



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110168764 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 04

(21) 申请号 201880006574.6

(22) 申请日 2018.01.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110168764 A

(43) 申请公布日 2019.08.23

(30) 优先权数据
17153711.1 2017.01.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/052098 2018.01.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/138318 EN 2018.08.02

(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 曾信荣 托尔斯滕·申克
彼得·莱弗莫尔 安雅·雅提斯奇

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.
H10K 71/13 (2023.01)
H10K 59/35 (2023.01)
H10K 59/10 (2023.01)

(56) 对比文件
JP 2009277578 A, 2009.11.26
WO 2013088744 A1, 2013.06.20
JP 2006012762 A, 2006.01.12
JP 2011054513 A, 2011.03.17
JP 2008243543 A, 2008.10.09
JP 2008204792 A, 2008.09.04
CN 102132441 A, 2011.07.20
CN 103620807 A, 2014.03.05
US 2015024528 A1, 2015.01.22

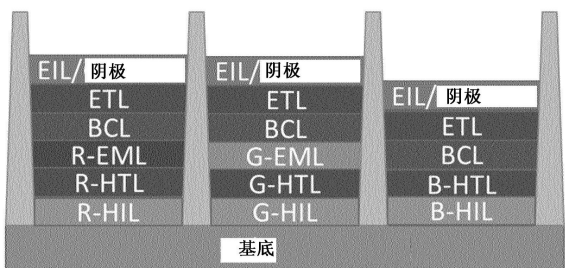
审查员 孙金岭
权利要求书2页 说明书44页 附图4页

(54) 发明名称
形成电子器件的有机元件的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种形成具有至少两种不同像素类型的电子器件的有机元件的方法,所述像素类型包括第一像素类型(像素A)和第二像素类型(像素B),其中像素A的至少一个层和像素B的一个层是通过同时施加油墨来沉积的,其特征在于,同时沉积的用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨是不同的,并且通过沉积用于制造像素A的层的油墨而获得的层和通过沉积用于制造像素B的层的油墨而获得的层随后被干燥,其中同时沉积并通过用于制造像素A的层和像素B的层的两种不同油墨而获得的两个层的干燥时间的相对差值 $(t_1 - t_2 / t_1)$ 为至多0.5,其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间,并且 t_1 大于或等于 t_2 。

具有BCL结构的器件



1. 一种形成具有至少两种不同像素类型的电子器件的有机元件的方法,所述像素类型包括第一像素类型-像素A和第二像素类型-像素B,其中所述像素A的至少一个层和像素B的一个层是通过同时施加油墨来沉积,其特征在于同时沉积的用于制造所述像素A的层的油墨和用于制造所述像素B的层的油墨是不同的,并且通过沉积用于制造所述像素A的层的油墨而获得的层和通过沉积用于制造所述像素B的层的油墨而获得的层随后被干燥,其中同时沉积并通过用于制造所述像素A的层和所述像素B的层的两种不同油墨而获得的两个层的干燥时间的相对差值 $((t_1-t_2)/t_1)$ 为至多0.5,其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间,并且 t_1 大于或等于 t_2 ,

并且其特征在于满足以下关系:

$$1/3 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}}) \leq (A_{\text{像素A}} * T_{\text{像素A}} / C_{\text{油墨A}}) \leq 3 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}})$$

其中 $A_{\text{像素B}}$ 是像素B的像素面积, $T_{\text{像素B}}$ 是像素B中的层厚度并且 $C_{\text{油墨B}}$ 是用于获得像素B的油墨浓度, $A_{\text{像素A}}$ 是像素A的像素面积, $T_{\text{像素A}}$ 是像素A中的层厚度并且 $C_{\text{油墨A}}$ 是用于获得像素A的油墨浓度,各层在相同时间下干燥。

2. 根据权利要求1所述的形成有机元件的方法,其特征在于所述干燥时间的相对差值 $((t_1-t_2)/t_1)$ 为至多0.2。

3. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法,其特征在于所述干燥时间的绝对差值 (t_1-t_2) 为至多120秒,其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间,并且 t_1 大于或等于 t_2 。

4. 根据权利要求1所述的形成有机元件的方法,其特征在于满足以下关系:

$$2/3 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}}) \leq (A_{\text{像素A}} * T_{\text{像素A}} / C_{\text{油墨A}}) \leq 3/2 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}})$$

其中符号具有如权利要求1中所述的含义。

5. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法,其特征在于绝对干燥时间 t_1 是至多300秒。

6. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法,其特征在于绝对干燥时间 t_2 是至多300秒。

7. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法,其特征在于同时沉积的用于制造所述像素A的层的油墨和用于制造所述像素B的层的油墨是不同的,并且所述油墨的差异是基于所述油墨包含的功能材料。

8. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法,其特征在于同时沉积的用于制造所述像素A的层的油墨和用于制造所述像素B的层的油墨是不同的,并且所述油墨的差异是基于所述油墨包含的功能材料的浓度。

9. 根据权利要求7所述的形成有机元件的方法,其特征在于用于制造所述像素A的层的油墨和用于制造所述像素B的层的油墨包含相同的溶剂。

10. 根据权利要求9所述的形成有机元件的方法,其特征在于用于制造所述像素A的层的油墨和用于制造所述像素B的层的油墨包含至少80重量%的一种或多种相同的溶剂。

11. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法,其特征在于同时沉积的用于制造所述像素A的层的油墨和用于制造所述像素B的层的油墨是不同的,并且所述油墨的差异是基于溶剂,其中用于制造像素A的层的油墨包含溶剂A并且用于制造像素B的层的油墨包含溶剂B。

12. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法, 其特征在于用于制造所述像素A的层的油墨的印刷体积 (V^A) 与用于制造所述像素B的层的油墨的印刷体积 (V^B) 的比 (V^A/V^B) 在1:10至10:1的范围内。

13. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法, 其特征在于制造具有至少三种不同像素类型的有机元件。

14. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法, 其特征在于至少一个层在所述干燥步骤后退火。

15. 根据权利要求1或2所述的形成有机元件的方法, 其特征在于通过沉积油墨获得的至少一个层是喷墨印刷的。

16. 一种用于进行根据权利要求1至12中的任一项所述的形成有机元件的方法的油墨套件, 其特征在于所述套件包括至少两种不同的油墨, 所述油墨被设计用于实现两种不同像素的层, 并且每种油墨包含一定浓度的功能材料, 使得同时沉积并通过用于制造每种像素的层的两种不同油墨而获得的两个层的干燥时间的相对差值 ($(t_1 - t_2)/t_1$) 为至多0.5, 其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间, 并且 t_1 大于或等于 t_2 。

形成电子器件的有机元件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种形成电子器件的有机元件的方法。

背景技术

[0002] 显示器制造商对用于显示器应用的有机发光二极管 (OLED) 非常感兴趣。特别是，他们对喷墨印刷的 OLED TV 感兴趣，因为它具有高性能和潜在的低制造成本的高潜力。使用喷墨印刷技术的优点是高精度位置和油墨量控制以及其用于大规模生产的潜在高生产量。常规面板至少包含红色、绿色和蓝色 (R、G 和 B)。通常，每种颜色都具有多层器件结构。优选地，它包含阳极、空穴注入层 (HIL)、空穴传输层 (HTL)、发光层 (EML)、空穴阻挡层 (HBL)、电子传输层 (ETL) 和阴极。

[0003] 多层印刷的主要挑战之一是识别和调整相关参数，以获得油墨在基底上的均匀沉积和良好的器件性能。特别是，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) 和干燥参数是可以极大地影响像素图案和因此器件性能的特性。

[0004] 本发明的技术问题和目的

[0005] 已经提出了许多在有机电子器件中用于喷墨印刷的溶剂。然而，在沉积和干燥过程中起作用的重要参数的数量使得对溶剂的选择非常具有挑战性。另一个挑战是现有技术的沉积方法可以提供具有低效率和寿命的器件。

[0006] 因此，本发明的一个目的是解决如上所述的现有技术的问题。此外，永久性地希望改进 OE 器件，尤其是包含有机半导体的层的性能，例如效率、寿命和关于氧化或水的敏感性。

[0007] 因此，仍然需要改进通过喷墨印刷形成诸如半导体的有机 OE 元件的方法。本发明的一个目的是提供一种形成有机 OE 元件的方法，所述方法实现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形成有机 OE 元件的方法，所述有机 OE 元件当用于喷墨印刷方法中时使得油墨滴均匀施加在基底上，从而提供良好的层特性和性能。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种形成具有至少两种不同像素类型的电子器件的有机元件的方法，所述像素类型包括第一像素类型 (像素 A) 和第二像素类型 (像素 B)，其中像素 A 的至少一个层和像素 B 的一个层是通过同时施加油墨来沉积，其特征在于，同时沉积的用于制造像素 A 的层的油墨和用于制造像素 B 的层的油墨是不同的，并且通过沉积用于制造像素 A 的层的油墨而获得的层和通过沉积用于制造像素 B 的层的油墨而获得的层随后被干燥，其中同时沉积并通过用于制造像素 A 的层和像素 B 的层的两种不同油墨而获得的两个层的干燥时间的相对差值 $(t_1 - t_2 / t_1)$ 为至多 0.5，其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间， t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间，并且 t_1 大于或等于 t_2 。

