



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107532013 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201680007172.9

(22)申请日 2016.01.21

(30)优先权数据

15000288.9 2015.01.30 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/000109 2016.01.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/120007 EN 2016.08.04

(71)申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

申请人 精工爱普生株式会社

(72)发明人 埃德加·伯姆 安雅·格哈德

迪特马尔·孔克尔

沃尔克·希拉留斯 内田昌宏

园山卓也 武井周一 今村光治

(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.

G09D 5/00(2006.01)

G09D 11/037(2014.01)

G09D 11/10(2014.01)

G09D 11/52(2014.01)

H01L 51/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

具有低粒子含量的制剂

(57)摘要

本发明涉及包含至少一种有机半导体和至少一种有机溶剂的制剂,所述制剂用于制备电子器件的用途,使用本发明的制剂制备电子器件的方法以及由这些方法和制剂制备的电子器件,所述制剂的特征在于所述制剂含有以每升制剂计少于10,000个平均尺寸在0.1至20 μm范围内的粒子。

1. 一种制剂,其包含一种或多种有机半导体材料和一种或多种有机溶剂,其特征在于所述制剂含有以每升制剂计少于10,000个平均尺寸为0.1至20 $\mu\text{m}$ 的粒子。

2. 根据权利要求1所述的制剂,其特征在于所述制剂含有以每升制剂计少于1,000个平均尺寸为0.2至20 $\mu\text{m}$ 的粒子。

3. 根据权利要求1或2所述的制剂,其特征在于所述制剂含有以每升制剂计少于100个平均尺寸为0.5至20 $\mu\text{m}$ 的粒子。

4. 根据权利要求1至3中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂含有以每升制剂计少于10个平均尺寸为0.1至20 $\mu\text{m}$ 的金属和/或电子导电粒子。

5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述有机半导体材料是分子量 $M_w > 5,000\text{g/mol}$ 的聚合物。

6. 根据权利要求1至5中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述有机半导体材料是分子量 $\leq 5,000\text{g/mol}$ 的低分子量材料。

7. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述有机半导体材料选自空穴注入、空穴传输、电子阻挡、发光、空穴阻挡、电子传输、电子注入和电介质吸收材料。

8. 根据权利要求1至7中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂含有一种溶剂。

9. 根据权利要求8所述的制剂,其特征在于所述溶剂的沸点 $\geq 90^\circ\text{C}$ 、优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 并且更优选 $\geq 200^\circ\text{C}$ 。

10. 根据权利要求1至9中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂含有至少两种不同的溶剂,其中所述至少两种不同溶剂中的两种溶剂的沸点差异 $\geq 10^\circ\text{C}$ 。

11. 根据权利要求1至10中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂含有至少两种不同的溶剂,其中所述至少两种不同溶剂中的两种溶剂的蒸气压差异 $\geq 2$ 倍,优选 $\geq 10$ 倍。

12. 根据权利要求1至11中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂的粘度为1.5至100mPas、优选为2.0至40mPas并且更优选为2.1至20mPas。

13. 根据权利要求1至12中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂含有添加剂和/或助剂。

14. 根据权利要求13所述的制剂,其特征在于所述制剂含有至少一种聚合物粘结剂作为添加剂。

15. 一种用于制备根据权利要求1至14中的一项或多项所述的制剂的方法,其特征在于将所述一种或多种有机半导体材料溶解在一种或多种有机溶剂中并且其后使用孔径 $\leq 2\mu\text{m}$ ,优选孔径 $\leq 500\text{nm}$ 并且更优选孔径 $\leq 200\text{nm}$ 的一个或多个薄膜滤器来过滤所述制剂。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于通过使所述制剂通过所述薄膜滤器多于一次、优选多于3次、更优选多于10次并且最优选多于100次来过滤所述制剂。

17. 一种用于制备电子器件的至少一个层的方法,其中所述至少一个层是使用根据权利要求1至14中的一项或多项所述的制剂通过浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、辊筒印刷、反向辊筒印刷、平版胶印印刷、柔性版印刷、卷筒印刷、喷涂、帘涂、刷涂、气刷涂布、狭缝式染料涂布或移印来制备的。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述电子器件选自OLED、OTFT、OFET、太阳能电

池、传感器、有机二极管和RFID。

19. 一种根据权利要求1至14中的一项或多项所述的制剂的用途,其用于制备电子器件的至少一个层。

20. 根据权利要求19所述的用途,其特征在于所述电子器件选自OLED、OTFT、OFET、太阳能电池、传感器、有机二极管和RFID。

## 具有低粒子含量的制剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含至少一种有机半导体和至少一种有机溶剂的、用于电子或光电子器件层的印刷的涂料或油墨的可溶性有机或混合功能材料的制剂,所述制剂用于制备电子或光电子器件如液体涂布或印刷的电子、光电子、光生伏打、传感或有机电致发光器件的用途,使用本发明的制剂制备这种器件的方法以及由这种方法和制剂制备的器件,所述制剂的特征在于,所述制剂含有以每升制剂计少于10,000个平均尺寸在0.1至20 $\mu\text{m}$ 范围内的粒子。

### 背景技术

[0002] 有机电子或光电子器件很早已经通过真空沉积工艺制造。其它技术诸如喷墨印刷由于其诸如成本节省和规模扩大可能性等优点而在最近得到充分研究。多层印刷的主要挑战之一是确定相关参数,以获得油墨在基板上的均匀沉积。例如,已知为了进行喷墨印刷而制备的油墨中的粒子减少导致油墨的良好流动性,并且防止了印刷头中的油墨通道的堵塞。这确保了油墨在基板上的均匀施加并减少了由于油墨施加减少或没有油墨施加而引起的缺陷。

[0003] EP 1134269 A2涉及可用于制备聚合物发光器件的聚合物荧光物质和聚合物荧光物质溶液。已发现包含至少一个基本上不含直径大于1 $\mu\text{m}$ 的粒子状外来物质的发光层的聚合物发光器件几乎没有使显示质量降低的暗点。然而,在现有技术中不考虑亚微米范围内的粒子的存在是否对聚合物发光器件的层结构中的缺陷的形成产生影响。本发明解决了这一问题,并对从有机半导体材料溶液制备的电子或光电子器件层的缺陷的发生和原因进行了综合研究。

[0004] 因此,本发明的目的是提供包含一种或多种半导体材料和一种或多种有机溶剂的制剂,所述制剂适于制备具有减少的数量的缺陷的电子或光电子器件。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及包含一种或多种有机半导体材料和一种或多种有机溶剂的制剂,其特征在于,所述制剂含有以每升制剂计少于10,000个平均尺寸在0.1至20 $\mu\text{m}$ 范围内的粒子。

[0006] 本发明的制剂包含一种或多种有机半导体材料。所述有机半导体材料可以选自低分子量材料或聚合物材料。

[0007] 所述有机半导体材料还可以选自空穴注入、空穴传输、电子阻挡、发光、空穴阻挡、电子传输、电子注入、电介质和吸收材料。

[0008] 本发明的制剂包含单一有机半导体材料或者两种或更多种有机半导体材料的混合物。如果本发明的制剂含有两种或更多种有机半导体材料,则该混合物可以由低分子量材料、聚合物材料或低分子量材料和聚合物材料的混合物组成,其中所述聚合物材料可以任选地以聚合物材料的前体存在。

[0009] 如果所述有机半导体材料是低分子量材料,则其优选具有 $\leq 5,000\text{g/mol}$ 的分子量

$M_w$ 。

[0010] 如果所述有机半导体材料是聚合物,则其优选具有 $>5,000\text{g/mol}$ 的分子量 $M_w$ 。

[0011] 本发明的制剂包含一种或多种有机溶剂。因此,本发明的制剂含有单一溶剂或者两种、三种或更多种有机溶剂的混合物。

[0012] 在一个优选的实施方式中,所述制剂的至少一种溶剂的沸点 $\geq 90^\circ\text{C}$ ,优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 并且更优选 $\geq 200^\circ\text{C}$ 。

[0013] 如果本发明的制剂含有至少两种不同的溶剂,则所述至少两种不同溶剂中的两种溶剂的沸点差异 $\geq 10^\circ\text{C}$ 。

[0014] 如果本发明的制剂含有至少两种不同的溶剂,则所述至少两种不同溶剂中的两种溶剂的蒸气压差异 $\geq 2$ 倍,优选 $\geq 10$ 倍。

[0015] 选择制剂的组分,即所述一种或多种有机半导体以及所述一种或多种有机溶剂,以使得本发明的制剂的粘度优选 $\geq 1.5\text{mPas}$ 、更优选 $\geq 2.0\text{mPas}$ 。

[0016] 为了进一步改变本发明制剂的性质,所述制剂可以含有添加剂和/或助剂。在一个实施方式中,本发明的制剂含有至少一种聚合物粘结剂作为添加剂。

[0017] 本发明的另一个目的是用于制备本发明的制剂的方法。该目的的实现在于将所述一种或多种有机半导体材料溶解在一种或多种有机溶剂中,然后过滤制剂。

[0018] 本发明的另一个目的是使用本发明的制剂来制备电子器件的至少一个层。所述电子器件的至少一个层的制备可以(但不限于)通过浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、辊筒印刷、反向辊筒印刷、平版胶印印刷、柔性版印刷、卷筒印刷、喷涂、帘涂、刷涂、气刷涂布、狭缝式染料涂布或移印来进行。

[0019] 因此,其中至少一个层是使用本发明的制剂制备的电子器件也是本发明的目的。优选地,所述电子器件选自有机发光二极管(OLED)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机场效应晶体管(OFET)、太阳能电池、传感器、有机二极管和射频识别器件(RFID)或这种元件的阵列或这种元件的组合电路。

## 具体实施方式

[0020] 本发明涉及包含一种或多种有机半导体材料和一种或多种有机溶剂的制剂,其特征在于,它含有以每升制剂计少于10,000个平均尺寸在0.1至20 $\mu\text{m}$ 范围内的粒子。

