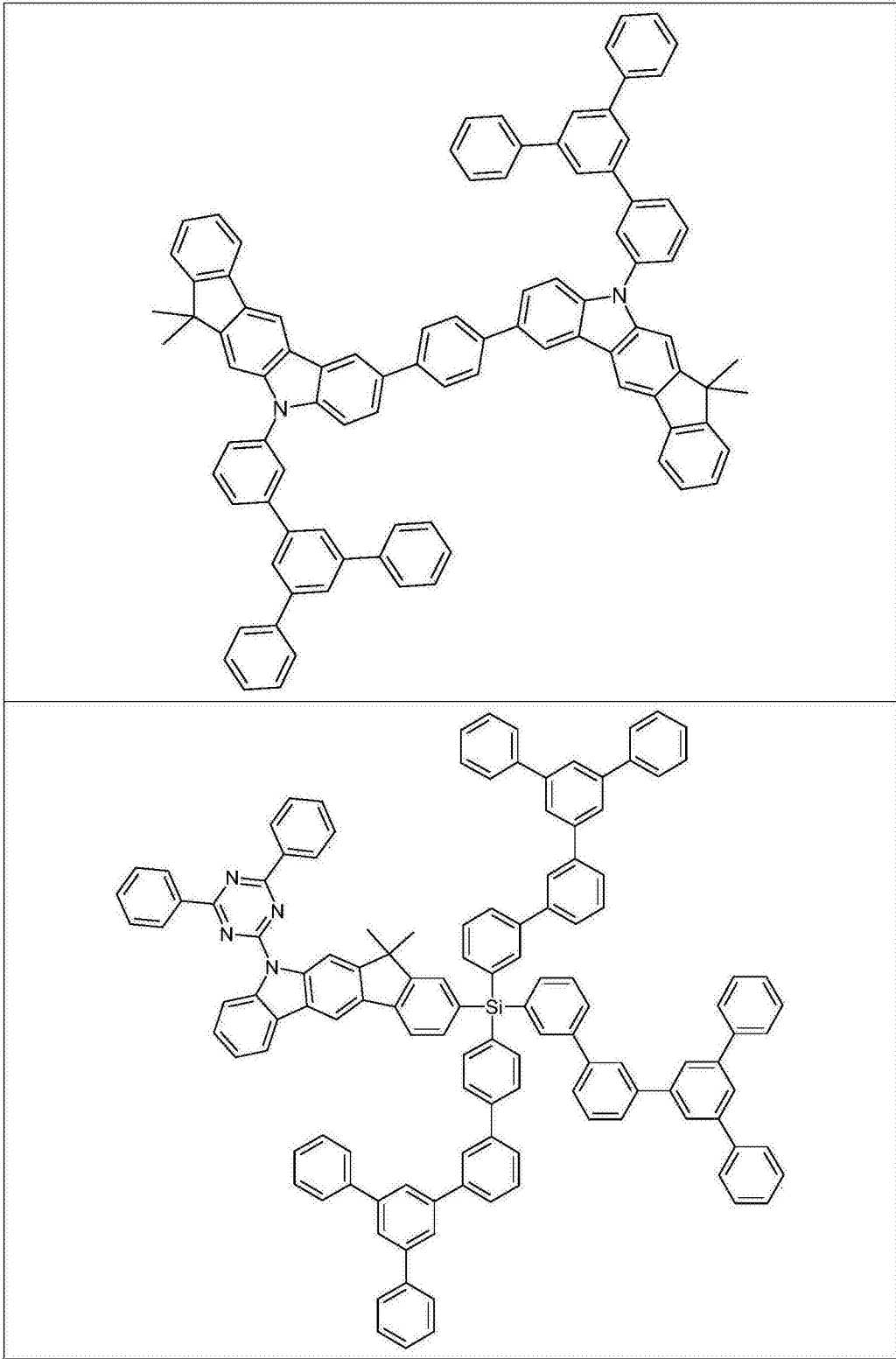
[0258]



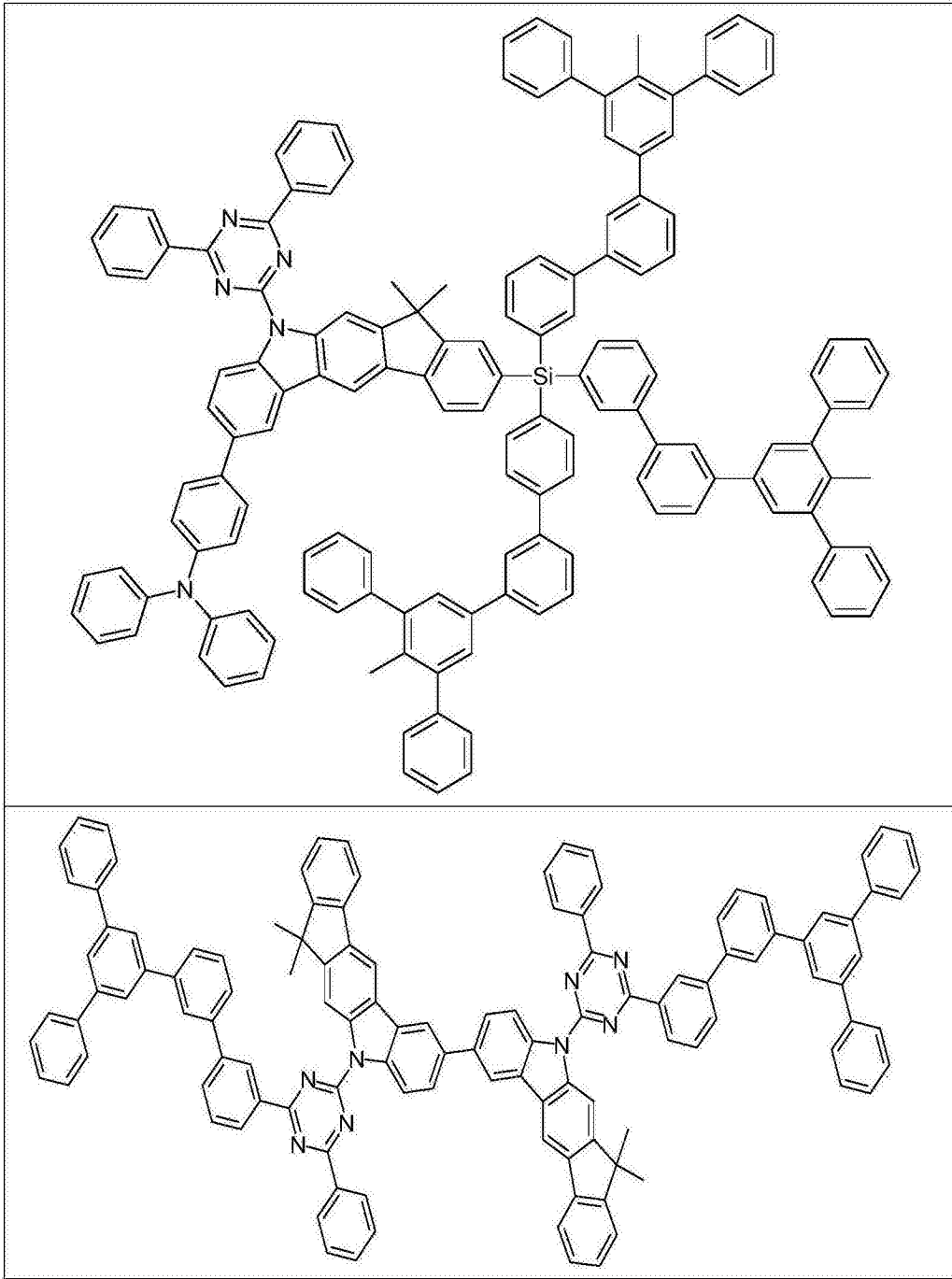


[0259]

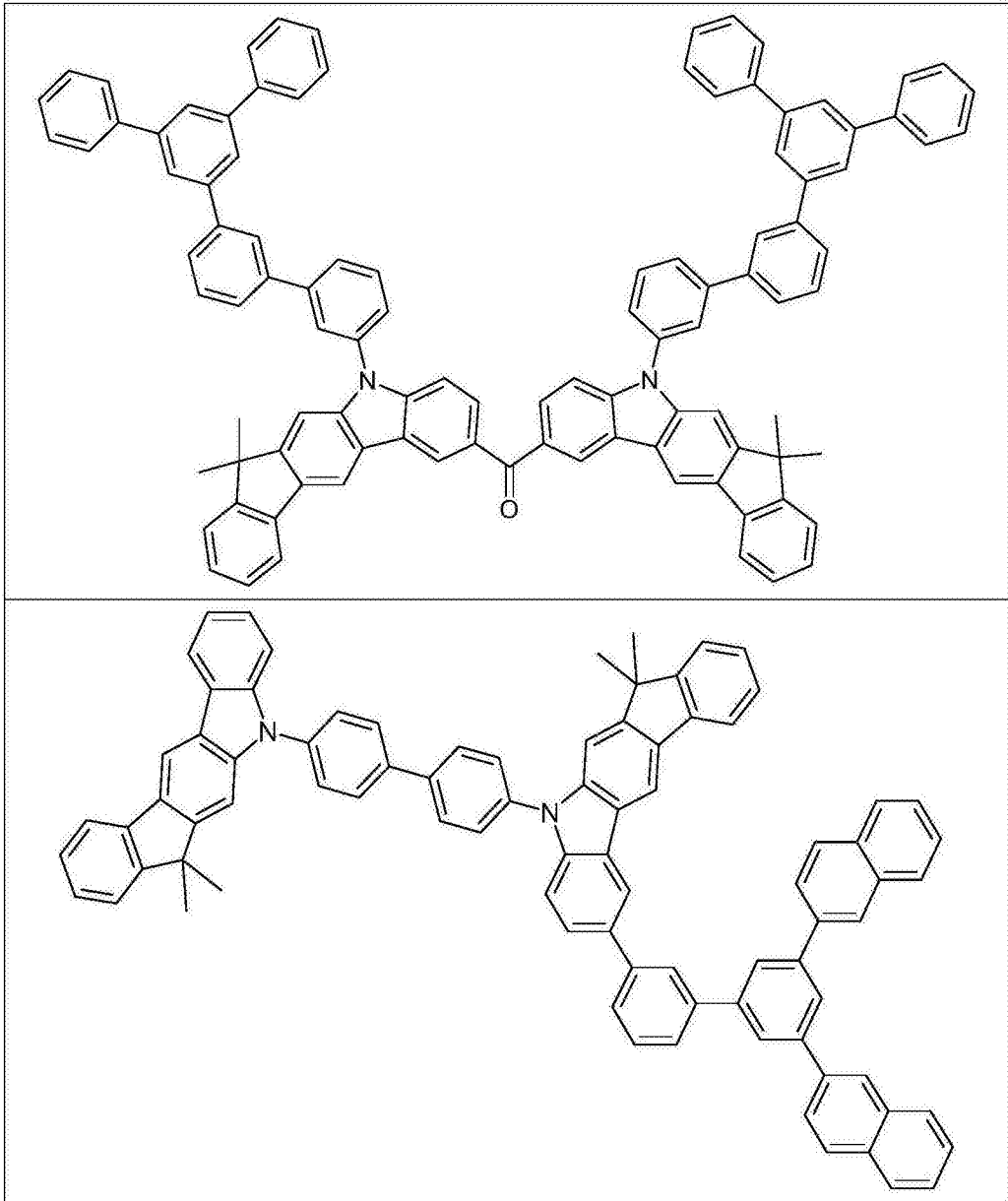
[0261]