[0009] 除此之外,本发明涉及一种用于进行形成有机元件的方法的油墨套件。

[0010] 本发明还涉及一种可通过上下文所述的方法获得的OE器件。

[0011] 所述OE器件包括但不限于有机场效应晶体管 (OFET),集成电路 (IC),薄膜晶体管 (TFT),射频识别 (RFID) 标签,有机发光二极管 (OLED),有机发光电化学电池 (OLEC),有机发光晶体管 (OLET),电致发光显示器,有机光伏 (OPV) 电池,有机太阳能电池 (O-SC),柔性OPV和O-SC,有机激光二极管 (O-激光器),有机集成电路 (O-IC),照明装置,传感器装置,电极材料,光电导体,光电探测器,电子照相记录装置,电容器,电荷注入层,肖特基二极管,平面化层,抗静电膜,导电基底,导电图案,光电导体,电子照相装置,有机存储装置,生物传感器和生物芯片。

[0012] 根据一个优选的实施方式,本发明提供有机发光二极管 (OLED)。OLED器件可以例如用于照明,用于医疗照明目的,用作信号装置,用作标牌装置和用于显示器中。显示器可以使用无源矩阵驱动、总矩阵寻址或有源矩阵驱动来寻址。透明OLED可以通过使用光学透明电极来制造。柔性OLED可通过使用柔性基底来评估。

[0013] 本发明的有益效果

[0014] 本发明人已惊奇地发现,一种用于形成具有至少两种不同像素类型的电子器件的有机元件的方法,所述像素类型包括第一像素类型 (像素A) 和第二像素类型 (像素B),其中像素A的至少一个层和像素B的一个层是通过同时施加油墨来沉积,其特征在于,同时沉积的用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨是不同的,并且通过沉积用于制造像素A的层的油墨而获得的层和通过沉积用于制造像素B的层的油墨而获得的层随后被干燥,其中同时沉积并通过用于制造像素A的层和像素B的层的两种不同油墨而获得的两个层的干燥时间的相对差值 $(t_1 - t_2 / t_1)$ 为至多0.5,其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间,并且 t_1 大于或等于 t_2 ,所述方法实现有效的油墨沉积,以形成均匀且清晰可辨的功能材料的有机层,其具有良好的层特性和非常好的性能。

[0015] 本发明的方法和器件在OE器件的效率及其制造方面提供了惊人的改进。出乎意料的是,如果通过本发明的方法实现这些器件,则可以改善OE器件的性能、寿命和效率。

[0016] 除此之外,所述方法还能够实现低成本且容易印刷的工艺。所述印刷工艺实现高速高质量的印刷。

具体实施方式

[0017] 用于形成具有至少两种不同像素类型的电子器件的有机元件的方法,所述像素类型包括第一像素类型 (像素A) 和第二像素类型 (像素B),其中像素A的至少一个层和像素B的一个层是通过同时施加油墨来沉积。元件是如上下文所述的具有特定功能的电子器件的一部分,所述电子器件例如能够发光并且优选具有可以被控制以便发光的像素。

[0018] 所述电子器件具有至少两种不同的像素类型,包括第一像素类型 (像素A) 和第二像素类型 (像素B)。像素类型是具有相同特征 (例如相同颜色) 的电子器件的一部分。优选地,至少两种像素类型 (A) 和 (B) 的颜色不同。在一个特定的实施方式中,电子器件优选具有三种不同的像素类型。这三种像素类型的颜色优选不同。如果所述器件包括三种不同的像素类型,则如上文对于两种像素所述的干燥时间的相对差值 $(t_1 - t_2 / t_1)$ 优选适用于同时施加的所有油墨。

[0019] 表述“同时施加油墨”是指在一个步骤中将不同的油墨提供到基底或在其上施加油墨的层。优选地,例如通过使用喷墨技术利用两个或更多个印刷头来平行施加油墨。尤其是,如果同时施加油墨,则在两种不同油墨的施加之间不进行干燥。

[0020] 同时沉积的用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨可以相同或不同。优选地,像素包含如上下文所述的不同层。例如为了实现空穴注入层(HIL),可以通过使用相同的油墨来获得一些不同像素的层。

[0021] 通过沉积用于制造像素A的层的油墨而获得的层和通过沉积用于制造像素B的层的油墨而获得的层,在同时施加的不同油墨的施加之后被干燥。这里干燥是指除去溶剂直至其体积小于像素中的初始油墨体积的1%。同时沉积并通过用于制造像素A的层和像素B的层的两种不同油墨而获得的两个层的干燥时间的相对差值($t_1 - t_2 / t_1$)为至多0.5,其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间,并且 t_1 大于或等于 t_2 。

[0022] 优选地,干燥时间的相对差值($t_1 - t_2 / t_1$)为至多0.2,更优选至多0.1,甚至更优选至多0.05并且最优选至多0.02。

[0023] 在一个具体实施方式中,干燥时间的绝对差值($t_1 - t_2$)为优选至多120秒,更优选至多60秒,甚至更优选至多30秒,最优选至多5秒并且甚至最优选至多1秒,其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间,并且 t_1 大于或等于 t_2 。

[0024] 优选地,满足以下关系:

$$[0025] \quad 1/3 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}}) \leq (A_{\text{像素A}} * T_{\text{像素A}} / C_{\text{油墨A}}) \leq 3 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}})$$

[0026] 其中 $A_{\text{像素B}}$ 是像素B的像素面积, $T_{\text{像素B}}$ 是像素B中的层厚度并且 $C_{\text{油墨B}}$ 是用于获得像素B的油墨浓度, $A_{\text{像素A}}$ 是像素A的像素面积, $T_{\text{像素A}}$ 是像素A中的层厚度并且 $C_{\text{油墨A}}$ 是用于获得像素A的油墨浓度,各层同时被干燥。

[0027] 更优选地,满足以下关系:

$$[0028] \quad 2/3 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}}) \leq (A_{\text{像素A}} * T_{\text{像素A}} / C_{\text{油墨A}}) \leq 3/2 (A_{\text{像素B}} * T_{\text{像素B}} / C_{\text{油墨B}})$$

[0029] 其中符号具有如上所述的含义。

[0030] 优选地,绝对干燥时间 t_1 为至多300秒,更优选至多150秒,甚至更优选至多100秒并且最优选至多60秒。

[0031] 在一个特别的实施方式中,绝对干燥时间 t_2 优选为至多300秒,更优选至多150秒,甚至更优选至多100秒并且最优选至多60秒。

[0032] 应注意,优选地,使用预结构化基底以实现电子器件。根据器件的需要和要求,预结构化基底具有特定的像素结构。因此,不同的像素可以具有不同的面积,并且每种像素的不同层可以具有不同的厚度。例如红色像素HTL的厚度可以与蓝色像素HTL的厚度不同,并且蓝色像素的面积可以大于绿色像素的面积。

[0033] 同时沉积的用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨可以相同或不同,并且油墨的差异优选是基于油墨中包含的功能材料。优选地,优选基于功能材料的油墨的差异涉及功能材料的类型,例如EML的颜色是由于用于实现特定颜色的油墨的功能材料。

[0034] 在本发明的另一个实施方式中,同时沉积的用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨可以相同或不同,并且油墨的差异优选是基于油墨所包含的功能材料

的浓度。

[0035] 此外,用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨优选包含相同的溶剂。在一个优选的实施方式中,用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨包含优选至少50重量%、更优选至少80重量%的一种或多种相同的溶剂。

[0036] 在本发明的另一个实施方式中,同时沉积的用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨是不同的,并且油墨的差异优选是基于油墨中包含的溶剂。

[0037] 优选地,同时沉积的用于制造像素A的层的油墨和用于制造像素B的层的油墨是不同的,并且油墨的差异是基于溶剂,其中用于制造像素A的层的油墨包含溶剂A并且用于制造像素B的层的油墨包含溶剂B。在一个具体实施方式中,用于获得像素A的层的油墨优选包含至少50重量%的溶剂A。优选地,用于获得像素B的层的油墨包含至少50重量%的溶剂B。溶剂A与溶剂B不同。

[0038] 在另一个优选的实施方式中,溶剂A的沸点与溶剂B的沸点之间的差值低于80℃,优选低于60℃并且更优选低于40℃。

[0039] 优选地,用于制造像素A的层的油墨的印刷体积(V^A)与用于制造像素B的层的油墨的印刷体积(V^B)的比(V^A/V^B)在1:10至10:1的范围内,优选在1:5至5:1的范围内,更优选在1:2至2:1的范围内并且最优选在2:3至3:2的范围内。

[0040] 溶剂的粘度在使得溶剂可以通过如上下文所述的常用印刷技术加工的范围内。因此,在如上下文所述的印刷温度(例如分别为10℃、15℃、25℃、40℃、60℃和80℃)下,粘度在0.1至2000mPas范围内的溶剂被视为液体。除非另有说明,否则用平行板旋转流变仪(AR-G2或Discovery HR-3TA Instruments)以500s⁻¹的剪切速率测量粘度值。

[0041] 用于制造层而沉积的油墨包含溶剂。溶剂是在施加油墨以形成如上下文所述的层之后被除去的化合物。

[0042] 在一个优选的实施方式中,溶剂在25.0℃下展现在0.5至50mPas、更优选1至20mPas、甚至更优选2至15mPas并且最优选3至10mPas范围内的粘度。