[0021] 在一个实施方式中,所述制剂含有以每升制剂计多于700个平均尺寸在0.1至20 $\mu\text{m}$ 范围内的粒子。

[0022] 在一个优选实施方式中,本发明的制剂含有以每升制剂计少于1,000个平均尺寸在0.2至20 $\mu\text{m}$ 范围内的粒子,更优选地以每升制剂计少于100个平均尺寸在0.5至20 $\mu\text{m}$ 范围内的粒子。

[0023] 在另一个优选实施方式中,本发明的制剂含有以每升制剂计少于10个平均尺寸在0.1至20 $\mu\text{m}$ 范围内的金属和/或电子导电粒子。

[0024] 在本发明的一个优选实施方式中,所述有机半导体材料选自低分子量材料。

[0025] 如果所述有机半导体材料是低分子量材料,则其具有优选 $\leq 5,000\text{g/mol}$ 、更优选 $\leq 2,000\text{g/mol}$ 并且最优选 $\leq 1,500\text{g/mol}$ 的分子量 $M_w$ 。

[0026] 所述有机半导体材料可以选自本领域技术人员已知并在文献中描述的标准材料,

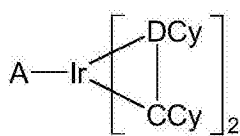
其具有至多5,000g/mol的分子量。优选地,所述组合物包含有机发光材料和/或电荷传输材料。根据本申请的有机发光材料是指发射 $\lambda_{\text{最大}}$ 在300至800nm范围内的光的材料。

[0027] 根据本发明的制剂可以包含0.01至20重量%、优选地0.1至15重量%、更优选地0.2至10重量%并且最优选地0.25至5重量%的有机发光材料和/或电荷传输材料或相应的共混物。百分比数据相对于100%的溶剂或溶剂混合物。

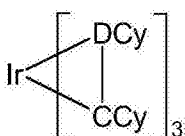
[0028] 这里使用的发光材料或电荷传输材料(以下统称为有机半导体)是纯组分或者两种或更多种组分的混合物。所述有机发光材料和/或电荷传输材料优选包含磷光化合物。

[0029] 合适的磷光化合物特别是经适当激发时发光、优选在可见区发光并且另外含有至少一种原子序数大于20,优选大于38但小于84,更优选大于56但小于80的原子的化合物。使用的磷光发光体优选是含有铜、钼、钨、铼、钒、铀、铯、钡、铂、银、金或铱的化合物,特别是含有铱或铂的化合物。

[0030] 特别优选的有机磷光化合物是式(1)至(4)的化合物:

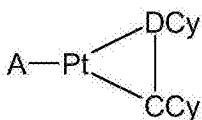


式(1)

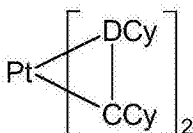


式(2)

[0031]



式(3)



式(4)

[0032] 其中

[0033] DCy在每次出现时相同或不同地是环状基团,所述环状基团含有至少一个供体原子,优选是氮、呈碳烯形式的碳或磷,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 $R^1$ ;所述基团DCy和CCy经由共价键彼此连接;

[0034] CCy在每次出现时相同或不同地是环状基团,所述环状基团含有碳原子,所述环状基团经由所述碳原子键合至金属,并且所述环状基团又可带有一个或多个取代基 $R^1$ ;

[0035] A在每次出现时相同或不同地是单阴离子双齿螯合配体,优选是二酮阴离子配体;

[0036]  $R^1$ 在每种情况下相同或不同,并且是F,Cl,Br,I, $\text{NO}_2$ ,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 $\text{CH}_2$ 基团可被-O-、-S-、- $\text{NR}^2$ -、- $\text{CONR}^2$ -、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C $\equiv$ 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 $R^1$ 基团取代的芳基或杂芳基基团,并且同一环上或两个不同环上的多个取代基 $R^1$ 又可一起形成单环或多环的脂族或芳族环系;并且

[0037]  $R^2$ 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 $\text{CH}_2$ 基团可被-O-、-S-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C $\equiv$ 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 $R^1$ 基团取代的芳基或杂芳基基团。

[0038] 多个基团 $R^1$ 之间的环系形成是指在基团DCy和CCy之间还可存在桥连基。此外,多

个基团 $R^1$ 之间的环系形成是指在两个或三个配体CCy-DCy之间或者在一个或两个配体CCy-DCy与配体A之间也可存在桥连基,从而得到多齿或多足的配体体系。

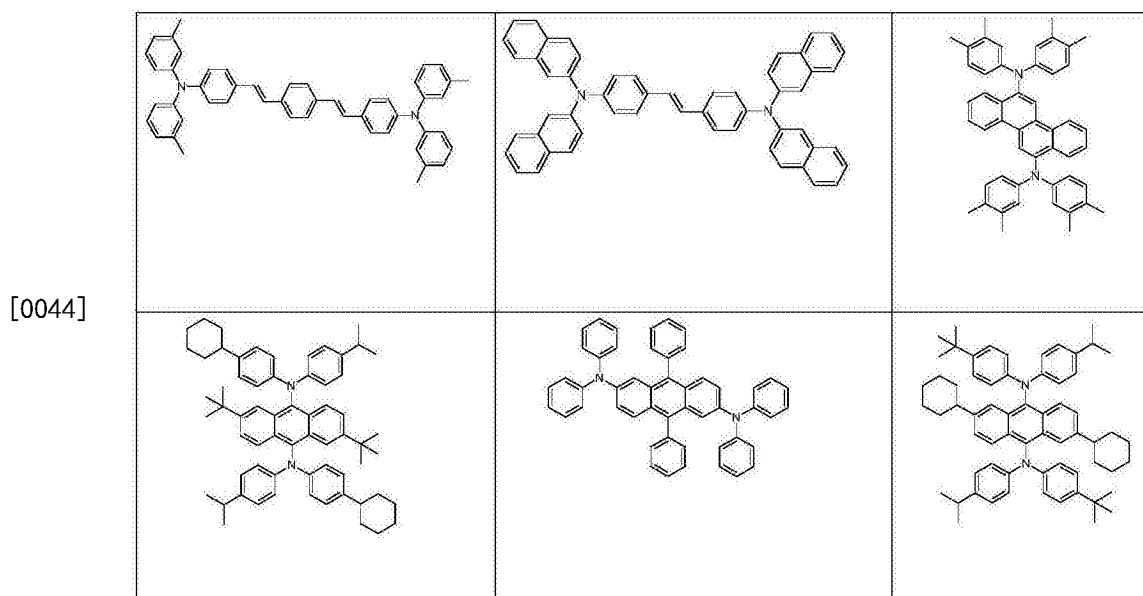
[0039] 申请WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 04/081017、WO 05/033244、WO 05/042550、WO 05/113563、WO 06/008069、WO 06/061182、W006/081973和DE 102008027005揭示了上述发光体的实例。总的来说,根据现有技术用于磷光OLED的和在有机电致发光领域中的普通技术人员所已知的所有磷光络合物都是合适的,并且本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下使用其它的磷光络合物。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。

[0040] 优选的磷光化合物的实例示于WO 2011/076325A1中。

[0041] 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。对于本发明的目的,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稠合环系,特别优选具有至少14个芳族环原子的稠合环系。其优选实例是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒹胺或芳族蒹二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在9位处键合的化合物。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位处键合的化合物。以此类似的方式定义芳族的芘胺、芘二胺、蒹胺和蒹二胺,其中所述二芳基氨基基团优选与芘在1位处或在1,6位处键合。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者W006/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549和W007/115610中描述的掺杂剂。此外优选的是如DE 102008035413中所公开的稠合烃。

[0042] 合适的掺杂剂此外是表1中描绘的结构以及JP 06/001973、W004/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US 2005/0260442和W004/092111中公开的这些结构的衍生物。

[0043] 表1



[0045] 另一组掺杂剂是短(低聚)亚芳基亚乙烯基(例如根据EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi)。

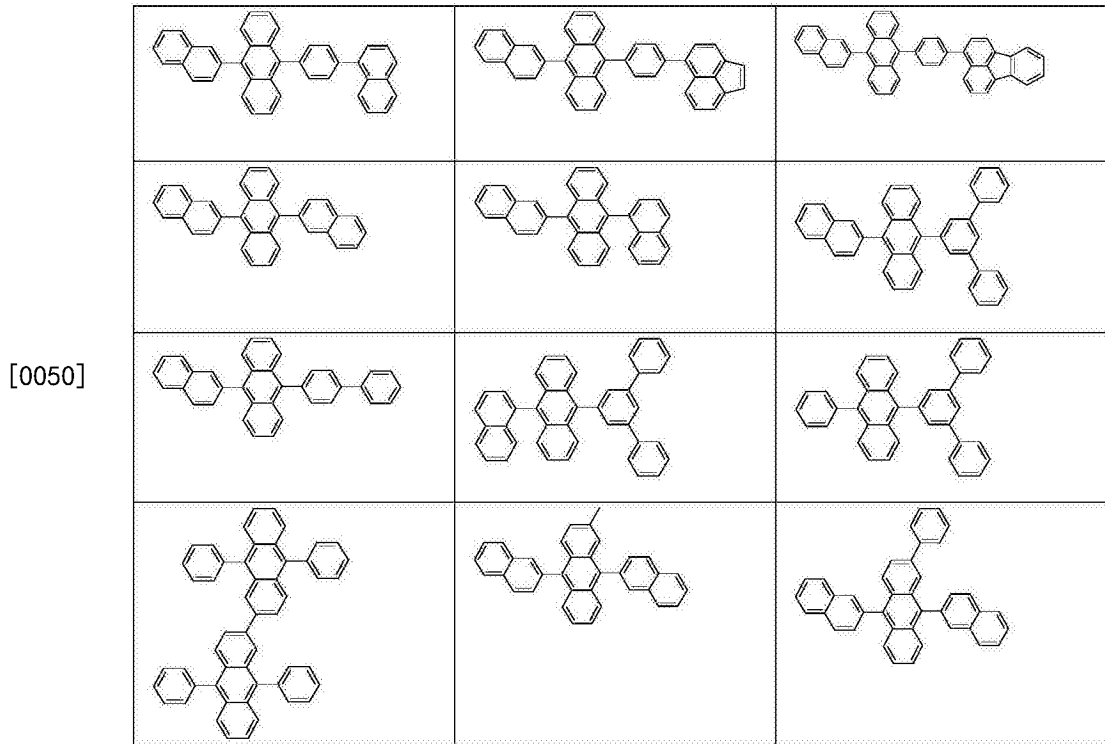
[0046] 发光层混合物中的掺杂剂的比例为0.1至50.0重量%,优选地0.5至20.0重量%,特别优选地1.0至10.0重量%。相应地,主体材料的比例为50.0至99.9重量%,优选地80.0至99.5重量%,特别优选地90.0至99.0重量%。