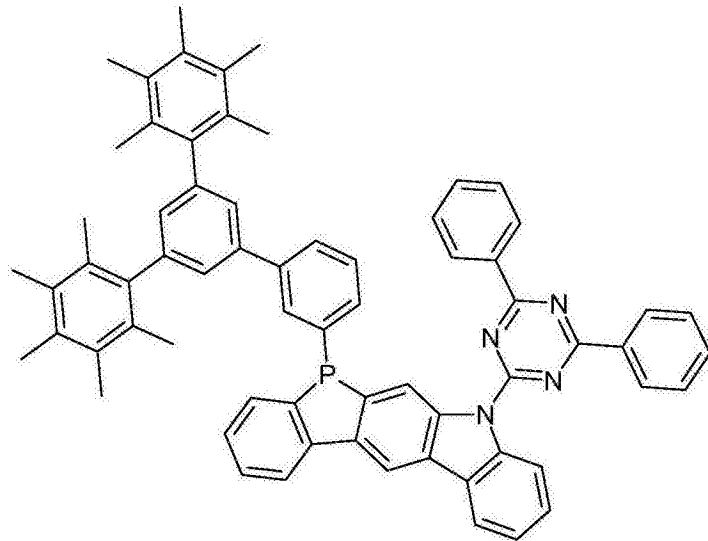
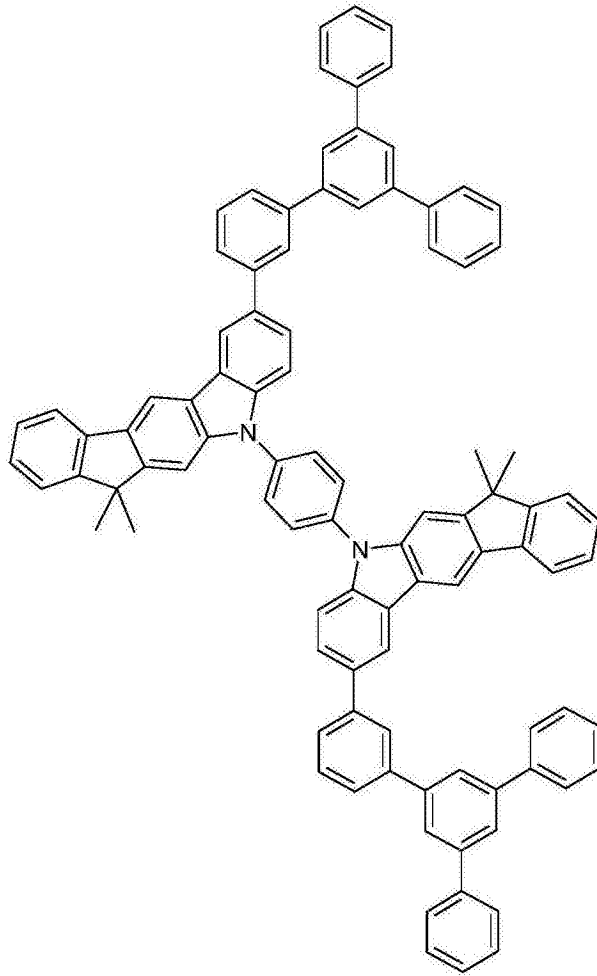
[0262]



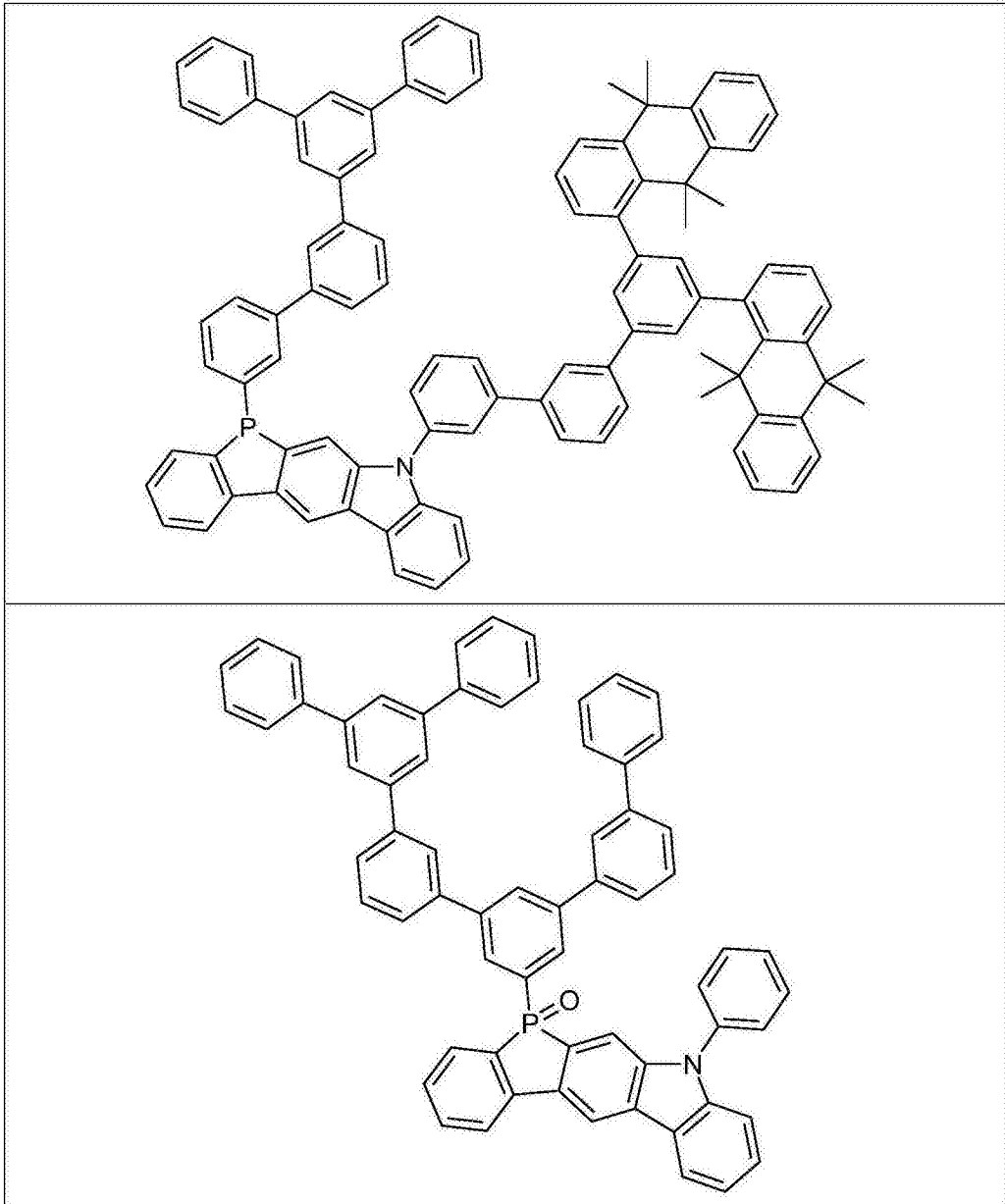
[0263]

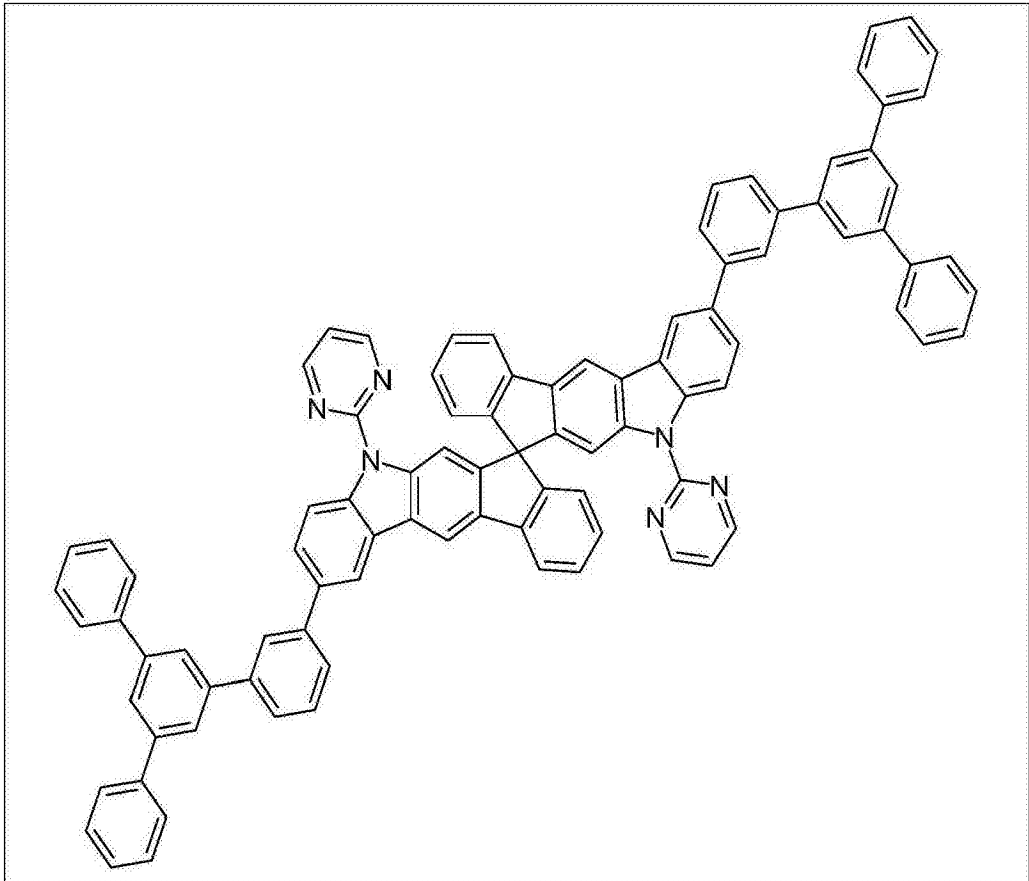


[0264]