[0043] 利用Discovery HR3型平行板旋转流变仪(TA Instruments)测量溶剂的粘度。所述设备实现精确控制温度和剪切速率。粘度测量在25.0℃(+/-0.2℃)的温度和500s⁻¹的剪切速率下进行。每个样品测量三次,并将获得的测量值取平均值。在测量溶剂之前测量经认证的标准粘度油。

[0044] 优选的有机溶剂可以表现出Hansen溶解度参数 H_d 在15.5至22.0MPa^{0.5}的范围内, H_p 在0.0至12.5MPa^{0.5}的范围内并且 H_h 在0.0至15.0MPa^{0.5}的范围内。更优选的第一有机溶剂表现出Hansen溶解度参数 H_d 在16.5至21.0MPa^{0.5}的范围内, H_p 在0.0至6.0MPa^{0.5}的范围内并且 H_h 在0.0至6.0MPa^{0.5}的范围内。

[0045] Hansen溶解度参数可根据如由Hanson和Abbot等提供的Hansen Solubility Parameters in Practice HSPiP第4版(软件版本4.0.7)参考Hansen溶解度参数:用户手册,第二版,C.M.Hansen(2007),Taylor and Francis Group,LLC来确定。

[0046] 优选地,有机溶剂的沸点为400℃或更低,优选在150℃至400℃的范围内,更优选在200℃至350℃的范围内并且最优选在240℃至300℃的范围内,其中沸点在760mm Hg下给出。

[0047] 合适的有机溶剂优选是如下溶剂,其尤其包括醛,酮,醚,酯,酰胺如二-C₁₋₂烷基甲

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, 卤代芳族或杂芳族烃, 优选酮、醚和酯。

[0048] 优选地, 有机溶剂选自被取代和未被取代的芳族或直链酯, 例如苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯; 被取代和未被取代的芳族或直链醚, 例如3-苯氧基甲苯或苯甲醚衍生物; 被取代或未被取代的芳烃衍生物, 例如二甲苯; 茚满衍生物, 例如六甲基茚满; 被取代和未被取代的芳族或直链酮; 被取代和未被取代的杂环化合物, 例如吡咯烷酮、吡啶; 氟化或氯化烃; 以及直链或环状硅氧烷。

[0049] 特别优选的有机溶剂是例如1,2,3,4-四甲基苯,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,3-三甲基苯,1,2,4-三氯苯,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,1,5-二甲基四氢萘,1-苯并噻吩,1-溴萘,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-溴-3-溴甲基萘,2-溴甲基萘,2-溴萘,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-溴喹啉,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,5-癸内酯,5-甲氧基茚满,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,溴苯,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,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,邻二甲苯,间二甲苯,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,乙酸苄酯,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,单氯苯,邻二氯苯,吡啶,吡嗪,嘧啶,吡咯烷酮,吗啉,二甲基乙酰胺,二甲亚砜,十氢萘和/或这些化合物的混合物。

[0050] 这些有机溶剂可以单独使用或以形成有机溶剂的两种、三种或更多种溶剂的混合物形式使用。

[0051] 优选地, 油墨的表面张力在1至70mN/m的范围内, 优选在10至60mN/m的范围内, 更优选在20至50mN/m的范围内并且最优选在30至45mN/m的范围内。

[0052] 通过悬滴表征 (这是一种光学方法) 测量本发明的油墨的表面张力。这种测量技术从针将液滴分配到整体气相中。液滴的形状由表面张力、重力和密度差值之间的关系产生。使用悬滴法, 从悬滴阴影图像使用液滴形状分析来计算表面张力。常用且市售的高精度液滴形状分析工具, 即来自First Ten Angstrom的FTA 1000, 被用于进行所有表面张力测量。根据DIN 55660-1 (2011-12版) 通过软件确定表面张力。所有的测量都是在22℃至24℃范围内、优选23.4℃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) 来确定每种油墨的表面张力。测量每个液滴, 并且对于每种油墨, 测量最少三个液滴。最终值是所述测量结果的平均值。针对具有众所周知的表面张力的多种液体对该工具进行定期相互校验。

[0053] 优选地, 所述油墨在25℃下的粘度在0.5至50mPas的范围内, 更优选在1至20mPas的范围内, 甚至更优选在2至15mPas的范围内并且最优选在3至10mPas的范围内。

[0054] 利用Discovery HR3型平行板旋转流变仪 (TA Instruments) 测量可用于本发明的油墨的粘度。所述设备实现精确控制温度和剪切速率。根据DIN 1342-2 (2003-11版), 在

25.0℃ (+/-0.2℃)的温度和500s⁻¹的剪切速率下进行粘度测量。每个样品测量三次,并将获得的测量值取平均值。在测量溶剂之前测量经认证的标准粘度油。

[0055] 在本发明的一个实施方式中,用于制造层而沉积的油墨包含溶剂和有机功能材料,其中所述有机功能材料在所述有机溶剂中的溶解度在25℃下为至少1g/l,优选在25℃下为至少5g/l。

[0056] 优选地,所述油墨包含至少0.01重量%、更优选0.1重量%并且最优选至少0.2重量%的所述有机功能材料。

[0057] 以油墨的总重量计,油墨中有机功能材料的含量优选在0.01重量%至25重量%的范围内,更优选在0.1重量%至20重量%的范围内并且最优选在0.2重量%至10重量%的范围内。

[0058] 可用于本发明的油墨包含至少一种有机功能材料,其可用于制造电子器件的功能层。有机功能材料通常是在电子器件的阳极与阴极之间引入的有机材料。

[0059] 所述有机功能材料优选选自有机导体,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,有机光敏剂和选自过渡金属、稀土元素、镧系元素和铜系元素的有机金属络合物的其它有机光活性化合物。

[0060] 更优选地,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、空穴导体材料、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。甚至更优选地,所述有机功能材料是选自空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料和电子注入材料的有机半导体。最优选地,所述有机功能材料是选自空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料和电子传输材料的有机半导体。

[0061] 在一个具体实施方式中,一种像素类型的两个层优选通过沉积两种油墨制造,并且用于制造两个层而沉积的油墨各自包含有机功能材料并且第一油墨所包含的有机功能材料与第二油墨所包含的有机功能材料的能级差为至多0.5eV,优选至多0.3eV。

[0062] 优选地,一种像素类型的两个层是通过沉积两种油墨来制造,并且用于制造两个层而沉积的油墨各自包含有机功能材料,其中第一层是HIL和第二层是HTL,并且第一油墨所包含的空穴注入材料与第二油墨所包含的空穴传输材料的能级差为至多0.5eV,优选至多0.3eV。

[0063] 此外,一种像素类型的两个层优选通过沉积两种油墨来制造,并且用于制造两个层而沉积的油墨各自包含有机功能材料,其中第二层是HTL和第三层是EML,并且第二油墨所包含的空穴传输材料与第三油墨所包含的发光材料的能级差为至多0.5eV,优选至多0.3eV。

[0064] 有机功能材料的优选实施方式在WO 2011/076314 A1中详细公开,所述文献通过引用并入本申请中。

[0065] 在一个优选的实施方式中,有机功能材料选自荧光发光体和磷光发光体。

[0066] 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,其中有机功能材料也可以是混合物的形式。在一个优选的实施方式中,可用于本发明的油墨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,可用于本发明的油墨可包含多达

五种不同的有机功能材料,其选自具有低分子量的化合物或选自聚合物。

[0067] 优选地,有机功能材料具有低分子量。低分子量是 $\leq 5,000\text{g/mol}$ 、优选 $\leq 3,000\text{g/mol}$ 、更优选 $\leq 2,000\text{g/mol}$ 并且最优选 $\leq 1,800\text{g/mol}$ 的重量。

[0068] 有机功能材料通常由下文更详细描述的前沿轨道的性质来描述。经由量子化学计算来确定所述材料的分子轨道,特别是最高占据分子轨道(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。为了计算无金属的有机物质,首先使用“基态/半经验/默认自旋/AM1/电荷0/自旋单重态”方法进行几何结构优化。随后,基于优化的几何结构进行能量计算。这里使用“TD-SCF/DFT/默认自旋/B3PW91”方法与“6-31G(d)”基集(电荷0,自旋单重态)。对于含金属化合物,经由“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。类似于上述关于有机物质的方法进行能量计算,区别在于对于金属原子使用“LanL2DZ”基集,而对于配体使用“6-31G(d)”基集。能量计算给出以哈特里单位计量的HOMO能级HEh或LUMO能级LEh。由此确定HOMO和LUMO能级,以电子伏特计,参考循环伏安法测量校准如下:

[0069] $\text{HOMO (eV)} = (\text{HEh} * 27.212) - 0.9899 / 1.1206$

[0070] $\text{LUMO (eV)} = (\text{LEh} * 27.212) - 2.0041 / 1.385$

[0071] 出于本申请的目的,这些值分别被视为所述材料的HOMO和LUMO能级。

[0072] 最低三重态 T_1 定义为具有从所述量子化学计算产生的最低能量的三重态能量。

[0073] 最低激发单重态 S_1 定义为具有从所述量子化学计算产生的最低能量的激发单重态能量。

[0074] 本文所述的方法与所用的软件包无关并且始终给出相同的结果。为此目的常用的程序的实例是“Gaussian09W”(高斯公司)和Q-Chem 4.1(Q-Chem公司)。

