



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108369997 B

(45)授权公告日 2020.03.24

(21)申请号 201680072762.X

(22)申请日 2016.11.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108369997 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(30)优先权数据
15200139.2 2015.12.15 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/001905 2016.11.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/102048 EN 2017.06.22

(73)专利权人 默克专利有限公司
地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 加埃勒·贝亚拉
克里斯托夫·莱昂哈德 曾信荣

伊里娜·马丁诺娃
奥雷莉·吕德曼 埃德加·克吕热
安雅·雅提斯奇
曼纽尔·汉布格尔 陈莉惠
帕维尔·麦斯凯万茨
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 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.
H01L 51/56(2006.01)

(56)对比文件
TW 201033301 A, 2010.09.16, 说明书第7页
第20行-第14页第23行, 表1, 附图1-2.
CN 105431910 A, 2016.03.23, 全文.
US 2003127977 A1, 2003.07.10, 全文.

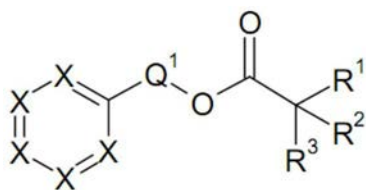
审查员 孔敏
权利要求书4页 说明书51页 附图1页

(54)发明名称
作为用于有机电子制剂的溶剂的含芳族基团的酯

(57)摘要
本发明涉及用于制造有机电子器件(OLED)的制剂,所述制剂包含(A)至少一种含有芳族基团的特定酯溶剂和(B)至少一种选自以下的有机功能材料:有机导体、有机半导体、有机荧光化合物、有机磷光化合物、有机光吸收化合物、有机光敏化合物、有机光敏化剂和其它的有机光活性化合物,所述其它的有机光活性化合物选自过渡金属、稀土金属、镧系元素和钪系元素的有机金属络合物。

100 nm	Al 阴极
40 nm	ETL
10 nm	HBL
60 nm	G-EML
20 nm	HTL
20 nm	HIL
50 nm	ITO阳极
	基底

1. 一种制剂,所述制剂包含
(A) 至少一种根据通式 (I) 的酯溶剂:



通式(I)

其中R¹是H或R³;R²是H或R³;并且R³可彼此相同或不同,并且在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基基团,具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团和具有4至12个碳原子的支链的炔基基团,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可任选地被-O-、-S-或-Si(R⁵)₂-代替;或者

R¹和R²一起表示=CH₂;并且R³选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基基团,具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团和具有4至12个碳原子的支链的炔基基团,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可任选地被-O-、-S-或-Si(R⁵)₂-代替;并且

其中X在每次出现时独立地选自N或CR⁴,条件是不超过三个X选作N;

R⁴在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基、烷氧基或烯基基团,具有4至12个碳原子的支链的炔基基团,和SiR⁵₃;

R⁵在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团和具有3至12个碳原子的支链的烷基或烷氧基基团;

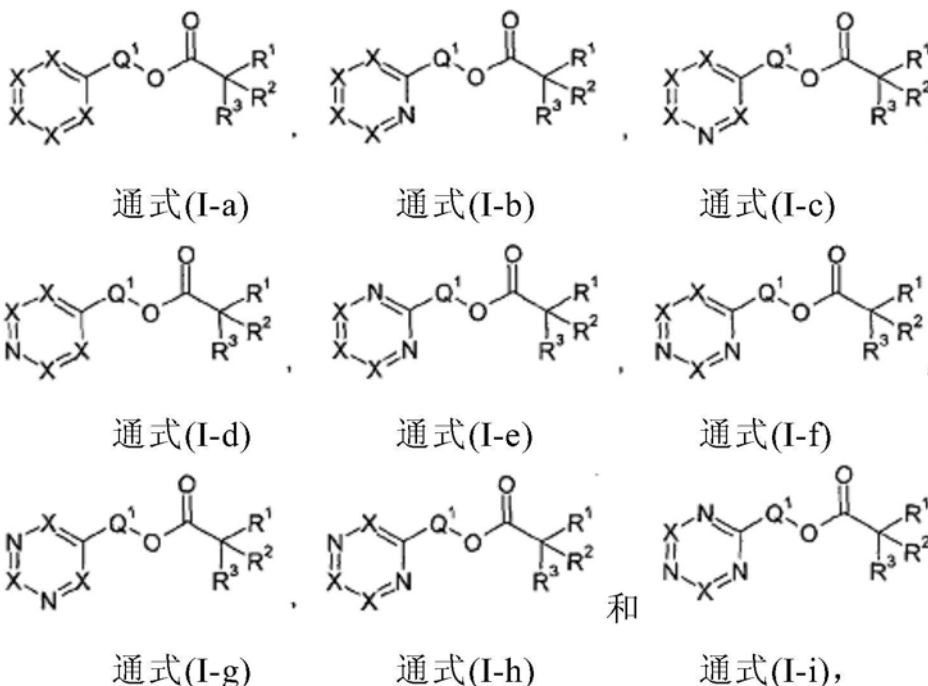
Q¹不存在或是具有1至10个碳原子的亚烷基基团,所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代,其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系;并且

条件是如果Q¹不存在,则R³不是氢;和

(B) 至少一种选自以下的有机功能材料:有机导体、有机半导体、有机光吸收化合物、有机光敏化合物、有机光敏化剂和其它的有机光活性化合物,所述其它的有机光活性化合物选自过渡金属、稀土金属和钪系元素的有机金属络合物。

2. 根据权利要求1所述的制剂,

其中根据通式 (I) 的所述酯溶剂选自通式 (I-a) 至 (I-i):



其中在通式 (I-a) 至 (I-i) 中,每个X是CR⁴;并且R⁴在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基、烷氧基或烯基基团,具有4至12个碳原子的支链的炔基基团,和SiR⁵₃;

R⁵在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团和具有3至12个碳原子的支链的烷基或烷氧基基团;

其中在通式 (I-a) 至 (I-i) 中,Q¹不存在或是具有1至6个碳原子的亚烷基基团,所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代,其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系。

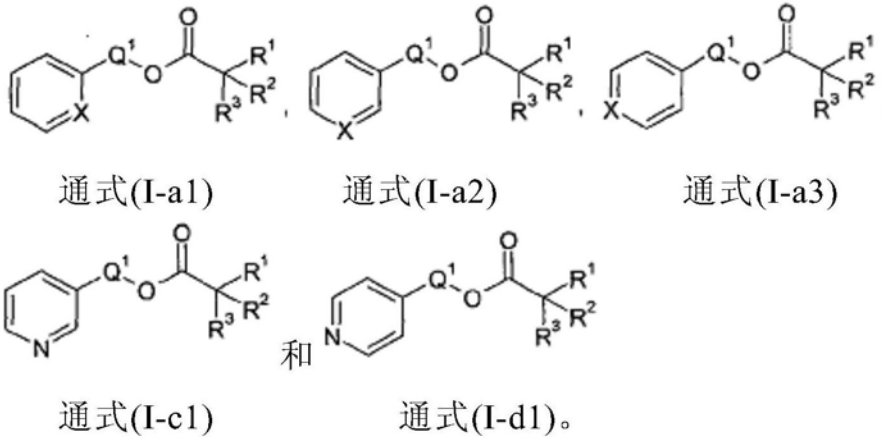
3. 根据权利要求1或2所述的制剂,

其中R⁴在每次出现时独立地选自氢,具有1至6个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有2至6个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至6个碳原子的支链的烷基、烷氧基或烯基基团,具有4至6个碳原子的支链的炔基基团,和SiR⁵₃,

其中R⁵在每次出现时独立地选自氢,具有1至6个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团和具有3至6个碳原子的支链的烷基或烷氧基基团。

4. 根据权利要求1或2所述的制剂,

其中根据通式 (I) 的所述酯溶剂选自通式 (I-a1)、(I-a2)、(I-a3)、(I-c1) 和 (I-d1):



5. 根据权利要求1或2所述的制剂,

其中 R^1 为H或 R^3 ; R^2 为H或 R^3 ; 且 R^3 在每次出现时独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基及它们的异构体; 或者

其中 R^1 和 R^2 一起表示 $=CH_2$; 并且 R^3 选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基及它们的异构体。

6. 根据权利要求5所述的制剂,

其中 R^1 为H或 R^3 ; R^2 为H或 R^3 ; 且 R^3 在每次出现时独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3-甲基丁-2-基、2-甲基丁-2-基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基戊-2-基、3-甲基戊-2-基、2-甲基戊-3-基、3-甲基戊-3-基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、2,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁-2-基、2,2-二甲基丁基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基; 或者

其中 R^1 和 R^2 一起表示 $=CH_2$; 并且 R^3 选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3-甲基丁-2-基、2-甲基丁-2-基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基戊-2-基、3-甲基戊-2-基、2-甲基戊-3-基、3-甲基戊-3-基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、2,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁-2-基、2,2-二甲基丁基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基。

7. 根据权利要求1或2所述的制剂, 其中所述酯溶剂在室温下为液体。

8. 根据权利要求1或2所述的制剂, 其中所述酯溶剂的沸点为 $400^{\circ}C$ 以下, 其中所述沸点是在760mmHg的压力下测量的。

9. 根据权利要求1或2所述的制剂, 其中所述制剂的粘度在 $0.8mPa \cdot s$ 至 $50mPa \cdot s$ 的范围内。

10. 根据权利要求1或2所述的制剂, 其中所述制剂的表面张力在 $15mN/m$ 至 $80mN/m$ 的范围内。

11. 根据权利要求1或2所述的制剂, 其特征在于, 基于所述制剂中溶剂的总量, 所述酯溶剂的含量在0.5体积%至100体积%的范围内。

12. 根据权利要求1或2所述的制剂, 其特征在于, 所述制剂含有至少一种选自以下的附加溶剂: 取代和未取代的芳族或直链的酯; 取代和未取代的芳族或直链的醚; 取代或未取代

的芳烃衍生物；茛满衍生物；取代和未取代的芳族或直链的酮；取代和未取代的杂环化合物；氟化或氯化的烃；以及直链或环状的硅氧烷。

13. 根据权利要求1或2所述的制剂，其特征在于，所述有机功能材料的溶解度在1g/l至250g/l的范围内。

14. 根据权利要求1或2所述的制剂，其特征在于，基于所述制剂的总重量，所述有机功能材料在所述制剂中的含量在0.001重量%至20重量%的范围内。

15. 根据权利要求1或2所述的制剂，其特征在于，所述至少一种有机功能材料选自荧光发光体、磷光发光体、基质材料、激子阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、n型掺杂剂、p型掺杂剂、宽带隙材料、电子阻挡材料和空穴阻挡材料。

16. 根据权利要求15所述的制剂，其特征在于，所述有机半导体是聚合物化合物、非聚合物化合物或聚合物化合物与非聚合物化合物的共混物。

17. 一种用于制备根据权利要求1至16中的任一项所述的制剂的方法，其中将所述酯溶剂、任选的其它溶剂和所述至少一种有机功能材料混合。

18. 一种用于制造电子器件的方法，其特征在于，将根据权利要求1至16中的任一项所述的制剂施加在表面上且随后干燥，来制备所述电子器件的至少一个层。

19. 一种电子器件，所述电子器件是可通过根据权利要求18所述的方法获得的。

作为用于有机电子制剂的溶剂的含芳族基团的酯

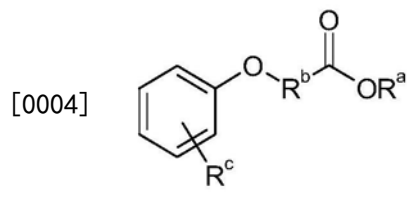
技术领域

[0001] 本发明涉及用于制造有机电子 (OE) 器件的制剂,其包含至少一种含芳族基团的酯溶剂和至少一种特定的有机功能材料。该制剂特别适用于通过喷墨印刷或旋涂工艺制备有机发光器件 (OLED)。

背景技术

[0002] 已经长时间通过真空沉积方法制造 OLED。其它技术如喷墨印刷由于其优点如成本节约和可扩展性最近已经被充分地研究。多层印刷的主要挑战之一是识别和调节相关参数,以获得油墨在基底上的均匀沉积以及良好的器件性能。特别地,材料的溶解性、溶剂的物理参数 (表面张力、粘度、沸点等)、印刷技术、加工条件 (空气、氮气、温度等) 和干燥参数是可显著影响像素图案并由此影响器件性能的特性。在这些特征中,合适溶剂的选择至关重要。

[0003] 作为实例,US2014/0097406A1 描述了用于形成有机电子器件 (例如 OLED) 的有机层的液体组合物 (例如喷墨流体)。所述液体组合物包含混合在溶剂中的小分子有机半导体材料,其中所述溶剂由以下表示:



[0005] 其中 R^a 是 C_{1-6} 烷基; R^b 是 C_{1-6} 烷基; 并且 R^c 是一种或多种独立地选自 C_{1-6} 烷基和芳基的任选取代基。作为实例,将苯氧基乙酸甲酯 (MPA) 用作根据 US2014/0097406A1 的液体组合物中的溶剂。

[0006] 以类似的方式,US2011/0220886A1 描述了包含具有脂族环或芳族环的溶剂和葱衍生物的有机电致发光材料组合物。在 US2011/0220886A1 中邻苯二甲酸二甲酯、乙酸 2-乙基苯酯、乙酸邻甲苯酯被提及作为溶剂的具体实例。

[0007] 从 W02010/010337A1 已知用于制造发光器件的组合物,其基于包含苯甲酸丁酯 (40 体积%)、苯甲酸甲酯 (40 体积%) 和 4-甲基苯甲醚 (20 体积%) 的溶剂体系。

[0008] 技术问题和发明目的

[0009] 如上所述,已经提出了在用于喷墨印刷的有机电子器件中的许多溶剂。然而,在沉积和干燥过程期间发挥决定性作用的重要参数的数量使得溶剂的选择非常有挑战性。因此,仍需改进用于通过喷墨印刷沉积的含有有机功能材料如半导体的制剂。本发明人已经发现,特定有机发光材料特别难以使用喷墨印刷型技术有效地沉积。特别地,本发明人已经发现,使用标准溶剂,包含半导体有机主体材料和发光金属络合物的组合物可能产生差的印刷性能。例如,已经发现将标准溶剂用于这种组合物给出非常差的滴落方向性。因此,本申请人试图开发专门适用于印刷这种组合物的溶剂体系。

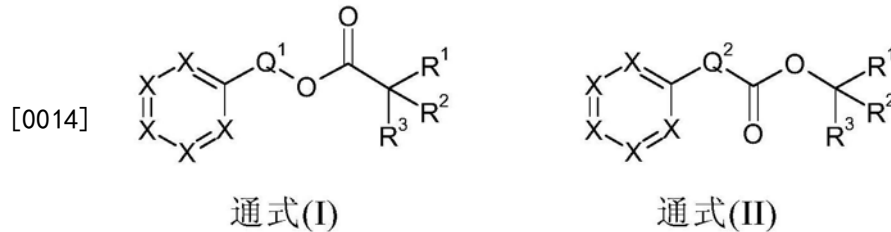
[0010] 本发明的一个目的是提供一种有机功能材料的制剂,其能受控沉积以形成具有良

好层特性和性能的有机半导体层。本发明的另一个目的是提供一种有机功能材料的制剂，其在用于喷墨印刷方法时能在基底上均匀地施加墨滴，由此产生良好的层特性和性能。

[0011] 解决问题的技术方案

[0012] 本发明的上述目的通过提供一种制剂来解决，所述制剂包含：

[0013] (A) 至少一种根据通式 (I) 或通式 (II) 的酯溶剂：



[0015] 其中 R^1 是H或 R^3 ； R^2 是H或 R^3 ；并且 R^3 可彼此相同或不同，并且在每次出现时独立地选自氢，具有1至12个碳原子的直链的烷基基团，具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团，具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团和具有4至12个碳原子的支链的炔基基团，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可任选地被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-Si(R^5)_2-$ 代替；或者

[0016] R^1 和 R^2 一起表示 $=CH_2$ ；并且 R^3 选自氢，具有1至12个碳原子的直链的烷基基团，具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团，具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团和具有4至12个碳原子的支链的炔基基团，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可任选地被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-Si(R^5)_2-$ 代替；并且

[0017] 其中X在每次出现时独立地选自N或 CR^4 ，条件是不超过三个X选作N；

[0018] R^4 在每次出现时独立地选自氢，具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团，具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团，具有3至12个碳原子的支链的烷基、烷氧基或烯基基团，具有4至12个碳原子的支链的炔基基团，和 SiR^5_3 ；

[0019] R^5 在每次出现时独立地选自氢，具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团和具有3至12个碳原子的支链的烷基或烷氧基基团；

[0020] Q^1 不存在或是具有1至10个碳原子的亚烷基基团，所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代，其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系；并且

[0021] Q^2 不存在或是具有1至10个碳原子的亚烷基基团，所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代，其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系；

[0022] 条件是如果 Q^1 不存在，则 R^3 不是氢；并且

[0023] 条件是如果 Q^2 不存在，则X在每次出现时是 CR^4 ，其中至少一个 R^4 是具有1至12个碳原子的直链烷氧基基团或具有3至12个碳原子的支链烷氧基基团；和

[0024] (B) 至少一种选自以下的有机功能材料：有机导体、有机半导体、有机荧光化合物、有机磷光化合物、有机光吸收化合物、有机光敏化合物、有机光敏化剂和其它的有机光活性化合物，所述其它的有机光活性化合物选自过渡金属、稀土金属、镧系元素和锕系元素的有机金属络合物。

[0025] 发明的有益效果

[0026] 本发明人已经令人惊讶地发现，使用含有芳族基团的酯作为OLED制剂的溶剂能进

行有效的油墨沉积以形成均匀且界限清楚的功能材料有机层,所述有机层具有非常好的层特性并且显示非常好的性能。

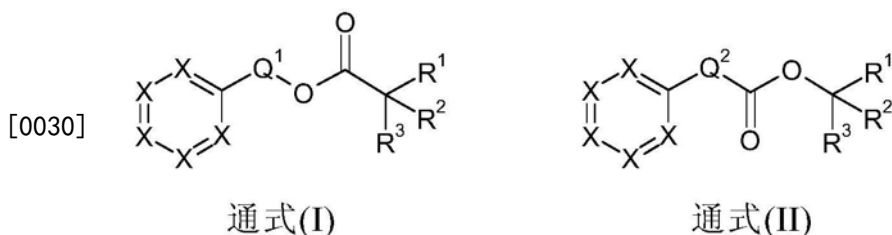
附图说明

[0027] 图1示出了包含基底、ITO阳极、空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、绿色发光层(G-EML)、空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)和A1阴极的器件的典型层结构。

具体实施方式

[0028] 本发明涉及一种制剂,所述制剂包含:

[0029] (A) 至少一种根据通式(I)或通式(II)的酯溶剂:



[0031] 其中 R^1 是H或 R^3 ; R^2 是H或 R^3 ; 并且 R^3 可彼此相同或不同,并且在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基基团,具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团和具有4至12个碳原子的支链的炔基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可任选地被-O-、-S-或-Si(R^5)₂-代替;或者 R^1 和 R^2 一起表示=CH₂; 并且 R^3 选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基基团,具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基或烯基基团和具有4至12个碳原子的支链的炔基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可任选地被-O-、-S-或-Si(R^5)₂-代替;并且

[0032] 其中X在每次出现时独立地选自N或 CR^4 ,条件是不超过三个X选作N;

[0033] R^4 在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有2至12个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个碳原子的支链的烷基、烷氧基或烯基基团,具有4至12个碳原子的支链的炔基基团,和Si R^5 ₃;

[0034] R^5 在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团和具有3至12个碳原子的支链的烷基或烷氧基基团;

[0035] Q^1 不存在或是具有1至10个碳原子的亚烷基基团,所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代,其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系;并且

[0036] Q^2 不存在或是具有1至10个碳原子的亚烷基基团,所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代,其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系;

[0037] 条件是如果 Q^1 不存在,则 R^3 不是氢;并且

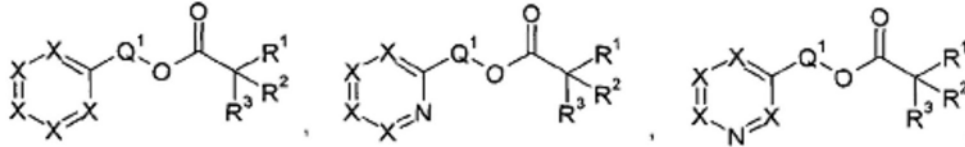
[0038] 条件是如果 Q^2 不存在,则X在每次出现时是 CR^4 ,其中至少一个 R^4 是具有1至12个碳原子的直链烷氧基基团或具有3至12个碳原子的支链烷氧基基团;和

[0039] (B) 至少一种选自以下的有机功能材料:有机导体、有机半导体、有机荧光化合物、

有机磷光化合物、有机光吸收化合物、有机光敏化合物、有机光敏化剂和其它的有机光活性化合物,所述其它的有机光活性化合物选自过渡金属、稀土金属、镧系元素和锕系元素的有机金属络合物。