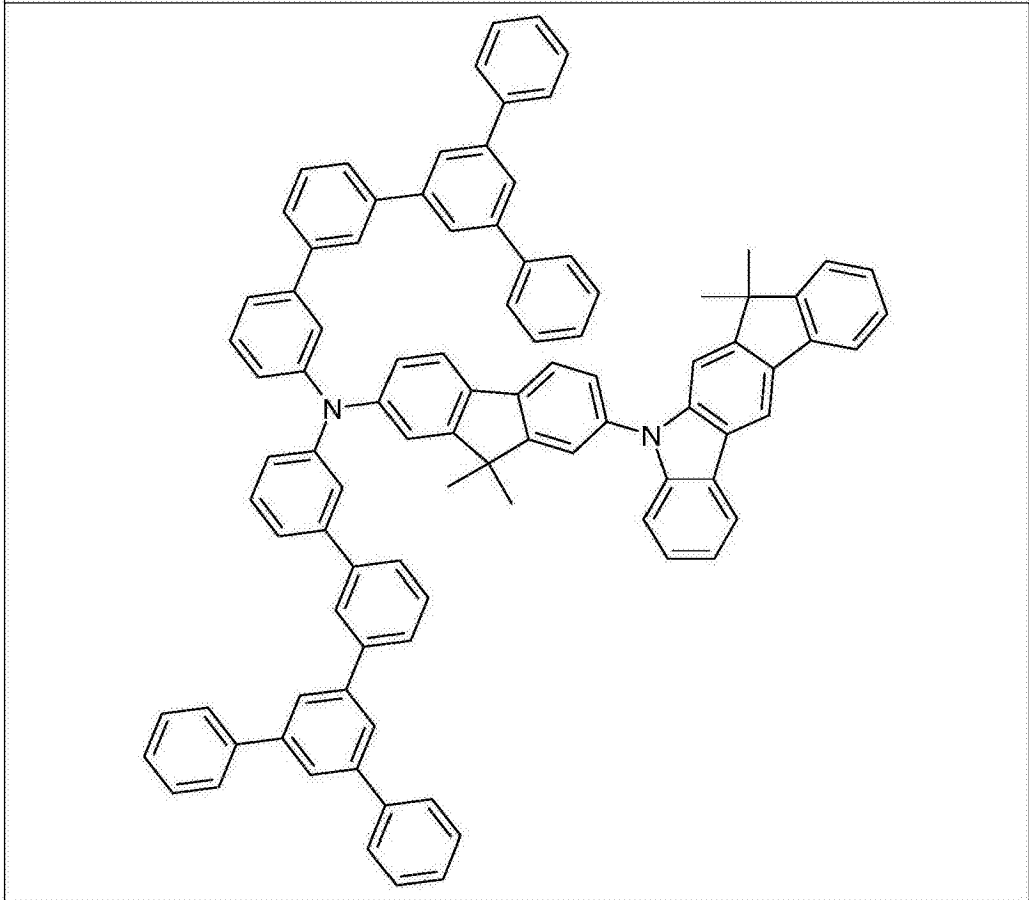


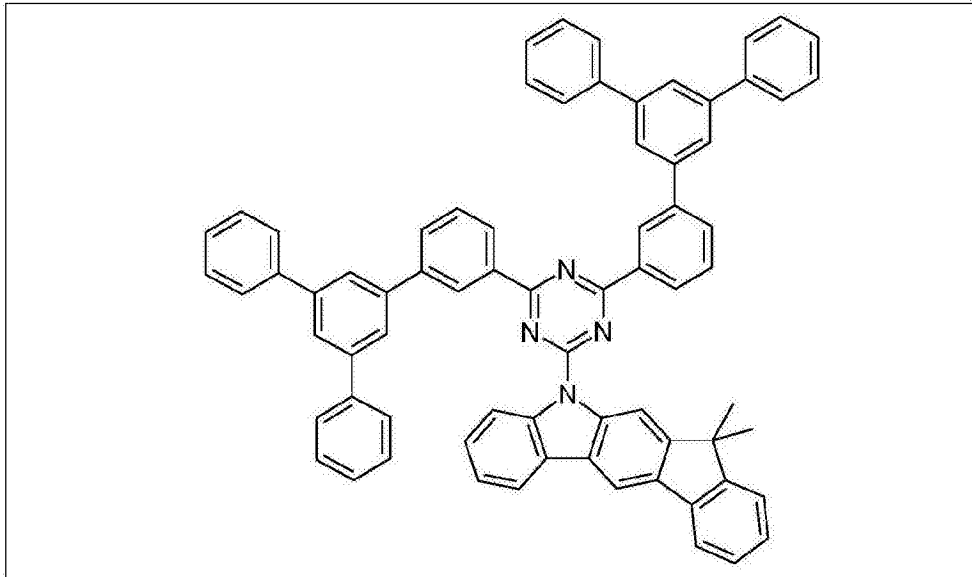
[0265]



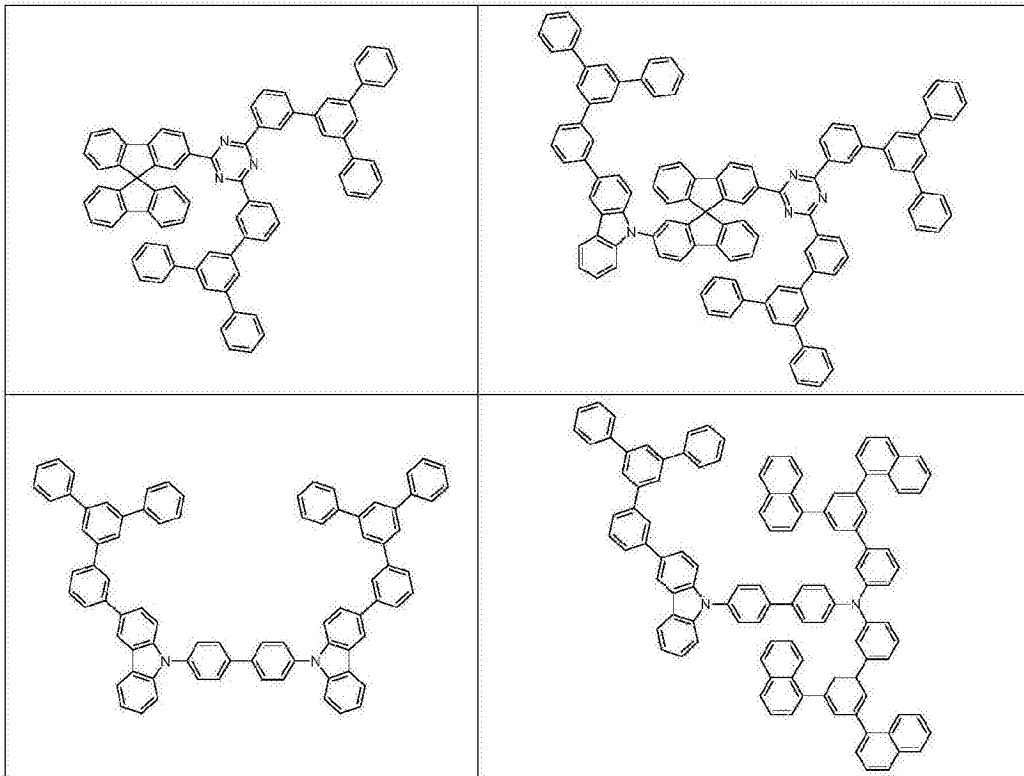


[0266]