[0075] 具有空穴注入特性的材料,在本文中也称为空穴注入材料,简化或促进空穴即正电荷从阳极转移到有机层中。通常,空穴注入材料具有接近或高于阳极的费米能级的HOMO能级。

[0076] 具有空穴传输特性的化合物,在本文中也称为空穴传输材料,能够传输空穴即正电荷,所述空穴通常从阳极或相邻层例如空穴注入层注入。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,还可以使用空穴传输材料作为空穴注入材料。

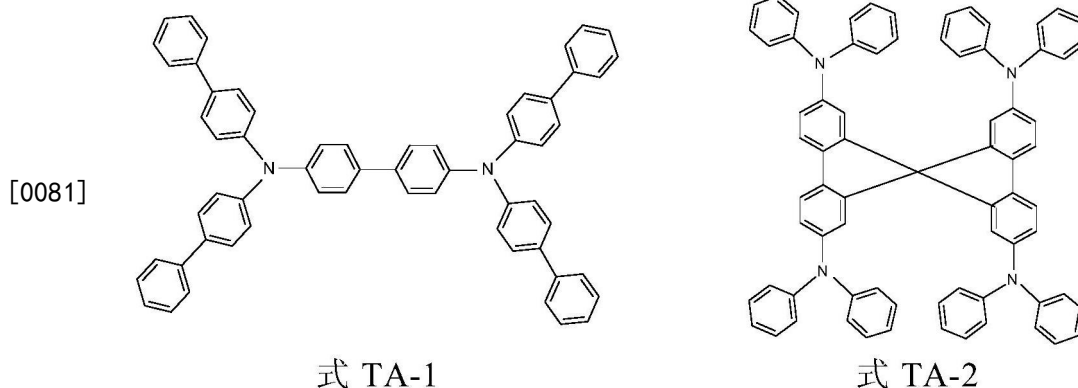
[0077] 具有空穴注入和/或空穴传输特性的优选化合物包括例如三芳基胺,联苯胺,四芳基-对苯二胺,三芳基膦,吩噻嗪,吩噻嗪,二氢吩噻,噻蒽,二苯并对二氧杂己烷,吩噻,吡啶,噻吩,吡咯和呋喃衍生物以及另外的具有高HOMO(HOMO=最高占据分子轨道)的含O、S或N的杂环化合物。聚合物如PEDOT:PSS也可以用作具有空穴注入和/或空穴传输特性的化合物。

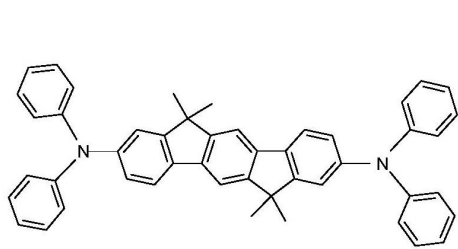
[0078] 作为具有空穴注入和/或空穴传输特性的化合物,可特别提及苯二胺衍生物(US 3615404),芳基胺衍生物(US 3567450),氨基取代的查耳酮衍生物(US 3526501),苯乙烯基蒽衍生物(JP-A-56-46234),多环芳族化合物(EP 1009041),多环芳基烷烃衍生物(US 3615402),茚酮衍生物(JP-A-54-110837),脞衍生物(US 3717462),酰基脞,茈衍生物(JP-A-61-210363),硅氮烷衍生物(US 4950950),聚硅烷(JP-A-2-204996),苯胺共聚物(JP-A-2-282263),噻吩低聚物(JP平成1(1989)211399),聚噻吩,聚(N-乙烯基吡啶)(PVK),聚吡

咯,聚苯胺和其它导电大分子,卟啉化合物(JP-A-63-2956965、US 4720432),芳族二甲亚基型化合物,唑啉化合物,例如CDBP、CBP、mCP,芳族叔胺和苯乙烯胺化合物(US 4127412),例如苯二胺型的三苯胺、苯乙烯胺型的三苯胺和二胺型的三苯胺。还可以使用芳基胺树枝状大分子(JP平成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(两个叔胺单元是经由芳基基团连接的)。更多的三芳基氨基基团也可存在于分子中。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。

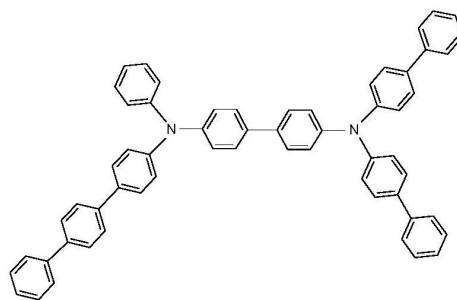
[0079] 优选的是含有至少两个叔胺单元的芳族叔胺(US 2008/0102311 A1、US 4720432和US 5061569),例如,NPD(α -NPD=4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯)(US 5061569)、TPD 232(=N,N'-双(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯)或MTDATA(MTDATA或m-MTDATA=4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺)(JP-A-4-308688)、TBDB(=N,N,N',N'-四(4-联苯)二氨基联二苯叉)、TAPC(=1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)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,类似的含有唑啉单元的叔胺,例如TCTA(=4-(9H-唑啉-9-基)-N,N'-双[4-(9H-唑啉-9-基)苯基]苯胺)。同样优选的是根据US 2007/0092755 A1的六氮杂联三苯叉化合物和酞菁衍生物(例如H₂Pc、CuPc(=铜酞菁)、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc)。

[0080] 特别优选的是以下式(TA-1)至(TA-12)的三芳基胺化合物,其公开于文献EP 1162193 B1,EP 650 955 B1,《合成金属(Synth.Metals)》,1997,91(1-3),209,DE 19646119 A1,WO 2006/122630 A1,EP 1 860 097 A1,EP 1834945 A1,JP 08053397 A,US 6251531 B1,US 2005/0221124,JP 08292586 A,US 7399537 B2,US 2006/0061265 A1,EP 1 661 888和WO 2009/041635中。所述式(TA-1)至(TA-12)的化合物也可被取代:

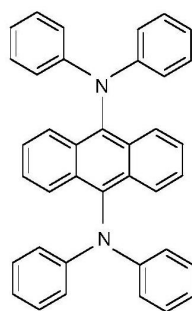




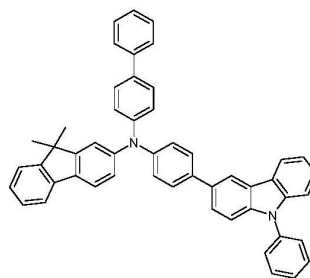
式 TA-3



式 TA-4

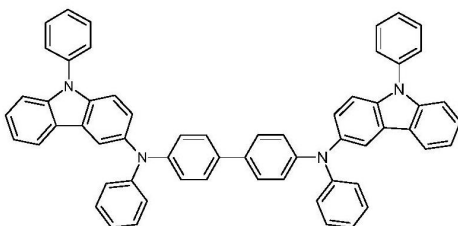


式 TA-5

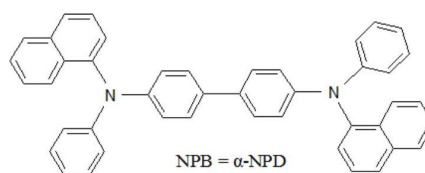


式 TA-6

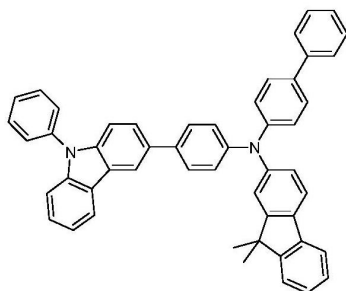
[0082]



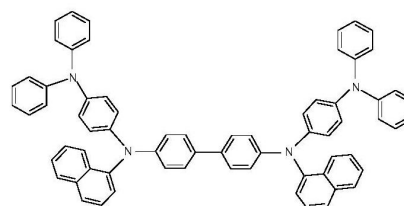
式 TA-7



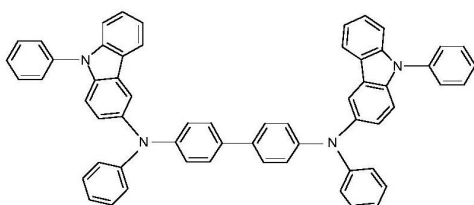
式 TA-8



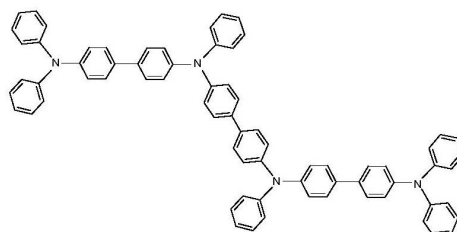
式 TA-9



式 TA-10



式 TA-11



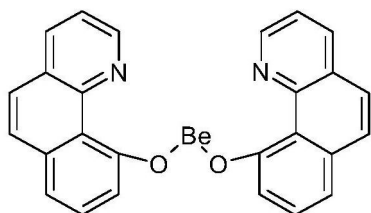
式 TA-12

[0083] 可以用作空穴注入材料的其它化合物描述于EP 0891121 A1和EP 1029909 A1中，注入层一般描述于US 2004/0174116 A1中。