[0040] 优选实施方式

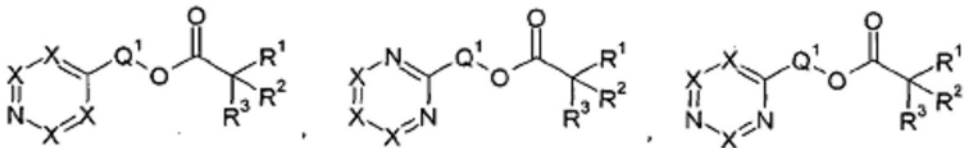
[0041] 在第一优选实施方式中,根据通式(I)的酯溶剂选自通式(I-a)至(I-i):



通式(I-a)

通式(I-b)

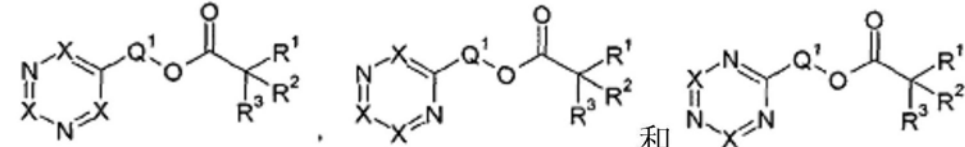
通式(I-c)



通式(I-d)

通式(I-e)

通式(I-f)



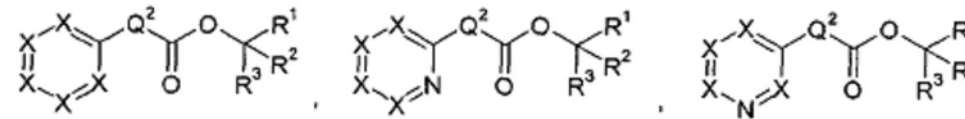
通式(I-g)

通式(I-h)

通式(I-i),

[0042]

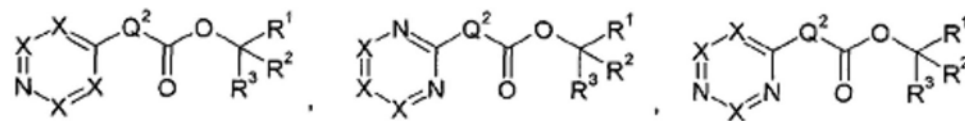
并且根据通式(II)的酯溶剂选自通式(II-a)至(II-i):



通式(II-a)

通式(II-b)

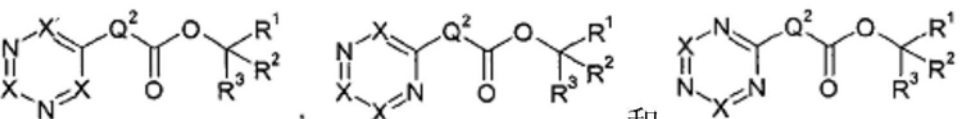
通式(II-c)



通式(II-d)

通式(II-e)

通式(II-f)



通式(II-g)

通式(II-h)

通式(II-i),

[0043]

[0044] 其中在通式(I-a)至(I-i)和(II-a)至(II-i)中,每个X是CR⁴;

[0045] R⁴在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个、优选1至6个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有2至12个、优选2至6个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至12个、优

选3至6个碳原子的支链的烷基、烷氧基或烯基基团,具有4至12个、优选4至6个碳原子的支链的炔基基团,和 SiR^5_3 ;

[0046] R^5 在每次出现时独立地选自氢,具有1至12个、优选1至6个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团和具有3至12个、优选3至6个碳原子的支链的烷基或烷氧基基团;并且

[0047] R^1 、 R^2 和 R^3 如以上通式(I)中所限定的;

[0048] 其中在通式(I-a)至(I-i)中, Q^1 不存在或是具有1至6个、优选1至3个碳原子的亚烷基基团,所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代,其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系;并且

[0049] 其中在通式(II-a)至(II-i)中, Q^2 是具有1至6个、优选1至3个碳原子的亚烷基基团,所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子的烷基基团取代,其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系。

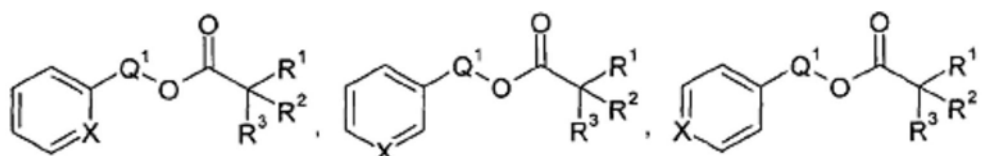
[0050] 在第二优选实施方式中,通式1和通式2中的取代基 R^4 和 R^5 如下限定:

[0051] R^4 在每次出现时独立地选自氢,具有1至6个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有2至6个碳原子的直链的烯基或炔基基团,具有3至6个碳原子的支链的烷基、烷氧基或烯基基团,具有4至6个碳原子的支链的炔基基团,和 SiR^5_3 ;

[0052] R^5 在每次出现时独立地选自氢,具有1至6个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团和具有3至6个碳原子的支链的烷基或烷氧基基团。

[0053] 根据第二优选实施方式的 R^4 的定义相应地适用于与不存在 Q^2 相关的条件。这意味着,如果在第二优选实施方式中不存在 Q^2 ,则X在每次出现时都是 CR^4 ,其中至少一个 R^4 是具有1至6个碳原子的直链烷氧基基团或具有3至6个碳原子的支链烷氧基基团。

[0054] 在第三优选实施方式中,根据通式(I)的酯溶剂选自通式(I-a1)、(I-a2)、(I-a3)、(I-c1)和(I-d1):

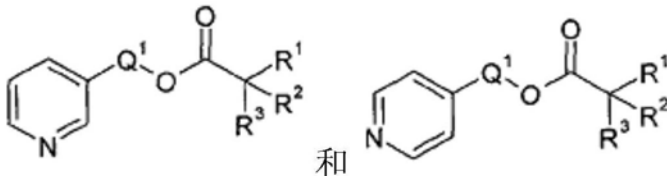


通式(I-a1)

通式(I-a2)

通式(I-a3)

[0055]



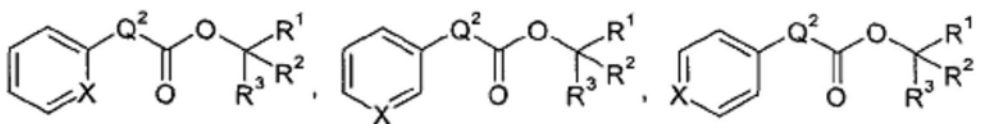
通式(I-c1)

通式(I-d1)

[0056] 其中每个X是 CR^4 ;并且

[0057] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 Q^1 如上限定。

[0058] 在第四优选实施方式中,根据通式(II)的酯溶剂选自通式(II-a1)、(II-a2)、(II-a3)、(II-c1)和(II-d1):

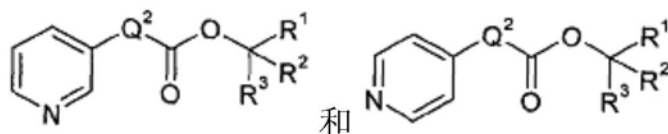


[0059]

通式(II-a1)

通式(II-a2)

通式(II-a3)



[0060]

通式(II-c1)

通式(II-d1)

[0061] 其中每个X是CR⁴;并且[0062] R¹、R²、R³、R⁴和Q²如上限定。

[0063] 优选在通式(I)和(II)中的任一个、通式(I-a)至(I-i)和(II-a)至(II-i)中的任一个以及通式(I-a1)、(I-a2)、(I-a3)、(I-c1)、(I-d1)、(II-a1)、(II-a2)、(II-a3)、(II-c1)和(II-d1)中的任一个中,

[0064] R¹为H或R³;R²为H或R³;且R³在每次出现时独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基及它们的异构体;或者

[0065] R¹和R²一起表示=CH₂;并且R³选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基及它们的异构体。

[0066] 甚至更优选在通式(I)和(II)中的任一个、通式(I-a)至(I-i)和(II-a)至(II-i)中的任一个以及通式(I-a1)、(I-a2)、(I-a3)、(I-c1)、(I-d1)、(II-a1)、(II-a2)、(II-a3)、(II-c1)和(II-d1)中的任一个中,

[0067] R¹为H或R³;R²为H或R³;且R³在每次出现时独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3-甲基丁-2-基、2-甲基丁-2-基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基戊-2-基、3-甲基戊-2-基、2-甲基戊-3-基、3-甲基戊-3-基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、2,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁-2-基、2,2-二甲基丁基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基;或者

[0068] R¹和R²一起表示=CH₂;并且R³选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3-甲基丁-2-基、2-甲基丁-2-基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基戊-2-基、3-甲基戊-2-基、2-甲基戊-3-基、3-甲基戊-3-基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、2,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁-2-基、2,2-二甲基丁基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基。

[0069] 优选在通式(I)中和在相应子式(I-a)至(I-i)、(I-a1)、(I-a2)、(I-a3)、(I-c1)和(I-d1)中的任一个中,

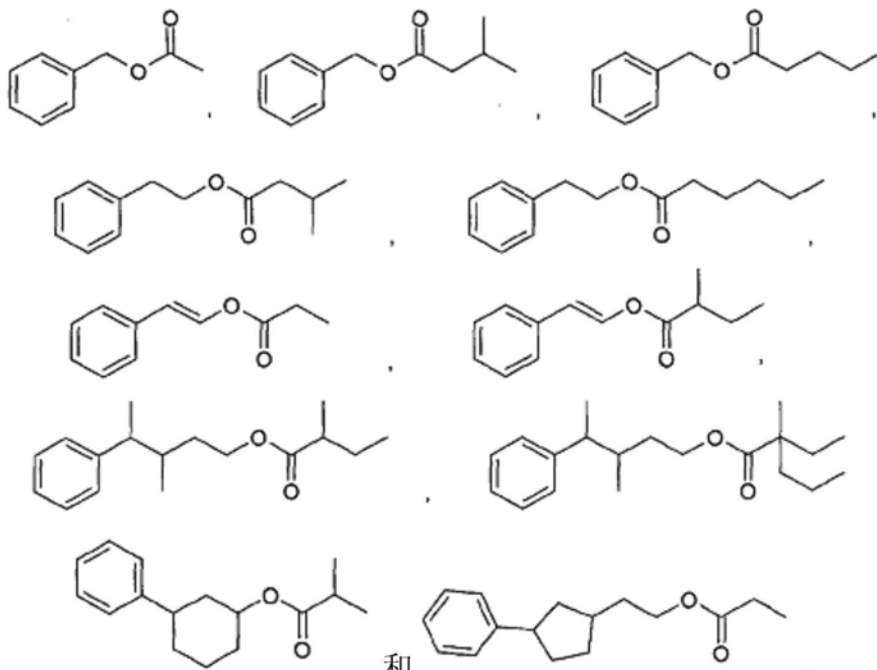
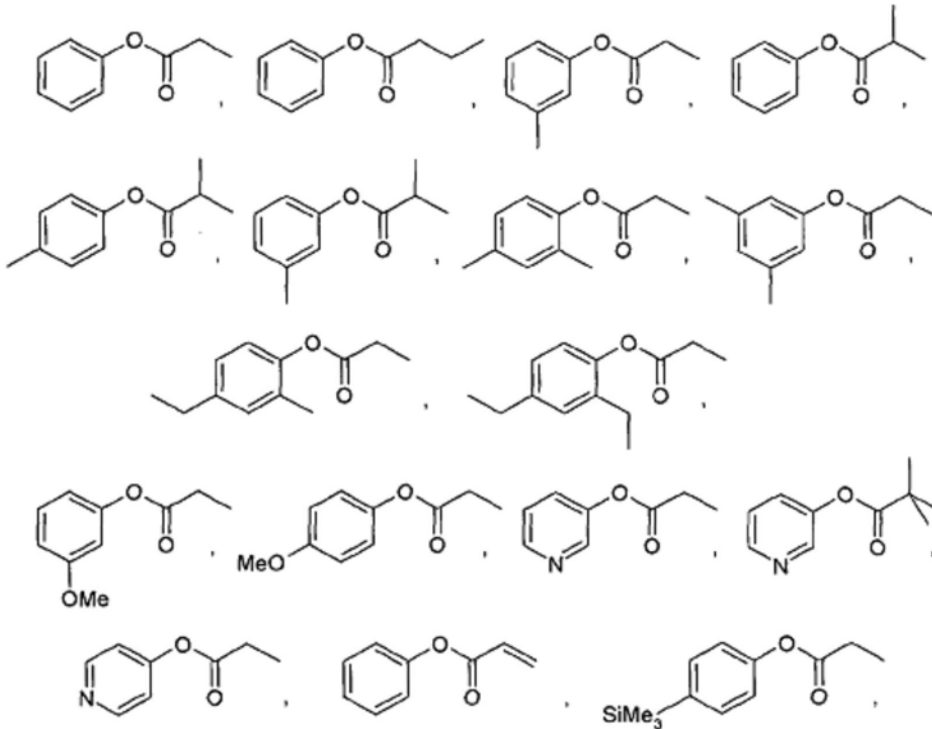
[0070] Q¹不存在或是具有1至6个碳原子、更优选1至4个碳原子的亚烷基基团,所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有1至4个碳原子、更优选1至2个碳原子的烷基基团取代,其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系,更优选单环的五元或六元环系。

[0071] 甚至更优选在通式 (I) 中和在相应子式 (I-a) 至 (I-i)、(I-a1)、(I-a2)、(I-a3)、(I-c1) 和 (I-d1) 中的任一个中, Q^1 不存在。

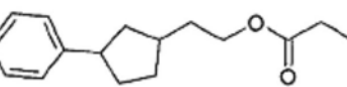
[0072] 优选在通式 (II) 中和在相应子式 (II-a) 至 (II-i)、(II-a1)、(II-a2)、(IIa-3)、(II-c1) 和 (II-d1) 中的任一个中,

[0073] Q^2 是具有 1 至 6 个碳原子、更优选 1 至 4 个碳原子的亚烷基基团, 所述亚烷基基团可任选地含有一个或多个双键并且可任选地被一个或多个具有 1 至 4 个碳原子、更优选 1 至 2 个碳原子的烷基基团取代, 其中两个烷基基团可键合到一起从而与所述亚烷基基团的碳原子一起形成单环环系, 更优选单环的五元或六元环系。

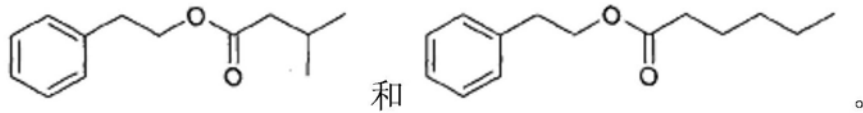
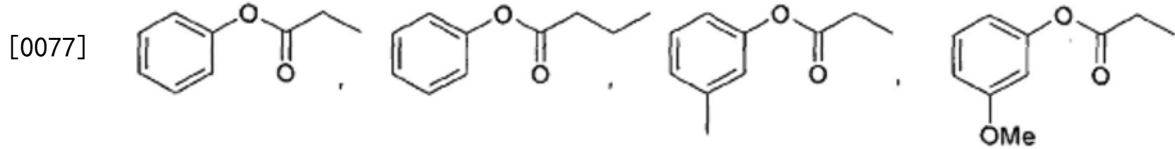
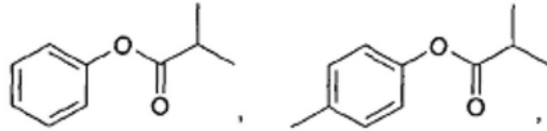
[0074] 由通式 (I) 表示的酯溶剂的优选实例是:



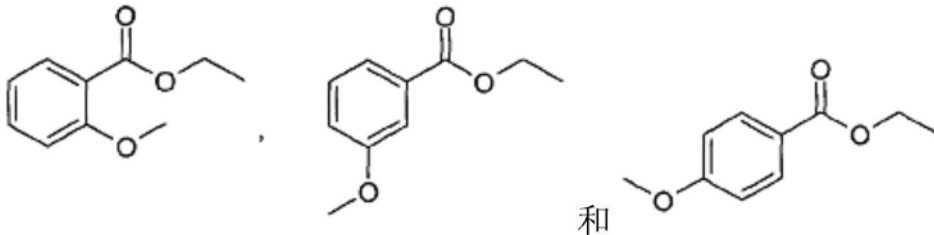
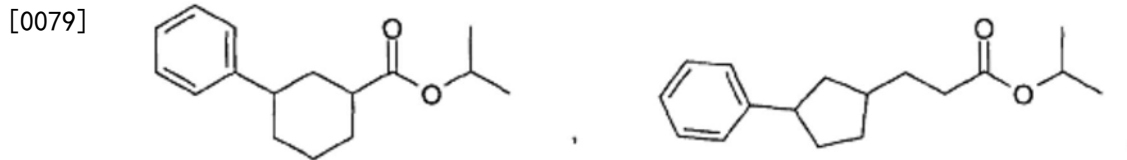
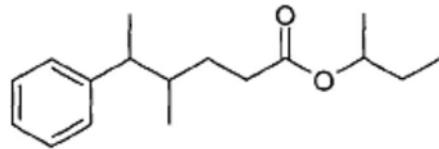
和



[0076] 由通式(I)表示的酯溶剂的特别优选的实例是:



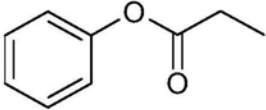
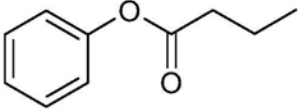
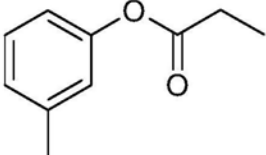
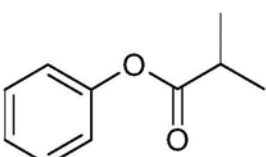
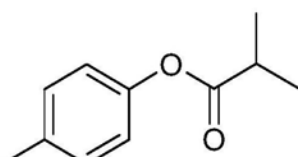
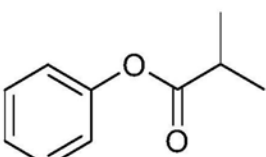
[0078] 由通式(II)表示的酯溶剂的优选实例是:



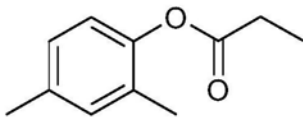
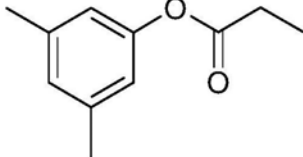
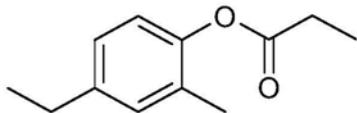
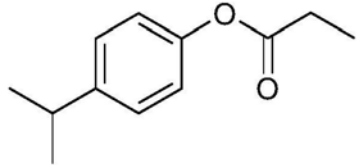
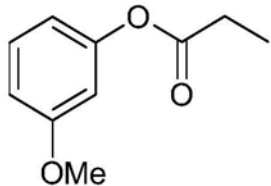
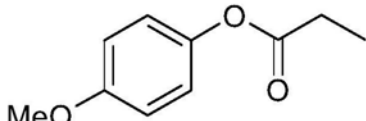
[0080] 根据通式(I)和(II)的特别优选的酯溶剂、它们的沸点(BP)和室温(RT)下的物理状态示于下表1中。

[0081]

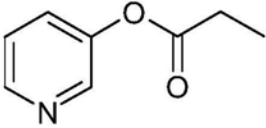
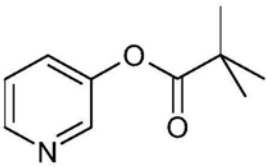
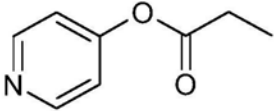
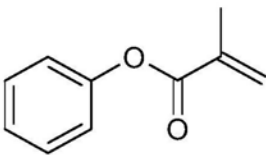
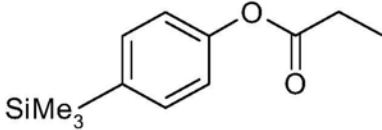
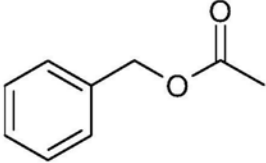
酯溶剂	BP (°C) 物理状态
-----	-----------------

 <p>CAS: 637-27-4 丙酸苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 215℃ RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 4346-18-3 丁酸苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 229 °C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 51233-77-3 丙酸间甲苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 231 °C 110°C/10 mm Hg RT 下为液体</p>
<p>[0082]</p>  <p>CAS: 20279-29-2 异丁酸苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 224 °C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 103-93-5 异丁酸对甲苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 237 °C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 36438-55-8</p>	<p>760 mm Hg 下为 245 °C 7 mm Hg 下为 104 °C RT 下为液体</p>