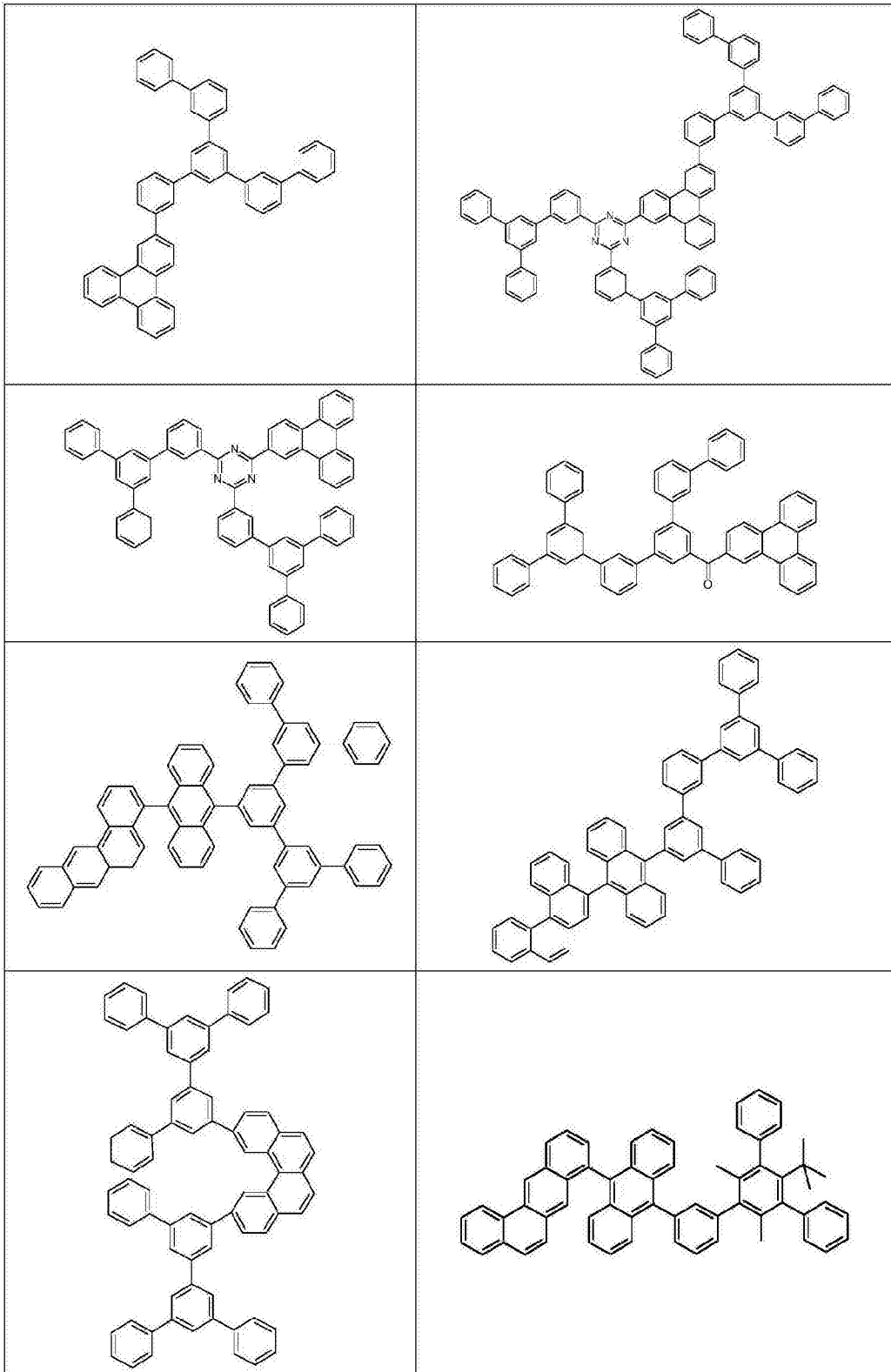




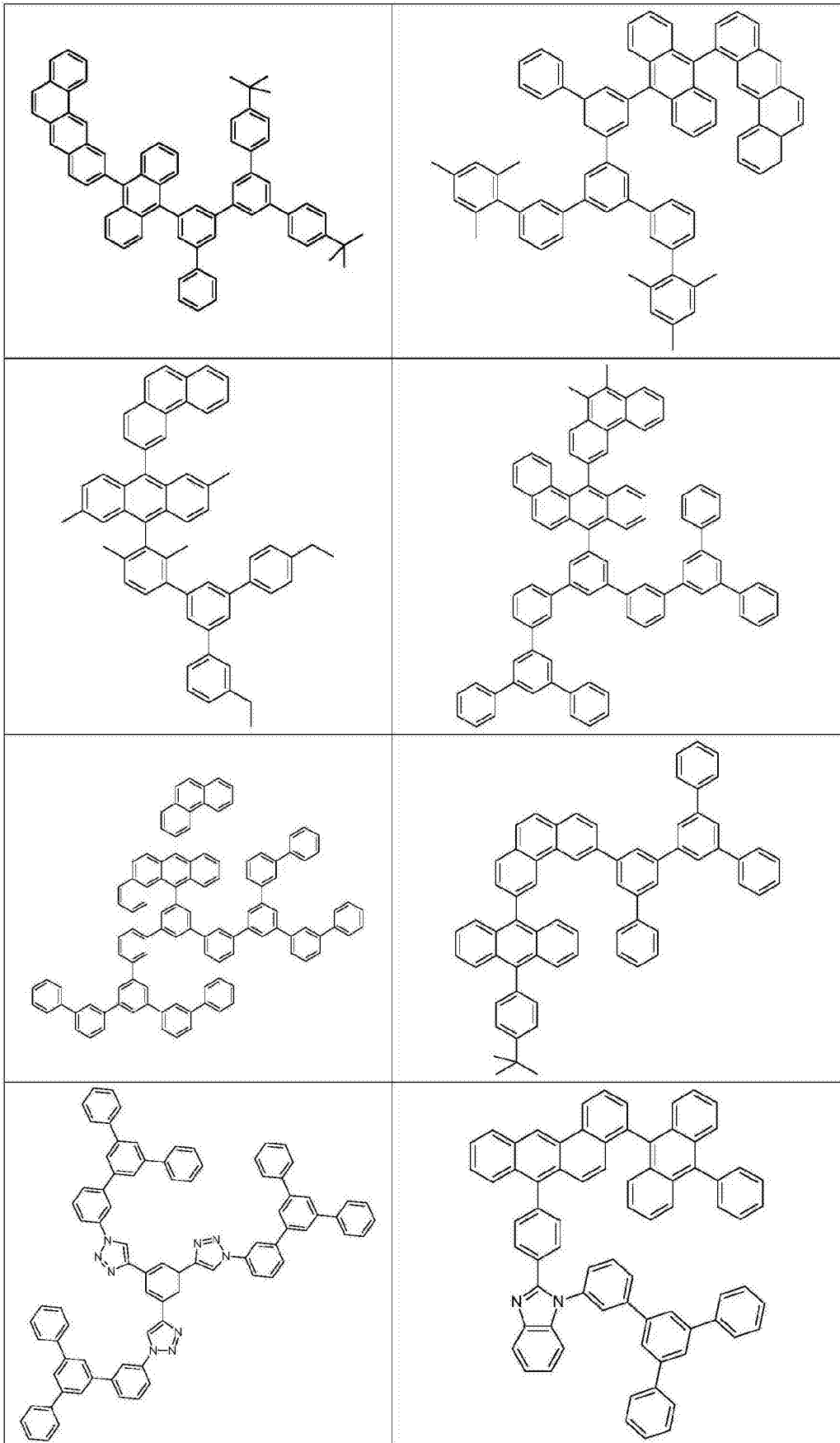
[0267]



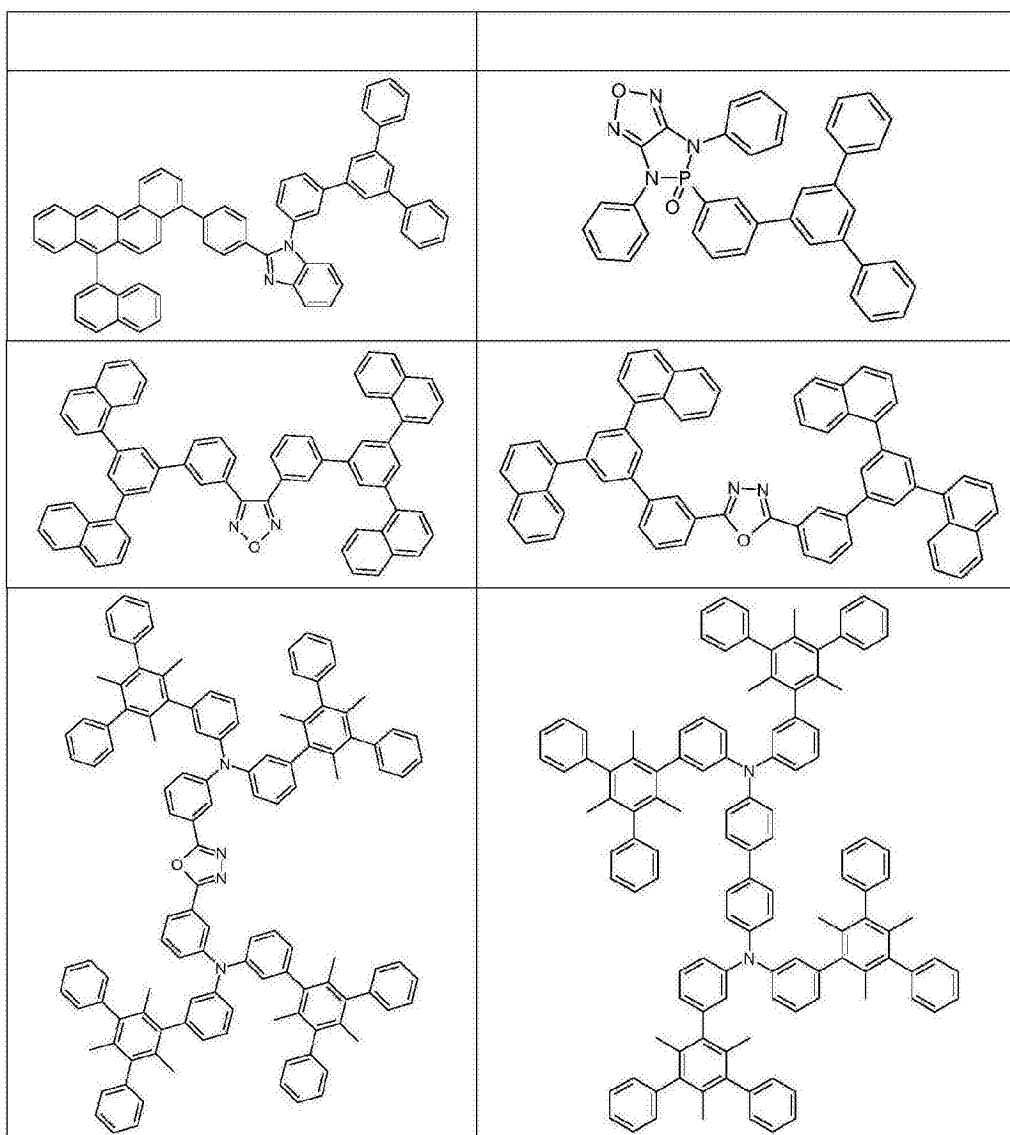
[0268]



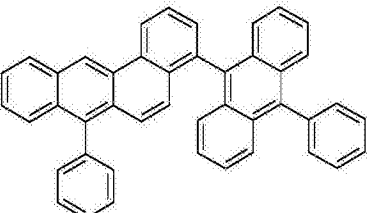
[0269]



[0270]

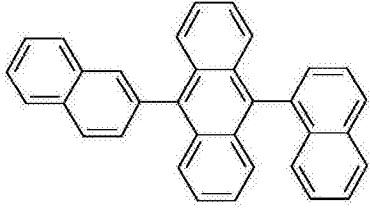
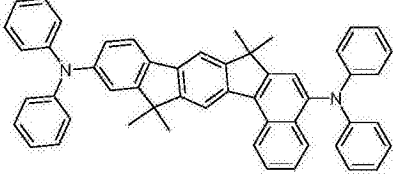
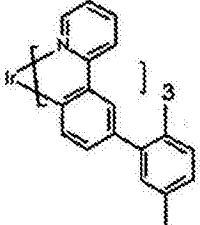
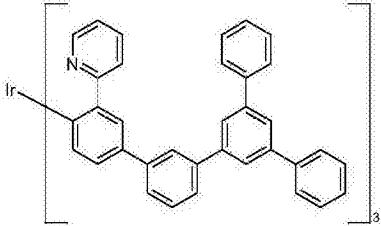
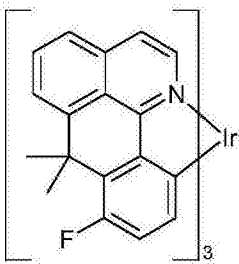
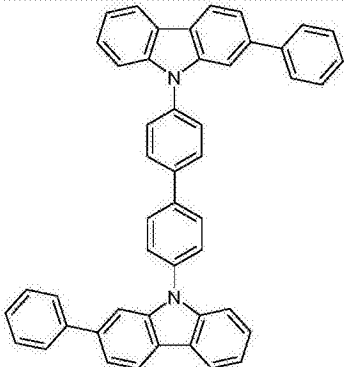


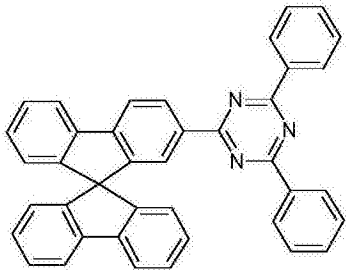
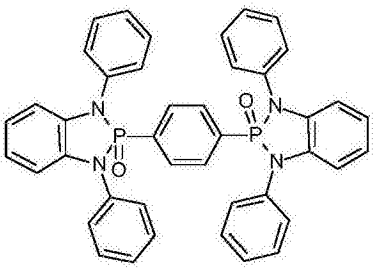
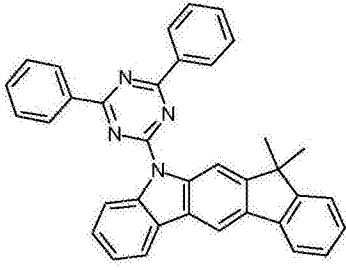
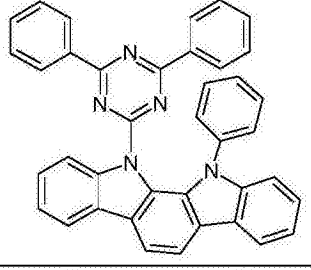
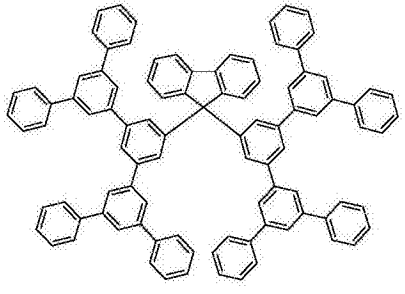
[0271] 其它合适的化合物、其汉森溶解度参数 (包括其半径) 记载于下表中:

材料	H_d [MPa ^{0.5}]	H_b [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	半径 [MPa ^{0.5}]
	19.5	3.6	3.9	3.2

[0272]

[0273]

材料	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	半径 [MPa ^{0.5}]
	18.1	6.5	4.6	6.6
	18.1	6.5	4.6	6.6
	19.1	3.0	5.2	2.7
	17.7	4.0	7.4	8.4
	17.9	7.0	6.4	3.0
	18.8	4.1	2.9	4.5

材料	H_d [MPa ^{0.5}]	H_b [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	半径 [MPa ^{0.5}]
	18.6	3.6	5.6	5.0
	18.8	4.7	5.3	5.0
[0274] 	17.6	3.7	4.3	5.3
	17.6	3.7	4.3	5.3
	18.5	3.1	5.0	5.5

[0275] 根据一个优选的实施方式,所述有机半导体化合物(OSC)优选具有至多5,000g/mol、特别是至多2,000g/mol、尤其是至多1,500g/mol并且更优选至多1,000g/mol的分子量。

[0276] 根据权利要求1至15中的任一项所述的组合物,其特征在于所述组合物包含0.01至10重量%、优选0.5至7重量%的所述有机半导体化合物。

[0277] 在本发明的另一个实施方式中,聚合物材料可以用作有机半导体化合物。优选地,可用于本发明的聚合物可含有如WO 02/077060 A1、WO 2005/014689 A2和WO 2010/136110 A2中所公开和广泛列出的结构单元。这些通过引用并入本申请中。其它结构单元可以来自例如以下类别:

[0278] 第1组:影响、优选增强聚合物的空穴注入和/或空穴传输性能的单元;

[0279] 第2组:影响、优选增强聚合物的电子注入和/或电子传输性能的单元;