[0047] 适于该目的的主体材料是来自多种类别的物质的材料。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,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),苯并蒽(例如根据WO 08/145239),三嗪或苯并咪唑。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:含有萘、蒽、苯并蒽和/或芘或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:含有蒽、苯并蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基。对于本发明的目的,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。

[0048] 合适的主体材料此外是例如表2中描绘的材料,和如W004/018587、WO 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937和US 2005/0211958中所公开的这些材料的衍生物。

[0049] 表2





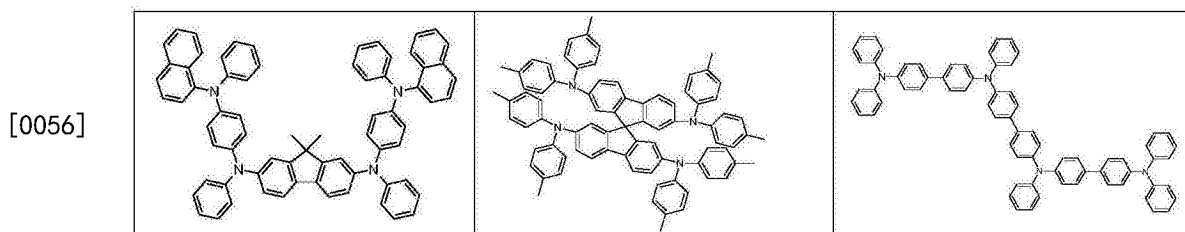
[0051] 对于本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。对于本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层与发光层之间的层。它们可优选用电子受体化合物掺杂,例如用F<sub>4</sub>-TCNQ或用如EP 1476881或EP 1596445中所述的化合物掺杂。

[0052] 除了根据本发明的材料之外,如可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者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中所公开的化合物,或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

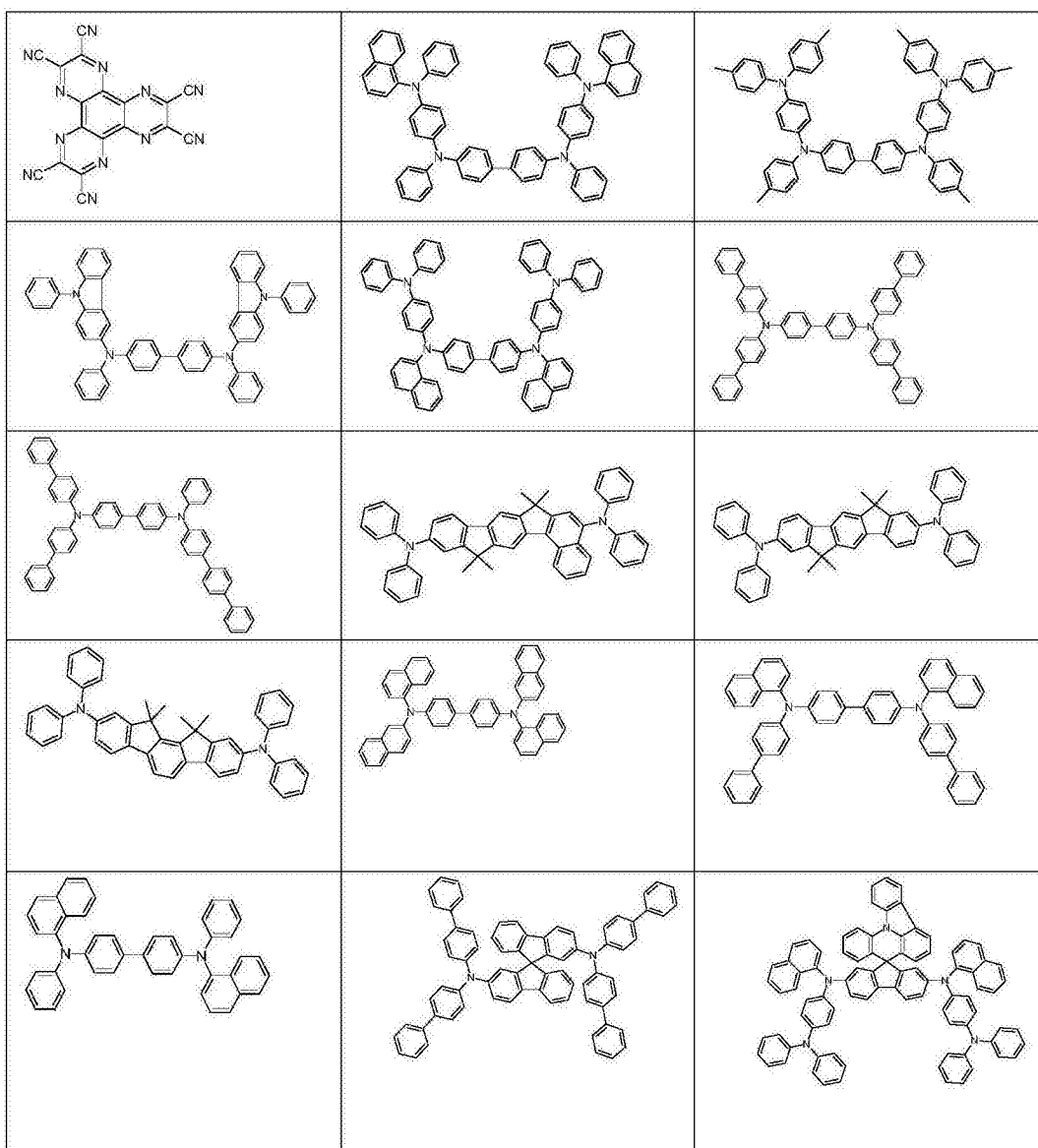
[0053] 可用于根据本发明的电致发光器件的空穴传输或空穴注入层中的优选空穴传输材料的实例是茛苳并茛苳胺和衍生物(例如根据W006/122630或W0 06/100896),如EP 1661888中所公开的胺衍生物,六氮杂苯并菲衍生物(例如根据W0 01/049806),具有稠合芳族环的胺衍生物(例如根据US 5061569),如W0 95/009147中所公开的胺衍生物,单苯并茛苳并茛苳胺(例如根据W0 08/006449),或二苯并茛苳并茛苳胺(例如根据W0 07/140847)。合适的空穴传输和空穴注入材料此外是上述化合物的衍生物,如JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、W0 01/049806、US 4780536、W0 98/030071、EP 891121、EP 1661888、JP 2006/253445、EP 650955、W0 06/073054和US 5061569中所公开的。

[0054] 合适的空穴传输或空穴注入材料此外是例如表3中所示的材料。

[0055] 表3



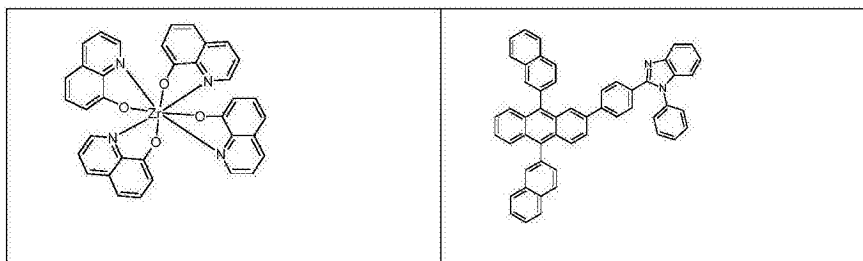
[0057]



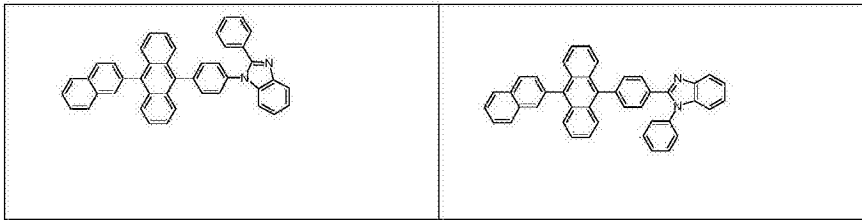
[0058] 可用于根据本发明的电致发光器件中的合适的电子传输或电子注入材料是例如表4中所示的材料。合适的电子传输和电子注入材料此外是上述化合物的衍生物，如JP 2000/053957、WO 03/060956、WO04/028217和WO 04/080975中所公开的。

[0059] 表4

[0060]



[0061]



[0062] 适于根据本发明的化合物的基质材料是酮,氧化磷,亚砷和砷,例如根据WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627或DE102008033943的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP (N,N-双咪唑基联苯)或如在WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP1205527或WO 08/086851中公开的咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 07/063754或WO 08/056746的,氮杂咪唑,例如根据EP1617710、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。

[0063] 关于进一步优选,可以使用具有并三苯结构的电荷传输材料,例如蒽和菲结构。并三苯结构是指具有确切三个稠合芳族环的稠合芳族烃结构。关于本发明的这个实施方式,并三苯结构不包括并四苯或并五苯结构。