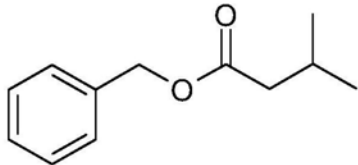
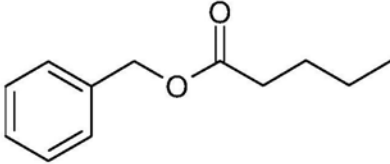
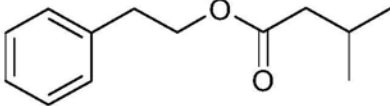
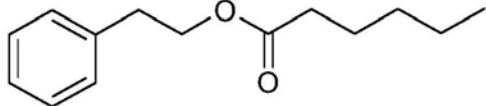
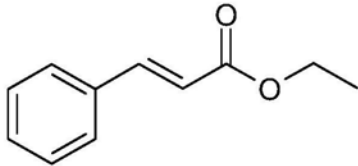
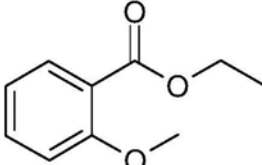
[0083]

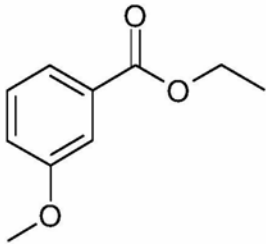
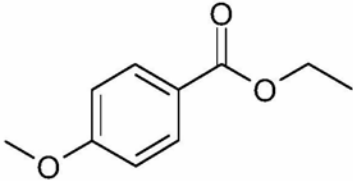
<p>异丁酸间甲苯酯</p>  <p>CAS: 51233-78-4</p> <p>丙酸 2,4-二甲苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 246℃ RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 51233-82-0</p> <p>丙酸 3,5-二甲苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 243℃ RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 859078-50-5</p> <p>丙酸 4-乙基-2-甲基-苯基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 254℃ RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 448251-53-4</p> <p>丙酸 4-(甲基乙基)-苯基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 260℃ RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 67001-64-3</p> <p>丙酸 3-甲氧基-苯基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 248℃ RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 13098-94-7</p> <p>丙酸 4-甲氧基-苯基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 263 °C 38 mm Hg 下为 158℃ RT 下为液体</p>

[0084]

 <p>CAS: 98491-60-2 丙酸 3-吡啶基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 240 °C 12 mm Hg 下为 102°C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 96254-07-8 2,2-二甲基丙酸 3-吡啶基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 256°C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 74669-30-0 丙酸 4-吡啶基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 236°C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 2177-70-0 甲基丙烯酸苯酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 254°C 12 mm Hg 下为 89-90°C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 1452165-31-9 丙酸 4-三甲基硅烷基-苯基酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 276°C RT 下为液体</p>
 <p>CAS: 140-11-4 乙酸苄酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 206°C RT 下为液体</p>

[0085]

 <p>CAS: 103-38-8 异戊酸苄酯</p>	760 mm Hg 下为 250℃ RT 下为液体
 <p>CAS: 103-37-7 丁酸苄酯</p>	760 mm Hg 下为 240℃ RT 下为液体
 <p>CAS: 140-26-1 异戊酸苯乙酯</p>	760 mm Hg 下为 268℃ RT 下为液体
 <p>CAS: 6290-37-5 己酸苯乙酯</p>	760 mm Hg 下为 263℃ RT 下为液体
 <p>CAS: 103-36-6 肉桂酸乙酯</p>	760 mm Hg 下为 271℃ RT 下为液体
 <p>CAS: 7335-26-4 2-甲氧基苯甲酸乙酯</p>	760 mm Hg 下为 220℃ RT 下为液体

[0086]	 <p>CAS: 10529-22-0 3-甲氧基苯甲酸乙酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 273°C RT 下为液体</p>
	 <p>CAS: 94-30-4 4-甲氧基苯甲酸乙酯</p>	<p>760 mm Hg 下为 263°C RT 下为液体</p>

[0087] 表1: 优选和最优选的酯溶剂, 它们的沸点 (BP) 和它们在室温 (RT) 下的物理状态。

[0088] 优选地, 根据通式 (I) 和 (II) 以及上述子式中的任一个的酯溶剂在室温下为液体, 这意味着其具有25°C以下的熔点。

[0089] 优选地, 根据通式 (I) 和 (II) 以及上述子式中的任一个的酯溶剂的沸点为400°C以下, 优选在100°C至350°C的范围内, 更优选在150至300°C的范围内, 最优选在200°C至290°C的范围内, 其中该沸点是在760mmHg的压力下测量的。

[0090] 优选地, 根据本发明的制剂的粘度在0.8至50mPa·s的范围内, 优选在1至40mPa·s的范围内, 更优选在2至20mPa·s的范围内, 最优选在2至10mPa·s的范围内。

[0091] 本发明制剂的粘度可通过任何标准化测量方法测量, 所述方法能在标准条件下测量并通过认证标准进行校准。由于校准, 这样的标准化方法提供了高精度且低偏差的结果, 而与所使用的测量方法无关。如本文所用的, 低偏差应意指两种不同的标准化测量方法之间的相对误差差距为约+/-10%, 优选+/-5%。本领域技术人员知道, 这种误差差距在预期的测量精度内, 并且对本发明的结果没有显著的影响。

[0092] 优选地, 用Haake MARS III型流变仪 (Thermo Scientific公司) 的1°锥板旋转流变仪测量本发明制剂的粘度。该设备能精确控制温度和剪切速率。粘度的测量是在23.4°C (+/-0.2°C) 的温度和500s⁻¹的剪切速率下进行的。每个样品测量三次, 并将获得的测量值取平均。使用软件“Haake RheoWin Job Manager”根据DIN 1342-2进行数据的测量和处理。Haake MARS III流变仪定期校准, 并且所述工具在首次使用前接受认证的标准工厂校准。

[0093] 或者, 可使用TA Instruments ARG2流变仪使用40mm平行板几何形状在10至1000s⁻¹范围的剪切速率下测量本发明制剂的粘度。在200到800s⁻¹之间对测量值取平均, 其中温度和剪切速率是精确控制的。粘度是在25°C的温度和500s⁻¹的剪切速率下测量的。每个样品测量三次, 并将所获得的粘度值在所述测量值上取平均。TA Instruments ARG2流变仪定期校准, 并且所述工具在首次使用前接受认证的标准工厂校准。

[0094] 优选地,所述有机溶剂共混物的表面张力在15至80mN/m的范围内、更优选20至60mN/m的范围内、最优选25至40mN/m的范围内、特别优选28至35mN/m的范围内。

[0095] 本发明制剂的表面张力可通过任何标准化测量方法测量,所述方法能在标准条件下测量并通过认证标准进行校准。由于校准,这样的标准化方法提供了高精度和低偏差的测量结果,而与所使用的测量方法无关。如本文所用的,低偏差应意指两种不同的标准化测量方法之间的相对误差差距为约 $\pm 10\%$,优选 $\pm 5\%$ 。本领域技术人员知道,这种误差差距在预期的测量精度内,并且对本发明的结果没有显著的影响。

[0096] 优选地,使用来自Krüss GmbH(克鲁斯公司)的高精度液滴形状分析工具DSA100来测量本发明制剂的表面张力。根据DIN 55660-1由软件“DSA4”确定表面张力。所有测量均在范围为22°C和24°C之间的室温下进行。标准操作程序包括使用新鲜的一次性液滴分配系统(注射器和针头)确定每种制剂(0.3mL的样品体积)的表面张力。在一分钟的持续时间内测量各液滴,测量六十次,随后进行平均。对于每种制剂,测量三个液滴。在所述测量值上取平均为最终值。针对具有已知表面张力的各种液体对该工具定期进行交叉校验。

[0097] 或者,本发明制剂的表面张力可使用FTA(First Ten Angstrom(第一个十埃))1000接触角测角仪在20°C下测量。该方法的细节可从Roger P. Woodward博士“使用液滴形状法测量表面张力”公布的First Ten Angstrom获得。优选地,悬滴法可用于确定表面张力。所有的测量都是在20°C和22°C之间的室温下进行的。对于每种制剂,测量三个液滴。在所述测量值上取平均为最终值。针对具有已知表面张力的各种液体对该工具定期进行交叉校验。

[0098] 优选地,基于制剂中溶剂的总量,根据通式(I)和(II)以及上述子式中的任一个的酯溶剂的含量范围为0.5至100体积%,更优选1至95体积%,还更优选10至90体积%,最优选20至80体积%。在一个优选的实施方式中,基于制剂中溶剂的总量,根据通式(I)和(II)以及上述子式中的任一个的酯溶剂的含量为100体积%。

[0099] 所述制剂可还包含至少一种不同于所述酯溶剂的附加溶剂。合适的附加溶剂优选为如下的溶剂,其尤其包括醇、醛、酮、醚、酯、例如(C₁₋₂-烷基)₂NH-CO-H的酰胺、硫化合物、硝基化合物、烃、卤代烃(例如氯代烃)、芳族或杂芳族烃和卤代的芳族或杂芳族烃。

[0100] 优选地,所述附加溶剂选自取代和未取代的芳族或直链的酯,例如苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯;取代和未取代的芳族或直链的醚,例如3-苯氧基甲苯或苯甲醚衍生物;取代或未取代的芳烃衍生物,例如二甲苯;茛满衍生物如六甲基茛满;取代和未取代的芳族或直链的酮;取代和未取代的杂环化合物,例如吡咯烷酮、吡啶;氟化或氯化的烃;以及直链或环状的硅氧烷。

[0101] 特别优选的附加溶剂例如是1,2,3,4-四甲基苯,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,3-三甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1,2,4-三氯苯,1,2,4-三甲基苯,1,2-二氢萘,1,2-二甲基萘,1,3-苯并二氧戊环,1,3-二异丙基苯,1,3-二甲基萘,1,4-苯并二噁烷,1,4-二异丙基苯,1,4-二甲基萘,1,5-二甲基-萘满,1-苯并噁吩,1-氯甲基萘,1-乙基萘,1-甲氧基萘,1-甲基萘,1-甲基吡啶,2,3-苯并呋喃,2,3-二氢苯并呋喃,2,3-二甲基苯甲醚,2,4-二甲基苯甲醚,2,5-二甲基苯甲醚,2,6-二甲基苯甲醚,2,6-二甲基萘,2-乙氧基萘,2-乙基萘,2-异丙基苯甲醚,2-甲基苯甲醚,2-甲基吡啶,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,5-癸内酯,5-甲氧基茛满,5-甲氧基吡啶,5-叔丁基间二甲苯,6-甲基喹啉,8-

甲基喹啉,苯乙酮,苯甲醚,苯甲腈,苯并噻唑,乙酸苄酯,苯甲酸丁酯,丁基苯基醚,环己基苯,十氢萘酚,二甲氧基甲苯,3-苯氧基甲苯,4-苯氧基甲苯,二苯醚,苯丙酮,乙基苯,苯甲酸乙酯, γ -萘品烯,己基苯,茚满,六甲基茚满,茚,异色满,异丙苯,间甲基异丙基苯,均三甲苯,苯甲酸甲酯,邻、间、对二甲苯,苯甲酸丙酯,丙基苯,邻二氯苯,戊基苯,苯乙醚,乙氧基苯,乙酸苯酯,对甲基异丙基苯,苯丙酮,仲丁基苯,叔丁基苯,噻吩,甲苯,藜芦醚,一氯苯,邻二氯苯,吡啶,吡嗪,嘧啶,吡咯烷酮,吗啉,二甲基乙酰胺,二甲基亚砷,萘烷,和/或这些化合物的混合物。

[0102] 这些溶剂可单独使用或者作为形成附加溶剂的两种、三种或更多种溶剂的混合物使用。

[0103] 优选地,有机功能材料在形成本发明制剂基础的各溶剂或溶剂混合物中具有1至250g/l范围内的溶解度。

[0104] 基于制剂的总重量,有机功能材料在制剂中的含量优选为在0.001至20重量%的范围内,优选在0.01至10重量%的范围内,更优选在0.1至5重量%的范围内,最优选在0.5至3重量%的范围内。

[0105] 本发明的制剂包含至少一种可用于制造电子器件功能层的有机功能材料。有机功能材料通常是引入电子器件的阳极和阴极之间的有机材料。

[0106] 所述有机功能材料选自有机导体、有机半导体、有机荧光化合物、有机磷光化合物、有机光吸收化合物、有机光敏化合物、有机光敏化剂和其它的有机光活性化合物,所述其它的有机光活性化合物选自过渡金属、稀土金属、镧系元素和铜类元素的有机金属络合物。

[0107] 优选地,所述有机功能材料选自荧光发光体、磷光发光体、主体材料、基质材料、激子阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、n型掺杂剂、p型掺杂剂、宽带隙材料、电子阻挡材料和空穴阻挡材料。

[0108] W02011/076314A1中详细公开了有机功能材料的优选实施方式,其内容通过引用的方式并入本申请中。

[0109] 更优选地,所述有机功能材料是选自空穴注入材料、空穴传输材料、荧光发光体、磷光发光体、电子传输材料、电子注入材料和缓冲材料的有机半导体。

[0110] 最优选地,所述有机半导体选自空穴传输材料、荧光发光体、磷光发光体和缓冲材料。

[0111] 所述有机功能材料可以是具有低分子量的化合物、聚合物、低聚物或树枝状大分子,其中所述有机功能材料也可呈混合物的形式。在一个优选的实施方式中,根据本发明的制剂可包含两种不同的具有低分子量的有机功能材料,一种具有低分子量的化合物和一种聚合物,或两种聚合物(共混物)。在另一个优选的实施方式中,根据本发明的制剂可包含多达五种不同的选自具有低分子量的化合物或选自聚合物的有机功能材料。

[0112] 优选地,所述有机功能材料是具有低分子量的化合物。低分子量是 $\leq 3,000\text{g/mol}$,尤其优选 $\leq 2,000\text{g/mol}$,特别优选 $\leq 1,800\text{g/mol}$ 的分子量。

[0113] 在有机功能材料是聚合物、低聚物或树枝状大分子的情况下,分子量是 $\leq 200,000\text{g/mol}$,特别优选 $\leq 150,000\text{g/mol}$,尤其优选 $\leq 100,000$ 的分子量。

[0114] 有机功能材料通常通过其前沿轨道的性质来描述,这在下面更详细地描述。材料

的分子轨道,特别是最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO),其能级以及最低三重态 T_1 的能量或最低激发单重态 S_1 的能量经由量子化学计算确定。为了计算没有金属的有机物质,首先使用“基态/半经验/默认自旋/AM1/电荷0/自旋单重态”法进行几何结构优化。随后,在所述优化的几何结构的基础上进行能量计算。在此使用具有“6-31G(d)”基组(电荷0,自旋单重态)的“TD-SCF/DFT/默认自旋/B3PW91”方法。对于含金属的化合物,通过“基态/Hartree-Fock/默认自旋/LanL2MB/电荷0/自旋单重态”方法优化几何结构。能量计算类似于如上所述的用于有机物质的方法进行,不同之处在于对于金属原子使用“LanL2DZ”基组且对于配体使用“6-31G(d)”基组。所述能量计算以哈特里为单位得出HOMO能级HEh或LUMO能级LEh。参照循环伏安法测量校准的以电子伏计量的HOMO和LUMO能级由此如下确定:

$$[0115] \quad \text{HOMO (eV)} = ((\text{HEh} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$[0116] \quad \text{LUMO (eV)} = ((\text{LEh} * 27.212) - 2.0041) / 1.385。$$

[0117] 为了本申请的目的,这些值被认为分别是材料的HOMO和LUMO能级。

[0118] 最低三重态 T_1 被定义为具有由所述量子化学计算产生的最低能量的三重态的能量。

[0119] 最低激发单重态 S_1 被定义为具有由所述量子化学计算产生的最低能量的激发单重态的能量。

[0120] 本文中描述的方法与所使用的软件包无关并且总是产生相同的结果。经常用于此目的程序的实例是“Gaussian09W”(Gaussian公司)和Q-Chem 4.1(Q-Chem公司)。

[0121] 本文中也称为空穴注入材料的具有空穴注入性质的材料简化或促进空穴即正电荷从阳极转移到有机层中。通常,空穴注入材料具有在阳极的费米能级左右或以上的HOMO能级。

[0122] 本文中也称为空穴传输材料的具有空穴传输性质的化合物能够传输空穴,即通常从阳极或相邻层如空穴注入层注入的正电荷。空穴传输材料通常具有优选至少-5.4eV的高HOMO能级。取决于电子器件的结构,也可使用空穴传输材料作为空穴注入材料。

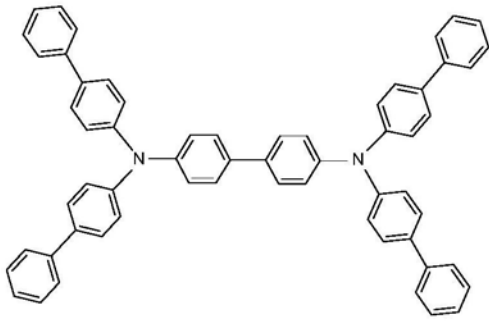
[0123] 具有空穴注入和/或空穴传输性质的优选化合物例如包括三芳基胺、联苯胺、四芳基-对亚苯基二胺、三芳基磷、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻嗪、噻蒎、二苯并对二噻英、吩噻噻(phenoxathiylene)、咪唑、噻吩、吡咯和咪唑衍生物以及具有高HOMO(HOMO=最高已占分子轨道)的另外的含O、S或N的杂环化合物。聚合物如PEDOT:PSS也可用作具有空穴注入和/或空穴传输性质的化合物。

[0124] 作为具有空穴注入和/或空穴传输性质的化合物,可特别提及的是苯二胺衍生物(US3615404),芳基胺衍生物(US3567450),氨基取代的查耳酮衍生物(US3526501),苯乙烯基蒎衍生物(JP-A-56-46234),多环芳族化合物(EP 1009041),聚芳基烷烃衍生物(US 3615402),茆酮衍生物(JP-A-54-110837),脞衍生物(US 3717462),酰脞,茆衍生物(JP-A-61-210363),硅氮烷衍生物(US 4950950),聚硅烷(JP-A-2-204996),苯胺共聚物(JP-A-2-282263),噻吩低聚物(JP Heisei 1(1989)211399),聚噻吩,聚(N-乙烯基咪唑)(PVK),聚吡咯,聚苯胺和其它导电性大分子,卟啉化合物(JP-A-63-2956965,US 4720432),芳族二亚甲基型化合物,咪唑化合物,例如CDBP、CBP、mCP,芳族叔胺和苯乙烯胺化合物(US 412 7412),例如联苯胺型三苯胺、苯乙烯胺型三苯胺和二胺型三苯胺。还可使用芳基胺树枝状大分子

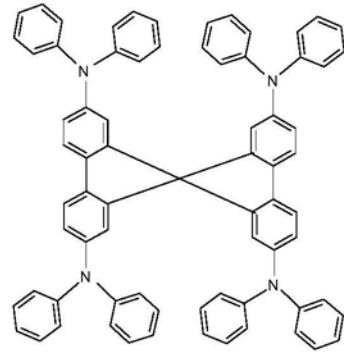
(JP Heisei 8(1996)193191), 单体三芳基胺(US 3180730), 含有一个或多个乙烯基基团和/或至少一个含有活性氢的官能团的三芳基胺(US 3567450和US 3658520), 或四芳基二胺(两个叔胺单元通过芳基基团连接)。分子中还可存在更多的三芳基氨基基团。酞菁衍生物、萘酞菁衍生物、丁二烯衍生物和喹啉衍生物例如二吡嗪并[2,3-f:2',3'-h]-喹啉六甲腈也是合适的。

[0125] 优选含有至少两个叔胺单元的芳族叔胺(US 2008/0102311A1, US4720432和US 5061569), 例如NPD(α -NPD=4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯)(US 5061569), TPD 232(=N,N'-双-(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯)或MTDATA(MTDATA或m-MTDATA=4,4',4''-三[3-甲基苯基]苯基氨基]三苯胺)(JP-A-4-308688), TBDB(=N,N,N',N''-四(4-联苯)-二氨基偶苯), TAPC(=1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷), TAPPP(=1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-3-苯基丙烷), BDTAPVB(=1,4-双[2-[4-[N,N-二(对甲苯基)氨基]苯基]乙烯基]苯), TTB(=N,N,N',N''-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯), TPD(=4,4'-双[N-3-甲基-苯基]-N-苯基氨基)联苯), N,N,N',N''-四苯基-4,4''-二氨基-1,1',4',1'',4'',1'''-四联苯, 以及含有咔唑单元的叔胺, 例如, TCTA(=4-(9H-咔唑-9-基)-N,N-双[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]苯胺)。同样优选根据US 2007/0092755A1的六氮杂苯并菲化合物和酞菁衍生物(例如H₂Pc、CuPc(=酞菁铜)、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc)。