[0280] 第3组:具有来自第1组和第2组的各个单元的组合的单元;

[0281] 第4组:在可获得电致磷光而非电致荧光的程度上改变发光特性的单元;

[0282] 第5组:改善从单重态向三重态的转移的单元;

[0283] 第6组:影响所得聚合物的发光颜色的单元;

[0284] 第7组:通常用作骨架的单元;

[0285] 第8组:影响所得聚合物的膜形态和/或流变性质的单元。

[0286] 优选的根据本发明的聚合物是其中至少一个结构单元具有电荷传输性质,即其含有来自第1组和/或第2组的单元的那些聚合物。

[0287] 具有空穴注入和/或空穴传输性能的来自第1组的结构单元是例如三芳基胺、联苯胺、四芳基-对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻、噻蒎、二苯并对二噻英、吩噻噻(phenoxathiylene)、咔唑、萹、噻吩、吡咯和咪喃衍生物以及具有高HOMO (HOMO=最高占据分子轨道)的其它含O、S或N的杂环。这些芳基胺和杂环优选导致聚合物中的HOMO大于-5.8eV (相对于真空能级),特别优选大于-5.5eV。

[0288] 具有电子注入和/或电子传输性能的来自第2组的结构单元是例如吡啶、嘧啶、咪唑、吡嗪、噻二唑、喹啉、喹喔啉、噻、苯并噻、茈、茈、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦和吩噻衍生物,以及三芳基硼烷和具有低LUMO (LUMO=最低未占分子轨道)的其它含O、S或N的杂环。聚合物中的这些单元优选导致LUMO小于-1.9eV (相对于真空能级),特别优选小于-2.5eV。

[0289] 根据本发明的聚合物可以优选包含来自第3组的单元,其中增加空穴迁移率的结构和增加电子迁移率的结构(即来自第1组和第2组的单元)直接彼此键合,或与增加空穴迁移率和电子迁移率的结构键合。这些单元中的一些可以作为发光体,并且将发光颜色转变成绿色、黄色或红色。其使用因此适合于例如从最初发蓝光的聚合物产生其它发光颜色。

[0290] 来自第4组的结构单元,即所谓的三重态发光体单元,是即使在室温下也能高效地从三重态发光,即表现出电致磷光而不是电致荧光的结构单元,其经常导致能量效率的提高。出于本申请的目的,三重态发光体单元被认为是指包含三重态发光体的化合物。出于本申请的目的,三重态发光体被认为是指能够通过从三重态转移到能量较低的状态而在可见光或NIR区域中发光的所有化合物。这也被称为磷光。适用于该目的的首先是含有原子序数大于36的重原子的化合物。优选含有满足上述条件的d-或f-过渡金属的化合物。在此特别优选含有第8至10族元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的相应结构单元。这里适于根据本发明的聚合物的结构单元例如是如在例如WO 02/068435 A1、WO 02/081488 A1和EP 1239526 A2中所述的多种不同的络合物。WO 02/068435 A1和WO 2005/042548 A1中描述了相应的单体。

[0291] 根据本发明优选采用在可见光谱区(红色、绿色或蓝色)发光的三重态发光体。

[0292] 三重态发光体可以是聚合物骨架的一部分(即在聚合物的主链中),或者它可以位于聚合物的侧链中。

[0293] 来自第5组的结构单元是改善从单重态向三重态的转移并且在支持上述三重态发光体单元而使用时改善这些结构成分的磷光特性的那些。适合于该目的的特别是咪唑和桥连咪唑二聚体单元,如在例如WO 2004/070772 A2和WO 2004/113468 A1中所述的。此外适合于该目的是酮、氧化膦、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似的化合物,如在例如WO 2005/040302 A1中所述。

[0294] 来自第6组的结构单元是如下的那些结构单元,其具有至少一个并非落在上述组中的另外的芳族结构或另一共轭结构,即对电荷载流子迁移率仅具有很小影响,并非有机金属络合物或不影响单重态三重态转移。这种类型的结构成分能够影响所得聚合物的发光颜色。取决于所述单元,它们因此还可以用作发光体。此处优选具有6至40个C原子的芳族结构以及二苯乙炔、苣或双苯乙烯基亚芳基衍生物,其中的每个可被一个或多个基团取代。此处特别优选引入1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,4-亚蒽基或9,10-亚蒽基、1,6-亚萘基、2,7-亚萘基或4,9-亚萘基、3,9-亚蒽基或3,10-亚蒽基、4,4'-亚联苯基、4,4'-亚三联苯基、4,4'-联-1,1'-亚萘基、4,4'-亚二苯乙炔基、4,4'-亚苣基、4,4'-双苯乙烯基亚芳基、苯并噻二唑和相应的氧衍生物、喹啉、吩噻嗪、吩噻啉、二氢吩噻、双(噻吩基)亚芳基、低聚(亚噻吩基)、吩噻、红荧烯、并五苯或茈衍生物,它们是优选被取代或优选是共轭的推拉体系(被供体和受体取代基取代的体系)或优选被取代的例如方酸菁或喹吡啉酮的体系。

[0295] 来自第7组的结构单元是含有具有6至40个C原子的芳族结构的单元,其通常被用作聚合物骨架。这些例如是4,5-二氢茈衍生物、4,5,9,10-四氢茈衍生物、茈衍生物、9,9'-螺二茈衍生物、菲衍生物、9,10-二氢菲衍生物、5,7-二氢二苯并噻庚英衍生物以及顺式茈并茈和反式茈并茈衍生物,以及原则上在聚合后将产生共轭、桥连或非桥连的聚亚苯基或聚亚苯基-亚乙烯基均聚物的所有类似的结构。此处也一样,所述芳族结构可在骨架或侧链中含有杂原子如O、S或N。

[0296] 来自第8组的结构单元是影响聚合物的膜形态特性和/或流变特性的那些,例如,硅氧烷、长烷基链或氟化基团,但也特别是刚性或柔性单元,例如,液晶形成单元或可交联基团。

[0297] 上述来自第1组至第8组的单元和其它发光单元的合成是本领域普通技术人员已知的并且描述于文献中,例如WO 2005/014689 A2、WO 2005/030827 A1、WO 2005/030828 A1和WO 2010/136110 A2中。这些文献和其中引用的文献通过引用并入本申请。

[0298] 可用于本发明的聚合物可含有一种或多种选自第1组至第8组的单元。还可优选同时存在来自一个组的多于一种的结构单元。

[0299] 在例如WO 2005/030827 A1、WO 2005/030828 A1和WO 2010/136110 A2中详细描述了可合成发白光的共聚物的方法。

[0300] 根据本发明的一个特别的实施方式,所述制剂可以包含0.01至10重量%、优选0.5至7重量%、更优选1至6重量%并且最优选2至5重量%的有机半导体化合物,其优选具有至多5000g/mol的分子量,更优选是发光材料和/或电荷传输材料。

[0301] 根据本发明的一个特别的实施方式,所述制剂可以包含0.01至5重量%、优选0.1至3重量%、更优选0.5至2重量%并且最优选0.7至1.8重量%的聚合物有机半导体化合物,其优选具有至少10,000g/mol的分子量,更优选是发光材料和/或电荷传输材料。

[0302] 优选地,所述组合物在25℃下的粘度在0.8至8mPas、特别是1.0至7mPas的范围内,

更优选在1.5至6mPas的范围内并且最优选在2.0至5mPas的范围内。在另一个实施方式中,所述组合物在25℃下的粘度优选为至多8mPas,优选至多7mPas,优选至多6mPas并且尤其优选至多5mPas。在25℃的温度下通过在TA Instruments制造的AR-G2流变仪上测量来测定粘度。这是使用如上所述的平行板几何结构测量的。

[0303] 此外还优选的是,包含混合的低分子量、低聚、树枝状、直链或支链和/或聚合物有机和/或有机金属半导体的非导电、电子惰性聚合物(基质聚合物;惰性聚合物粘合剂)的溶液。优选地,所述制剂可包含0.1至10重量%、更优选0.25至5重量%、最优选0.3至3重量%的惰性聚合物粘合剂。

[0304] 根据本发明的制剂可另外包含一种或多种另外的组分,如例如表面活性化合物、润滑剂、导电添加剂、分散剂、疏水剂、胶粘剂、流动改进剂、消泡剂、脱气剂、可为反应性或非反应性的稀释剂、助剂、着色剂、染料或颜料、敏化剂、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性的或以其它方式能够与OSC发生化学反应或对OSC具有电子掺杂效应。

[0305] 使用挥发性润湿剂可以实现令人惊讶的改进。如在上文和下文中使用的术语“挥发性”是指在将这些材料沉积到OE器件的基底上之后,可以在不会显著破坏这些材料或OE器件的条件(如温度和/或减压)下,通过蒸发从有机半导体材料除去所述试剂。优选地,这意味着润湿剂在所用的压力下,非常优选在大气压(1013hPa)下的沸点或升华温度 $<350^{\circ}\text{C}$,更优选 $\leq 300^{\circ}\text{C}$,最优选 $\leq 250^{\circ}\text{C}$ 。也可以例如通过加热和/或减压来加速蒸发。优选地,润湿剂不能与OSC化合物发生化学反应。特别地,它们选自对OSC材料没有永久性掺杂效应(例如通过氧化或以其它方式与OSC材料发生化学反应)的化合物。因此,所述制剂优选不应含有添加剂,如例如氧化剂或质子酸或路易斯酸,其通过形成离子产物与OSC材料反应。

[0306] 可以通过包含具有类似沸点的挥发性组分的制剂来实现令人惊讶的作用。优选地,润湿剂和第一有机溶剂的沸点差在 -50°C 至 50°C 的范围内,更优选在 -30°C 至 30°C 的范围内并且最优选在 -20°C 至 20°C 的范围内。如果使用满足上文关于第一有机溶剂的描述所述的要求的两种或更多种溶剂的混合物,则最低沸点的第一有机溶剂的沸点起决定性作用。

[0307] 优选的润湿剂是非芳族化合物。进一步优选润湿剂是非离子化合物。特别有用的润湿剂包含至多 35mN/m 、尤其是至多 30mN/m 并且更优选至多 25mN/m 的表面张力。可以使用FTA(First Ten Angstrom)1000接触角测角仪在 25°C 下测量表面张力。该方法的细节可从Roger P. Woodward博士“Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method”公布的First Ten Angstrom获得。优选地,可以使用悬滴法来确定表面张力。

[0308] 根据本发明的一个特别的方面,有机溶剂和润湿剂的表面张力差优选为至少 1mN/m ,特别是至少 5mN/m 并且更优选至少 10mN/m 。

[0309] 通过分子量为至少 100g/mol 、尤其是至少 150g/mol 、优选至少 180g/mol 并且更优选至少 200g/mol 的润湿剂可以达到出乎意料的改进。不会氧化或以其它方式与OSC材料进行化学反应的合适且优选的润湿剂选自硅氧烷、烷烃、胺、烯烃、炔烃、醇和/或这些化合物的卤化衍生物。此外,可以使用氟醚、氟酯和/或氟酮。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; $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 烷烃, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 烯烃, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 炔烃,具有7至14个碳原子的醇,具有7至14个碳原子的氟醚,具有7至14个碳原子的氟酯和具有7至14个

碳原子的氟酮。最优选的润湿剂是具有8至14个碳原子的甲基硅氧烷。

[0310] 有用且优选的具有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、三甲基环己烷和萘烷。

[0311] 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萘烷。

[0312] 有用且优选的具有7至14个碳原子的烯烃包括庚烯、辛烯、壬烯、1-癸烯、4-癸烯、十一烯、十二烯、十三烯、十四烯、3-甲基庚烯、4-乙基庚烯、5-丙基癸烯和三甲基环己烯。