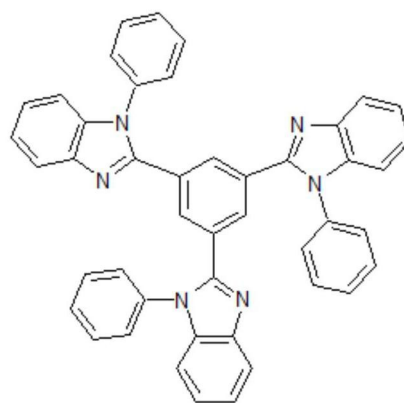
[0084] 通常用作空穴注入和/或空穴传输材料的这些芳基胺和杂环化合物优选导致聚合物中的HOMO大于-5.8eV(相对于真空能级),特别优选大于-5.5eV。

[0085] 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、噻、苯并噻、茈、茈、茈、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦和吩嗪衍生物,以及三芳基硼烷和另外的具有低LUMO(LUMO=最低未占分子轨道)的含O、S或N的杂环化合物。

[0086] 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),BAIQ,Ga8-羟基喹啉络合物,4-氮杂菲-5-醇-Be络合物(US 5529853 A,参见式ET-1),丁二烯衍生物(US 4356429),杂环荧光增白剂(US 4539507),苯并咪唑衍生物(US 2007/0273272 A1),例如TPBI(US 5766779,参见式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,噻,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、JP 2004-311184、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(JP 2004-200162),菲咯啉,特别是1,10-菲咯啉衍生物,例如BCP和Bphen,以及经由联苯或其它芳族基团连接的多种菲咯啉(US-2007-0252517 A1)或与噻连接的菲咯啉(US 2007-0122656 A1,参见式ET-4和ET-5)。



式 ET-1

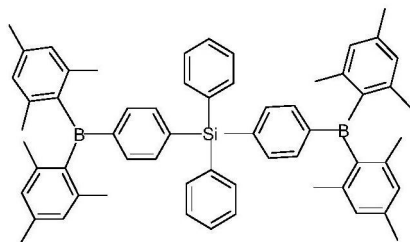


TPBI

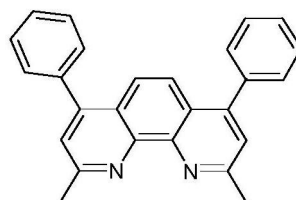
2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)

式 ET-2

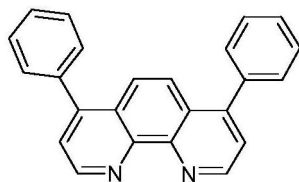
[0087]



式 ET-3

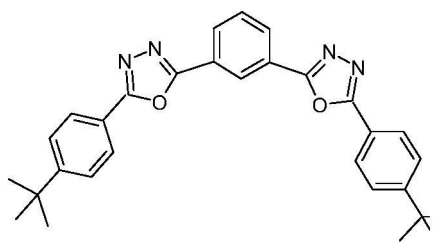


式 ET-4

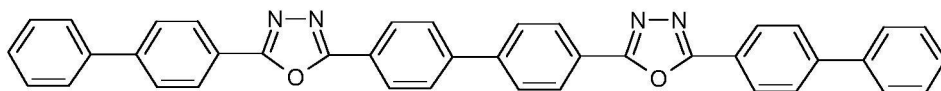


式 ET-5

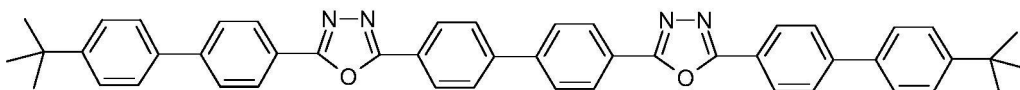
[0088] 同样合适的是杂环有机化合物,例如,噻喃二氧化物、**噻唑**、三唑、咪唑或**噻二唑**。使用含N五元环的实例,例如,**噻唑**,优选地1,3,4-**噻二唑**,例如式ET-6、ET-7、ET-8和ET-9的化合物,其尤其公开于US 2007/0273272 A1中;噻唑、**噻二唑**、噻二唑、三唑,尤其参见US 2008/0102311 A1和Y.A.Levin, M.S.Skorobogatova,《杂环化合物化学 (Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii)》,1967 (2), 339-341, 优选地式ET-10的化合物,硅杂环戊二烯衍生物。优选的化合物是以下式 (ET-6) 至 (ET-10) :



式 ET-6

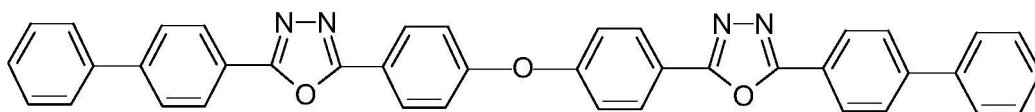


式 ET-7

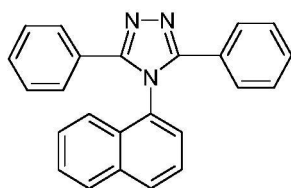


[0089]

式 ET-8



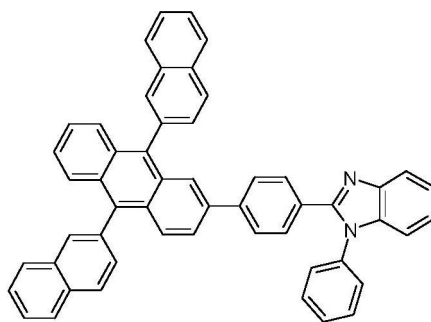
式 ET-9



式 ET-10

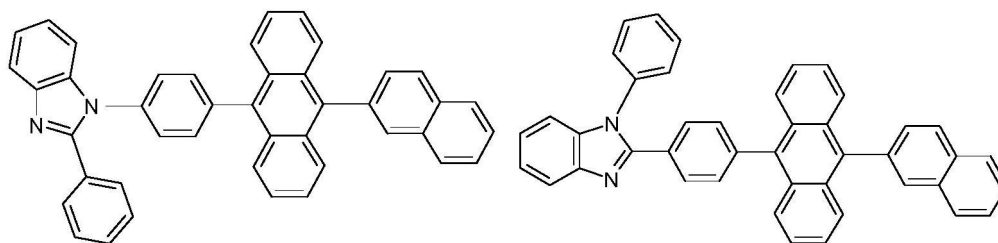
[0090] 还可使用有机化合物,例如茚酮、亚茚基甲烷、茚四碳酸、蒽醌二甲烷、二苯醌、蒽酮和蒽醌二乙二胺的衍生物。

[0091] 优选的是2,9,10-取代的蒽(具有1-萘基或2-萘基和4-联苯基或3-联苯基)或含有两个蒽单元的分子(US2008/0193796 A1,参见式ET-11)。此外非常有利的是9,10-取代的蒽单元与苯并咪唑衍生物的连接(US 2006 147747 A和EP 1551206 A1,参见式ET-12和ET-13)。



式 ET-11

[0092]



式 ET-12

式 ET-13

[0093] 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。

[0094] 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W0 2005/086251 A2的其它富电子金属络合物,P=N化合物(例如W0 2012/175535 A1、W0 2012/175219 A1),羰基亚胺(例如W0 2012/168358 A1),芴(例如W0 2012/031735 A1),自由基和双自由基(例如EP 1837926 A1、W0 2007/107306 A1),吡啶(例如EP 2452946 A1、EP 2463927 A1),N-杂环化合物(例如W0 2009/000237 A1)和吡啶以及吩噻(例如US 2007/145355 A1)。

[0095] 本发明的油墨可包含发光体。术语发光体表示在通过任何类型的能量转移而发生的激发之后实现辐射跃迁到基态并发光的材料。一般来说,已知两类发光体,即荧光发光体和磷光发光体。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。

[0096] 如果掺杂剂引起体系中的上述特性,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是指在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是指在混合物中比例较大的组分。因此,术语磷光发光体也可以是指例如磷光掺杂剂。

[0097] 能够发光的化合物尤其包括荧光发光体和磷光发光体。这些尤其包括含有芪、芪胺、苯乙烯胺、香豆素、红荧烯、罗丹明、噻唑、噻二唑、花青、噻吩、联三苯叉、花、酞菁、卟啉、酮、喹啉、亚胺、葱和/或茈结构的化合物。特别优选的是即使在室温下也能够以高效率从三重态发光,即表现出电致磷光而不是电致荧光的化合物,其通常导致能量效率增加。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。这里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。这里合适的功能化合物是例如多种络合物,如例如在W0 02/068435 A1、W0 02/

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

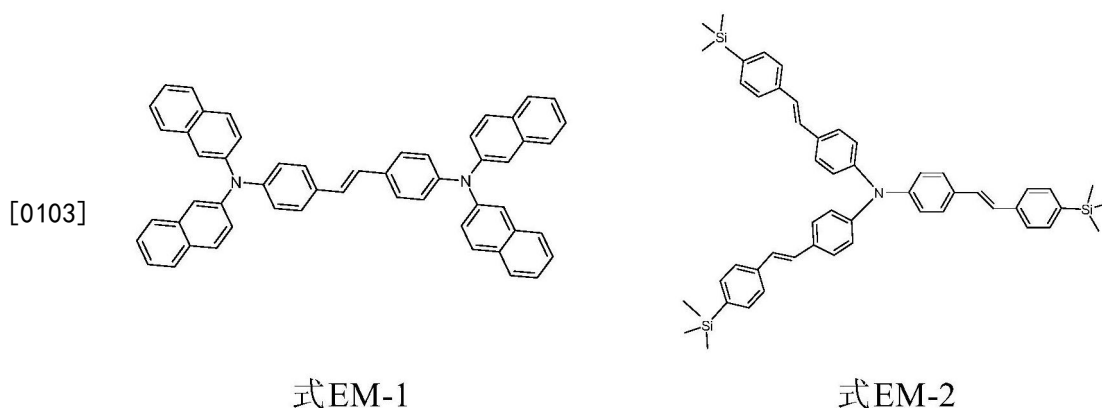
[0098] 可以用作荧光发光体的优选化合物在下文举例描述。优选的荧光发光体选自如下类别：单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺。