[0126] 特别优选以下文献中公开的式(TA-1)至(TA-12)的三芳基胺化合物: EP1162193B1, EP650955B1, Synth.Metals(合成金属)1997,91(1-3), 209, DE 19646119 A1, WO 2006/122630 A1, EP 1 860 097 A1, EP1834945 A1, JP 08053397 A, US 6251531 B1, US 2005/0221124, JP08292586 A, US 7399537 B2, US 2006/0061265 A1, EP 1 661 888和WO 2009/041635。所述式(TA-1)至(TA-12)的化合物也可被取代:

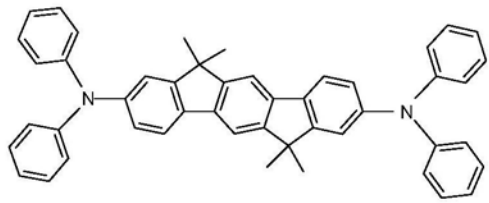


式 TA-1

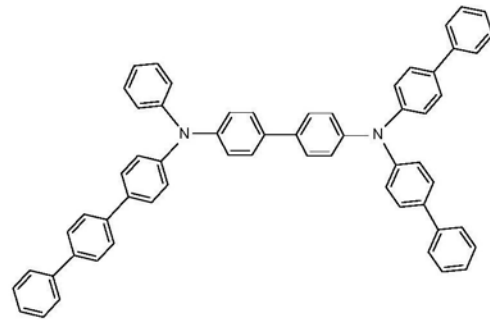


式 TA-2

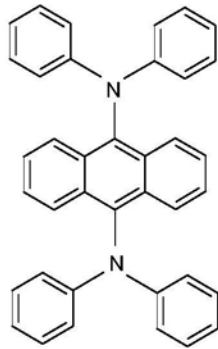
[0127]



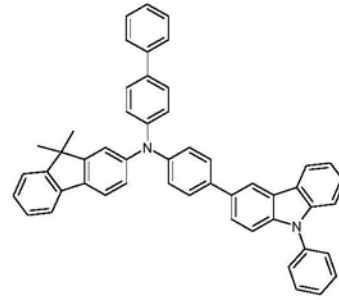
式 TA-3



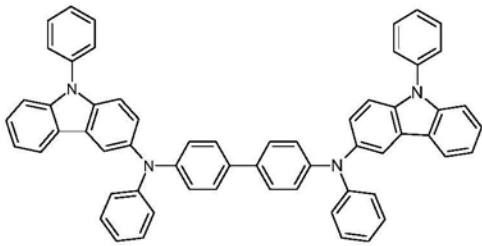
式 TA-4



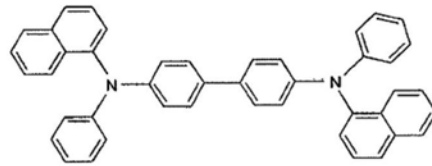
式 TA-5



式 TA-6

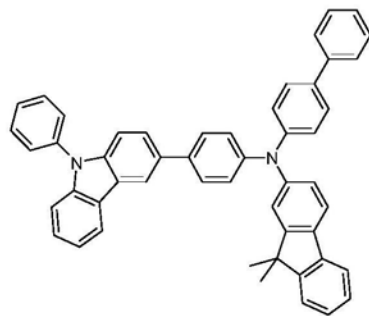


式 TA-7

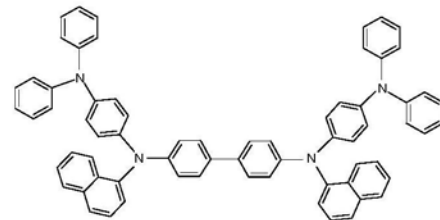
NPB = α -NPD

式 TA-8

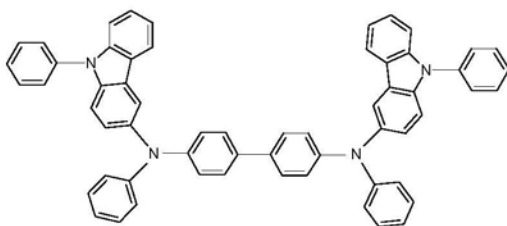
[0128]



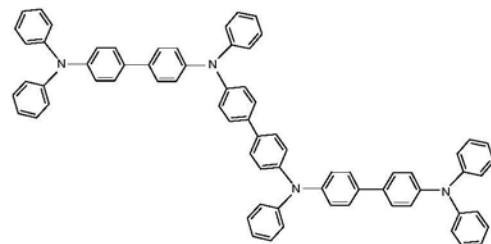
式 TA-9



式 TA-10



式 TA-11



式 TA-12。

[0129] 可用作空穴注入材料的其它化合物描述于EP 0891121 A1和EP1029909 A1中,注入层一般描述于US 2004/0174116 A1中。

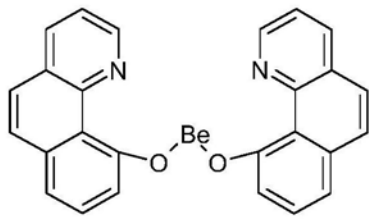
[0130] 通常用作空穴注入和/或空穴传输材料的这些芳基胺和杂环化合物优选导致聚合物中的HOMO大于-5.8eV(相对于真空能级)、特别优选大于-5.5eV。

[0131] 具有电子注入和/或电子传输特性的化合物是例如吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噁二

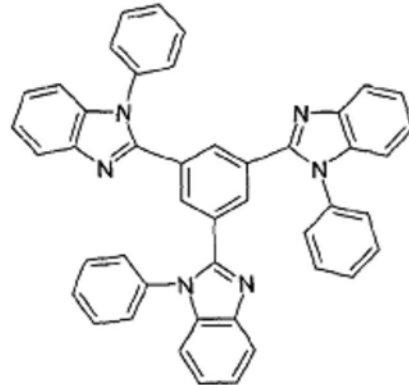
唑、喹啉、喹喔啉、蒽、苯并蒽、茈、茈、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦和吩嗪衍生物,以及三芳基硼烷和具有低LUMO (LUMO=最低未占分子轨道)的其它含O、S或N的杂环化合物。

[0132] 用于电子传输和电子注入层的特别合适的化合物是8-羟基喹啉的金属螯合物(例如LiQ、AlQ₃、GaQ₃、MgQ₂、ZnQ₂、InQ₃、ZrQ₄), BA1Q, Ga的羟基喹啉类(oxinoid)络合物, 4-氮杂菲-5-醇-Be络合物(US5529853A, 参见式ET-1), 丁二烯衍生物(US 4356429), 杂环光学增白剂(US 4539507), 苯并咪唑衍生物(US 2007/0273272A1), 例如TPBI(US5766779, 参见式ET-2), 1,3,5-三嗪, 例如螺二茈基三嗪衍生物(例如根据DE 102008064200), 茈, 蒽, 并四苯, 茈, 螺茈, 树枝状大分子, 并四苯(例如红荧烯衍生物), 1,10-菲咯啉衍生物(JP 2003-115387、JP2004-311184、JP-2001-267080、WO 02/043449), 硅杂环戊二烯衍生物(EP 1480280、EP 1478032、EP 1469533), 硼烷衍生物, 例如含Si的三芳基硼烷衍生物(US 2007/0087219 A1, 参见式ET-3), 吡啶衍生物(JP2004-200162), 菲咯啉, 尤其是1,10-菲咯啉衍生物, 例如BCP和Bphen, 以及几种通过联苯或其它芳族基团连接的菲咯啉(US-2007-0252517 A1)或与蒽连接的菲咯啉(US 2007-0122656 A1, 参见式ET-4和ET-5)。

[0133]



式 ET-1

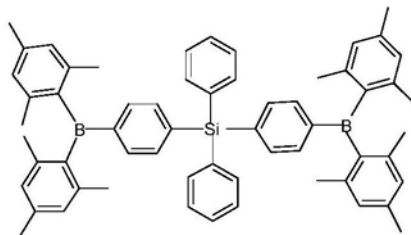


TPBI

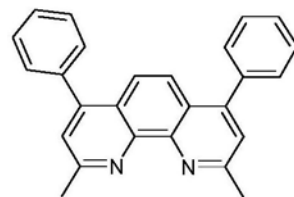
2,2',2''-(1,3,5-三苯基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)

式 ET-2

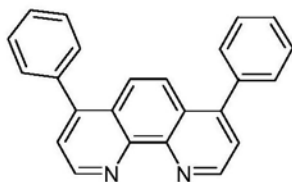
[0134]



式 ET-3



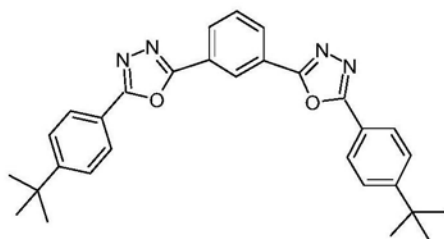
式 ET-4



式 ET-5

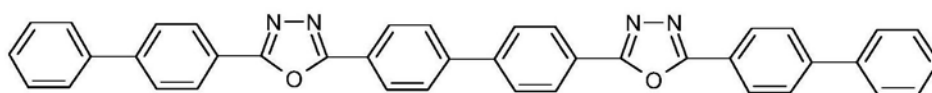
[0135] 同样合适的是杂环有机化合物, 例如, 噻喃二氧化物、噻唑、三唑、咪唑或噁二唑。

使用含N五元环的实例,例如,噁唑,优选地1,3,4-噁二唑,例如式ET-6、ET-7、ET-8和ET-9的化合物,尤其公开于US2007/0273272A1中;噻唑、噁二唑、噻二唑、三唑,尤其参见US2008/0102311A1和Y.A.Levin,M.S.Skorobogatova,Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967 (2),339-341,优选式ET-10的化合物,硅杂环戊二烯衍生物。优选的化合物是以下的式(ET-6)至(ET-10)的化合物:

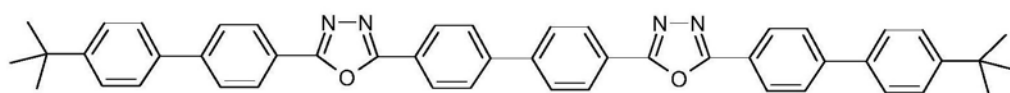


式 ET-6

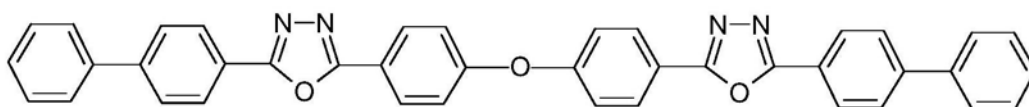
[0136]



式 ET-7

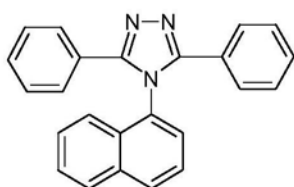


式 ET-8



式 ET-9

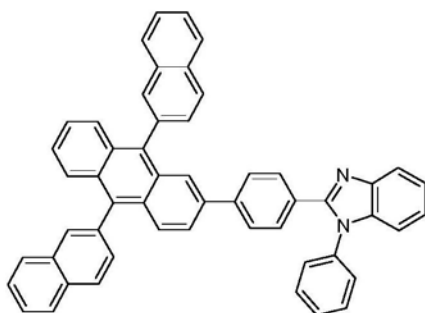
[0137]



式 ET-10。

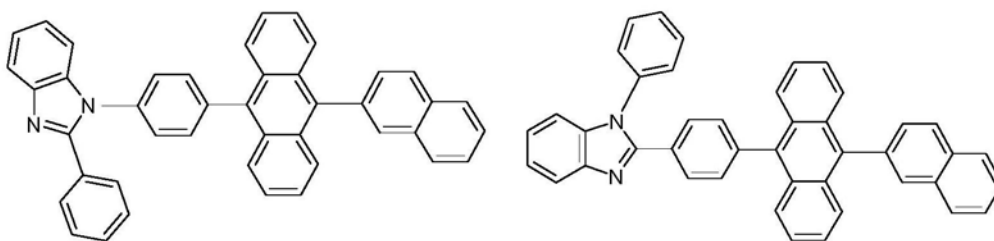
[0138] 也可使用如下有机化合物,例如茚酮、亚茚基甲烷、茚四甲酸、茚醌二甲烷、联苯醌、茚酮和茚醌二乙二胺的衍生物。

[0139] 优选2,9,10-取代的茚(用1-或2-萘基和4-或3-联苯取代)或含有两个茚单元分子(US2008/0193796 A1,参见式ET-11)。9,10-取代的茚单元与苯并咪唑衍生物的连接也是非常有利的(US 2006 147747 A和EP 1551206 A1,参见式ET-12和ET-13)。



式 ET-11

[0140]



式 ET-12

式 ET-13

[0141] 能够产生电子注入和/或电子传输特性的化合物优选导致小于 -2.5eV (相对于真空能级)、特别优选小于 -2.7eV 的LUMO。

[0142] 本文中n型掺杂剂被认为是指还原剂,即电子供体。n型掺杂剂的优选实例是W(hpp)₄和根据WO 2005/086251 A2的其它富电子金属络合物,P=N化合物(例如WO 2012/175535 A1、WO 2012/175219 A1),亚萘基碳二亚胺(例如WO 2012/168358 A1),芴(例如WO 2012/031735A1),自由基和双自由基(例如EP 1837926 A1、WO 2007/107306 A1),吡啶(例如EP 2452946 A1、EP 2463927 A1),N-杂环化合物(例如WO2009/000237 A1)和吡啶以及吩嗪(例如US 2007/145355 A1)。

[0143] 本发明的制剂可包含发光体。术语发光体指示在可通过传递任何类型的能量发生的激发之后能够辐射跃迁到基态并发光的材料。一般来说,已知两类发光体,即荧光和磷光发光体。术语荧光发光体表示其中发生从激发单重态到基态的辐射跃迁的材料或化合物。术语磷光发光体优选表示含有过渡金属的发光材料或化合物。

[0144] 如果掺杂剂在体系中引起上述性质,则发光体通常也称为掺杂剂。包含基质材料和掺杂剂的体系中的掺杂剂被认为是指混合物中比例较小的组分。相应地,包含基质材料和掺杂剂的体系中的基质材料被认为是指混合物中比例较大的组分。因此,术语磷光发光体也可被认为是指例如磷光掺杂剂。

[0145] 能够发光的化合物尤其包括荧光发光体和磷光发光体。这些尤其包括含有茈、茈胺、苯乙烯胺、香豆素、红荧烯、罗丹明、噻唑、噻二唑、花青、噻吩、对亚苯基、茈、酞菁、卟啉、酮、喹啉、亚胺、葱和/或茈结构的化合物。特别优选如下化合物,其甚至能够在室温下以高效率从三重态发光,即显示电致发磷光而非电致发荧光,这经常引起能量效率增加。适合于此目的首先是含有原子序数大于36的重原子的化合物。优选的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第8至10族元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的相应化合物。此处合适的功能化合物例如是各种络合物,如在例如WO 02/068435 A1、WO 02/

081488 A1、EP 1239526 A2和WO 2004/026886A2中所述的。

[0146] 可用作荧光发光体的优选化合物通过以下实例描述。优选的荧光发光体选自如下类别：单苯乙烯胺、二苯乙烯胺、三苯乙烯胺、四苯乙烯胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺。

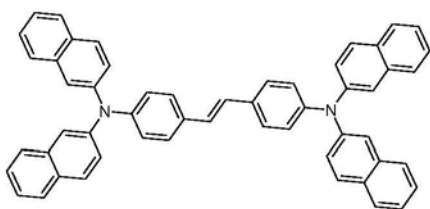
[0147] 单苯乙烯胺被认为是指含有一个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳族胺的化合物。二苯乙烯胺被认为是指含有两个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳族胺的化合物。三苯乙烯胺被认为是指含有三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳族胺的化合物。四苯乙烯胺被认为是指含有四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是也可被进一步取代的芪。以与胺类似的方式定义相应的膦和醚。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺被认为是指含有三个与氮直接键合的取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选是稠合环系，优选具有至少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、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团与蒽基团优选在9位处直接键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团与蒽基团优选在2,6位处或9,10位处直接键合的化合物。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位处与芘键合。

[0148] 其它优选的荧光发光体选自茚并芴胺或茚并芴二胺，其尤其描述于WO 2006/122630中；苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺，其尤其描述于WO 2008/006449中；和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺，其尤其描述于WO 2007/140847中。

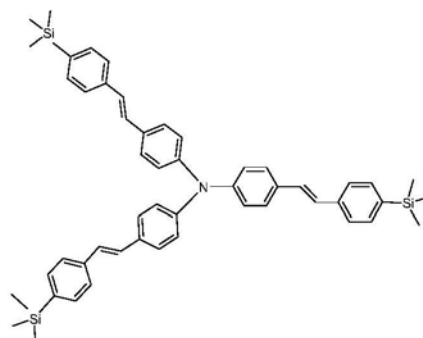
[0149] 可用作荧光发光体的来自苯乙烯胺类的化合物的实例是取代或未取代的三芪胺或描述于WO 2006/000388、WO 2006/058737、WO 2006/000389、WO 2007/065549和WO 2007/115610中的掺杂剂。二苯乙烯基苯和二苯乙烯基联苯衍生物描述于US 5121029中。其它苯乙烯胺可见于US 2007/0122656 A1中。

[0150] 特别优选的苯乙烯胺化合物是US 7250532 B2中所述的式EM-1的化合物和DE 10 2005 058557 A1中所述的式EM-2的化合物：

[0151]

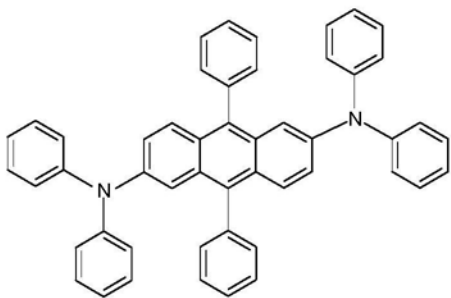


式EM-1

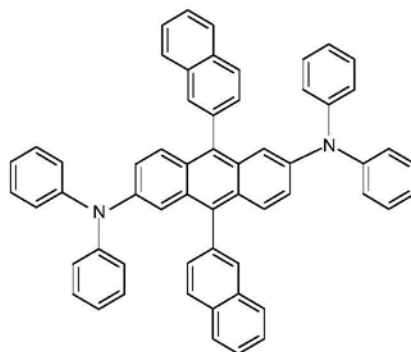


式EM-2。

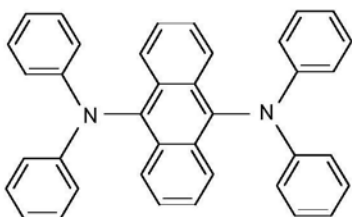
[0152] 特别优选的三芳基胺化合物是CN 1583691 A、JP 08/053397 A和US 6251531 B1、EP 1957606 A1、US 2008/0113101 A1、US 2006/210830 A、WO 2008/006449和DE 102008035413中公开的式EM-3至EM-15的化合物及其衍生物：



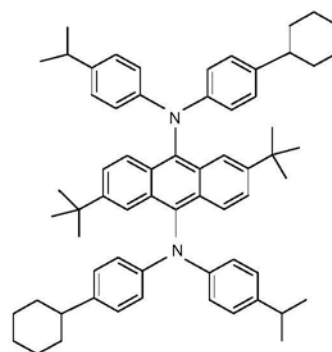
式EM-3



式EM-4

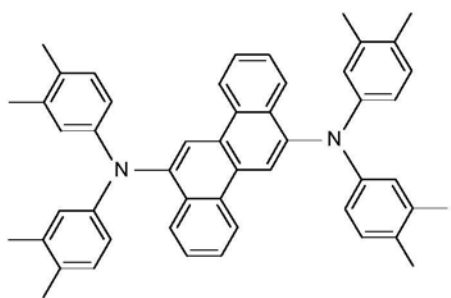


式EM-5

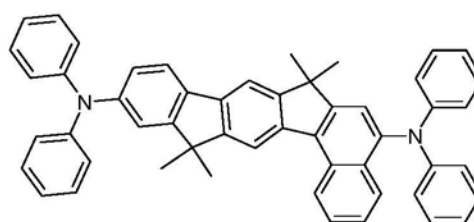


式EM-6

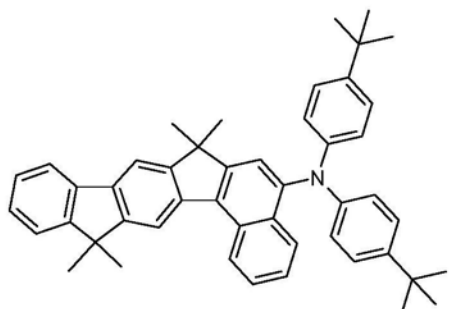
[0153]