[0313] 具有7至14个碳原子的卤代烯烃包括1,2-二氯辛烯、四氟辛烯、十氟十二烯、全氟壬烯和1,1,1-三氟甲基癸烯。

[0314] 有用且优选的具有7至14个碳原子的炔烃包括辛炔、壬炔、1-癸炔、4-癸炔、十二炔、十四炔、3-甲基庚炔、4-乙基庚炔、5-丙基癸炔和三甲基环己炔。

[0315] 具有7至14个碳原子的卤代炔烃包括1,2-二氯辛炔、四氟辛炔、十氟十二炔、全氟壬炔和1,1,1-三氟甲基癸炔。

[0316] 有用且优选的具有7至14个碳原子的烷醇包括庚醇、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、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、4-乙基庚醇、5-丙基癸醇、三甲基环己醇和羟基萘烷。

[0317] 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-羟基萘烷。

[0318] 有用且优选的具有7至14个碳原子的氟醚包括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-己烷和3-丙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊烷。

[0319] 有用且优选的具有7至14个碳原子的氟酯包括乙酸3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6十二氟-2-三氟甲基-己基)酯和丙酸3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊基)酯。

[0320] 有用且优选的具有7至14个碳原子的氟酮包括3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6十二氟-2-三氟甲基-己基)乙基酮和3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊基)丙基酮。

[0321] 有用且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。

[0322] 优选地,所述制剂可包含至多5重量%、尤其是至多3重量%的润湿添加剂。更优选地,所述制剂包含0.01至4重量%、尤其优选0.1至1重量%的润湿剂。

[0323] 根据本发明的制剂可以设计成乳液、分散体或溶液。优选地,本发明制剂是不含显著量的第二相的溶液(均相混合物)。

[0324] 根据本发明的制剂可以用于制备有机电子(OE)器件,例如晶体管如OFET或有机光伏(OPV)器件如二极管或太阳能电池,或有机发光二极管(OLED)。

[0325] 优选通过使用至少一种根据本发明的制剂而制备的OLED,其中所述制剂包含至少两种如上所述的有机溶剂。

[0326] 如OLED和O-SC中可见的典型层顺序是例如:

[0327] -任选的第一基底,

[0328] -阳极层,

[0329] -任选的空穴注入层(HIL),

- [0330] -任选的空穴传输层 (HTL) 和/或电子阻挡层 (EBL) ,
- [0331] -活性层,其在电或光激发时产生激子,
- [0332] -任选的电子传输层 (ETL) 和/或空穴阻挡层 (HBL) ,
- [0333] -任选的电子注入层 (EIL) ,
- [0334] -阴极层,
- [0335] -任选的第二基底。

[0336] 给定层结构的顺序是示例性的。其它顺序是可行的。取决于上述器件中的活性层,将获得不同的光电器件。在第一种优选实施方式中,活性层通过在阳极与阴极之间施加电压进行电激发后产生激子,并且通过激子的辐射衰减进一步发光。一般来说,这就是所谓的发光器件。在另一个优选的实施方式中,活性层通过吸收光而产生激子,并且通过激子分离进一步产生自由电荷载流子。一般来说,这被称为光伏或太阳能电池。

[0337] 如本文所用的术语中间层被定义为聚合物发光二极管 (PLED) 中的空穴注入层 (或缓冲层) 与发光层之间的层,其为电子阻挡层,如在例如 WO 2004/084260A2 中所公开的。在另一个优选实施方式中,本发明的电子器件是基于可溶性体系的 OLED,特别是在例如 WO 2004/084260A2 中公开的 PLED,其包含如下的多层结构:阳极/HIL/EML/阴极,其中双层 HIL/EML 是通过使用至少一种用于如上所述的多层结构的方法制造的。

[0338] HIL 通常是包含 HIM 的透明导电聚合物薄膜。优选的 HIM 是上面提到的那些。发光材料可进一步包含两种或更多种不同发光体的共混物或混合物,例如两种不同类型的发光体和/或发射不同颜色光的发光体。因此,本发明的器件可以提供白光。

[0339] 上述另外的电子器件的器件结构对于本领域普通技术人员是清楚的。尽管如此,为了清楚起见,参考一些详细的器件结构。

[0340] 有机发光电化学电池 (OLEC) 包括两个电极,以及其间的电解质和荧光物质的混合物或共混物,如 Pei 和 Heeger 在 Science (科学) (1995), 269, 1086-1088 中首先报道的。这里优选通过使用上文和下文所述的制剂和方法来制备 OLEC。

[0341] 本发明还涉及通过使用根据本发明的制剂可获得的层和多层结构。本发明还涉及包含所述层的器件。优选地,所述器件是在本发明其它地方所概述的光电器件。

[0342] 特别优选的 OE 器件是 OFET。根据本发明的优选 OFET 包括以下组件:

- [0343] -任选的基底 (1) ,
- [0344] -栅极 (2) ,
- [0345] -包含电介质材料的绝缘层 (3) ,
- [0346] -OSC 层 (4) ,
- [0347] -源极和漏极 (5) ,
- [0348] -任选的一个或多个保护或钝化层 (6) 。

[0349] 图 1A 示例性和示意性地描绘了根据本发明的典型的底部栅极 (BG)、上部接触 (TC) OFET 器件,其包含基底 (1)、栅极 (2)、电介质材料层 (3) (也称为栅极绝缘层)、OSC 层 (4) 以及源极和漏极 (S/D) (5),以及任选的钝化或保护层 (6)。

[0350] 图 1A 的器件可以通过包括以下步骤的方法来制备:将栅极 (2) 沉积在基底 (1) 上,将介电层 (3) 沉积在栅极 (2) 和基底 (1) 的上部,将 OSC 层 (4) 沉积在介电层 (3) 的上部,将 S/D 电极 (5) 沉积在 OSC 层 (4) 的上部,和任选地将钝化或保护层 (6) 沉积在 S/D 电极 (5) 和 OSC 层

(4)的上部。

[0351] 图1B示例性和示意性地描绘了根据本发明的典型的底部栅极(BG)、底部接触(BC) OFET器件,其包含基底(1)、栅极(2)、介电层(3)、S/D电极(5)、OSC层(4)和任选的钝化或保护层(6)。

[0352] 图1B的器件可以通过包括以下步骤的方法来制备:将栅极(2)沉积在基底(1)上,将介电层(3)沉积在栅极(2)和基底(1)的上部,将S/D电极(5)沉积在介电层(3)的上部,将OSC层(4)沉积在S/D电极(4)和介电层(3)的上部,和任选地将钝化或保护层(6)沉积在OSC层(4)的上部。

[0353] 图2示例性和示意性地描绘了根据本发明的上部栅极(TG) OFET器件,其包含基底(1)、源极和漏极(5)、OSC层(4)、介电层(3)和栅极(2),以及任选的钝化或保护层(6)。

[0354] 图2的器件可以通过包括以下步骤的方法来制备:将S/D电极(5)沉积在基底(1)上,将OSC层(4)沉积在S/D电极(4)和基底(1)的上部,将介电层(3)沉积在OSC层(4)的上部,将栅极(2)沉积在介电层(3)的上部,和任选地将钝化或保护层(6)沉积在栅极(2)和介电层(3)的上部。

[0355] 图1A、图1B和图2中描述的器件中的钝化或保护层(6)具有保护OSC层和S/D或栅极免于可能稍后提供于其上的其它层或器件影响和/或免于环境影响的目的。

[0356] 如图1A、图1B和图2中的双箭头所示,源极和漏极(5)之间的距离是沟道区域。

[0357] 在用于OPV电池中的制剂的情况下,所述制剂优选包含或含有以下,更优选基本上由以下组成,非常优选仅包含以下:p型半导体和n型半导体,或受体和供体材料。这种类型的优选材料是聚(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,如在例如WO 94/05045A1中所公开的,其中优选地P3AT与富勒烯的比率为以重量计2:1至1:2,更优选以重量计1.2:1至1:1.2。

[0358] 图3和图4示例性和示意性地描绘了根据本发明的典型和优选的OPV器件[也参见Waldauf等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)89,233517(2006)]。

[0359] 如图3中所示的OPV器件优选包含:

[0360] -低逸出功电极(31)(例如金属如铝)和高逸出功电极(32)(例如ITO),其中之一是透明的,

[0361] -包含空穴传输材料和电子传输材料的层(33)(也称为“活性层”),所述材料优选选自OSC材料,其位于电极(31,32)之间;所述活性层可以例如作为p和n型半导体的双层或两个不同的层或共混物或混合物的形式存在,

[0362] -任选的导电聚合物层(34),其例如包含PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐))的共混物,位于活性层(33)与高逸出功电极(32)之间,以改变高逸出功电极的逸出功以向空穴提供欧姆接触,

[0363] -任选的涂层(35)(例如LiF),其在低逸出功电极(31)的面对活性层(33)的一侧,以向电子提供欧姆接触。

[0364] 如图4中所示的倒置OPV器件优选包含:

[0365] -低逸出功电极(41)(例如金属如金)和高逸出功电极(42)(例如ITO),其中之一是透明的,

[0366] -包含空穴传输材料和电子传输材料的层(43)(也称为“活性层”),所述材料优选

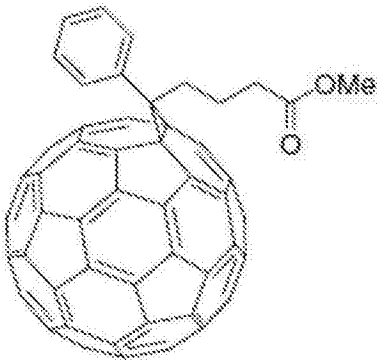
选自OSC材料,其位于电极(41,42)之间;所述活性层可以例如作为p和n型半导体的双层或两个不同的层或共混物或混合物的形式存在,

[0367] 一任选的导电聚合物层(44),其例如包含PEDOT:PSS的共混物,位于活性层(43)与低逸出功电极(41)之间以向电子提供欧姆接触,

[0368] 一任选的涂层(45)(例如TiO_x),其在高逸出功电极(42)的面对活性层(43)的一侧,以向空穴提供欧姆接触。

[0369] 本发明的OPV器件通常可包含p型(电子供体)半导体和n型(电子受体)半导体。优选地,所述p型半导体例如是聚合物如聚(3-烷基-噻吩)(P3AT),优选聚(3-己基噻吩)(P3HT),或可选地是选自如上文所列出的优选聚合物和单体OSC材料组中的另一种。所述n型半导体可以是无机材料如氧化锌或硒化镉,或有机材料如富勒烯衍生物,例如(6,6)-苯基C61-丁酸甲酯,也称为“PCBM”或“PC₆₁BM”,其如例如G.Yu,J.Gao,J.C.Hummelen,F.Wudl,A.J.Heeger,Science(科学)1995,第270卷,第1789页及其后页中所公开并具有下文所示的结构,或具有例如C₇₁富勒烯基团的结构类似化合物(PC₇₁BM),或聚合物(参见例如Coakley,K.M.和McGehee,M.D.Chem.Mater.(化学材料)2004,16,4533)。

[0370]