[0099] 单苯乙烯基胺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苄基，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。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺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、芳族苝胺或芳族苝二胺。芳族蒽胺是指其中一个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在9位键合的化合物。芳族蒽二胺是指其中两个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在2,6位或9,10位键合的化合物。以与此类似的方式定义芳族的芘胺、芘二胺、苝胺和苝二胺，其中所述二芳基氨基基团优选与苝在1位或在1,6位键合。

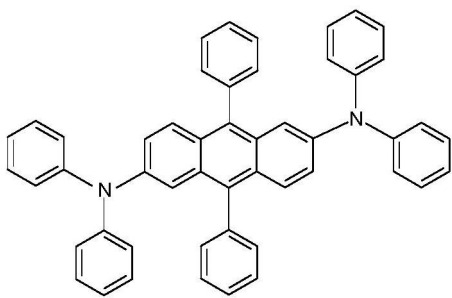
[0100] 其它优选的荧光发光体选自茚并芴胺或茚并芴二胺，其尤其描述于WO 2006/122630中；苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺，其尤其描述于WO 2008/006449中；和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺，其尤其描述于WO 2007/140847中。

[0101] 可以用作荧光发光体的来自苯乙烯基胺类化合物的实例是被取代或未被取代的三苄胺或描述于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。其它苯乙烯基胺可见于US 2007/0122656 A1中。

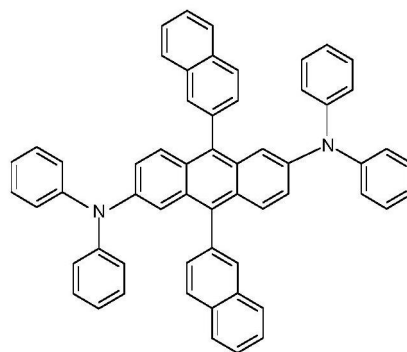
[0102] 特别优选的苯乙烯基胺化合物是US 7250532 B2中所述的式EM-1的化合物和DE 10 2005 058557 A1中所述的式EM-2的化合物：



[0104] 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的化合物以及其衍生物：

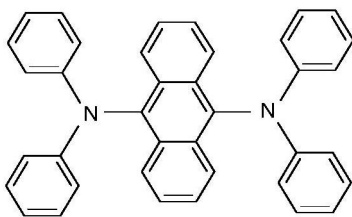


式EM-3

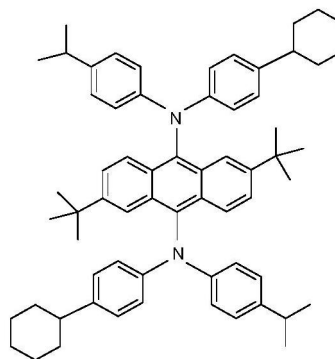


式EM-4

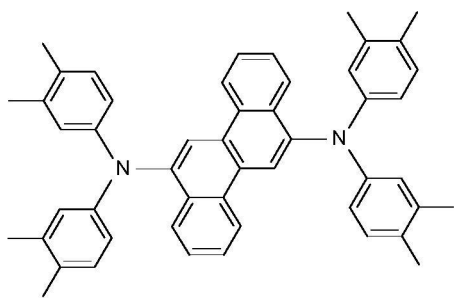
[0105]



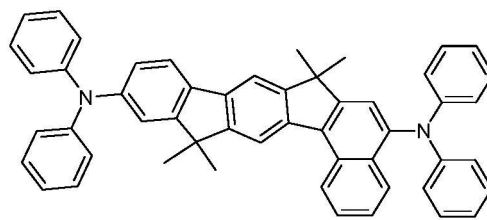
式EM-5



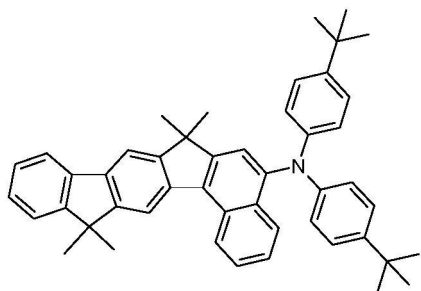
式EM-6



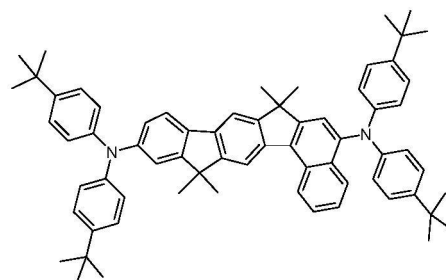
式EM-7



式EM-8

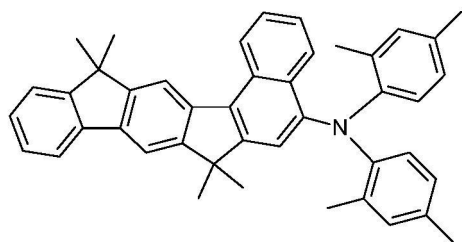


式EM-9

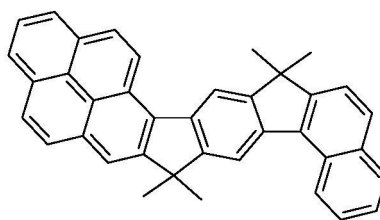


式EM-10

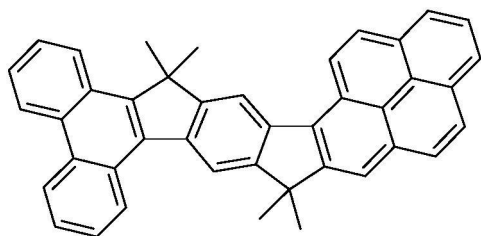
[0106]



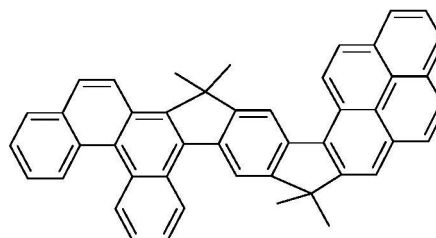
式EM-11



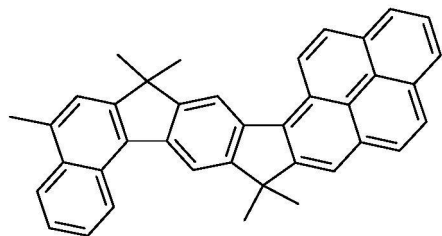
式EM-12



式EM-13



式EM-14



式EM-15

[0107] 可以用作荧光发光体的其它优选化合物选自蔡、蒽、并四苯、苯并蒽、苯并菲 (DE 10 2009 005746)、茱、茱蒽、二茱并茱、茱并茱、菲、茱 (US 2007/0252517 A1)、茱、茱、十环烯、六苯并苯、四苯基环戊二烯、五苯基环戊二烯、茱、螺茱、红茱烯、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)的衍生物。

[0108] 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。

[0109] 同样优选的是红荧烯、香豆素、罗丹明、喹吡啶酮例如DMQA(=N,N'-二甲基喹吡啶酮)、二氰基甲亚基吡喃例如DCM(=4-(二氰基乙亚基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃)、噻喃、聚甲炔、吡喃鎓和噻喃鎓盐、二茚并茚和茚并茚的衍生物。

[0110] 蓝色荧光发光体优选是多环芳族化合物,例如,9,10-二(2-萘基蒽)和其它蒽衍生物,并四苯、咕吨、茱例如2,5,8,11-四叔丁基茱、苯亚基例如4,4'-双(9-乙基-3-喹唑乙烯亚基)-1,1'-联苯、茱、荧蒽、芳基茱(US 2006/0222886 A1)、芳亚基乙烯亚基(US 5121029、US 5130603)、双(吡嗪基)亚胺-硼化合物(US 2007/0092753 A1)、双(吡嗪基)甲亚基化合物和喹啉-2-酮化合物的衍生物。

[0111] 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”《大分子研讨会(Macromol.Symp.)》,125,(1997)1-48和“Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices”《材料科学与工程报告(Mat.Sci.and Eng.R)》,39(2002),143-222中。

[0112] 其它优选的蓝色荧光发光体是DE 102008035413中公开的烃。

[0113] 可以用作磷光发光体的优选的化合物在下文举例描述。

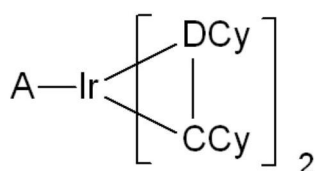
[0114] WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614和WO 2005/033244公开了磷光发光体的实例。一般来说,根据现有技术用于磷光OLED的和在有机电致发光领域的技术人员所知的所有磷光络合物都是合适的,并且本领域技术人员将能够在未付出创造性劳动的情况下使用其它磷光络合物。