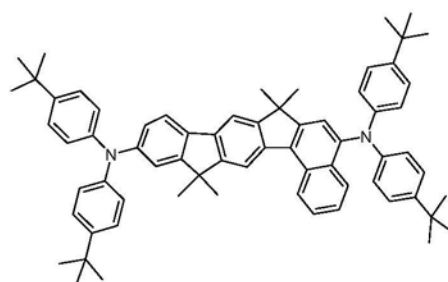
式EM-7



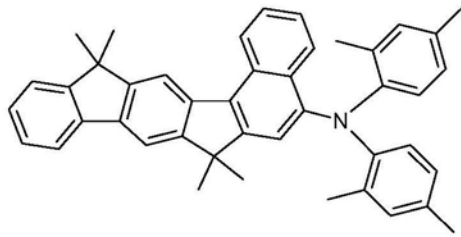
式EM-8



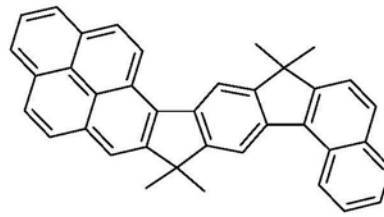
式EM-9



式EM-10

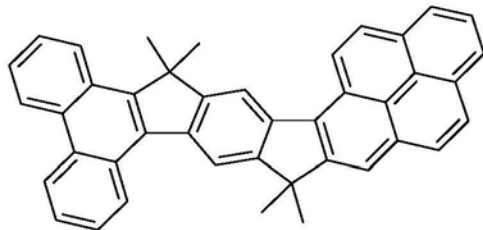


式EM-11

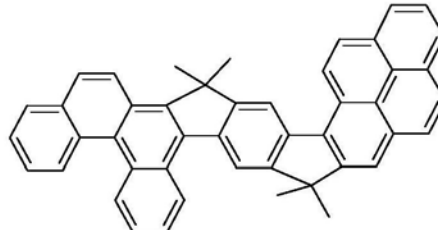


式EM-12

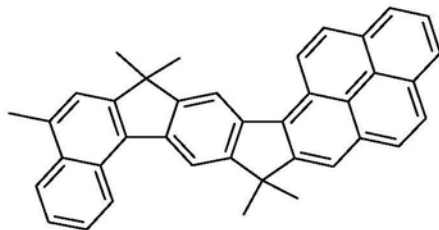
[0154]



式EM-13



式EM-14



式EM-15。

[0155] 可用作荧光发光体的其它优选化合物选自以下物质的衍生物：萘、蒽、并四苯、苯并蒽、苯并菲 (DE 102009005746)、芴、荧蒽、二茛并茛 (periflanthene)、茛并茛、菲、茛 (US 2007/0252517 A1)、茛、蒽、十环烯、晕苯、四苯基环戊二烯、五苯基环戊二烯、芴、螺芴、红荧烯、香豆素 (US 4769292、US 6020078、US 2007/0252517 A1)、吡喃、噁唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、吡嗪、肉桂酸酯、二酮吡咯并吡咯、吡啶酮和喹吡啶酮 (US 2007/0252517 A1)。

[0156] 在蒽化合物中，特别优选的是9,10-取代的蒽，例如，9,10-二苯基蒽和9,10-双(苯基乙炔基)蒽。1,4-双(9'-乙炔基蒽基)苯也是优选的掺杂剂。

[0157] 同样优选的是以下物质的衍生物：红荧烯、香豆素、罗丹明、喹吡啶酮例如DMQA (= N,N'-二甲基喹吡啶酮)、二氰基亚甲基吡喃例如DCM (= 4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙炔基-2-甲基)-4H-吡喃)、噻喃、聚甲炔、吡喃鎓和噻喃鎓盐、二茛并茛和茛并茛。

[0158] 蓝色荧光发光体优选为多环芳族化合物，如9,10-二(2-萘基蒽)和其它蒽衍生物，并四苯的衍生物，氧杂蒽的衍生物，茛的衍生物，如2,5,8,11-四-叔丁基茛，亚苯基的衍生物，例如4,4'-双(9-乙基-3-咪唑亚乙烯基)-1,1'-联苯(4,4'-bis(9-ethyl-3-carbazovinylene)-1,1'-biphenyl)，芴的衍生物，荧蒽的衍生物，芳基茛的衍生物 (US 2006/0222886 A1)，亚芳基亚乙烯基的衍生物 (US 5121029, US 5130603)，双(吡嗪基)亚胺-硼化合物的衍生物 (US 2007/0092753 A1)，双(吡嗪基)亚甲基化合物的衍生物和喹诺酮(carbostyryl)化合物的衍生物。

[0159] 其它优选的蓝色荧光发光体描述于C.H.Chen等：“Recent developments in organic electroluminescent materials (有机电致发光材料的最新发展)” Macromol.Symp. (大分子研讨会), 125, (1997) 1-48和“Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices (分子有机电致发光材料和器件的最新进展)” Mat.Sci.and Eng.R (材料科学与工程报告), 39 (2002), 143-222中。

[0160] 其它优选的蓝色荧光发光体是DE 102008035413中公开的烃。

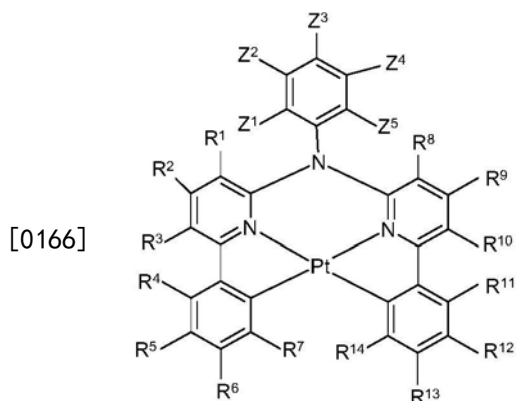
[0161] 可用作磷光发光体的优选化合物在下文举例描述。

[0162] WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614和WO 2005/033244揭示了磷光发光体的实例。一般来说,根据现有技术用于磷光OLED的和在有机电致发光领域中为本领域技术人员所知的所有磷光络合物都是合适的,并且本领域技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下使用其它磷光络合物。

[0163] 磷光金属络合物优选含有Ir、Ru、Pd、Pt、Os或Re。

[0164] 优选的配体是2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、1-苯基异喹啉衍生物、3-苯基异喹啉衍生物或2-苯基喹啉衍生物。所有这些化合物都可以例如被氟、氰基和/或三氟甲基取代基取代以产生蓝光。辅助配体优选是乙酰丙酮化物或吡啶甲酸。

[0165] 特别地,Pt或Pd与式EM-16的四齿配体的络合物是合适的,



式 EM-16。

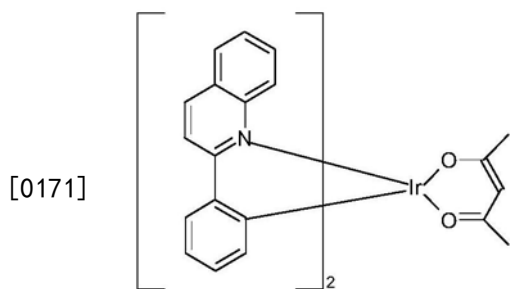
[0167] 式EM-16的化合物更详细地描述于US 2007/0087219 A1中,其中,为了解释上式中的取代基和标记,出于公开目的而参考该说明书。此外,具有扩大的环系的Pt-卟啉络合物(US 2009/0061681 A1)和Ir络合物,例如2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉-Pt(II)、四苯基-Pt(II)四苯并卟啉(US 2009/0061681 A1)、顺式-双(2-苯基吡啶根合-N, C^{2'})Pt(II)、顺式-双(2-(2'-噻吩基)吡啶根合-N, C^{3'})Pt(II)、顺式-双(2-(2'-噻吩基)喹啉根合-N, C^{5'})Pt(II)、(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根合-N, C^{2'})Pt(II)(乙酰丙酮化物)或三(2-苯基吡啶根合-N, C^{2'})Ir(III)(=Ir(ppy)₃, 绿色)、双(2-苯基吡啶根合-N, C^{2'})Ir(III)(乙酰丙酮化物)(=Ir(ppy)₂乙酰丙酮化物, 绿色, US 2001/0053462A1, Baldo, Thompson等, Nature (自然), 403, (2000), 750-753)、双(1-苯基异喹啉根合-N, C^{2'})(2-苯基吡啶根合-N, C^{2'})铱(III)、双(2-苯基吡啶根合-N, C^{2'})(1-苯基异喹啉根合-N, C^{2'})铱(III)、双(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶根合-N, C^{3'})铱(III)(乙酰丙酮化物)、双(2-(4',6'-二氟苯基)吡啶

根合-N, C^{2'}) 铱(III) (吡啶甲酸盐) (FIrpic, 蓝色)、双(2-(4', 6'-二氟苯基)吡啶根合-N, C^{2'}) Ir(III) (四(1-吡啶基)硼酸盐)、三(2-(联苯-3-基)-4-叔丁基吡啶) 铱(III)、(ppz)₂Ir (5phdpym) (US 2009/0061681 A1)、(45ooppz)₂Ir (5phdpym) (US2009/0061681A1), 2-苯基吡啶-Ir络合物的衍生物, 例如, PQIr (= 铱(III) 双(2-苯基喹啉基-N, C^{2'}) 乙酰丙酮化物)、三(2-苯基异喹啉根合-N, C) Ir(III) (红色)、双(2-(2'-苯并[4, 5-a]噻吩基)吡啶根合-N, C^{3'}) Ir(乙酰丙酮化物) ([Btp₂Ir(acac)], 红色, Adachi等, Appl.Phys.Lett. (应用物理快报), 78(2001), 1622-1624)。

[0168] 同样合适的是三价镧系元素例如 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 的络合物 (J. Kido等, Appl.Phys.Lett. (应用物理快报), 65(1994), 2124; Kido等, Chem.Lett. (化学快报), 657, 1990; US 2007/0252517 A1), 或 Pt(II)、Ir(I)、Rh(I) 与马来二腈基二硫烯的磷光络合物 (Johnson等, JACS 105, 1983, 1795), Re(I) 三羰基-二亚胺络合物 (尤其 Wrighton, JACS 96, 1974, 998), Os(II) 与氰基配体和联吡啶或菲咯啉配体的络合物 (Ma等, Synth.Metals (合成金属), 94, 1998, 245)。

[0169] 具有三齿配体的其它磷光发光体描述于 US 6824895 和 US 10/729238 中。红色发光磷光络合物见于 US 6835469 和 US 6830828 中。

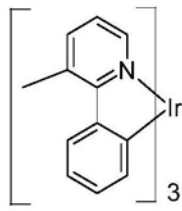
[0170] 用作磷光掺杂剂的特别优选的化合物尤其是尤其描述于 US 2001/0053462 A1 和 Inorg.Chem. (无机化学), 2001, 40(7), 1704-1711; JACS 2001, 123(18), 4304-4312 中的式 EM-17 的化合物, 以及其衍生物。



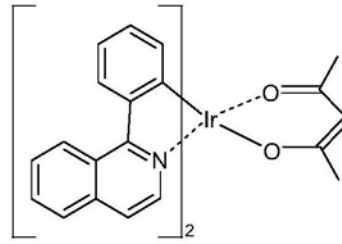
式 EM-17

[0172] 衍生物描述于 US 7378162 B2、US 6835469 B2 和 JP 2003/253145 A 中。

[0173] 此外, US 7238437 B2、US 2009/008607 A1 和 EP 1348711 中描述的式 EM-18 至 EM-21 的化合物以及其衍生物可用作发光体。

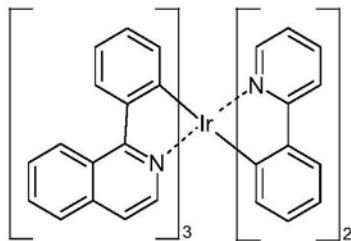


式EM-18

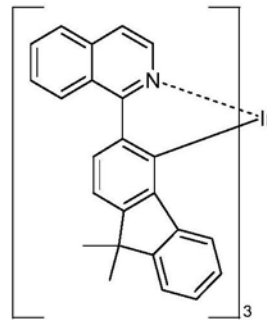


式EM-19

[0174]



式EM-20



式EM-21

[0175] 量子点同样可用作发光体,这些材料详细公开于W0 2011/076314 A1中。

[0176] 作为主体材料尤其与发光化合物一起使用的化合物包括来自多种类别的物质的材料。

[0177] 主体材料一般在HOMO和LUMO之间具有比所使用的发光体材料大的带隙。此外,优选的主体材料展现空穴或电子传输材料的特性。此外,主体材料可以具有电子传输特性和空穴传输特性两者。

[0178] 在一些情形下,主体材料也被称为基质材料,特别在主体材料与磷光发光体组合用于OLED中时更如此。

[0179] 特别与荧光掺杂剂一起使用的优选主体材料或共主体材料选自以下类别:低聚亚芳基(例如2,2',7,7'-四苯基螺二芴,根据EP 676461,或二萘基蒽),特别是含有稠合的芳族基团的低聚亚芳基,如蒽、苯并蒽、苯并菲(DE 10 2009 005746、W0 2009/069566)、菲、并四苯、晕苯、蒽、芴、螺芴、芘、酞并芘(phthaloperylene)、萘并芘(naphthaloperylene)、十环烯、红荧烯,低聚亚芳基亚乙烯基(例如DPVBi=4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯或螺-DPVBi,根据EP 676461),多足金属络合物(例如根据W0 04/081017),特别是8-羟基喹啉的金属络合物,例如AlQ₃(=铝(III)三(8-羟基喹啉))或双(2-甲基-8-喹啉醇根合)-4-(苯基苯酚醇根合)铝(bis(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenylphenolinolato)aluminium),以及咪唑螯合物(US 2007/0092753A1)和喹啉-金属络合物,氨基喹啉-金属络合物,苯并喹啉-金属络合物,空穴传导化合物(例如根据W0 2004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据W0 2005/084081和W0 2005/084082),阻转异构体(例如根据W0 2006/048268),硼酸衍生物(例如根据W0 2006/117052),或苯并蒽(例如根据W0 2008/145239)。

[0180] 可以充当主体材料或共主体材料的特别优选化合物选自低聚亚芳基的类别,其包含蒽、苯并蒽和/或芘,或这些化合物的阻转异构体。在本发明的意义上,低聚亚芳基意指如

下化合物,其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合。

[0181] 优选的主体材料特别选自式(H-1)的化合物,

[0182] $\text{Ar}^4 - (\text{Ar}^5)_p - \text{Ar}^6$ (H-1)

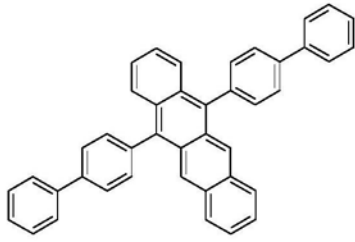
[0183] 其中 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 在每次出现时相同或不同地为具有5至30个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,其可以任选是取代的,并且p表示在1至5范围内的整数; Ar^4 、 Ar^5 和 Ar^6 中 π 电子的总和在 $p=1$ 时至少为30,在 $p=2$ 时至少为36并且在 $p=3$ 时至少为42。

[0184] 在式(H-1)化合物中,基团 Ar^5 特别优选地表示蒽,并且基团 Ar^4 和 Ar^6 键合在9和10位处,其中这些基团可以任选是取代的。非常特别优选地,基团 Ar^4 和/或 Ar^6 中的至少一个为稠合的芳基基团,其选自1-或2-萘基,2-、3-或9-菲基,或2-、3-、4-、5-、6-或7-苯并蒽基。基于蒽的化合物描述于US 2007/0092753 A1和US 2007/0252517 A1中,例如2-(4-甲基苯基)-9,10-二-(2-萘基)蒽,9-(2-萘基)-10-(1,1'-联苯)蒽和9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽,9,10-二苯基蒽,9,10-双(苯基乙炔基)蒽和1,4-双(9'-乙炔基蒽基)苯。还优选含有两个蒽单元的化合物(US 2008/0193796 A1),例如10,10'-双[1,1',4',1"]三联苯-2-基-9,9'-联蒽。

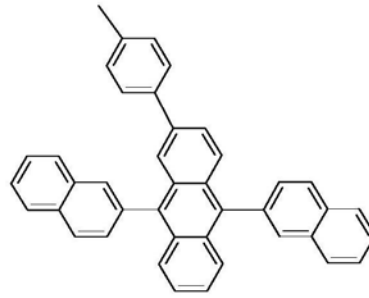
[0185] 其它优选化合物为以下物质的衍生物:芳基胺,苯乙烯胺,荧光素,二苯基丁二烯,四苯基丁二烯,环戊二烯,四苯基环戊二烯,五苯基环戊二烯,香豆素,噁二唑,双苯并噁唑啉,噁唑,吡啶,吡嗪,亚胺,苯并噁唑,苯并噁唑,苯并咪唑(US 2007/0092753A1),例如2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑],醛连氮,芪,苯乙烯基亚芳基衍生物,例如9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽,和二苯基亚芳基衍生物(US 5121029),二苯基亚乙基,乙烯基蒽,二氨基咪唑,吡喃,噻喃,二酮吡咯并吡咯,聚甲炔,肉桂酸酯和荧光染料。

[0186] 特别优选的是芳基胺和苯乙烯胺的衍生物,例如TNB(=4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯)。金属-羟基喹啉类络合物例如LiQ或AlQ₃可用作共主体。

[0187] 作为基质的优选的具有低聚亚芳基的化合物公开于US 2003/0027016 A1、US 7326371 B2、US 2006/043858 A、WO 2007/114358、WO 2008/145239、JP 3148176 B2、EP 1009044、US 2004/018383、WO 2005/061656 A1、EP 0681019B1、WO 2004/013073A1、US 5077142、WO 2007/065678和DE 102009005746中,其中特别优选的化合物由式H-2至H-8描述。

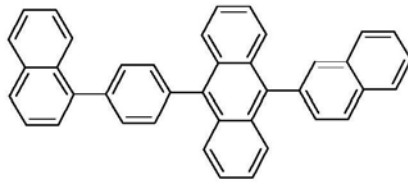


式H-2

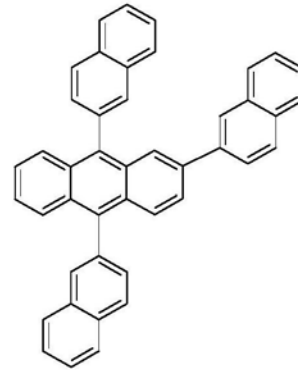


式H-3

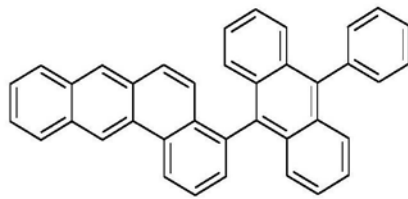
[0188]



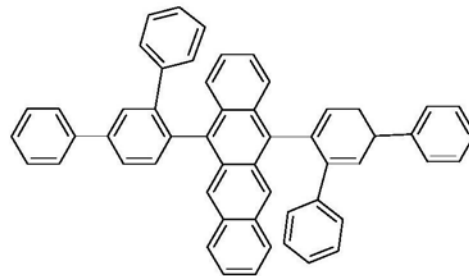
式H-4



式H-5

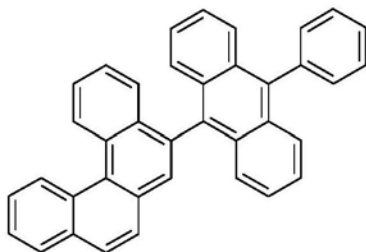


式H-6



式H-7

[0189]



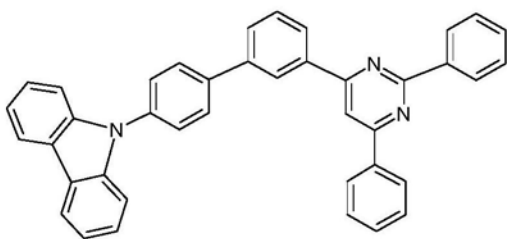
式H-8

[0190] 此外,可用作主体或基质的化合物包括与磷光发光体一起使用的材料。

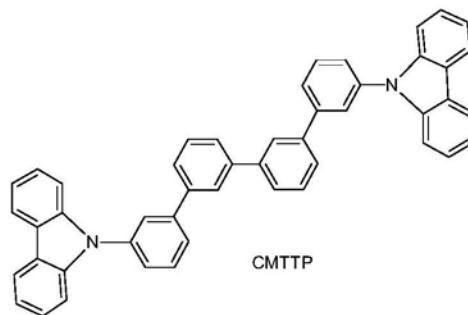
[0191] 也可以用作聚合物中的结构元素的这些化合物包括CBP (N,N-双咔唑基联苯), 咪唑啉衍生物(例如根据WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851), 氮杂咪唑(例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584或JP 2005/347160), 酮(例如根据WO 2004/093207根据DE 102008033943), 氧化磷、亚砷和砷(例如根据WO 2005/003253), 低聚亚苯基, 芳族胺(例如根据US 2005/0069729), 双极性基质材料