[0371] PC₆₁BM

[0372] 这种类型的优选材料是聚合物如P3HT或选自上文列出的组的另一种聚合物与C₆₀或C₇₀富勒烯或改性C₆₀富勒烯如PC₆₁BM或PC₇₁BM的共混物或混合物。优选地,聚合物:富勒烯的比率为以重量计2:1至1:2,更优选以重量计1.2:1至1:1.2,最优选以重量计1:1。对于共混的混合物,可能需要任选的退火步骤来优化共混物形态和因此优化OPV器件性能。

[0373] 在制备OE器件的过程中,将OSC层沉积在基底上,接着除去溶剂与存在的任何挥发性添加剂,形成膜或层。

[0374] 多种不同的基底可用于制造OE器件,例如玻璃、ITO涂层玻璃、具有包括PEDOT、PANi等预涂层的ITO玻璃,或塑料,塑料材料是优选的,实例包括醇酸树脂、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-氯三氟乙烯、乙烯-四氟乙烯、玻纤增强塑料(fibre glass enhanced plastic)、氟碳聚合物、六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物、高密度聚乙烯、聚对二甲苯、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、聚硅氧烷,和具有ITO或其它导电层和阻挡层的柔性膜,例如Vitex膜。

[0375] 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。基底可以用上述材料涂覆的任何塑料材料、金属或玻璃。基底优选应该是均质的以确保良

好的图案清晰度。基底也可以通过挤出、拉伸、摩擦或通过光化学技术均匀地预先对准以诱导有机半导体的取向以便增强载流子迁移率。

[0376] 电极可以通过液体涂布如喷涂、浸涂、网涂或旋涂,或通过真空沉积或气相沉积方法来沉积。合适的电极材料和沉积方法是本领域普通技术人员已知的。合适的电极材料包括但不限于无机或有机材料,或两者的复合材料。合适的导体或电极材料的实例包括聚苯胺、聚吡咯、PEDOT或掺杂的共轭聚合物,石墨或金属粒子如Au、Ag、Cu、Al、Ni或其混合物的其它分散体或糊状物以及溅射涂覆或蒸发的金属如Cu、Cr、Pt/Pd或金属氧化物如氧化铟锡(ITO)。也可以使用从液相沉积的有机金属前体。

[0377] 优选地,在表面上施加根据本发明的制剂的基底包含在 100 至 35mN m^{-1} 的范围内、更优选在 80 至 40mN m^{-1} 的范围内的表面能,其通过测量至少2种溶剂(例如水和二碘甲烷)的接触角而测定,但也可以使用其它溶剂。这些通常使用接触角测角仪(例如FTA 1000)在 20 至 25°C (室温和常压)下测量,然后使用各种数学模型将2种溶剂的接触角组合,通常是Owens-Wendt几何平均数或Wu调和平均数。优选使用Owens-Wendt方法。

[0378] Owens-Wendt公式

$$[0379] \quad (1+\cos\theta) \gamma_{LV} = 2\sqrt{(\gamma^D_{SV} \gamma^D_{LV})} + 2\sqrt{(\gamma^P_{SV} \gamma^P_{LV})}$$

[0380] Wu调和平均数公式

$$[0381] \quad (1+\cos\theta) \gamma_{LV} = 4\left\{ \frac{\gamma^D_{SV} \gamma^D_{LV}}{(\gamma^D_{SV} + \gamma^D_{LV})} + \frac{\gamma^P_{SV} \gamma^P_{LV}}{(\gamma^P_{SV} + \gamma^P_{LV})} \right\}$$

[0382] 可以优选使用体积为至多 5pL (皮升)、更优选至多 2pL 并且尤其优选至多 1pL 的液滴进行印刷。液滴涉及可以通过常规方法如光学方法测定的数量平均值。测量液滴直径并计算体积,或者可以通过喷射已知数量的液滴并称重来计算体积。

[0383] 如上文和下文所述,本发明组合物使得能够印刷具有高分辨率的结构。因此,本发明组合物可用于如下工艺中:其中基底被像素化,其具有堤岸(bank)结构,沟道 $\leq 23\mu\text{m}$ ($\geq 300\text{ppi}$)且堤岸宽度 $\leq 10\mu\text{m}$,但总宽度(堤岸+沟道) $\leq 28\mu\text{m}$ 。堤岸是隔开可被视为凹进的不同沟道的隆凸。这些基底的堤岸结构是众所周知的,并且更详细地描述于例如US 7,160,633中。此外,这样的基底可购得。

[0384] 如果使用可交联的电介质,则优选在通过暴露于电子束或电磁(光化)辐射(例如X射线、UV或可见光辐射)进行沉积之后将其交联。例如,可使用波长为 50nm 至 700nm 、优选 200 至 450nm 、最优选 300 至 400nm 的光化辐射。合适的辐射剂量通常在 25 至 $3,000\text{mJ/cm}^2$ 的范围内。合适的辐射源包括汞、汞/氙、汞/卤素和氙灯、氙或氙激光源、x射线或电子束。暴露于光化辐射将引起暴露区域中电介质材料的可交联基团中的交联反应。也可以例如使用波长在可交联基团的吸收带之外的光源,并且将辐射敏感性光敏剂加入到可交联材料中。

[0385] 任选地,在暴露于辐射之后,在例如 70°C 至 130°C 的温度下,将电介质材料层退火,例如持续 1 至 30 分钟、优选 1 至 10 分钟的时期。在升高的温度下的退火步骤可以用来完成由电介质材料的可交联基团暴露于光辐射引起的交联反应。

[0386] 优选通过蒸发来实现溶剂和任何挥发性添加剂的去除,例如通过将沉积层暴露于高温和/或减压,优选在 -50°C 至 300°C ,更优选 20°C 至 250°C 下来进行。根据本发明的一个特别的方面,溶剂和任何挥发性添加剂可以在减压下蒸发。优选在大气压或减压下,用于溶剂蒸发的压力范围为 10^{-4} 毫巴至 1 巴,尤其是 10^{-3} 毫巴至 100 毫巴,并且更优选 10^{-2} 毫巴至 1 毫

巴。此外,溶剂的蒸发可以优选在溶剂的沸点以下实现。

[0387] 干燥的OSC层的厚度优选为1nm至50 μ m,尤其是2至1000nm,并且更优选3至500nm。包含有机发光材料和/或电荷传输材料的优选层可以具有在2至150nm范围内的厚度。

[0388] 除上文和下文所述的材料和方法之外,OE器件和其组件可以由本领域普通技术人员已知并在文献中描述的标准材料和标准方法制备。

[0389] 应理解,可以对本发明的上述实施方式进行变化,而仍然落入本发明的范围内。除非另有说明,否则本说明书中公开的每个特征可以被提供相同、等同或相似目的的替代特征代替。因此,除非另有说明,否则所公开的每个特征仅是一系列等同或类似特征的一个实例。

[0390] 本说明书中公开的所有特征可以以任何组合来组合,其中这些特征和/或步骤中的至少一些是相互排斥的组合除外。特别地,本发明的优选特征适用于本发明的所有方面,并且可以以任何组合使用。同样,非必要组合中描述的特征可以单独(不是组合)使用。

[0391] 应理解,上述的许多特征,特别是优选的实施方式,本身具有创造性,而不仅仅是作为本发明实施方式的一部分具有创造性。除了目前要求保护的任何发明之外或替代目前要求保护的任何发明,可以为这些特征寻求独立保护。

[0392] 除非上下文另有明确说明,否则如本文所用,本文中术语的复数形式应被解释为包括单数形式,反之亦然。

[0393] 在本说明书的整个说明书和权利要求书中,词语“包含”和“含有”以及词语的变化形式例如“包括”意味着“包括但不限于”,并且不旨在(并且不)排除其它组分。

[0394] 术语“聚合物”包括均聚物和共聚物,例如统计、交替或嵌段共聚物。另外,在下文中使用的术语“聚合物”还包括低聚物和树枝状大分子。树枝状大分子通常是由多官能核心基团和支化单体组成的支化的大分子化合物,其中以规则的方式在所述多官能核心基团上加入另外的支化单体,产生树状结构,如在例如M. Fischer和F. Vögtle, *Angew. Chem.*, Int. Ed. (应用化学国际版) 1999, 38, 885中所述。

[0395] 术语“共轭聚合物”是指在其骨架(或主链)中主要含有具有 sp^2 -杂化或任选地 sp -杂化的C原子的聚合物,所述C原子也可以被杂原子代替,使得一个 π -轨道与另一个 π -轨道能够在插入的 σ 键上相互作用。在最简单的情况下,这是例如具有交替的碳-碳(或碳-杂原子)单键和多键(例如双键或三键)的骨架,但也包括具有有如1,3-亚苯基的单元的聚合物。“主要”在这方面是指具有天然(自发)存在的缺陷的聚合物,其可导致共轭中断,仍然被认为是共轭聚合物。在该意义上还包括其中骨架包含例如单元如芳基胺、芳基膦和/或特定杂环(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)的聚合物。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(通常是芳族环)的基团。也参见“IUPAC Compendium of Chemical terminology (IUPAC化学术语纲要),电子版”。

[0396] 除非另有说明,否则分子量以数均分子量 M_n 或重均分子量 M_w 给出,其除非另有说明否则是通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准物测定的。

[0397] 聚合度(n)是指数均聚合度,除非另有说明,否则以 $n = M_n/M_u$ 给出,其中 M_u 是单个重复单元的分子量。

[0398] 术语“小分子”是指单体,即非聚合的化合物。

[0399] 除非另有说明,否则固体百分比是重量百分比(“重量%”),液体(如在例如溶剂混合物中)的百分比或比率是体积百分比(“体积%”),并且所有温度以摄氏度(°C)给出。

[0400] 除非另有说明,否则以百分比或ppm给出的混合物组分的浓度或比例与包括溶剂在内的整个制剂有关。

[0401] 现在将通过参考以下实施例来更详细地描述本发明,这些实施例仅是说明性的,而并不限制本发明的范围。

[0402] 上文和下文描述的所有方法步骤可以使用在现有技术中描述并且本领域普通技术人员熟知的已知技术和标准设备来执行。

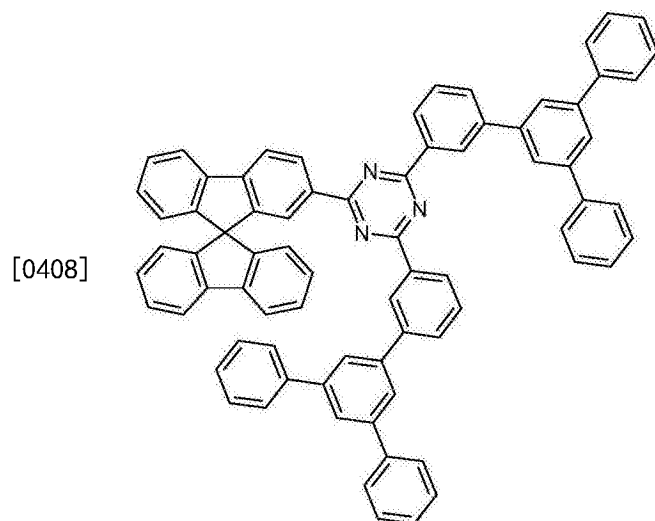
[0403] 比较例1

[0404] 通过如下所述将化合物H-1、化合物H-2和化合物E-1混合来制备印刷油墨。

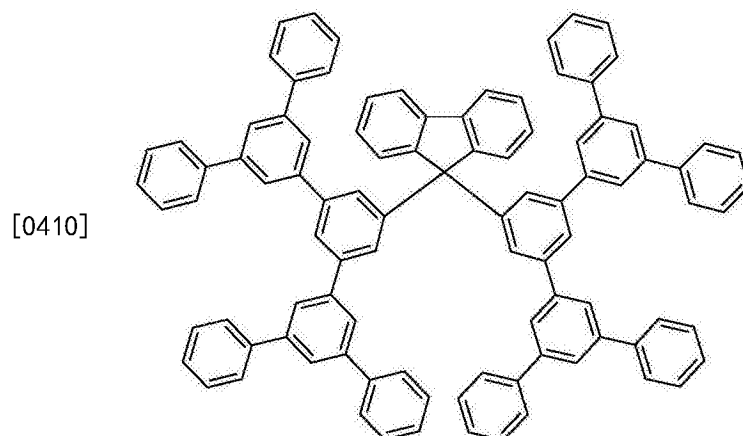
[0405] 在玻璃小瓶中制备含有97.5重量%的3-苯氧基甲苯、1重量%的化合物H-1、1重量%的化合物H-2和0.5重量%的化合物E-1的混合物。加入小型磁力搅拌棒并且密封玻璃小瓶。将其升温至~35至40°C并搅拌2小时以确保固体材料完全溶解。溶解后,除去盖子,并且使氦气鼓泡通过20分钟以脱气,此后将容器置于真空干燥器中并静置过夜以除去氦气。