[0064] 本发明的制剂可包含优选0.1至10重量%、更优选0.25至5重量%并且最优选0.5至4重量%的低分子量有机半导体材料。

[0065] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述有机半导体材料选自聚合物材料。

[0066] 如果所述有机半导体材料是聚合物,则其具有 $>5,000\text{g/mol}$ 、优选至少 $20,000\text{g/mol}$ 、更优选至少 $50,000\text{g/mol}$ 并且最优选至少 $100,000\text{g/mol}$ 的分子量 $M_w$ 。

[0067] 利用具有在 $5,000$ 至 $20,000,000\text{g/mol}$ 范围内、优选在 $20,000$ 至 $10,000,000\text{g/mol}$ 范围内、更优选在 $50,000$ 至 $5,000,000\text{g/mol}$ 范围内并且最优选在 $100,000$ 至 $2,000,000\text{g/mol}$ 范围内的分子量 $M_w$ 的有机半导体化合物可以实现令人惊讶的作用。所述有机半导体材料的分子量是指重均分子量。重均分子量 $M_w$ 可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量。

[0068] 在本申请中,术语“聚合物”被认为是指聚合化合物和树枝状大分子二者。根据本发明的聚合化合物优选具有 $10$ 至 $10,000$ 、更优选 $20$ 至 $5,000$ 并且最优选 $50$ 至 $2,000$ 个结构单元。此处聚合物的支化系数介于 $0$ (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。

[0069] 在本发明的一个优选的实施方式中,可用于本发明的聚合物可含有如在WO 02/077060A1、WO 2005/014689A2和WO 2010/136110A2中所公开并广泛列出的结构单元。这些通过参考并入本申请中。另外的结构单元可源自例如以下种类:

[0070] 第1组:影响、优选增强聚合物的空穴注入和/或空穴传输特性的单元;

[0071] 第2组:影响、优选增强聚合物的电子注入和/或电子传输特性的单元;

[0072] 第3组:具有来自第1组和第2组的单独单元的组的单元;

[0073] 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;

[0074] 第5组:改进从单重态向三重态的转移的单元;

[0075] 第6组:影响所得聚合物的发光颜色的单元;

[0076] 第7组:通常用作骨架的单元;

[0077] 第8组:影响所得聚合物的膜形态和/或流变特性的单元。

[0078] 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特性、即其含有来自第1组和/或第2组的单元的那些聚合物。

[0079] 具有空穴注入和/或空穴传输特性的来自第1组的结构单元例如是三芳基胺、联苯胺、四芳基-对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻啉、二氢吩噻、噻蒽、二苯并对二噻英、吩噻噻(phenoxathiylene)、咪唑、萘、噻吩、吡咯和咪喃衍生物以及具有高HOMO (HOMO=最高占用分子轨道)的其它含O、S或N的杂环化合物。这些芳基胺和杂环化合物优选在聚合物中产生大于-5.8eV(相对于真空水平)、特别优选大于-5.5eV的HOMO。

[0080] 具有电子注入和/或电子传输特性的来自第2组的结构单元例如是吡啶、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的杂环化合物。聚合物中的这些单元优选产生小于-1.9eV(相对于真空水平)、特别优选小于-2.5eV的LUMO。

[0081] 根据本发明的聚合物可优选含有来自第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)彼此直接键合或与增加空穴迁移率和电子迁移率二者的结构键合。这些单元中的一些可以充当发光体并将发光颜色改变为绿色、黄色或红色。这些单元的使用因此适于例如从原始发蓝光的聚合物产生其它发光颜色。

[0082] 来自第4组的结构单元(所谓的三重态发光体单元)是能够在高效率下、甚至在室温下从三重态发光,即展现电致磷光而非电致荧光的那些结构单元,其通常造成能量效率增加。对于本申请的目的,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。对于本申请的目的,三重态发光体被认为是指通过从三重态转移至较低能量态而能够在可见或NIR区发光的所有化合物。这也被称为磷光。适于这个目的首先是含有具有大于36的原子序数的重原子的化合物。优选是含有满足上述条件的d或f过渡金属的化合物。此处特别优选的是含有来自第8至10族的元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的相应结构单元。此处适于根据本发明的聚合物的结构单元例如是各种络合物,如例如WO02/068435 A1、WO 02/081488 A1和EP 1239526 A2中所述的。相应单体描述于WO 02/068435 A1和WO 2005/042548 A1中。

[0083] 根据本发明,优选使用在可见光谱区发光(红光、绿光或蓝光)的三重态发光体。

[0084] 所述三重态发光体可能是聚合物骨架的一部分(即在聚合物主链中)或者它可能位于聚合物的侧链中。

[0085] 来自第5组的结构单元是改进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使用时改善这些结构成分的磷光特性的那些。适于这个目的的特别是咪唑和桥连咪唑二聚体单元,如例如WO2004/070772 A2和WO 2004/113468 A1中所述的。此外适于这个目的是酮、氧化膦、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似化合物,如例如WO2005/040302 A1中所述的。

[0086] 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、芪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-亚芘基、2,7-亚芘基或4,9-亚芘基、3,9-亚菲基或3,10-亚菲基、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'-亚芪基、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、并五苯或菲衍生物,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吖啶酮的体系。

[0087] 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4,5-二氢芘衍生物、4,5,9,10-四氢芘衍生物、芴衍生物、9,9'-螺二芴衍生物、菲衍生物、9,10-二氢菲衍生物、5,7-二氢二苯并[ghi]庚英衍生物以及顺式茛并茛和反式茛并茛衍生物,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。

[0088] 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。

[0089] 来自第1至8组的上述单元以及另外的发光单元的合成是本领域普通技术人员所知的并描述于文献中,例如WO 2005/014689 A2、WO2005/030827 A1、WO 2005/030828 A1和WO 2010/136110 A2中。这些文件和其中引用的文献通过参考并入本申请中。

[0090] 可用于本发明的聚合物可含有一个或多个选自第1至8组的单元。此外可能优选的是,同时存在来自一个组的多于一种结构单元。

[0091] 能够合成发白光的共聚物的方式详细描述于例如WO2005/030827 A1、WO 2005/030828A1和WO 2010/136110 A2中。

[0092] 利用一种或多种具有高溶解性的聚合物有机半导体材料可以实现非常惊人的改进。优选的聚合物有机半导体材料可包含如下的汉森溶解度参数(Hansen Solubility parameter):在 $17.0$ 至 $20.0\text{MPa}^{0.5}$ 范围内的 $H_a$ 、在 $2$ 至 $10.0\text{MPa}^{0.5}$ 范围内的 $H_b$ 和在 $0.0$ 至 $15.0\text{MPa}^{0.5}$ 范围内的 $H_h$ 。更优选的有机半导体材料包含如下的汉森溶解度参数:在 $17.5$ 至 $19.0\text{MPa}^{0.5}$ 范围内的 $H_a$ 、在 $3.5$ 至 $8.0\text{MPa}^{0.5}$ 范围内的 $H_b$ 和在 $3.0$ 至 $10.0\text{MPa}^{0.5}$ 范围内的 $H_h$ 。

[0093] 利用具有根据汉森溶解度参数测定的至少 $3.0\text{MPa}^{0.5}$ 、优选至少 $4.5\text{MPa}^{0.5}$ 并且更优选至少 $5.0\text{MPa}^{0.5}$ 的半径的有机半导体材料可实现令人惊讶的作用。

[0094] 可根据如由Hansen和Abbot等提供的参照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)的Hansen Solubility Parameters in Practice HSPiP(实践中的汉森溶解度参数HSPiP),第3版,(软件版本3.0.38)来测定汉森溶解度参数。

[0095] 位置 $H_a$ 、 $H_b$ 和 $H_h$ 是有机半导体化合物的中心在三维空间中的坐标,同时半径给出溶解度延伸的距离,即如果半径较大,则其将涵盖更多的会溶解所述材料的溶剂,并且相反地

如果半径较小,则有限数目的溶剂将溶解所述有机半导体材料。

[0096] 根据本发明的一个特别方面,所述有机半导体材料可包含高玻璃化转变温度。优选地,所述有机半导体材料可具有根据DIN 51005测定的优选至少70°C、更优选至少100°C并且最优选至少125°C的玻璃化转变温度。

[0097] 根据本发明的一个特别实施方式,所述有机半导体化合物(OSC)可例如用作OFET的半导体通道中的活性通道材料(active channel material),或用作有机整流二极管的层成分。

[0098] 在其中OFET层含有OSC作为活性通道材料的OFET器件的情况下,其可为n型或p型OSC。半导体通道也可相同类型、即n型或p型的两种或更多种OSC化合物的复合物。此外,p型通道OSC化合物可例如与n型OSC化合物混合以用于掺杂OSC层。也可使用多层半导体。例如,所述OSC可以本征接近绝缘体界面并且高掺杂区域可另外与本征层(intrinsic layer)相邻涂布。

[0099] 优选的有机半导体化合物具有大于 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、更优选大于 $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 的FET电荷载流子迁移率。

[0100] 所述有机发光材料和电荷传输材料可选自本领域普通技术人员已知并描述于文献中的标准材料。根据本申请的有机发光材料是指发出具有在400至700nm范围内的 $\lambda_{\text{最大}}$ 的光的材料。

[0101] 根据本发明的一个特别实施方式,所述组合物优选包含0.1至10重量%、更优选0.25至5重量%并且最优选0.5至4重量%的具有至少10,000g/mol的分子量的有机半导体材料,优选为发光材料和/或电荷传输材料。

[0102] 另外可能优选并非以纯物质形式,而是以与任何期望类型的其它聚合物、低聚物、树枝状大分子或低分子量物质的混合物形式使用具有至少10,000g/mol的分子量的有机半导体化合物(OSC)。这些可能例如改进电子特性或者其自身发光。上文和下文中,混合物被认为是指包含至少一种聚合物组分或成膜小分子组分的组合物。