(例如根据WO 2007/137725), 硅烷(例如根据WO 2005/111172), 9,9-二芳基茈萘衍生物(例如根据DE 102008017591), 氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯(例如根据WO 2006/117052), 三嗪衍生物(例如根据DE 102008036982), 吡啶并咪唑衍生物(例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746), 茚并咪唑衍生物(例如根据DE 102009023155和DE 102009031021), 二氮杂磷杂环戊二烯衍生物(例如根据DE 102009022858), 三唑衍生物, 噁唑和噁唑衍生物, 咪唑衍生物, 多芳基烷烃衍生物, 吡啶啉衍生物, 吡啶酮衍生物, 二苯乙烯基吡啶衍生物, 噻喃二氧化物衍生物, 苯二胺衍生物, 芳族叔胺, 苯乙烯胺, 氨基取代的查耳酮衍生物, 吡啶, 脲衍生物, 芪衍生物, 硅氮烷衍生物, 芳族二亚甲基化合物, 碳二亚胺衍生物, 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物如 AlQ_3 , 其还可以含有三芳基氨基苯酚配体(US 2007/0134514 A1), 金属络合物/聚硅烷化合物和噻吩, 苯并噻吩和二苯并噻吩衍生物。

[0192] 优选咪唑衍生物的实例为mCP(=1,3-N,N-二咪唑基苯(=9,9'-(1,3-亚苯基)双-9H-咪唑)) (式H-9), CDBP(=9,9'-(2,2'-二甲基[1,1'-联苯]-4,4'-二基)双-9H-咪唑), 1,3-双(N,N'-二咪唑基)苯(=1,3-双(咪唑-9-基)苯), PVK(聚乙烯基咪唑), 3,5-二(9H-咪唑-9-基)联苯和CMTTP(式H-10)。特别提及US 2007/0128467 A1和US 2005/0249976 A1中公开的化合物(式H-11和H-13)。

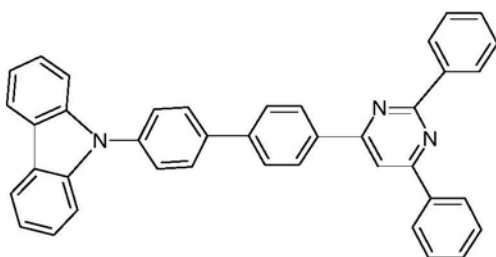


式H-9

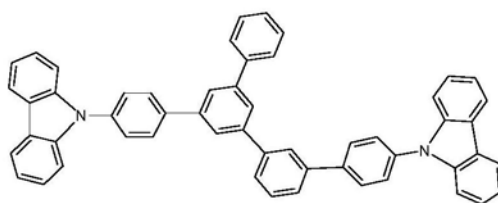


式H-10

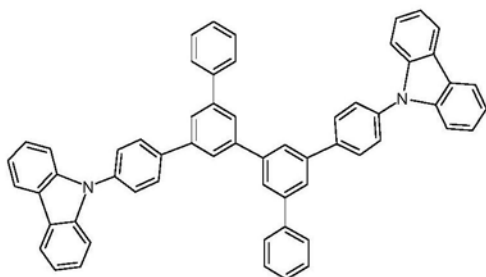
[0193]



式H-11



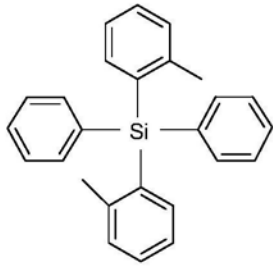
式H-12



式H-13

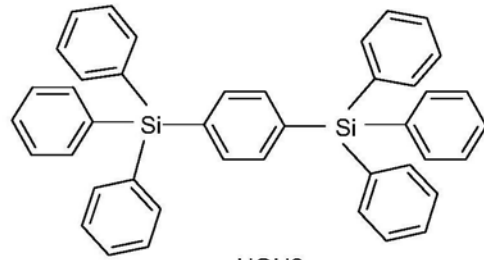
[0194] 优选的四芳基-Si化合物例如公开于US 2004/0209115、US 2004/0209116、US 2007/0087219 A1和H.Gilman,E.A.Zuech,Chemistry& Industry (化学与工业) (英国伦敦),1960,120中。

[0195] 特别优选的四芳基-Si化合物由式H-14至H-20描述。



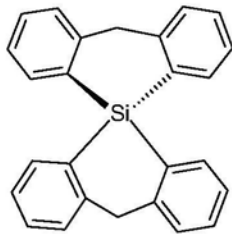
UGH1

式H-14



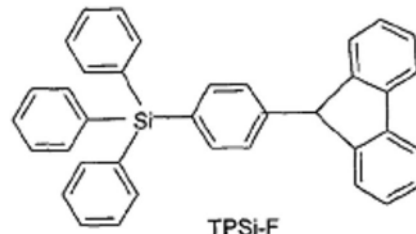
UGH2

式H-15



UGH4

式H-16

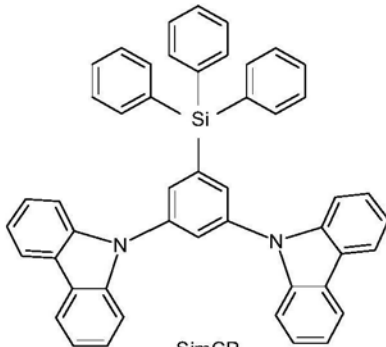


TPSi-F

三苯基-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]硅烷

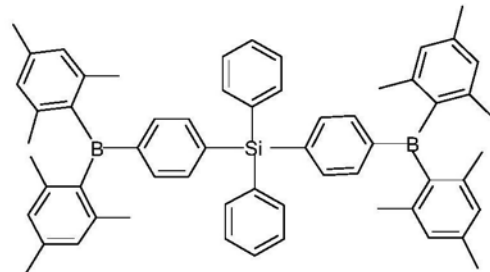
式H-17

[0196]

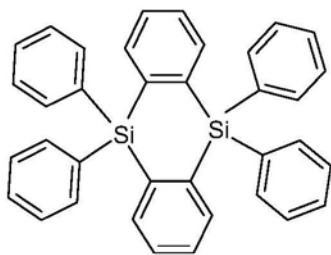


SimCP

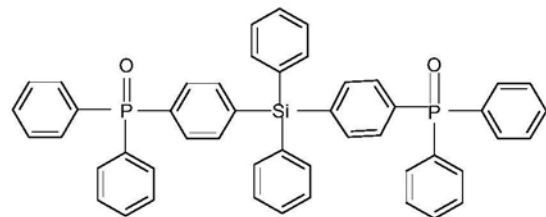
式H-18



式H-19

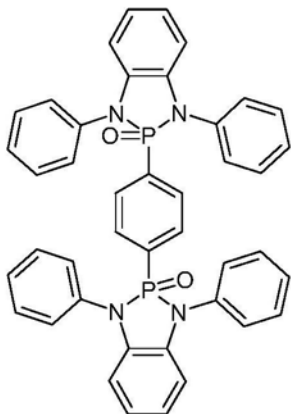


式H-20



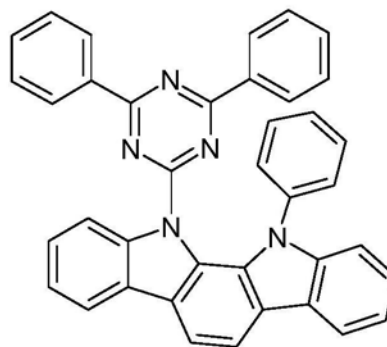
式H-21

[0197] 来自用于制备磷光掺杂剂用的基质的第4组的特别优选化合物特别公开于DE 102009022858、DE 102009023155、EP 652273B1、WO 2007/063754和WO 2008/056746中,其中特别优选的化合物由式H-21至H-24描述。

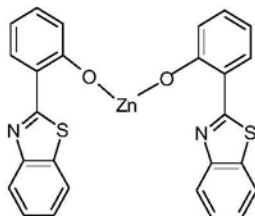


[0198]

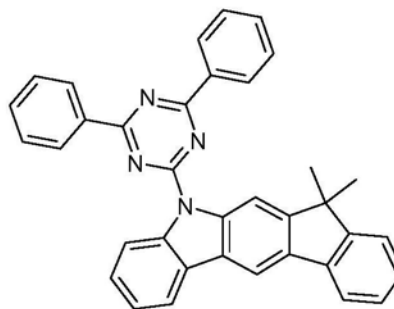
式H-22



式H-23



式H-24



式H-25

[0199] 关于根据本发明可以使用并且可以充当主体材料的功能化合物,特别优选含有至少一个氮原子的物质。其优选包括芳族胺、三嗪衍生物和咪唑衍生物。因此,咪唑衍生物特别展现令人惊讶的高效率。三嗪衍生物使电子器件的寿命意外地长。

[0200] 优选还可以使用混合物形式的多种不同基质材料,特别是至少一种电子传导基质材料与至少一种空穴传导基质材料的混合物。如在例如WO 2010/108579中所述的,还优选使用电荷传输基质材料与电惰性基质材料的混合物,所述电惰性基质材料即使参与电荷传输,也不参与到显著程度。

[0201] 还可以使用如下化合物,其改善从单重态向三重态的跃迁,并且用于支持具有发光体特性的功能化合物,改善这些化合物的磷光特性。特别地,如在例如WO 2004/070772 A2和WO 2004/113468 A1中所述的,咪唑和桥连咪唑二聚体单元适用于这个目的。如在例如WO 2005/040302 A1中所述的,酮、氧化磷、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似化合物也适用于这个目的。

[0202] 此外,所述制剂可以包含宽带隙材料作为功能材料。宽带隙材料意指在US 7,294,849的公开内容的意义上的材料。这些体系在电致发光器件中展现特别有利的性能数据。

[0203] 用作宽带隙材料的化合物的带隙优选可以为2.5eV以上,优选3.0eV以上,特别优选3.5eV以上。带隙可以特别借助于最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能级计算。

[0204] 此外,所述制剂可以包含空穴阻挡材料(HBM)作为功能材料。空穴阻挡材料表示如下材料,其阻止或最小化多层体系中空穴(正电荷)的传输,特别在这种材料以层形式相邻于发光层或空穴传导层布置时更是如此。一般来说,空穴阻挡材料的HOMO能级比相邻层中空穴传输材料的HOMO能级更低。空穴阻挡层经常布置在OLED中的发光层与电子传输层之间。

[0205] 基本上可以使用任何已知的空穴阻挡材料。除本申请中别处描述的其它空穴阻挡材料以外,有利的空穴阻挡材料为金属络合物(US 2003/0068528),如双(2-甲基-8-喹啉醇根合)(4-苯基苯酚根合)铝(III)(BA1Q)。Fac-三(1-苯基吡唑根合-N,C2)铱(III)(Ir(ppz)₃)同样用于这个目的(US 2003/0175553 A1)。也可以使用菲咯啉衍生物,如BCP;或酞酰亚胺,如TMPP。

[0206] 此外,有利的空穴阻挡材料描述于WO 00/70655 A2、WO 01/41512和WO 01/93642 A1中。

[0207] 此外,所述制剂可以包含电子阻挡材料(EBM)作为功能材料。电子阻挡材料表示如下材料,其阻止或最小化多层体系中电子的传输,特别在这种材料以层形式相邻于发光层或电子传导层布置时更是如此。一般来说,电子阻挡材料的LUMO能级比相邻层中电子传输材料的LUMO能级更高。

[0208] 基本上可以使用任何已知的电子阻挡材料。除本申请中别处描述的其它电子阻挡材料以外,有利的电子阻挡材料为过渡金属络合物,如Ir(ppz)₃(US 2003/0175553)。

[0209] 电子阻挡材料优选可以选自胺、三芳基胺和其衍生物。

[0210] 此外,可以用作制剂中的有机功能材料的功能化合物在其为低分子量化合物时,分子量优选为 $\leq 3,000\text{g/mol}$,特别优选 $\leq 2,000\text{g/mol}$,尤其优选 $\leq 1,800\text{g/mol}$ 。

[0211] 此外,特别值得注意的是以高玻璃化转变温度著称的功能化合物。就此而言,可以用作制剂中的有机功能材料的特别优选功能化合物为如下化合物,根据DIN 51005测定,其玻璃化转变温度为 $\geq 70^\circ\text{C}$,优选 $\geq 100^\circ\text{C}$,特别优选 $\geq 125^\circ\text{C}$,尤其优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 。

[0212] 所述制剂还可以包含聚合物作为有机功能材料。还可以将上述作为有机功能材料并且经常具有相对低分子量的化合物与聚合物混合。还可以将这些化合物共价引入聚合物中。这可以特别地用如下化合物实现,其被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯或反应性可聚合基团如烯烃或氧杂环丁烷取代。其可以用作制造相应低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。此处,低聚或聚合优选通过卤素官能团或硼酸官能团或通过可聚合基团进行。还可以通过此类基团将聚合物交联。根据本发明的化合物和聚合物可以用作交联或非交联的层。

[0213] 可以用作有机功能材料的聚合物经常含有在上述化合物的意义下描述的单元或结构元素,特别是WO 02/077060 A1、WO 2005/014689 A2和WO 2011/076314 A1中公开和广泛列出的单元或结构元素。所述申请以引用的方式并入本申请中。所述功能材料可以例如来自以下类别:

[0214] 第1组:能够产生空穴注入和/或空穴传输特性的结构元素;

[0215] 第2组:能够产生电子注入和/或电子传输特性的结构元素;

[0216] 第3组:组合关于第1组和第2组所述的特性的结构元素;

[0217] 第4组:具有发光特性、特别是磷光基团的结构元素;

[0218] 第5组:改善从所谓的单重态向三重态的跃迁的结构元素;

[0219] 第6组:影响所得聚合物的形态或发光颜色的结构元素;

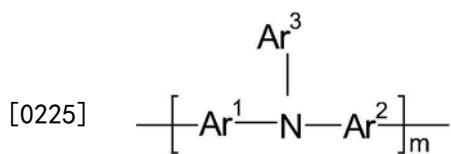
[0220] 第7组:通常用作骨架的结构元素。

[0221] 这里所述结构元素还可以具有多种功能,因此明确的分配未必是有利的。例如,第1组的结构元素也可以充当骨架。

[0222] 含有来自第1组的结构元素的用作有机功能材料的具有空穴传输或空穴注入特性的聚合物优选可以含有对应于上述空穴传输或空穴注入材料的单元。

[0223] 第1组的其它优选结构元素例如为三芳基胺、联苯胺、四芳基-对苯二胺、咪唑、噻吩、吡咯和呋喃衍生物和具有高HOMO的其它含O、S或N的杂环。这些芳基胺和杂环的HOMO优选为高于-5.8eV(相对于真空能级),特别优选高于-5.5eV。

[0224] 特别优选如下具有空穴传输或空穴注入特性的聚合物,其含有下式HTP-1重复单元中的至少一种:



HTP-1

[0226] 其中符号具有以下含义:

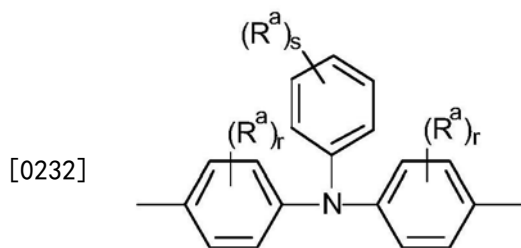
[0227] Ar^1 对于不同重复单元在每种情况下相同或不同地为单键或者单环或多环的芳基基团,其可以任选被取代;

[0228] Ar^2 对于不同重复单元在每种情况下相同或不同地为单环或多环的芳基基团,其可以任选被取代;

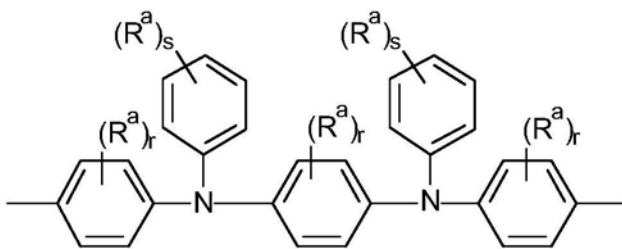
[0229] Ar^3 对于不同重复单元在每种情况下相同或不同地为单环或多环的芳基基团,其可以任选被取代;

[0230] m 为1、2或3。

[0231] 特别优选式HTP-1的重复单元,其选自式HTP-1A至HTP-1C的单元:

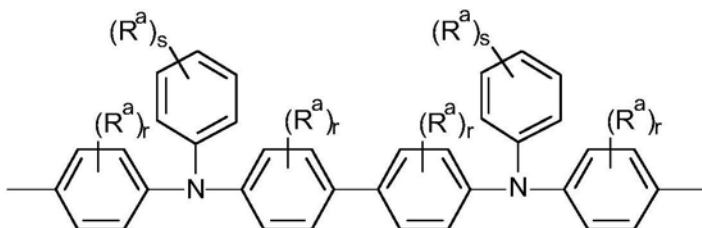


HTP-1A



HTP-1B

[0233]



HTP-1C

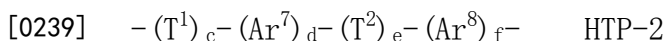
[0234] 其中符号具有以下含义：

[0235] R^a 在每次出现时相同或不同地为H、取代或未取代的芳族或杂芳族基团、烷基、环烷基、烷氧基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、烷氧基羰基、甲硅烷基或羧基基团、卤素原子、氰基基团、硝基基团或羟基基团；

[0236] r 为0、1、2、3或4，并且

[0237] s 为0、1、2、3、4或5。

[0238] 特别优选如下具有空穴传输或空穴注入特性的聚合物，其含有下式HTP-2重复单元中的至少一种：



[0240] 其中符号具有以下含义：

[0241] T^1 和 T^2 独立地选自噻吩、硒吩、噻吩并[2,3-b]噻吩、噻吩并[3,2-b]噻吩、二噻吩并噻吩、吡咯和苯胺，其中这些基团可以被一个或多个基团 R^b 取代；

[0242] R^b 在每次出现时独立地选自卤素， $-\text{CN}$ ， $-\text{NC}$ ， $-\text{NCO}$ ， $-\text{NCS}$ ， $-\text{OCN}$ ， $-\text{SCN}$ ， $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ ， $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ ， $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ ， $-\text{SH}$ ， $-\text{SR}^0$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{SO}_2\text{R}^0$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{CF}_3$ ， $-\text{SF}_5$ ，任选取代的甲硅烷基，具有1至40个碳原子的二价碳基或烃基基团，其可以任选为取代的并且可以任选地含有一个或多个杂原子；

[0243] R^0 和 R^{00} 各自独立地为H或任选取代的具有1至40个碳原子的二价碳基或烃基基团，其可以任选为取代的并且可以任选地含有一个或多个杂原子；

[0244] Ar^7 和 Ar^8 彼此独立地表示单环或多环的芳基或杂芳基基团，其可以任选为取代的并且可以任选地键合到一个或两个相邻噻吩或硒吩基团的2,3位处；

[0245] c 和 e 彼此独立地为0、1、2、3或4，其中 $1 < c+e \leq 6$ ；

[0246] d 和 f 彼此独立地为0、1、2、3或4。

[0247] 具有空穴传输或空穴注入特性的聚合物的优选实例特别地描述于WO 2007/

131582 A1和WO 2008/009343A1中。

[0248] 含有来自第2组的结构元素的用作有机功能材料的具有电子注入和/或电子传输特性的聚合物优选可以含有对应于上述电子注入和/或电子传输材料的单元。

[0249] 具有电子注入和/或电子传输特性的其它优选第2组结构元素衍生自例如吡啶、嘧啶、咪唑、吡嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹喔啉和吩嗪基团以及三芳基硼烷基团或具有低LUMO能级的其它含O、S或N的杂环。这些第2组结构元素的LUMO优选低于-2.7eV(相对于真空能级),特别优选低于-2.8eV。

[0250] 所述有机功能材料优选可以为含有来自第3组的结构元素的聚合物,其中改善空穴和电子迁移率的结构元素(即来自第1组和第2组的结构元素)彼此直接连接。此处,这些结构元素中的一些可以充当发光体,其中发光颜色可以转变为例如绿色、红色或黄色。因此,其使用对于例如由原来发蓝光的聚合物产生其它发光颜色或宽带发光是有利的。

[0251] 含有来自第4组的结构元素的用作有机功能材料的具有发光特性的聚合物可以优选地含有对应于上述发光体材料的单元。此处,优选含有磷光基团的聚合物,特别是上述发光金属络合物,其含有包含来自第8族至第10族的元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的相应单元。

[0252] 含有改善从所谓单重态向三重态的跃迁的第5组单元的用作有机功能材料的聚合物可以优选用于支持磷光化合物,优选含有上述第4组结构元素的聚合物。此处可以使用聚合物三重态基质。