[0115] 磷光金属络合物优选含有Ir、Ru、Pd、Pt、Os或Re。

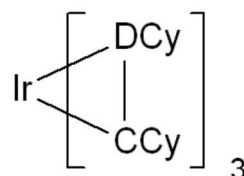
[0116] 优选的配体是2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、1-苯基异喹啉衍生物、3-苯基异喹啉衍生物或2-苯基喹啉衍生物。所有这些化合物都可被取代,例如被氟、氰基和/或三氟甲基取代基取代以用于蓝色发光。辅助配体优选是乙酰丙酮化物或吡啶甲酸。

[0117] 优选地,有机半导体化合物中的至少一种是发光并且另外含有至少一种原子序数大于38的原子的有机磷光化合物。

[0118] 优选地,所述磷光化合物是式(EM-16)至(EM-19)的化合物:

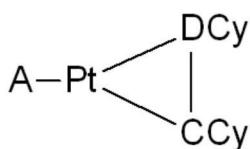


式(EM-16)

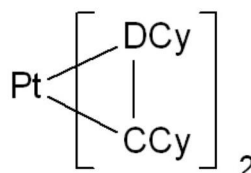


式(EM-17)

[0119]



式(EM-18)



式(EM-19)

[0120] 其中

[0121] DCy在每次出现时相同或不同地是含有至少一个供体原子,优选地氮、呈卡宾形式的碳或磷的环状基团,所述环状基团经由所述供体原子键合至金属,并且其又可带有一个或多个取代基 R^a ;所述基团DCy和CCy经由共价键彼此连接;

[0122] CCy在每次出现时相同或不同地是含有碳原子的环状基团,所述环状基团经由所述碳原子键合至金属并且其又可带有一个或多个取代基 R^a ;

[0123] A在每次出现时相同或不同地是单阴离子的二齿螯合配体,优选二酮配体;

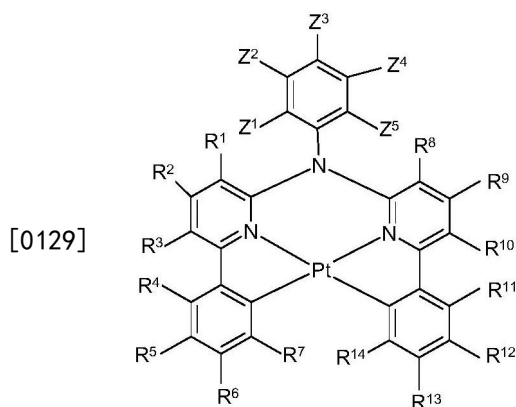
[0124] R^a 在每种情况下相同或不同,并且是F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 具有1至20个碳原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被-O-、-S-、-NR^b-、-CONR^b-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替,并且其中一个或多个氢原子可被F代替,或具有4至14个碳原子并且可被一个或多个 R^c 基团取代的芳基或杂芳基基团,并且在同一个环上或在两个不同环上的多个取代基 R^a 又可以一起形成单环或多环的脂族或芳族环系;

[0125] R^b 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 CH_2 基团可被-O-、-S-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替,并且其中一个或多个氢原子可被F代替,或具有4至14个碳原子并且可被一个或多个 R^c 基团取代的芳基或杂芳基基团;并且

[0126] R^c 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 CH_2 基团可被-O-、-S-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替,并且其中一个或多个氢原子可被F代替。

[0127] 如上所述的基团是本领域众所周知的。额外信息由如上下文提及的具体实例提供。此外,例如在文献W0 2015018480 A1中提供了基团CCy、DCy、A、 R^a 、 R^b 和 R^c 的具体实例,所述文献关于磷光化合物的公开内容明确地通过引用并入本文。

[0128] 特别地,式EM-20的Pt或Pd与四齿配体的络合物是合适的



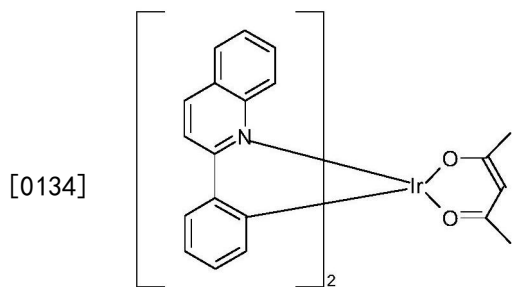
式 EM-20

[0130] 式EM-20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,绿光)、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,绿光,US 2001/0053462 A1,Baldo,Thompson等,《自然(Nature)》,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,蓝光)、双(2-(4',6'-二氟苯基)吡啶根合-N,C^{2'})Ir(III)(四(1-吡唑基)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)(US 2009/0061681 A1)、2-苯基吡啶-Ir络合物的衍生物,例如,PQIr(=双(2-苯基喹啉基-N,C^{2'})乙酰丙酮根合铱(III))、三(2-苯基异喹啉根合-N,C)Ir(III)(红光)、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)],红光,Adachi等,《应用物理学快报(Appl. Phys. Lett.)》,78(2001),1622-1624)。

[0131] 同样合适的是三价镧系元素例如Tb³⁺和Eu³⁺的络合物(J.Kido等,《应用物理学快报(Appl. Phys. Lett.)》,65(1994),2124;Kido等,《化学快报(Chem. Lett.)》,657,1990;US 2007/0252517 A1),或Pt(II)、Ir(I)、Rh(I)与丁二腈二硫醇的磷光络合物(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基或非咯啉配体的络合物(Ma等,《合成金属(Synth. Metals)》,94,1998,245)。

[0132] 具有三齿配体的其它磷光发光体描述于US 6824895和US 10/729238中。发红光的磷光络合物见于US 6835469和US 6830828中。

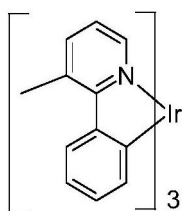
[0133] 用作磷光掺杂剂的特别优选的化合物尤其是式EM-21的化合物,尤其描述于US 2001/0053462 A1和《无机化学(Inorg. Chem.)》,2001,40(7),1704-1711;JACS 2001,123(18),4304-4312中,以及其衍生物。



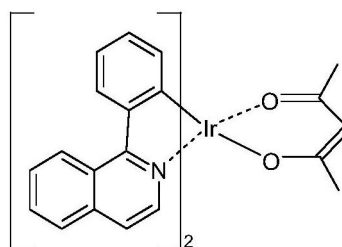
式 EM-21

[0135] 衍生物描述于US 7378162 B2、US 6835469 B2和JP 2003/253145 A中。

[0136] 此外,US 7238437 B2、US 2009/008607 A1和EP 1348711中描述的式EM-22至EM-25的化合物以及其衍生物可以用作发光体。

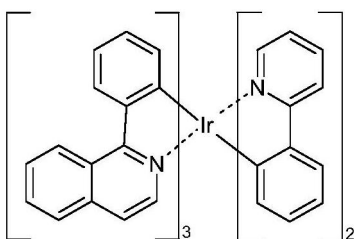


式EM-22

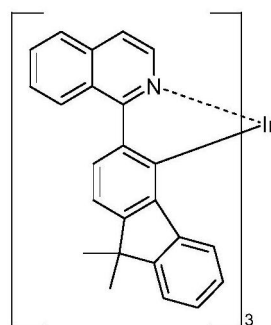


式EM-23

[0137]



式EM-24



式EM-25

[0138] 量子点同样可以用作发光体,这些材料详细公开于W0 2011/076314 A1中。

[0139] 特别是与发光化合物一起用作主体材料的化合物包括来自多个类别的物质的材料。

[0140] 主体材料通常相比于所用的发光体材料具有较大的HOMO与LUMO之间的带隙。此外,优选的主体材料表现出空穴传输或电子传输材料的特性。此外,主体材料可以具有电子传输和空穴传输特性。

[0141] 主体材料在一些情况下也称为基质材料,特别是在主体材料与磷光发光体组合用于OLED中时更是如此。

[0142] 特别是与荧光掺杂剂一起使用的优选的主体材料或共主体材料选自如下的类别:低聚芳亚基(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芳亚基,例如蒽、苯并蒽、苯并菲(DE 10 2009 005746、W0 2009/069566)、菲、并四苯、六苯并苯、苝、芴、螺芴、花、酞并花、萘并花、十环烯、红荧烯,低聚芳亚

基乙烯亚基(例如根据EP 676461的DPVBi=4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如根据WO 04/081017),特别是8-羟基喹啉的金属络合物,例如AlQ₃(=三(8-羟基喹啉)铝(III))或双(2-甲基-8-羟基喹啉根合)-(4-苯基苯氧基)铝,以及咪唑螯合物(US 2007/0092753 A1)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WO 2004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据WO 2005/084081和WO 2005/084082),阻转异构体(例如根据WO 2006/048268),硼酸衍生物(例如根据WO 2006/117052)或苯并蒽(例如根据WO 2008/145239)。

[0143] 可以用作主体材料或共主体材料的特别优选的化合物选自如下的类别:包含蒽、苯并蒽和/或芘的低聚芳亚基,或这些化合物的阻转异构体。在本发明意义上的低聚芳亚基旨在是指其中至少三个芳基或芳亚基基团彼此键合的化合物。