[0103] 本发明的制剂包含一种或多种有机溶剂。因此,本发明的制剂含有单一溶剂或者两种、三种或更多种的有机溶剂的混合物。

[0104] 在一个优选的实施方式中,所述制剂的至少一种溶剂的沸点 $\geq 90^\circ\text{C}$ 、优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 并且更优选 $\geq 200^\circ\text{C}$ 。

[0105] 如果本发明的制剂含有至少两种不同的溶剂,则所述至少两种不同溶剂中的两种溶剂的沸点差异 $\geq 10^\circ\text{C}$ 。

[0106] 如果本发明的制剂含有至少两种不同的溶剂,则所述至少两种溶剂中的两种溶剂的蒸气压差异 $\geq 2$ 倍,优选 $\geq 10$ 倍。

[0107] 本发明的制剂包含一种或多种有机溶剂,优选地至少一种芳族溶剂。所述溶剂优选选自芳族烃,如甲苯,邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯,三甲基苯(例如1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯和1,3,5-三甲基苯),萘满,其它单烷基苯、二烷基苯、三烷基苯和四烷基苯(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异构体,二甲基苯甲醚的2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-和3,5-异构体),萘衍生物,烷基萘衍生物(例如1-甲基萘和2-甲基萘),二氢萘和四氢萘衍生物。此外优选的是芳族酯(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、单烷基噻吩、二烷基噻吩和三烷基噻吩、2-烷基噻唑、苯并噻唑等、吡啶)、卤素亚芳基和苯胺衍生物。这些溶剂可包含卤素原子。

[0108] 特别优选的是：3-氟-三氟甲基苯、三氟甲基-苯、二噁烷、三氟甲氧基苯、4-氟-苯三氟化物、3-氟吡啶、甲苯、3-苯氧基甲苯、2-氟甲苯、2-氟-苯三氟化物、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-氯苯-三氟化物、二甲基甲酰胺、2-氯-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、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-氟藜芦醚、2,6-二甲基苯甲醚、苯胺、3-氟苯腈、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、乙酸苯基酯、N-甲基苯胺、苯甲酸甲酯、N-甲基吡咯烷酮、吗啉、1,2-二氢萘、1,2,3,4-四氢萘、邻甲基苯腈、藜芦醚、苯甲酸乙酯、N,N-二乙基苯胺、苯甲酸丙酯、二乙二醇丁甲醚、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。

[0109] 更优选的是芳族烃，特别是甲苯、二甲基-苯(二甲苯)、三甲基苯、萘满和甲基萘，芳族醚，特别是苯甲醚，和芳族酯，特别是苯甲酸甲酯。

[0110] 最优选的是芳族醚，特别是苯甲醚和其衍生物，例如烷基苯甲醚，和芳族酯，特别是苯甲酸甲酯。

[0111] 这些溶剂可以作为单一溶剂或者作为两种、三种或更多种的混合物的形式使用。

[0112] 优选的有机溶剂可包含如下的汉森溶解度参数：在17.0至23.2MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>d</sub>、在0.2至12.5MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>p</sub>和在0.9至14.2MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>h</sub>，如表5中所示。更优选的有机溶剂包含如下的汉森溶解度参数：在18.5至21.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>d</sub>、在2.0至6.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>p</sub>和在2.0至6.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>h</sub>。

[0113] 表5：有用溶剂的汉森溶解度参数

溶剂	H <sub>d</sub> [MPa <sup>0.5</sup> ]	H <sub>h</sub> [MPa <sup>0.5</sup> ]	H <sub>p</sub> [MPa <sup>0.5</sup> ]
1,2,3,4-四氢-1-萘酚	19.6	9.2	12.8
1,2,3,4-四氢萘	19.1	2.3	4.0
1,2,3,4-四甲基苯	18.7	1.8	1.6
[0114] 1,2,3,5-四甲基苯	18.7	1.8	1.6
1,2,3-三甲基苯	19.0	2.9	1.6
1,2,4,5-四甲基苯	18.7	1.8	1.6
1,2,4-三氯苯	20.5	6.9	2.7
1,2,4-三甲基苯	19.0	2.9	1.6

[0115]

溶剂	$H_d$ [MPa <sup>0.5</sup> ]	$H_h$ [MPa <sup>0.5</sup> ]	$H_p$ [MPa <sup>0.5</sup> ]
1,2-二氢萘	20.1	5.5	4.9
1,2-二甲基萘	21.0	1.7	5.2
1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚	17.9	1.0	3.0
1,3-苯并二氧杂环戊烯	19.7	7.4	7.9
1,3-二异丙基苯	17.5	0.2	1.1
1,3-二甲基萘	21.0	1.7	5.2
1,4-苯并二噁烷	19.5	8.7	7.2
1,4-二异丙基苯	17.5	0.6	1.6
1,4-二甲基萘	21.0	1.7	5.2
1,5-二甲基萘满	19.3	5.5	2.6
1-苯并噻吩	19.7	12.3	6.3
1-溴萘	23.1	10.3	6.1
1-氯甲基萘	22.1	9.9	5.3
1-乙基萘	20.7	7.8	4.4
1-甲氧基萘	21.4	10.5	7.5
1-甲基萘	21.7	8.4	4.5
1-甲基茛满	19.4	5.7	2.5
1-甲基吲哚	19.2	8.1	10.2
2,3,3-三甲氧基假吲哚	19.6	6.8	4.2
2,3-苯并呋喃	21.3	5.5	5.6
2,3-二氢苯并呋喃	19.9	9.5	6.6
2,3-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,4-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,5-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,6-二异丙基萘	18.3	3.5	2.2
2,6-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,6-二甲基萘	20.1	5.0	3.0
2-溴-3-溴(甲基)噻吩	19.3	7.3	6.6
2-溴甲基萘	22.0	9.4	7.2
2-溴萘	23.1	10.3	6.1
2-乙氧基萘	20.5	10.0	7.0
2-乙基萘	20.7	7.8	4.4
2-异丙基苯甲醚	17.7	4.3	5.4
2-甲基喹啉	20.0	7.8	4.0
2-甲基苯甲醚	18.3	5.1	6.2
2-甲基吲哚	17.8	9.7	4.8
2-苯氧基乙醇	18.7	8.5	13.0
3-苯氧基甲苯	19.7	4.1	4.2
3,4-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
3,5-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
3-溴喹啉	21.4	8.7	5.1
3-异丙基联苯	19.1	1.3	1.9



[0116]

溶剂	$H_d[\text{MPa}^{0.5}]$	$H_h[\text{MPa}^{0.5}]$	$H_p[\text{MPa}^{0.5}]$
3-甲基苯甲醚	18.7	5.7	5.4
4-苄基丙酮	18.3	8.8	5.0
4-异丙基联苯	19.0	2.5	1.9
4-甲氧基苄醇	19.0	8.5	13.3
4-甲基苯甲醚	18.6	5.9	7.2
4-苄基-2-丁酮	18.3	8.8	5.0
5,6,7,8-四氢-1-萘酚	19.6	7.2	10.9
5,6,7,8-四氢-2-萘酚	19.6	7.2	10.9
5,6,7,8-四氢-2-萘胺	20.1	7.9	8.6
5,6,7,8-四氢-1-萘胺	20.1	7.9	8.6
5-癸内酯	17.1	7.8	3.8
5-甲氧基茛满	19.8	9.8	4.0
5-甲氧基吡啶	17.4	12.3	7.8
5-叔丁基-间二甲苯	17.6	3.4	2.2
6-甲氧基-1,2,3,4-四氢萘	19.4	6.8	5.4
6-甲基喹啉	21.7	8.4	4.5
8-甲基喹啉	21.7	8.4	4.5
苯乙酮	18.8	10.8	5.5
苯甲醚	18.5	5.5	5.2
$\alpha$ -蒎烯	17.4	3.0	3.2
苯甲腈	19.2	11.9	4.7
苯并噻唑	21.3	5.5	5.6
乙酸苄酯	18.2	7.3	6.4
苄醇	19.1	6.7	14.2
溴苯	19.8	7.6	4.3
丁基苯	17.6	2.6	1.7
苯甲酸丁酯	17.7	5.9	5.2
环己基苯	18.6	1.0	1.6
十氢萘	17.5	0.4	1.0
二苯醚	19.9	2.9	3.3
二乙二醇丁甲醚	15.8	6.1	5.0
乙基苯基酮(苯丙酮)	18.3	8.9	5.3
乙基苯	18.2	2.7	2.1
苯甲酸乙酯	18.1	6.6	5.9
糠醇	18.1	6.7	11.9
$\gamma$ -萜品烯	18.0	2.5	2.8
己基苯	17.4	2.9	1.6
茛满	19.7	7.3	5.8
茛	20.3	4.4	5.4
异戊基苯	17.1	3.7	1.8
异丁基苯	17.1	2.9	1.6
异丙基苯(异丙苯)	17.8	2.0	1.1

溶剂	$H_d$ [MPa <sup>0.5</sup> ]	$H_b$ [MPa <sup>0.5</sup> ]	$H_p$ [MPa <sup>0.5</sup> ]
间甲基异丙基苯	18.1	2.0	2.1
均三甲苯	19.0	2.9	1.6
苯甲酸甲酯	18.5	7.9	6.4
甲基苯基乙酸酯	18.2	7.3	6.4
间二甲苯	18.8	3.1	2.7
正丁氧基苯	17.5	4.4	4.1
正丁基苯	17.6	2.6	1.7
苯甲酸正丙酯	17.8	6.6	6.3
正丙基苯	17.8	3.4	2.8
邻二氯苯	19.5	8.7	3.3
邻二乙基苯	17.7	0.7	1.9
邻乙基甲苯	18.0	1.9	2.8
邻二甲苯	18.4	2.0	2.9
戊基苯	17.4	3.0	1.8
对乙基甲苯	18.3	3.5	2.8
苯乙醚	18.1	4.6	4.6
乙酸苯酯	18.5	7.9	6.4
对异丙基甲苯(对甲基异丙基苯)	18.0	2.5	2.8
苯丙酮	18.3	8.9	5.3
苯甲酸丙酯	17.8	6.6	6.3
对二甲苯	18.7	3.3	3.3
仲丁基苯	17.2	2.2	1.6
叔丁基苯	17.2	1.3	2.9
萘满	19.1	2.3	4.0
噻吩	18.8	5.2	7.4
甲苯	18.6	4.0	2.2
藜芦醚	18.2	6.3	7.5