[0253] 特别地,如在例如DE 10304819 A1和DE 10328627 A1中所述的咪唑和连接的咪唑二聚体单元适用于这个目的。如在例如DE 10349033 A1中所述的酮、氧化膦、亚砷、砷和硅烷衍生物和类似化合物也适用于这个目的。此外,优选结构单元可以衍生自上文关于与磷光化合物一起使用的基质材料描述的化合物。

[0254] 其它有机功能材料优选为含有影响聚合物的形态和/或发光颜色的第6组单元的聚合物。除上述聚合物以外,其为具有至少一种不在上述组中的其它芳族结构或另一种共轭结构的聚合物。因此,这些基团对电荷载流子迁移率、非有机金属络合物或单重态-三重态跃迁的影响很小或没有影响。

[0255] 所述聚合物还可包含可交联的基团,诸如苯乙烯、苯并环丁烯、环氧化物和氧杂环丁烷部分。

[0256] 这种类型的结构单元能够影响所得聚合物的形态和/或发光颜色。因此,依据结构单元而定,这些聚合物也可以用作发光体。

[0257] 因此,在荧光OLED的情况下,优选具有6至40个C原子的芳族结构元素或此外的二苯乙炔、芪或双苯乙烯基亚芳基衍生物单元,其各自可以被一个或多个基团取代。此处特别优选使用衍生自以下物质的基团:1,4-亚苯基,1,4-亚萘基,1,4-或9,10-亚蒽基,1,6-、2,7-或4,9-亚芘基,3,9或3,10-亚花基,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'-亚芪基或4,4''-双苯乙烯基亚芳基衍生物。

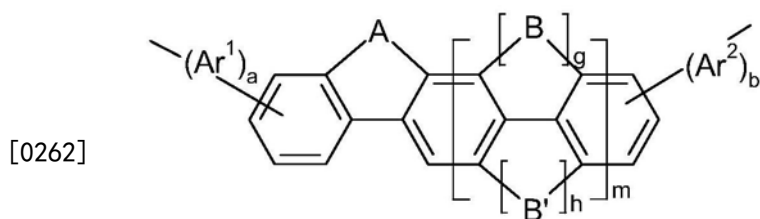
[0258] 用作有机功能材料的聚合物优选含有第7组单元,其优选含有常用作骨架的具有6至40个C原子的芳族结构。

[0259] 这些芳族结构特别包括4,5-二氢芘衍生物,4,5,9,10-四氢芘衍生物,芴衍生物,其例如公开于US 5962631、WO 2006/052457 A2和WO 2006/118345A1中,9,9-螺二芴衍生物,其例如公开于WO 2003/020790A1中,9,10-菲衍生物,其例如公开于WO 2005/104264 A1

中,9,10-二氢菲衍生物,其例如公开于WO 2005/014689 A2中,5,7-二氢二苯并噻庚英衍生物以及顺-和反-茛并茛衍生物,其例如公开于WO 2004/041901 A1和WO 2004/113412 A2中,和亚联萘基衍生物,其例如公开于WO 2006/063852 A1中,和其它单元,其例如公开于WO 2005/056633A1、EP 1344788A1、WO 2007/043495A1、WO 2005/033174 A1、WO 2003/099901 A1和DE 102006003710中。

[0260] 特别优选如下的第7组结构单元,其选自茛衍生物,其例如公开于US 5,962,631、WO 2006/052457 A2和WO 2006/118345 A1中,螺二茛衍生物,其例如公开于WO 2003/020790 A1中,苯并茛,二苯并茛,苯并噻吩和二苯并茛基团和其衍生物,其例如公开于WO 2005/056633 A1、EP 1344788 A1和WO 2007/043495 A1中。

[0261] 尤其优选的第7组结构元素由通式PB-1表示:



式 PB-1

[0263] 其中符号和标记具有以下含义:

[0264] A、B和B'各自并且对于不同重复单元相同或不同地为二价基团,其优选选自 $-CR^cR^d-$ 、 $-NR^c-$ 、 $-PR^c-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-CSe-$ 、 $-P(=O)R^c-$ 、 $-P(=S)R^c-$ 和 $-SiR^cR^d-$;

[0265] R^c 和 R^d 在每次出现时独立地选自H,卤素, $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$,任选取代的甲硅烷基,具有1至40个碳原子的二价碳基或烃基基团,其可以任选为取代的并且可以任选地含有一个或多个杂原子,其中基团 R^c 和 R^d 可以任选地与其所键合至的茛基团形成螺环基团;

[0266] X为卤素;

[0267] R^0 和 R^{00} 各自独立地为H或任选取代的具有1至40个碳原子的二价碳基或烃基基团,其可以任选为取代的并且可以任选地含有一个或多个杂原子;

[0268] g在每种情况下独立地为0或1,并且h在每种情况下独立地为0或1,其中亚单元中g和h的总和优选为1;

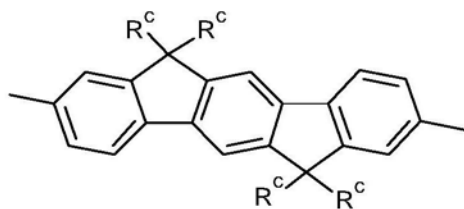
[0269] m为 ≥ 1 的整数;

[0270] Ar^1 和 Ar^2 彼此独立地表示单环或多环的芳基或杂芳基基团,其可以任选为取代的并且可以任选地键合到茛并茛基团的7,8位处或8,9位处;

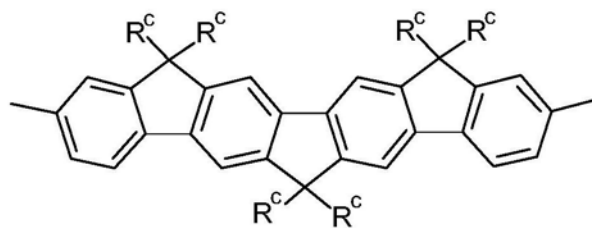
[0271] a和b彼此独立地为0或1。

[0272] 如果基团 R^c 和 R^d 与这些基团所键合至的茛基团形成螺环基团,那么该基团优选表示螺二茛。

[0273] 特别优选式PB-1的重复单元,其选自式PB-1A至PB-1E的单元:

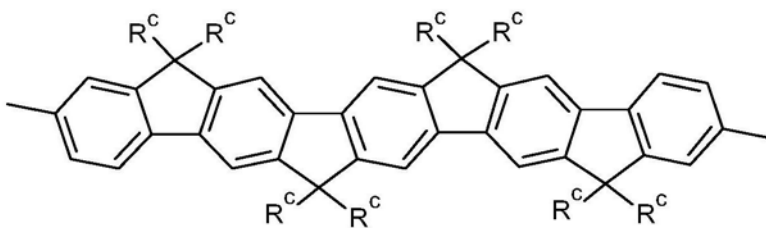


式 PB-1A

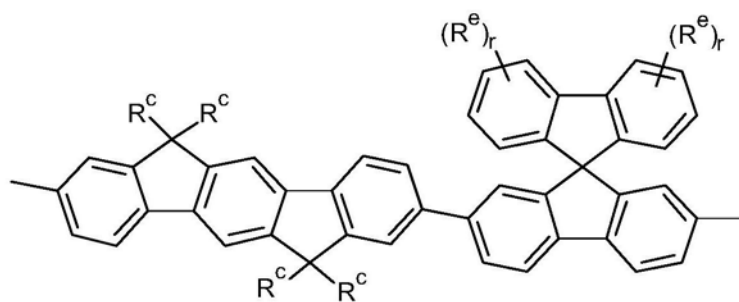


式 PB-1B

[0274]

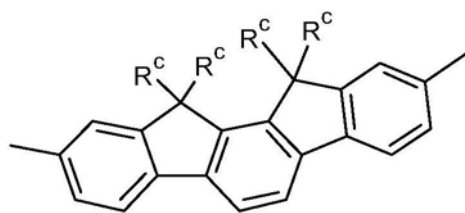


式 PB-1C



式 PB-1D

[0275]



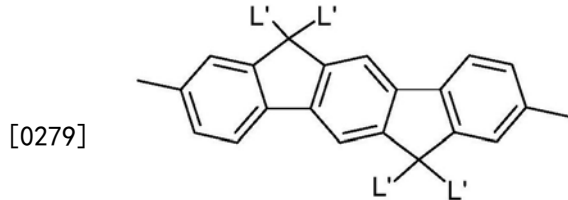
式 PB-1E

[0276] 其中 R^c 具有上文对于式PB-1所述的含义, r 为0、1、2、3或4,并且 R^e 具有与基团 R^c 相

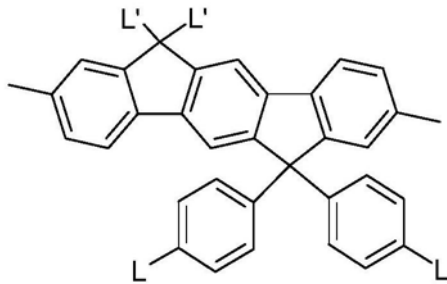
同的含义。

[0277] R^e 优选为 $-F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO_2, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR^0R^{00}, -C(=O)X, -C(=O)R^0, -NR^0R^{00}$, 任选取代的甲硅烷基, 具有 4 至 40 个、优选 6 至 20 个 C 原子的芳基或杂芳基基团, 或具有 1 至 20 个、优选 1 至 12 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基基团, 其中一个或多个氢原子可以任选地被 F 或 Cl 取代, 并且基团 R^0, R^{00} 和 X 具有上文对于式 PB-1 所述的含义。

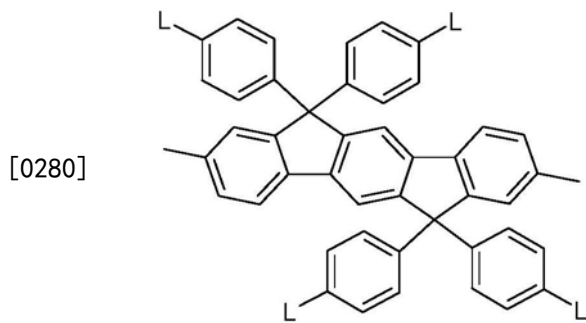
[0278] 特别优选的是式 PB-1 的重复单元, 其选自式 PB-1F 至 PB-1I 的单元:



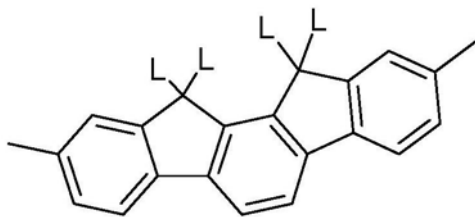
式 PB-1F



式 PB-1G



式 PB-1H



式 PB-1I

[0281] 其中符号具有以下含义:

[0282] L为H、卤素或具有1至12个C原子的任选氟化的直链或支链的烷基或烷氧基基团,并且优选表示H、F、甲基、异丙基、叔丁基、正戊氧基或三氟甲基;并且

[0283] L'为具有1至12个C原子的任选氟化的直链或支链的烷基或烷氧基基团,并且优选表示正辛基或正辛氧基。

[0284] 为实施本发明,优选含有多于一种上述第1组至第7组的结构元素的聚合物。此外,可以提供的是所述聚合物优选含有多于一种来自一个上述组的结构元素,即包含选自一个组的结构元素的混合物。

[0285] 特别地,特别优选如下聚合物,除至少一种具有发光特性的结构元素(第4组)、优选至少一种磷光基团以外,其另外含有上述第1组至第3组、第5组或第6组的至少一种其它结构元素,其中其优选选自第1组至第3组。

[0286] 如果存在于聚合物中,则各种类别的基团的比例可在宽泛范围内,其中这些是本领域技术人员已知的。如果聚合物中存在的一种类别的比例优选在每种情况下 $\geq 5\text{mol}\%$,特别优选在每种情况下 $\geq 10\text{mol}\%$,则可实现令人惊讶的优点,所述一类别在每种情况下选自上述第1至7组的结构元素。

[0287] 白色发光共聚物的制备特别地详细描述于DE 10343606 A1中。

[0288] 为了改善溶解度,所述聚合物可以含有相应基团。可优选提供的是,所述聚合物含有取代基,使得每个重复单元中平均存在至少2个非芳族碳原子,特别优选至少4个、尤其优选至少8个非芳族碳原子,其中平均值指数量平均值。此处的个别碳原子可以例如被O或S代替。然而,特定比例的、任选所有的重复单元可以不含含有非芳族碳原子的取代基。此处,短链取代基为优选的,因为长链取代基可能对可以使用有机功能材料获得的层具有不利作用。所述取代基优选在直链中含有至多12个碳原子、优选至多8个碳原子、特别优选至多6个碳原子。

[0289] 根据本发明用作有机功能材料的聚合物可以为无规、交替或区域规则性的共聚物,嵌段共聚物,或这些共聚物形式的组合。

[0290] 在另一个实施方式中,用作有机功能材料的聚合物可以为具有侧链的非共轭聚合物,其中这个实施方式对于基于聚合物的磷光OLED特别重要。一般来说,磷光聚合物可以通过乙烯基化合物的自由基共聚获得,其中这些乙烯基化合物含有至少一个具有磷光发光体的单元和/或至少一个电荷传输单元,如在尤其US 7250226 B2中公开的。其它磷光聚合物尤其描述于JP 2007/211243 A2、JP 2007/197574 A2、US 7250226 B2和JP 2007/059939 A中。

[0291] 在另一个优选实施方式中,所述非共轭聚合物含有骨架单元,其彼此通过间隔单元连接。基于非共轭聚合物的这些三重态发光体的实例公开于例如DE 102009023154中,其中所述非共轭聚合物基于骨架单元。

[0292] 在另一个优选实施方式中,可以将非共轭聚合物设计为荧光发光体。基于具有侧链的非共轭聚合物的优选荧光发光体在侧链中含有蒽或苯并蒽基团或这些基团的衍生物,其中这些聚合物例如公开于JP 2005/108556、JP 2005/285661和JP 2003/338375中。

[0293] 这些聚合物经常可以用作电子或空穴传输材料,其中优选将这些聚合物设计为非共轭聚合物。

[0294] 此外,在所述制剂中用作有机功能材料的功能化合物在聚合物化合物情况下的分

子量 M_w 优选为 $\geq 10,000\text{g/mol}$,特别优选 $\geq 20,000\text{g/mol}$,尤其优选 $\geq 50,000\text{g/mol}$ 。

[0295] 此处,所述聚合物的分子量 M_w 优选在 $10,000$ 至 $2,000,000\text{g/mol}$ 范围内,特别优选在 $20,000$ 至 $1,000,000\text{g/mol}$ 范围内,非常特别优选在 $50,000$ 至 $300,000\text{g/mol}$ 范围内。分子量 M_w 借助于GPC(=凝胶渗透色谱法)相对于内部聚苯乙烯标准物测定。

[0296] 上文引用来描述功能化合物的出版物以引用的方式并入本申请中,以用于公开目的。

[0297] 优选本发明制剂的特征在于所述有机半导体是聚合物化合物,非聚合物化合物,或聚合物化合物与非聚合物化合物的共混物。

[0298] 根据本发明的制剂可以包含制造电子器件的相应功能层所必需的所有有机功能材料。如果例如空穴传输、空穴注入、电子传输或电子注入层明确地由一种功能化合物制成,那么所述制剂明确地包含这种化合物作为有机功能材料。如果发光层包含例如发光体与基质或主体材料的组合,那么如本申请别处更详细描述,所述制剂明确地包含发光体与基质或主体材料的混合物作为有机功能材料。

[0299] 除所述组分以外,根据本发明的制剂可以包含其它添加剂和加工助剂。其特别包括表面活性物质(表面活性剂)、润滑剂和油脂、调节粘度的添加剂、提高传导性的添加剂、分散剂、疏水剂、助粘剂、流动改善剂、消泡剂、脱气剂、稀释剂(其可以为反应性或非反应性的)、填充剂、助剂、加工助剂、染料、色素、稳定剂、敏化剂、纳米粒子和抑制剂。

[0300] 本发明还涉及制备根据本发明的制剂的方法,其中将所述至少一种酯溶剂、任选的其它溶剂和可用于制造有机电子器件的功能层的所述至少一种有机功能材料混合。

[0301] 根据本发明的制剂可以用于制造层或多层结构,其中所述有机功能材料存在于层中,如制造优选的电子或光电子组件(如OLED)所需的。

[0302] 本发明制剂可以优选地用于在基底或施加于基底的功能层之一上以形成功能层。

[0303] 本发明还涉及一种制造电子器件的方法,其中将根据本发明的制剂施加在表面上并随后干燥,来制备电子器件的至少一个层。

[0304] 制备功能层的制剂可例如通过狭缝式模具涂布、幕涂、溢涂(flood coating)、浸涂、喷涂、旋涂、丝网印刷、凸版印刷、凹版印刷、旋转印刷、辊涂、喷墨印刷、柔性版印刷、平版印刷或喷嘴印刷来施加在基底上或施加到基底上的功能层中的一个上。

[0305] 向基底表面或已经施加的功能层施加根据本发明的制剂后,可以执行干燥步骤以便从上述连续相去除溶剂。干燥可以优选在相对低温例如室温下进行相对长时间以避免气泡形成,并且获得均匀涂层。优选地,在 10^{-6} 毫巴至1巴范围内,特别优选在 10^{-6} 毫巴至100毫巴范围内,特别优选在 10^{-6} 毫巴至10毫巴范围内的压力下进行干燥。干燥的持续时间取决于将实现的干燥程度,其中少量的残留溶剂和/或其它挥发性组分如水可以任选地在相对高的温度下结合烧结去除,这是优选进行的。

[0306] 干燥步骤后面是退火步骤,优选在 80°C 至 300°C 范围内、特别优选 150°C 至 250°C 范围内、特别优选 160°C 至 220°C 范围内的高温下进行该退火步骤。干燥步骤和退火步骤可合并并且作为单一步骤执行。

[0307] 此外可提供的是重复该方法多次,其中形成不同或相同的功能层。在此可发生所形成的功能层的交联以防止其溶解,如在例如EP 0 637899A1中所公开的。

[0308] 本发明还涉及一种可通过如上所述的用于制造电子器件的方法而获得的电子器

件。

[0309] 本发明还涉及具有至少一个包含至少一种有机功能材料的功能层的电子器件,所述电子器件是可通过上述用于制造电子器件的方法获得的。

[0310] 电子器件被认为是指包括两个电极和之间的至少一个功能层的器件,其中该功能层包含至少一种有机或有机金属化合物。

[0311] 所述有机电子器件优选为有机电致发光器件(OLED)、聚合物电致发光器件(PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、有机电传感器、发光电化学电池(LEC)或有机激光二极管(O-laser)。

[0312] 有源组分一般为引入阳极与阴极之间的有机或无机材料,其中这些有源组分影响、维持和/或改善电子器件的特性,例如其性能和/或其寿命,这些材料例如是电荷注入、电荷传输或电荷阻挡材料,但特别是发光材料和基质材料。因此,可以用于制造电子器件的功能层的有机功能材料优选包含电子器件的有源组分。

[0313] 有机电致发光器件(OLED)为本发明的一个优选实施方式。所述OLED包括阴极、阳极和至少一个发光层。

[0314] 此外,优选使用两种或更多种三重态发光体与基质的混合物。具有较短波发光光谱的三重态发光体在此处充当具有较长波发光光谱的三重态发光体的共基质。

[0315] 在这种情况下,发光层中基质材料的比例对于荧光发光层优选为50至99.9体积%,特别优选为80至99.5体积%,尤其优选为92至99.5体积%,并且对于磷光发光层为70至97体积%。

[0316] 相应地,掺杂剂的比例对于荧光发光层优选为0.1至50体积%,特别优选为0.5至20体积%,尤其优选为0.5至8体积%,并且对于磷光发光层为3至15体积%。

[0317] 有机电致发光器件的发光层还可包括包含多种基质材料(混合基质体系)和/或多种掺杂剂的体系。此外,在这种情况下,掺杂剂一般为在体系中的比例较小的材料,并且基质材料为在体系中的比例较大的材料。然而,在个别情况下,个别基质材料在体系中的比例可小于个别掺杂剂的比例。

[0318] 混合基质体系优选包含两种或三种不同基质材料,特别优选两种不同基质材料。此处,所述两种材料之一优选为具有空穴传输特性的材料或宽带隙材料,并且另一种材料为具有电子传输特性的材料。然而,混合基质组分的期望电子传输和空穴传输特性还可大体上或完全地合并并在单一混合基质组分中,其中其它的一种或多种混合基质组分完成其它功能。此处,所述两种不同基质材料可以1:50至1:1、优选1:20至1:1、特别优选1:10至1:1、尤其优选1:4至1:1的比率存在。混合基质体系优选用于磷光有机电致发光器件中。关于混合基质体系的其它细节可见于例如WO 2010/108579中。