[0406] 所用的OLED材料H-1、H-2和E-1的结构:

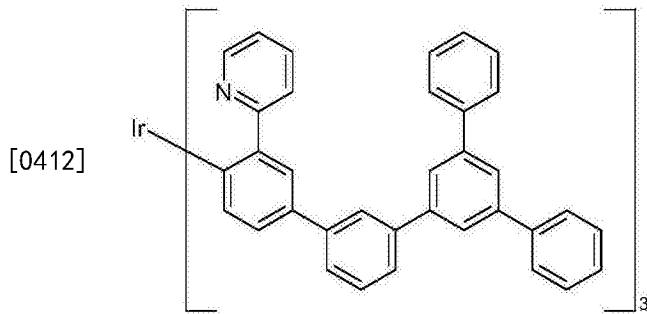
[0407] H-1:



[0409] H-2:



[0411] E-1:



[0413] 在 $10-1000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率范围下使用牛顿拟合,使用AR G-2流变仪平行板几何结构在 5.7mPas 下测量粘度。

[0414] 使用 0.22μ 过滤器(25mm直径,购自Millipore(密理博公司)将2ml油墨过滤到供Dimatix DMP2831打印机使用的1pl液晶聚合物(LCP)墨盒中。将墨盒的头部放置到位,然后插入到喷墨打印机中。

[0415] 进行完整的喷墨测试以评价油墨的印刷性能,观察喷墨行为并对其进行评论。对喷墨波形进行优化,并且还评价了改变电压/频率和脉冲宽度对液滴速度的影响。

[0416] 将20ml的相同制剂放置到具有1pl Konica Minolta(KM)打印头的Litrex 70L打印机中。为了准确和高效的打印,需要 $4-6\text{m/s}$ 的滴速和单滴。1pl KM打印头允许施加最大40V的电压,但KM建议不要超过38V。此外,需要速度随着电压增加而线性增加。

[0417] 在38V下,可根据喷嘴实现 $2.8-3.5\text{m/s}$ 的滴速。

[0418] 数据显示,由于所施加的高电压,其在打印头能力的限制下,并且不可能获得高打印速度。

[0419] 比较例2

[0420] 基本上,重复比较例1。但是,使用包含3-苯氧基甲苯+20%苯甲醚的制剂。

[0421] 制剂样品制备如下:

H-1: 1.00%

H-2: 1.00%

[0422] E-1: 0.50%

3-苯氧基甲苯: 77.50%

苯甲醚: 20.00%。

[0423] 苯甲醚的沸点为 154°C ,RER(基于乙酸丁酯的相对蒸发速率)为17.063并且在 25°C 下的蒸气压为 3.397mm HG 。在 $10-1000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率范围下使用牛顿拟合,使用AR G-2流变仪平行板几何结构在 3.8mPas 下测量制剂的粘度。

[0424] 典型的喷墨波形涉及施加电压持续特定时间,可以观察到得到最高的滴速的最佳时间。这里施加相同的电压,但是该电压的持续时间改变(脉冲长度)。对于该油墨,在 $2.2\mu\text{s}$ 下测量。

[0425] 当电压下降时,通常喷墨液滴呈线性下降。但在本情况下,这并没有发生。只有在 $5.5-7\text{m/s}$ 之间才可实现稳定的液滴。在较低的电压下,液滴不能形成稳定的滴落或者形成2滴。通过修改波形,不可能在 $3-5.5\text{m/s}$ 之间形成稳定的液滴。

[0426] 实施例1

[0427] 基本上,重复比较例1。但是,使用包含3-苯氧基甲苯+20%苯甲酸乙酯的制剂。

[0428] 制剂样品制备如下:

H-1: 1.00%

H-2: 1.00%

[0429] E-1: 0.50%

3-苯氧基甲苯 77.50%

苯甲酸乙酯 20.00%。

[0430] 在 $10-1000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率范围下使用牛顿拟合,使用AR G-2流变仪平行板几何结构在 3.9mPas 下测量粘度。

[0431] 使用相同的脉冲宽度($2.2\mu\text{s}$),可以在 $1-7\text{m/s}$ 之间的速度下获得稳定的液滴形成。

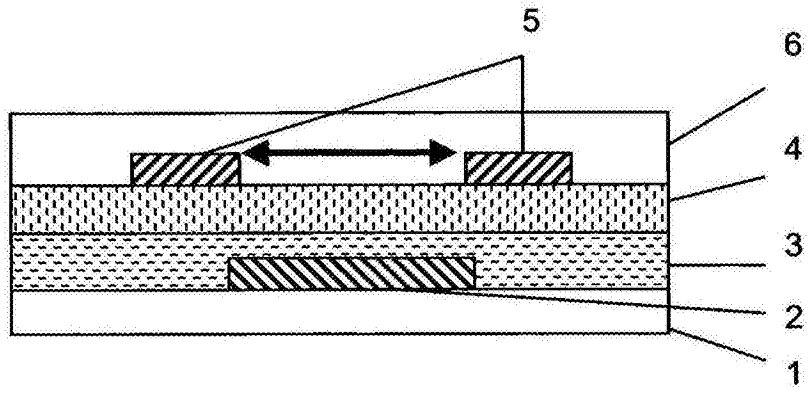


图1a

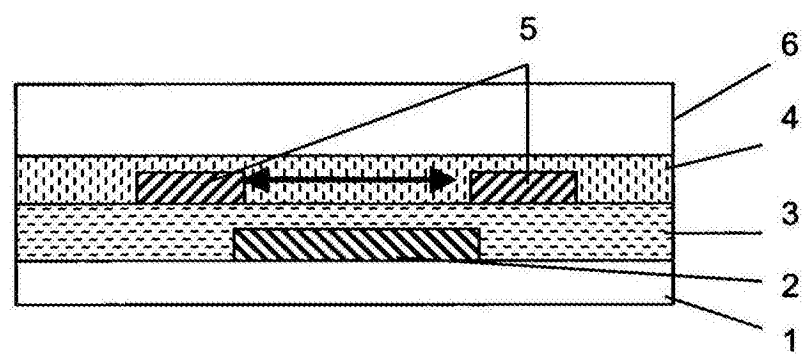


图1b

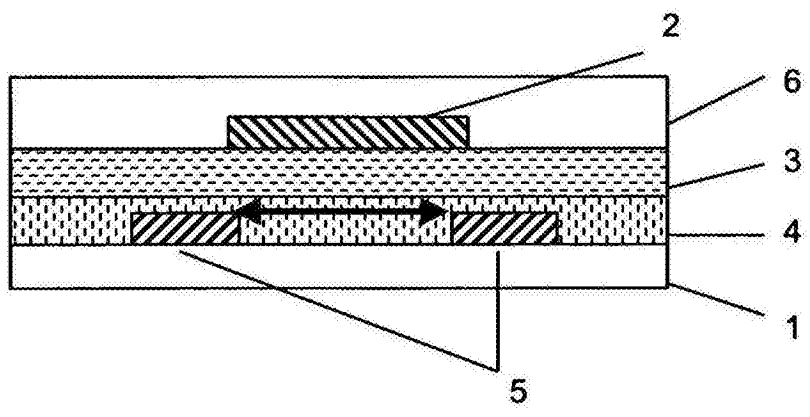


图2

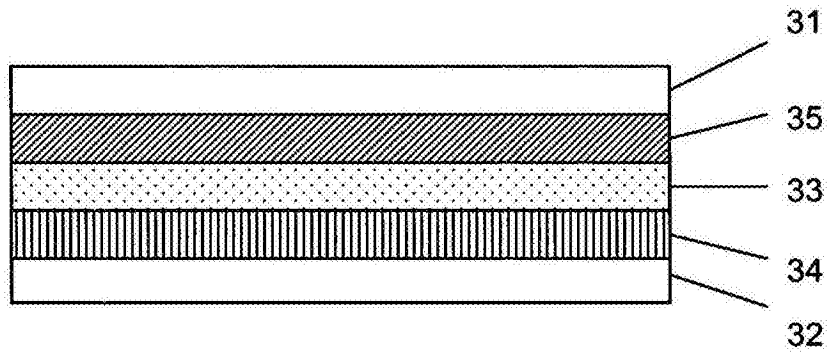


图3

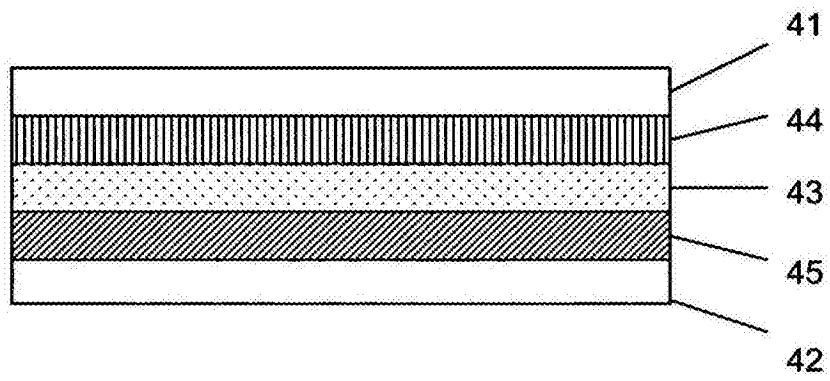


图4

专利名称(译)	包含有机半导体化合物的组合物		
公开(公告)号	CN107836046A	公开(公告)日	2018-03-23
申请号	CN201680041047.X	申请日	2016-06-21
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	菲利普爱德华马伊 丹尼尔瓦尔克		
发明人	菲利普·爱德华·马伊 丹尼尔·瓦尔克		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/48 H01L51/40		
CPC分类号	H01L51/0094 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0005 H01L51/0007 H01L51/0055 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/0512 H01L51/0541 H01L51/0545 H01L51/0566 H01L51/42 H01L51/4253 H01L51/5016 H01L51/5048 Y02E10/549		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2015002097 2015-07-15 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包含有机半导体(OSC)和有机溶剂的新型组合物。所述组合物包含至少两种有机溶剂。此外，本发明描述了这些组合物作为油墨用于制备有机电子(OE)器件，尤其是有机光伏(OPV)电池和OLED器件的用途，并涉及使用新型制剂制备OE器件的方法，以及由这些方法和组合物制备的OE器件、OLED器件和OPV电池。