[0118]  $H_d$ 是指色散贡献

[0119]  $H_p$ 是指极性贡献

[0120]  $H_b$ 是指氢键贡献

[0121] 优选地,所述溶剂在所用压力下,非常优选地在大气压(1013hPa)下,具有<300°C的沸点或升华温度。还可以例如通过加热和/或减压来加速蒸发。

[0122] 通常,所述有机溶剂可以包含至少28mN/m、优选至少30mN/m、更优选至少32mN/m并且最优选至少35mN/m的表面张力。可以在25°C下使用FTA(First Ten Angstrom(第一个十埃))125接触角测角器来测量表面张力。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(第一个十埃)。优选地,可以使用悬滴方法来测定表面张力。

[0123] 为了作出粗略估算,可以通过在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(HSPiP手册)中详细说明了公式,使用汉森溶解度参数来计算表面张力。

[0124] 表面张力= $0.0146 \times (2.28 \times \delta H_d^2 + \delta H_p^2 + \delta H_h^2) \times MV_{01}^{0.2}$ , 其中:

[0125]  $H_d$ 是指色散贡献

[0126]  $H_p$ 是指极性贡献

[0127]  $H_h$ 是指氢键贡献

[0128]  $MV_{01}$ 是指摩尔体积。

[0129] 所述汉森溶解度参数可以根据如由Hanson和Abbot等提供的Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) program (实践中的汉森溶解度参数 (HSPiP) 程序) (第2版) 来确定。

[0130] 优选地, 所述溶剂可包含至少0.01、优选地至少0.1、优选地至少0.5、更优选地至少5、更优选地至少10并且最优选地至少20的相对蒸发速率(乙酸丁酯=100)。可根据DIN 53170:2009-08来确定相对蒸发速率。为了作出粗略估算, 可以使用利用如上文和下文所提及的HSPiP程序获得的汉森溶解度参数来计算相对蒸发速率。

[0131] 本发明的制剂包含优选至少70重量%、更优选至少80重量%并且最优选至少90重量%的一种或多种有机溶剂。

[0132] 为了进一步修改本发明制剂的性质, 它可以含有添加剂和/或助剂。在一个实施方式中, 本发明的制剂含有作为惰性粘结剂的至少一种聚合物材料作为添加剂。这意味着聚合物不具有半导体性质或与组合物中的任何半导体化合物发生化学反应。惰性聚合物粘结剂的低导电特性可以确定为低电容率。优选的根据本发明的粘结剂是低电容率的材料, 即在1,000Hz下具有3.3或更低的电容率( $\epsilon$ )的那些。有机粘结剂优选在1,000Hz下具有小于3.0、更优选2.9或更小的电容率。优选地, 有机粘结剂在1,000Hz下具有大于1.7的电容率。特别优选的是, 粘结剂的电容率在2.0至2.9的范围内。如上文和下文所用的术语“化学反应”是指在用于所述制剂、OLED器件、OTFT器件、OFET器件、太阳能电池、传感器、有机二极管和RFID器件的制造、储存、运输和/或使用的条件下, 非导电添加剂与有机发光材料和/或电荷传输材料的可能的氧化或其它化学反应。

[0133] 优选地, 聚合物粘结剂包括在1,000至50,000,000g/mol、更优选1,500至10,000,000g/mol并且最优选2,000至5,000,000g/mol范围内的重均分子量。利用具有优选 $\geq 10,000$ g/mol、更优选 $\geq 100,000$ g/mol的重均分子量的聚合物可以实现令人惊讶的作用。

[0134] 特别地, 所述聚合物可以具有在1.0至10.0范围内, 更优选在1.1至5.0范围内并且最优选在1.2至3范围内的多分散指数 $M_w/M_n$ 。

[0135] 通常, 聚合物粘结剂可分散或可溶于如上文和下文所述的本发明组合物的溶剂中。优选地, 聚合物粘结剂可溶于有机溶剂中, 并且聚合物粘结剂在溶剂中的溶解度为至少1g/1, 更优选至少5g/1并且最优选至少10g/1。

[0136] 根据本发明的一个特别实施方式, 所述组合物可包含优选0.1至10重量%、更优选0.25至5重量%并且最优选0.5至4重量%的聚合物粘结剂。

[0137] 根据一个特别实施方式, 聚合物粘结剂优选包含来自苯乙烯和/或烯烃的重复单元。优选的聚合物粘结剂可以包含至少80%、优选90%并且更优选99重量%的来自苯乙烯单体和/或烯烃的重复单元。

[0138] 苯乙烯单体是本领域众所周知的。这些单体包括苯乙烯, 侧链中具有烷基取代基的被取代苯乙烯如 $\alpha$ -甲基苯乙烯和 $\alpha$ -乙基苯乙烯, 环上具有烷基取代基的被取代苯乙烯如

乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯, 卤代苯乙烯如单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯。

[0139] 烯烃是由氢和碳原子组成的单体。这些单体包括乙烯、丙烯、丁烯、异戊二烯和1, 3-丁二烯。

[0140] 根据本发明的一个特别方面, 聚合物粘结剂是重均分子量在50,000至2,000,000g/mol范围内、优选100,000至750,000g/mol范围内、更优选在150,000至600,000g/mol范围内并且最优选在200,000至500,000g/mol范围内的聚苯乙烯。

[0141] 根据本发明的另一个实施方式, 聚合物粘结剂是重均分子量在40,000至120,000g/mol范围内、更优选在60,000至100,000g/mol范围内的聚-4-甲基苯乙烯。

[0142] 特别地, 粘结剂可以是重均分子量在1,000至20,000g/mol范围内、更优选在1,500至6,000g/mol范围内的聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯。

[0143] 有用且优选的聚合物粘结剂包含如下的汉森溶解度参数: 在15.7至23.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>d</sub>、在0.0至20.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>p</sub>和在0.0至12.5MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>h</sub>。更优选的聚合物粘结剂包含如下的汉森溶解度参数: 在17.0至21.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>d</sub>、在1.0至5.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>p</sub>和在2.0至10.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>h</sub>。最优选的聚合物粘结剂包含如下的汉森溶解度参数: 在19.0至21.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>d</sub>、在1.0至3.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>p</sub>和在2.5至5.0MPa<sup>0.5</sup>范围内的H<sub>h</sub>。

[0144] 汉森溶解度参数可以根据Hanson和Abbot等提供的Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) program (第2版) 来确定。

[0145] 有用的聚合物粘结剂的实例公开在WO 2011/076325A1的表1中。

[0146] 根据本发明的一个优选实施方式, 惰性粘结剂是具有在-70至160°C、优选0至150°C、更优选50至140°C并且最优选70至130°C范围内的玻璃化转变温度的聚合物。所述玻璃化转变温度可通过测量聚合物的DSC (DIN EN ISO 11357, 加热速率为10°C/分钟) 来测定。

[0147] 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、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、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、感光剂、稳定剂或抑制剂。

[0148] 利用挥发性润湿剂可实现令人惊讶的改进。如上文和下文使用的术语“挥发性”是指在不显著破坏这些材料或器件的条件(如温度和/或减压)下, 在这些材料已经沉积在OLED器件、OTFT器件、OFET器件、太阳能电池、传感器、有机二极管或RFID器件的基板上之后, 所述试剂可通过蒸发从所述一种或多种有机半导体材料除去。优选地这是指润湿剂在所用压力下、非常优选在大气压(1013hPa)下具有<350°C、更优选≤300°C、最优选≤250°C的沸点或升华温度。也可以例如通过加热和/或减压来加速蒸发。

[0149] 可通过包含具有类似沸点的挥发性组分的组合物来实现令人惊讶的作用。优选地, 润湿剂与有机溶剂的沸点差异在-50°C至50°C范围内, 更优选在-30°C至30°C范围内并且最优选在-20°C至20°C范围内。

[0150] 优选的润湿剂是非芳族化合物。关于进一步优选, 润湿剂是非离子化合物。特别可用的润湿剂包含至多35mN/m、优选至多30mN/m并且更优选至多25mN/m的表面张力。可使用FTA (第一个十埃) 125接触角测角器在25°C下测量表面张力。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(第一个十埃)。优选地, 可使用悬滴法来测定表面张力。

[0151] 根据本发明的一个特别方面, 有机溶剂与润湿剂的表面张力差异优选为至少1mN/m, 优选为至少5mN/m并且更优选为至少10mN/m。

[0152] 根据本发明的一个特别方面, 润湿添加剂可包含至少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并且最优选地至少20的相对蒸发速率(乙酸丁酯=100)。

[0153] 利用包含具有类似相对蒸发速率(乙酸丁酯=100)的溶剂和润湿剂的组合物可以实现出乎意料的改进。优选地, 润湿剂与有机溶剂的相对蒸发速率(乙酸丁酯=100)的差异在-20至20范围内, 更优选在-10至10范围内。根据本发明的一个优选实施方式, 润湿剂的相对蒸发速率(乙酸丁酯=100)与有机溶剂的相对蒸发速率(乙酸丁酯=100)的比率可能在230:1至1:230、优选20:1至1:20并且更优选5:1至1:5范围内。

[0154] 可通过包含至少100g/mol、优选至少150g/mol、更优选至少180g/mol并且最优选至少200g/mol的分子量的润湿剂来实现出乎意料的改进。合适且优选的不发生氧化或者不以其它方式与OSC材料发生化学反应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<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>烷烃, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>烯烃, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>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。