[0319] 除这些层以外,有机电致发光器件还可包含其它层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层、电荷产生层(IDMC 2003,台湾;Session 21OLED(5),T.Matsumoto,T.Nakada,J.Endo,K.Mori,N.Kawamura,A.Yokoi,J.Kido,Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer(具有电荷产生层的多光子有机EL器件))和/或有机或无机p/n结。此处,一个或多个空穴传输层可例如用金属氧化物(如MoO₃或WO₃)或用(全)氟化缺电子芳族化合

物进行p型掺杂,和/或一个或多个电子传输层可被n型掺杂。也可将中间层引入两个发光层之间,所述中间层具有例如激子阻挡功能和/或控制电致发光器件中的电荷平衡。然而,应该指出这些层中的每一个都不一定必须存在。

[0320] 例如空穴传输和/或空穴注入层的厚度可优选在1至500nm范围内,特别优选在2至200nm范围内。

[0321] 在本发明的又一实施方式中,所述器件包括多个层。根据本发明的制剂在此优选可用于制造空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层和/或发光层。

[0322] 本发明相应地还涉及电子器件,该电子器件包括来自空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、电荷阻挡层和/或电荷产生层的至少三个层,但在一个优选的实施方式中,包括所有所述层,且其中至少一个层通过根据本发明采用的制剂获得。

[0323] 所述器件还可包含由其它低分子量化合物或聚合物制成的层,其尚未通过使用根据本发明的制剂涂覆。其还可通过在高真空中蒸发低分子量化合物制造。

[0324] 可另外优选使用不以纯物质形式使用而是以与任何期望类型的其它聚合物、低聚合物、树枝状大分子或低分子量物质的混合物(共混物)形式使用的化合物。其可例如改善层的电子特性或发光特性。

[0325] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述有机电致发光器件在此可包含一个或多个发光层。如果存在多个发光层,那么其优选在380nm至750nm之间具有多个发光峰值,使整体发白光,即能够发荧光或发磷光的多种发光化合物被用于发光层中。非常特别优选三层体系,其中所述三个层展现蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,参见例如WO 2005/011013)。白色发光的器件例如适用作LCD显示器的背光或用于一般照明应用。

[0326] 多个OLED还可以层叠方式布置,能实现光输出效率的进一步提高。

[0327] 为了改善光的耦合输出,OLED中出光侧的最终有机层例如也可呈纳米泡沫的形式,从而引起全反射比例降低。

[0328] 此外优选如下OLED,其中一个或多个层通过升华方法施加,其中材料通过在低于 10^{-5} 毫巴、优选低于 10^{-6} 毫巴、特别优选低于 10^{-7} 毫巴的压力下在真空升华单元中气相沉积来施加。

[0329] 还可提供的是,根据本发明的电子器件的一个或多个层借助于OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来施加,其中材料在 10^{-5} 毫巴至1巴的压力下施加。

[0330] 还可提供的是,根据本发明的电子器件的一个或多个层从溶液例如通过旋涂或借助于任何期望印刷方法如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷,但特别优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷来产生。

[0331] 这些层还可通过其中不使用式(I)化合物或式(II)化合物的方法施加。此处,优选可使用正交溶剂,尽管其溶解欲进行施加的层的功能材料,但不溶解向其施加所述功能材料的层。

[0332] 所述器件通常包含阴极和阳极(电极)。出于本发明的目的选择电极(阴极、阳极),使得其带能尽可能接近地对应于相邻有机层的带能以确保高效的电子或空穴注入。

[0333] 所述阴极优选包含金属络合物、具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含多种金属,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag,

在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Ca/Ag或Ba/Ag。还可优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于该目的是例如碱金属或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF等)。该层的层厚度优选为0.1至10nm,特别优选为0.2至8nm,尤其优选为0.5至5nm。

[0334] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。该阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的电势。适合于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,所述电极的至少一个必须是透明的,以便促进有机材料的辐射(O-SC)或光的耦合输出(OLED/PLED,O-laser)。优选的结构使用透明阳极。此处优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外,优选导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物,如聚(乙撑二氧噻吩)(PEDOT)和聚苯胺(PANI)或这些聚合物的衍生物。此外,优选将p型掺杂的空穴传输材料作为空穴注入层施加至阳极,其中适合的p型掺杂剂是金属氧化物(例如MoO₃或WO₃)或(全)氟化缺电子芳族化合物。其它适合的p型掺杂剂为HAT-CN(六氰基六氮杂三亚苯)或化合物NPD9(来自Novaled)。这种类型的层简化了具有低HOMO能量(即具有大的负值的HOMO能量)的材料中的空穴注入。

[0335] 一般来讲,用于根据现有技术的层的所有材料都可用于所述电子器件的其它层中。

[0336] 依据应用而定,将所述电子器件以本身已知的方式相应地结构化,设置接触并且最后气密密封,因为这类器件的寿命在水和/或空气存在下急剧地缩短。

[0337] 根据本发明的制剂和可由其获得的电子器件,特别是有机电致发光器件,通过以下一个或多个令人惊讶的优势而区别于现有技术:

[0338] 1. 与使用常规方法获得的电子器件相比,可使用根据本发明的制剂获得的电子器件展现非常高的稳定性和非常长的寿命。

[0339] 2. 根据本发明的制剂可使用常规方法处理,从而还可获得成本优势。

[0340] 3. 用于根据本发明的制剂中的有机功能材料不受任何特别限制,使得本发明方法能够被全面使用。

[0341] 4. 可使用本发明的制剂获得的层展现优良的质量,特别是在层的均匀性方面更是如此。

[0342] 这些上述优势不伴有其它电子特性的受损。

[0343] 应该指出,本发明中描述的実施方式的变体落入本发明的范围。除非明确排除,否则本发明中公开的各特征可由用于相同、等效或类似目的的替代特征代替。因此,除非另外说明,否则本发明中公开的各特征应被视为通用系列的实例或视为等效或类似特征。

[0344] 本发明的所有特征可彼此以任何方式组合,除非某些特征和/或步骤互相排斥。这特别适用于本发明的优选特征。同样地,非必要组合的特征可单独使用(并且不是组合使用)。

[0345] 还应该指出,许多特征,特别是本发明优选实施方式的特征,本身是创造性的,并且不应仅仅被视为本发明实施方式的一部分。对于这些特征,除了目前要求保护的各发明,还可寻求独立的保护,或寻求独立的保护以作为目前要求保护的各发明的替代方案。

[0346] 可提取关于本发明所公开的技术行为的教导,并与其它实例组合。

[0347] 下文参考实施例更详细地解释本发明,但不由此限制本发明。

[0348] 本领域技术人员将能够使用该说明书来制造根据本发明的其它制剂和电子器件,而不需要使用创造性技术,由此可在要求保护的范围内实施本发明。

[0349] 实施例

[0350] 下面给出的所有实施例使用如图1中所示的器件结构制成。所有实施例的空穴注入层(HIL)和空穴传输层(HTL)通过喷墨印刷工艺制备以获得期望的厚度。对于发光层,参照例和实施例1至10中使用的个别溶剂列于下表2中,其显示了实施例中使用的溶剂的沸点、粘度和表面张力:

[0351]

实施例	使用的溶剂	760 mm Hg 下的沸点 (°C)	23°C 下的粘 度(mPa·s)	表面张力 (mN/m)
参照例	3-苯氧基甲苯 CAS: 3586-14-9	272	4.4	37.8
实施例 1	异丁酸苯酯 CAS: 20279-29-2	224	2.4	32.0
实施例 2	异丁酸对甲苯酯 CAS: 103-93-5	237	2.9	31.2
实施例 3	甲基丙烯酸苯酯 CAS: 2177-70-0	254	2.9	35.4
实施例 4	丙酸苯酯 CAS: 637-27-4	215	2.2	31.0
实施例 5	丙酸苯酯/苯甲酸丁酯 (80:20)	-	2.3	34.0
实施例 6	丙酸苯酯/苯甲酸丁酯(50:50)	-	2.7	34.0
实施例 7	异戊酸苄酯 CAS: 103-38-8	250	2.6	33.2
实施例 8	己酸苯乙酯 CAS: 6290-37-5	263	4.1	33.5
实施例 9	肉桂酸乙酯 CAS: 103-36-6	271	6.3	35.9
实施例 10	2-甲氧基苯甲酸乙酯 CAS: 7335-26-4	220	6.0	38.5

[0352] 表2:参照例和实施例中所使用的溶剂。

[0353] 制剂和溶剂的粘度使用1°锥板旋转流变仪(型号:Haake MARS III流变仪,来自Thermo Scientific公司)测量,其中精确地控制温度和剪切速率。表2中提供的粘度为在23.4°C (+/-0.2°C)的温度和500s⁻¹的剪切速率下测量的各制剂的粘度。在以下设定下进行测量:具有底板TMP60和锥体C60/1°Ti L.的Haake MARS III流变仪;在~1.8巴的背压下供应N₂;样品体积为1.3mL。将各制剂测量三次。所述粘度值为所述测量值的平均值。用软件“Haake RheoWin Job Manager”根据DIN 1342-2进行数据处理。所述设备(Haake MARS III,来自Thermo Scientific公司)定期校准,并且在其第一次使用前接受认证的标准工厂校准。

[0354] 参照例和实施例1至10的表面张力测量使用来自Krüss公司的高精度液滴形状分析工具DSA100进行。根据DIN 55660-1由软件“DSA4”确定表面张力。所有测量都是在22°C与24°C之间范围内的室温下进行的。标准操作程序包括使用新鲜的一次性液滴分配系统(注射器和针头)确定每种制剂的表面张力(样品体积为0.3mL)。在一分钟的持续时间内测量各液滴,测量六十次,随后进行平均。对于每种制剂,测量三个液滴。在所述测量值上取平均为最终值。针对具有已知表面张力的各种液体对该工具定期进行交叉校验。

[0355] 参照例和实施例1至10中用于绿色发光层(G-EML)的一种或多种溶剂以及所制备的油墨各自的浓度、粘度和表面张力示于下表3中。

实施例	层	浓度(重量%)	粘度(mPa·s)	表面张力(mN/m)
参照例	G-EML	1.332	4.65	37.8
实施例 1	G-EML	1.386	2.4	32.0
实施例 2	G-EML	1.410	2.9	31.2
实施例 3	G-EML	1.328	2.9	35.4
实施例 4	G-EML	1,333	2.6	31.0
实施例 5	G-EML	1.344	2.3	34.1
实施例 6	G-EML	1.359	2.7	34.0
实施例 7	G-EML	1.417	2.6	33.2
实施例 8	G-EML	1.442	4.1	33.5
实施例 9	G-EML	1.335	6.3	35.9
实施例 10	G-EML	1.259	6.0	38.5

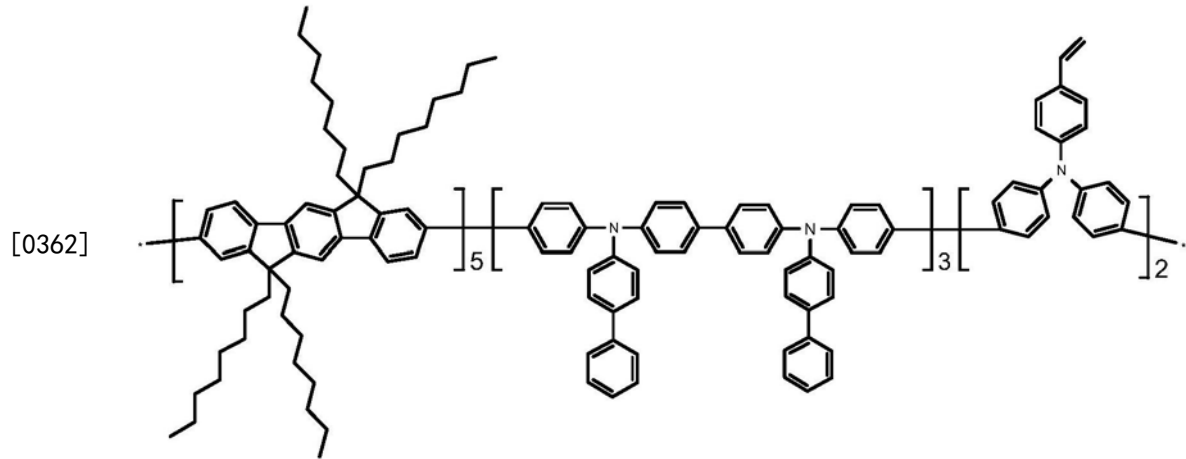
[0356] 表3.参照例和实施例中制备的油墨的浓度、粘度和表面张力(假设实施例5和6中的溶剂混合物是理想混合物)。

[0358] 制作方法的描述

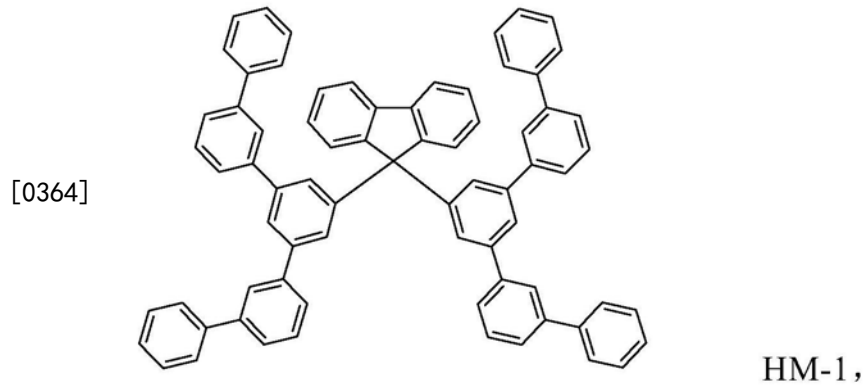
[0359] 将用预先结构化的ITO和堤岸材料覆盖的玻璃基底在异丙醇中、接着在去离子水中使用超声波清洁,然后使用空气枪干燥并随后在230℃的热板上退火2小时。

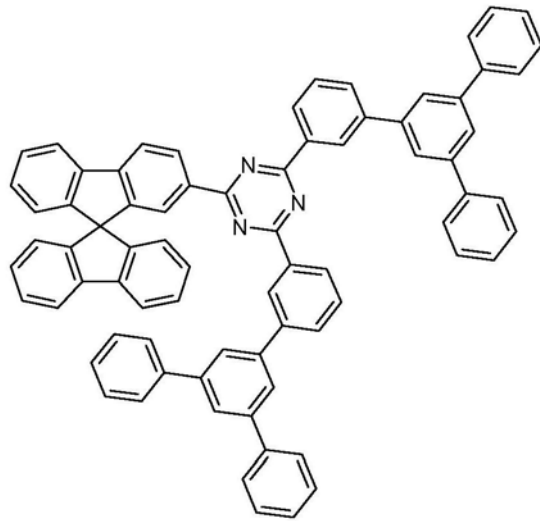
[0360] 将使用PEDOT-PSS (Clevios A14083, Heraeus (贺利氏公司))的空穴注入层(HIL)喷墨印刷到基底上并真空干燥。然后在空气中将HIL在185℃下退火30分钟。

[0361] 在HIL上喷墨印刷空穴传输层(HTL),在真空中干燥并且在210℃下在氮气氛围中退火30分钟。使用聚合物HTM-1作为空穴传输层的材料。聚合物HTM-1的结构如下:



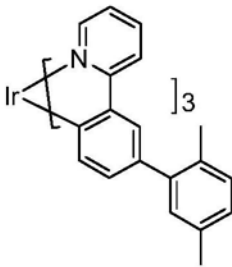
[0363] 也将绿色发光层(G-EML)喷墨印刷、真空干燥并在氮气氛围中在160℃下退火10分钟。在所有实施例中,用于绿色发光层的油墨包含两种主体材料(即HM-1和HM-2)以及一种三重态发光体(EM-1)。按照以下比例使用所述材料:HM-1:HM-2:EM-1=40:40:20。在实施例与实施例间只有溶剂不同,如从上表2可见的。材料的结构如下:





[0365]

HM-2,

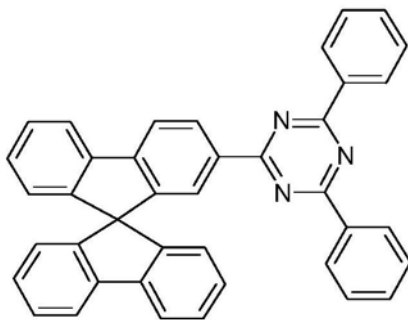


EM-1。

[0366] 所有喷墨印刷工艺都在黄光下并且在环境条件下进行。

[0367] 接着将器件转移到真空沉积室中,在其中使用热蒸发进行共用空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)和阴极(A1)的沉积(参见图1)。接着在手套箱中表征器件。

[0368] 在空穴阻挡层(HBL)中,使用ETM-1作为空穴阻挡材料。所述材料具有以下结构:



[0369]

ETM-1。

[0370] 在电子传输层(ETL)中,使用ETM-1和LiQ的50:50混合物。LiQ为8-羟基喹啉锂。

[0371] 最后,气相沉积A1电极。接着在手套箱中封装器件并且在环境空气中进行物理表征。

[0372] 参照例以及实施例1至6和10的测量方法:

[0373] 所述器件由Keithley 230电压源提供的恒定电压驱动。用两个Keithley 199DMM万用表测量器件上的电压以及通过器件的电流。用SPL-025Y亮度传感器(光电二极管与光子滤波器的组合)来检测器件的亮度。用Keithley 617静电计测量光电流。对于光谱,用连接到光谱仪输入的玻璃纤维代替亮度传感器。在给定电流下以初始亮度测量器件寿命。接

着通过经校准的光电二极管随时间测量亮度。

[0374] 实施例7至9的测量方法：

[0375] 为了测量电流密度-亮度-电压性能中的OLED性能,通过由Keithley 2400源测量单元提供的-5V至+25V的扫描电压驱动该器件。通过Keithley 2400SMU记录OLED器件上的电压以及通过OLED器件的电流。用校准的光电二极管检测器件的亮度。光电流是用Keithley6485/E皮安表测量的。对于光谱,亮度传感器被连接到Ocean Optics (海洋光学) USB2000+光谱仪的玻璃纤维代替。

[0376] 结果和讨论

[0377] 参照例和实施例1至6：

[0378] 利用将如上表2中所示的相应的一种或多种溶剂用于绿色发光层(G-EML)的印刷层制备喷墨印刷的OLED器件。图1显示了器件结构。实施例1至6的效率显示出与参照例相当或略高的值。这表明实施例1至6中的溶剂在干燥过程中显示更好的成膜。下表4总结了参照例和实施例1至6的器件效率。

[0379]

实施例	在 1000 cd/m ² 下的发光效率[cd/A]	在 1000 cd/m ² 下的外量子效率(EQE) [%]
参照例	51.69	14.38
实施例 1	53.95	14.73
实施例 2	59.34	16.53
实施例 3	50.30	14.05
实施例 4	54.23	14.90
实施例 5	54.90	15.01
实施例 6	54.32	14.80

[0380] 表4. 参照例和实施例1至6的发光效率和外量子效率(EQE)。

[0381] 实施例7

[0382] 利用将异戊酸苄酯用作绿色发光层(G-EML)的溶剂的印刷层制备喷墨印刷的OLED器件。将堤岸材料预制在基底上以形成像素化器件。在这种情况下,绿色发光材料以1.417重量%的浓度溶解在异戊酸苄酯中。在1000cd/m²下的发光效率为53.46cd/A。OLED器件的效率非常好,在1000cd/m²下的电压为7.13V。

[0383] 实施例8

[0384] 利用将己酸苄酯用作绿色发光层(G-EML)的溶剂的印刷层制备喷墨印刷的OLED器件。将堤岸材料预制在基底上以形成像素化器件。在这种情况下,绿色发光材料以1.442重量%的浓度溶解在己酸苄酯中。在1000cd/m²下的发光效率为48.89cd/A。OLED器件的效率非常好,在1000cd/m²下的电压为5.92V。

[0385] 实施例9

[0386] 利用将肉桂酸乙酯用作绿色发光层(G-EML)的溶剂的印刷层制备喷墨印刷的OLED

器件。将堤岸材料预制在基底上以形成像素化器件。在这种情况下,绿色发光材料以1.335重量%的浓度溶解在肉桂酸乙酯中。在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的发光效率为 $57.54\text{cd}/\text{A}$ 。OLED器件的效率非常好,在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的电压为 7.11V 。

[0387] 实施例10

[0388] 利用将如上表6中所示的相应的一种或多种溶剂用于绿色发光层(G-EML)的印刷层制备喷墨印刷的OLED器件。图1显示了器件结构。实施例10的效率显示出与参照例相当的。在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的发光效率为 $50.23\text{cd}/\text{A}$ 并且外量子效率为 13.94% 。OLED器件的效率非常好,在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的电压为 7.11V 。

[0389] 本发明的溶剂体系提供更宽的工艺窗口和改进的器件性能,并有助于满足具有不同印刷头和物理要求的各种喷墨印刷机的不同标准。

100 nm	Al 阴极
40 nm	ETL
10 nm	HBL
60 nm	G-EML
20 nm	HTL
20 nm	HIL
50 nm	ITO阳极
	基底

图1