[0155] 有用且优选作为润湿剂的化合物的实例公开于WO 2011/076325A1中。

[0156] 优选地, 所述制剂包含优选至多5重量%、更优选至多3重量%并且最优选至多1重量%的润湿添加剂。优选地, 所述组合物包含0.01至5重量%、更优选0.05至3重量%并且最优选0.1至1重量%的润湿剂。

[0157] 优选地, 所述溶剂应该被选择以使得它可以与润湿剂一起, 优选地在同一加工步骤中, 从包含所述一种或多种有机半导体材料的涂布或印刷层蒸发。用于除去溶剂和挥发性添加剂的加工温度应该被选择以使得包含所述一种或多种有机半导体材料的层不被破坏。优选地, 沉积加工温度是0℃至135℃, 更优选10℃至100℃并且最优选10℃至80℃。

[0158] 优选地, 本发明的制剂包含在20至60mN/m、更优选25至45mN/m范围内的表面张力。所述表面张力可使用如上文和下文所提及的FTA(第一个十埃)125接触角测角器来测量。通过以适当方式选择所述一种或多种有机半导体材料和溶剂可以实现所述表面张力。使用如上文所提及的汉森溶解度参数对本领域普通技术人员提供有用的帮助。此外, 通过使用润湿剂、优选地如上文所提及的挥发性润湿剂可以实现所述表面张力。

[0159] 优选地, 所述制剂的粘度在1.5至100mPas范围内、优选在2.0至40mPas范围内、更优选在2.1至20mPas范围内并且最优选在2.1至15mPas范围内。所述粘度是在25℃的温度下通过在TA Instruments制造的AR-G2流变仪上测量来确定的。这是平行板几何结构测量的。

[0160] 本发明的另一个目的是用于制备本发明的制剂的方法。该目的的实现在于将所述一种或多种有机半导体材料溶解在一种或多种有机溶剂中(即制剂的制备), 然后过滤制剂。优选地, 所述制剂在其制备之后通过使用一个或多个薄膜滤器进行过滤。更优选地, 所

述制剂在其制备之后通过使用孔径 $\leq 2\mu\text{m}$ 、优选孔径 $\leq 500\text{nm}$ 、更优选孔径 $\leq 200\text{nm}$ 并且最优选孔径在 $\leq 50$ 至 $\leq 200\text{nm}$ 范围内选择的一个或多个薄膜滤器进行过滤。

[0161] 在另一个优选的实施方式中,所述制剂在其制备之后使用薄膜滤器过滤多于一次,优选多于3次,更优选多于10次并且最优选多于100次。

[0162] 在制备器件的过程中,将包含所述一种或多种有机半导体材料的层沉积在基板上,接着除去存在的溶剂以及任何挥发性添加剂,以形成膜或层。

[0163] 所述基板可以是适于制备OLED、OTFT、OFET、太阳能电池、传感器、有机二极管或RFID器件的任何基板,或者也可以是所述OLED、OTFT、OFET、太阳能电池、传感器、有机二极管或RFID器件,或其一部分。合适且优选的基板是例如玻璃,ITO涂布玻璃,具有包括PEDOT、PANI的预涂层的ITO玻璃,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺的柔性膜,和具有ITO的柔性膜,或其它导电层和阻挡层例如Vitex膜。

[0164] 可以通过本领域普通技术人员已知并在文献中描述的标准方法来实现包含所述一种或多种有机半导体材料的层的沉积。合适且优选的沉积方法包括液相涂布和印刷技术。非常优选的沉积方法包括(但不限于)浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、辊筒印刷、反向辊筒印刷、平版胶印印刷、柔性版印刷、卷筒印刷、喷涂、帘涂、刷涂、气刷涂布、狭缝式染料涂布或移印。凹版、柔性版和喷墨印刷是特别优选的。

[0165] 优选通过蒸发,例如通过使沉积层暴露于高温和/或减压,优选地在 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $135^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $10^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ 并且最优选 $10^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的温度下来实现溶剂和任何挥发性导电添加剂的去除。

[0166] 包含所述一种或多种有机半导体材料的层的厚度优选是 $1\text{nm}$ 至 $10\mu\text{m}$ ,更优选 $1\text{nm}$ 至 $500\text{nm}$ ,最优选 $2$ 至 $150\text{nm}$ 。

[0167] 除了如上文和下文所述的材料和方法之外,OLED器件、OTFT器件、OFET器件、太阳能电池、传感器、有机二极管或RFID器件和其组件可以从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来制备。

[0168] 应理解,可在仍落在本发明的范围内的情况下对本发明的前述实施方式作出改变。除非另外说明,否则本说明书中公开的每个特征可被提供相同、等效或类似目的的可选特征代替。因此,除非另外说明,否则所公开的每个特征仅是通用系列的等效或类似特征的一个实例。

[0169] 本说明书中公开的所有特征可以以任何组合来组合,但其中至少一些这样的特征和/或步骤相互排斥的组合除外。特别是,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,在非必要组合中描述的特征可单独地(不以组合形式)使用。

[0170] 应理解,上述许多特征,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的实施方式的一部分有创造性。除了目前所要求保护的任何发明之外或代替目前所要求保护的任何发明,可寻求这些特征的独立的保护。

[0171] 除非上下文另外明确说明,否则本文中如本文所用的复数形式的术语应理解为包括单数形式,反之亦然。

[0172] 在整个本说明书的描述和权利要求书中,词语“包含”和“含有”和所述词语的变体例如“包括”和“具有”是指“包括但不限于”,并非旨在(并且不)排除其它组分。

[0173] 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,如下文所用的术语“聚合物”同样也包括低聚物和树枝状大分子。树枝状大分子通常是支链的大分子化合物,其由多官能的核心基团组成,其它的支链单体以规则的方式附加在所述核心基团上得到树状结构,如例如M.Fischer和F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* (德国应用化学国际版) 1999, 38, 885中所述的。

[0174] 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原子还可被杂原子代替,从而使得一个 $\pi$ 轨道与另一个 $\pi$ 轨道相互作用横越插入的 $\sigma$ 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)单键和多键(例如双键或三键)的骨架,但确实也包括具有单元如1,3-亚苯基的聚合物。“主要地”在这方面是指具有天然(自发)存在的缺陷的聚合物,所述缺陷可能导致所述共轭的中断,但这样的聚合物仍被视为共轭聚合物。在这个含义中也包括如下聚合物,其中骨架例如包含如下的单元,例如芳基胺、芳基磷和/或特定杂环化合物(即经由N、O、P或S原子共轭),和/或金属有机络合物(即经由金属原子共轭)。术语“共轭连接基团”是指连接由具有 $sp^2$ 杂化或 $sp$ 杂环的C原子或杂原子构成的两个环(通常为芳族环)的基团。也参见“*IUPAC Compendium of Chemical terminology* (IUPAC化学术语一览表), 电子版”。

[0175] 除非另外说明,否则以数均分子量 $M_n$ 形式或以重均分子量 $M_w$ 形式给出分子量,除非另外说明,否则其是通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准物来测定。

[0176] 除非另外说明,否则聚合度( $n$ )是指数均聚合度,以 $n = M_n/M_u$ 给出,其中 $M_u$ 是单个重复单元的分子量。

[0177] 术语“小分子”是指单体的、即非聚合的化合物。

[0178] 除非另外说明,否则固体的百分比是重量百分比(“重量%”),液体的百分比或比率(如例如在溶剂混合物中)是体积百分比(“体积%”),并且所有温度以摄氏度( $^{\circ}C$ )给出。

[0179] 除非另外说明,否则以百分比或ppm给出的混合物组分如导电添加剂的浓度或比例是关于包括溶剂的整个制剂。

[0180] 现在将通过参照以下实施例来更详细地描述本发明,所述实施例仅是示例性的而不限制本发明的范围。

#### [0181] 实施例

##### [0182] A. 聚合物OLED照明面板

[0183] 为了展示本发明,使用旋涂工艺制造聚合物OLED发光面板。为制备平面、弯曲玻璃片或平面、弯曲或柔性聚合物片,使用例如PET。使用平面玻璃片描述该实施例。在该玻璃片上,使用常规旋涂工艺制造OLED器件,如例如W02004/037887A2或EP1134269A2中所述的。

[0184] 在玻璃或聚合物基板上,通过以常规方式蒸发或溅射铟锡氧化物薄膜来形成透明电极。被涂布基板通过用EL级水冲洗和接着用异丙醇冲洗来清洁,并且通过用干燥氮气吹拂来干燥。干燥后,通过臭氧等离子体处理将基板活化20分钟。

[0185] 对于进一步涂布,制备三种不同的涂料油墨以形成空穴传导层、空穴注入层和发光层。

[0186] 以下材料被配制为油墨用于旋涂:

[0187] -空穴传导层:PEDOT-PSS (Clevios A14083, 贺利氏公司 (Heraeus));

[0188] -空穴注入层:HIL-012 (默克公司);

[0189] -发光层:SPW-138 (默克公司);

[0190] 实施例1

[0191] 在受控和清洁气氛(氮气,根据US FED STD 209D的100级或根据ISO 14644-1的ISO 5级洁净室)的手套箱中,将空穴注入和发光材料溶解在甲苯(Lichrosolv,默克公司)中以形成1重量%的固体溶液。

[0192] 实施例1a

[0193] 使用3个孔径为2 $\mu$ m/500nm/200nm的平面薄膜过滤器(Entegris,FL P1000型,孔径为2 $\mu$ m/500nm/200nm)的级联来过滤根据实施例1的三种油墨。

[0194] 实施例1b

[0195] 将根据实施例1a的油墨的过滤重复两次。

[0196] 实施例1c

[0197] 将根据实施例1a的油墨的过滤重复100次。

[0198] 在粒子计数器(RION KS40BF)上测量根据实施例1、1a、1b和1c的油墨样品,以计数大于200nm的粒子的粒子含量。

[0199] 对于根据实施例1的油墨和根据实施例1a至1c的过滤之后的油墨,通过旋涂将油墨涂布在预处理的ITO涂布玻璃基板上并退火以形成如W02004/037887A2中所述的OLED器件。

[0200] 在涂布和退火工艺之后,器件堆叠由Ba/A1反电极涂布,并使用常规真空涂布由A1涂层密封。

[0201] 层厚度为50nm的空穴传导层,20nm的空穴注入层,和50nm的发光层,接着是2nm蒸发Ba层和100nm的蒸发A1。

[0202] 所述器件显示白光发射,在1,000cd/m<sup>2</sup>下的效率为13lm/W。

[0203] 通过在光学显微镜中计数点缺陷,在1,000尼特的发光下研究所述器件。鉴定出两种缺陷:

[0204] -直径为约0.5至20 $\mu$ m的小缺陷(黑点),和

[0205] -大于50 $\mu$ m的大缺陷。这些大的缺陷导致器件的不稳定性,并且在器件的发光期间缺陷增长。

[0206] 数据示于表6中,对于每个实施例为5个器件的结果。

[0207] 表6

实施例	粒子计数 粒子数目 > 500 nm/10 ml 油墨	每 cm <sup>2</sup> 的小缺陷数 目(黑点)	每 cm <sup>2</sup> 的大且增长 的缺陷数目
[0208] 实施例 1	1-5 × 10 <sup>6</sup>	> 100	> 10
实施例 1a	1-3 × 10 <sup>4</sup>	1-3	< 1
实施例 1b	300-500	< 0.2	无缺陷
实施例 1c	10-20	无缺陷	无缺陷

[0209] 在对缺陷计数后,在扫描电子显微镜(JEOL)中研究器件。器件上所有的所研究黑点显示直径约1至20 $\mu$ m的对器件的结构损伤。令人惊讶的是,在多于80%的所研究黑点中,损伤是由小于1 $\mu$ m并且明显没有电活性的粒子造成的。

[0210] 由于局部针孔或短切,大的缺陷被鉴定为热过载造成碳化的损伤区域。在一些情



况下,在损伤区域的中心可以鉴定出小于1μm的小金属粒子(Fe、Cr、Ni、Al)。

[0211] B.OLED TV测试面板

[0212] 为了展示本发明,OLED TV面板的特性显示在3英寸测试基板上。该基板具有OLED TV面板的像素结构,但仅在有限数量的像素上表征整个面板的生产过程。

[0213] 所述基板由玻璃载体、根据标准方法由钢锡氧化物制成的常规电极结构和例如根据US2003/0137242A1的库结构组成。所述测试基板如果使用无源矩阵接触模式来电气访问每个单个像素,则简化了TV面板。该技术可以通过使用由薄膜晶体管制成的商业薄膜晶体管有源矩阵模式而容易地缩放并应用于更大尺寸的TV面板上。

[0214] 在所选择的基板上,通过使用三种不同的油墨在每个像素上喷墨印刷来印刷三层器件。对于性能测试,所述器件仅制成红色发光OLED器件。它由空穴注入层、空穴传输层和红色发光层的喷墨涂布制成。在印刷发光层之后,以常规的真空处理方式蒸发电子注入层和金属触点,并将器件密封。通过如例如W02010/093592A1中所述的标准方法喷墨制备单个像素。

[0215] 用于处理的三种油墨(Merck公司:用于空穴注入层的MBL3-6620,用于空穴传输层的MHL3-0119和用于红色发光层的MRE3-0117)通过两种不同的过滤处理。

[0216] 实施例2a

[0217] 通过50μm纸过滤器来过滤油墨。

[0218] 实施例2b

[0219] 油墨通过100nm薄膜过滤器(Entegris FL-P1000,0.1μm)10次,发红色光油墨(Merck公司:MRE3-0117)另外使用0.05μm薄膜过滤器(Entegris FL-P1000,0.05μm)过滤10次。

[0220] 通过将油墨通过商业粒子计数器(RION KS40BF)来测量其粒子含量。根据实施例2a处理的三种油墨在10ml每种油墨中显示 $>8 \times 10^5$ 个尺寸大于500nm的粒子的粒子含量,并且在10ml油墨中显示多于4000个尺寸大于2μm的粒子的粒子计数。根据实施例2b的过滤处理后,所述油墨在10ml每种油墨中显示少于100个尺寸大于500nm的粒子的粒子含量,并且在10ml油墨中显示少于5个大于2μm的粒子。

[0221] 在处理器件之后,通过光学检查系统检查每个像素,以鉴定和测量像素内的黑点。

[0222] 在总数19个测试基板上,计数可见黑点的数目,如表7所示。

[0223] 表7

	尺寸在 $> 1 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$ 范围内的黑点数目	尺寸在 $> 10 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 范围内的黑点数目
[0224] 根据实施例 2a 的油墨	>10,000	> 1,000
根据实施例 2b 的油墨	70	59

[0225] 表7:用根据实施例2a和2b的油墨制备的总共19个测试基板上的黑点计数

[0226] 通过光谱分析,表明OLED像素的损伤区域的黑点尺寸可能与导致损伤的黑点内部的粒子尺寸相关。结果示于表8中。

[0227] 表8

[0228]								
[0229] 黑点尺寸	μm	1.8	4.9	7.6	9.8	12.7	19	19.4
粒度	μm	1.0	1.5	2.3	4.1	4.3	2.8	3.7

[0230] 表8:黑点尺寸和导致相关黑点的粒子的测量尺寸

[0231] 令人惊讶的是,发现黑点的尺寸是产生这些黑点的粒子的1.8至6.8倍。

[0232] C.有机太阳能电池

[0233] 为了在有机太阳能电池上展示本发明,在2.5cm×2.5cm的玻璃片上形成小型太阳能电池的多电池阵列。在这些玻璃片上,使用目前发展水平的溅射工艺涂布基于ITO的厚度为100nm的透明触点。在即将进一步涂布之前,将基板在异丙醇中清洁并在氮气流下干燥。O<sub>2</sub>等离子体处理使基板准备好进一步涂布。在该基板上,在受控和清洁的气氛(氮气,根据US FED STD 209D的100级或根据ISO 14644-1的ISO 5级洁净室)的手套箱中,使用旋涂程序来涂布有机太阳能电池堆叠。对于旋涂工艺,使用以下涂布溶液。

[0234] PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐),1重量%于水中)的第一涂布溶液和P3HT/PCBM(聚(3-己基噻吩)/[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯;比率P3HT/PCBM 1/1,呈1重量%氯苯溶液形式)的第二涂布溶液。

[0235] 实施例3a

[0236] 将两种涂布溶液一次通过50μm纸滤器来过滤。

[0237] 实施例3b

[0238] 将两种涂布溶液通过50μm纸滤器和200nm PTFE过滤器的组合来过滤。

[0239] 实施例3c

[0240] 将两种涂布溶液通过50μm纸滤器过滤一次并且其后通过200nm PTFE过滤器过滤30次。

[0241] 制备后,用粒子计数器(RION 41A)研究涂布溶液。对于大于500nm的粒子的测量通道,粒子计数在表9中示出。

[0242] 表9

	实施例 3a	实施例 3b	实施例 3c
[0243] 在 10 ml 溶液中 > 500 nm 的粒子数目	10,000 - 100,000	500-1,000	80 - 120

[0244] 表9:根据实施例3a-c制备的涂布溶液的粒子计数范围

[0245] 在所述等离子体处理之后,直接在基板上通过旋涂(2000rpm,90s)涂布根据实施例3a-c的第一涂布溶液。涂布后,将片材在空气中在热板上180℃加热10分钟。在受控和清洁气氛(氮气,根据US FED STD209D的100级或根据ISO 14644-1的ISO 5级洁净室)的手套箱中,也通过旋涂(1,000rpm,60s)进行第二涂布溶液的涂布。将涂层在氮气下在热板上180℃退火10分钟。

[0246] 在该旋涂程序之后,在标准实验室真空涂布机中,使用荫罩通过铝蒸发用100nm铝膜涂布基板。使用的荫罩具有100个1mm×1mm正方形孔,并且在涂布基板的表面上形成10×10等距的单个铝正方形的铝触点图案。最后将涂布基板在热板上在氮气(120℃,10分钟)下进行温度处理。结果,实现了100个1mm×1mm的小太阳能电池点的太阳能电池阵列并提供用于测量。

[0247] 在太阳能电池测试仪上利用每个单电池的U/V特性进行电性能表征,所述测试仪从玻璃侧用1,000W/m<sup>2</sup>的光照射总阵列。基于所测量的U/V结果,计算每个单点的太阳能效率。不同单个太阳能电池所达到的效率值从0%(缺陷电池点)到1.65%最大值(无缺陷电池

点)之间变化。为了证明用根据实施例3a-c的不同涂布溶液制备的影响,结果分成三组:

[0248] 缺陷电池点:效率从0%到0.5%

[0249] 损伤点:效率从0.5%到1.3%

[0250] 完美点:效率从1.3%到1.65%

[0251] 结果收集在表10中。

[0252] 表10

[0253]

	缺陷电池点	损伤点	完美电池点
实施例3a	22%	63%	15%
实施例3b	2%	22%	76%
实施例3c	<1%	12%	88%

[0254] 表10:根据实施例3a-c制备的具有100个点的电池基板(每个实施例平均3个基板)的缺陷和损伤的太阳能电池点的平均数目

[0255] 测量后,通过光学显微镜检查所选择的缺陷和损伤的电池点。

[0256] 对于直接在电池区域或非常接近于电池区域的所有缺陷点,可以鉴别出损伤空间,并且在几乎所有这些损伤空间中,黑色粒子可被鉴定为直径高达100 $\mu\text{m}$ 的区域的电池的膜结构损伤的主要原因。

[0257] 对于损伤点,光学检查的结果是不同的。在份额超过50%的所检查的损伤点中,可以发现膜结构的干扰,所述膜结构的干扰被识别为膜的至少一个层的厚度变化。该厚度变化通过围绕损伤中心的不规则形状的光学衍射环图案可见,这与膜中包括粒子有关。