[0144] 优选的主体材料特别选自式(H-1)的化合物,

[0145] $\text{Ar}^4 - (\text{Ar}^5)_p - \text{Ar}^6$ (H-1)

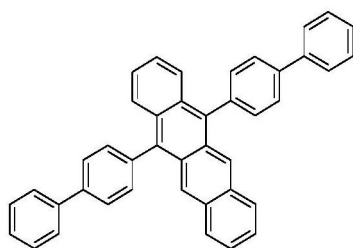
[0146] 其中Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶在每次出现时相同或不同地是具有5至30个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,所述基团可任选被取代,并且p表示1至5范围内的整数;如果p=1,则Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶中的 π 电子总和为至少30个,如果p=2则为至少36个,并且如果p=3则为至少42个。

[0147] 在式(H-1)的化合物中,基团Ar⁵特别优选地代表蒽,并且基团Ar⁴和Ar⁶在9位和10位键合,其中这些基团可任选被取代。非常特别优选地,基团Ar⁴和/或Ar⁶中的至少一个是稠合芳基基团,其选自1-萘基或2-萘基、2-菲基、3-菲基或9-菲基或者2-苯并蒽基、3-苯并蒽基、4-苯并蒽基、5-苯并蒽基、6-苯并蒽基或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。此外优选的是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。

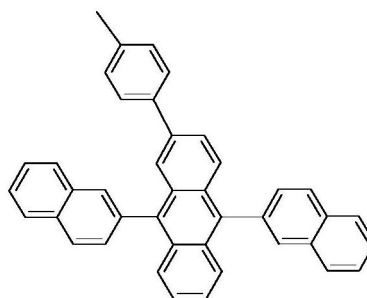
[0148] 其它优选的化合物是如下物质的衍生物:芳基胺,苯乙烯基胺,荧光素,二苯基丁二烯,四苯基丁二烯,环戊二烯,四苯基环戊二烯,五苯基环戊二烯,香豆素,噻二唑,双苯并噻唑,噻唑,吡啶,吡嗪,亚胺,苯并噻唑,苯并噻唑,苯并咪唑(US 2007/0092753 A1)例如2,2',2''-(1,3,5-苯亚基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑],醛连氮,茈,苯乙烯基芳亚基衍生物例如9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽,和二苯基乙烯基芳亚基衍生物(US 5121029),二苯基乙烯,乙烯基蒽,二氨基咔唑,吡喃,噻喃,二酮吡咯并吡咯,聚甲炔,肉桂酸酯和荧光染料。

[0149] 特别优选的是芳基胺和苯乙烯基胺的衍生物,例如TNB(=4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯)。金属-8-羟基喹啉络合物,例如LiQ或AlQ₃,可以用作共主体。

[0150] 作为基质的优选的具有低聚芳亚基的化合物公开于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。

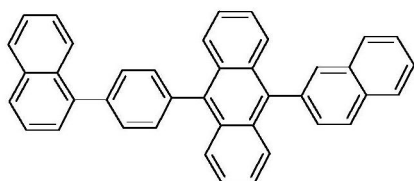


式H-2

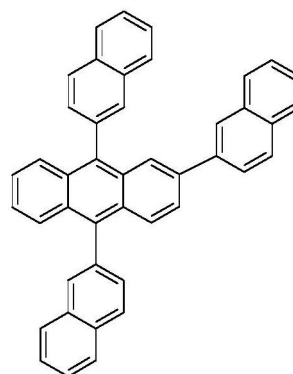


式H-3

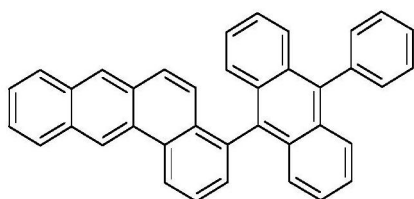
[0151]



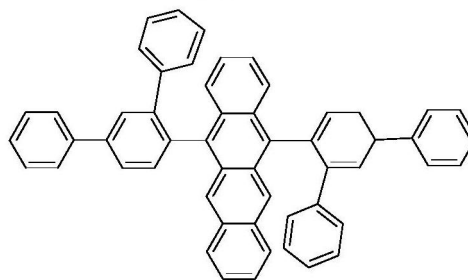
式H-4



式H-5

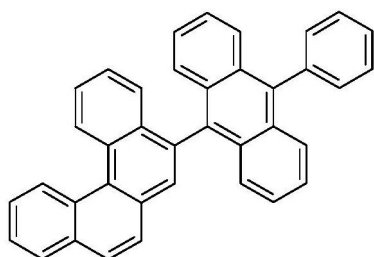


式H-6



式H-7

[0152]



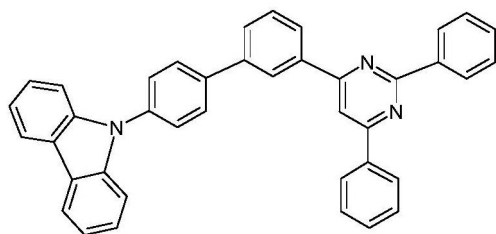
式H-8

[0153] 此外,可以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。

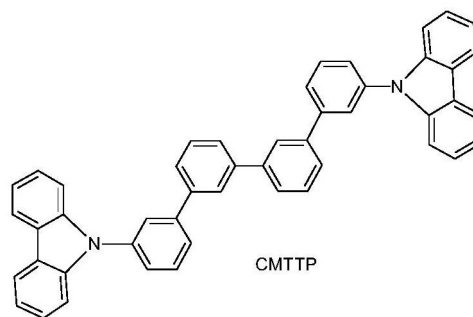
[0154] 还可以用作聚合物中的结构元件的这些化合物包括CBP (N,N-双咔唑基联苯), 咔唑衍生物 (例如根据W0 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或W0 2008/086851), 氮杂咔唑 (例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584或JP 2005/347160), 酮 (例如根据W0 2004/093207或根据DE 102008033943), 氧化磷, 亚砷和砷 (例如根据W0 2005/003253), 低聚苯亚基, 芳族胺 (例如根据US 2005/0069729), 双极性基质材料 (例如根据W0 2007/137725), 硅烷 (例如根据W0 2005/111172), 9,9-二芳基芴衍生物 (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, 咪唑和噁唑衍生物, 咪唑衍生物, 多环芳基烷烃衍生物, 吡啶啉衍生物, 吡啶啉酮衍生物, 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, 苯乙烯基胺, 氨基取代的查耳酮衍生物, 吡啶, 脲衍生物, 茈萜衍生物, 硅氮烷衍生物, 芳族二甲亚基化合物, 碳化二亚胺衍生物, 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物例如 AlQ_3 , 其还可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, 以及噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩衍生物。

[0155] 优选的咪唑衍生物的实例是mCP(=1,3-N,N'-二咪唑基苯(=9,9'-(1,3-苯亚基)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)。特别优选的化合物公开于US 2007/0128467 A1和US 2005/0249976 A1(式H-11和H-13)中。

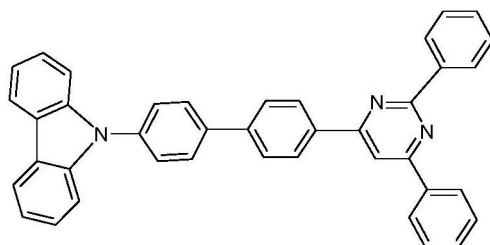


式H-9

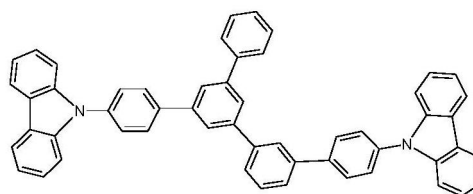


式H-10

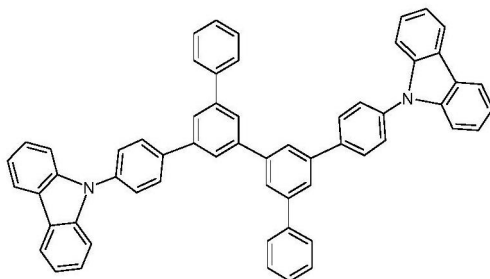
[0156]



式H-11



式H-12

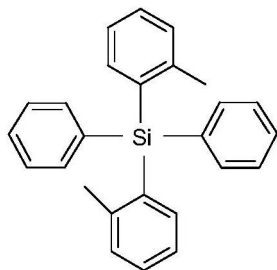


式H-13

[0157] 优选的四芳基-Si化合物例如公开于US 2004/0209115、US 2004/0209116、US

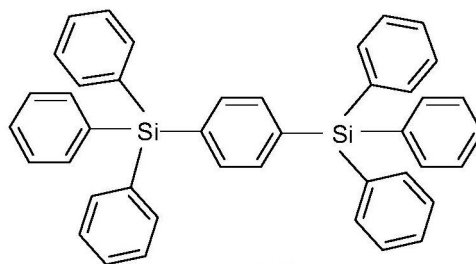
2007/0087219 A1以及H.Gilman,E.A.Zuech,《化学与工业 (Chemistry&Industry)》(英国伦敦),1960,120中。

[0158] 特别优选的四芳基-Si化合物由式H-14至H-20描述。



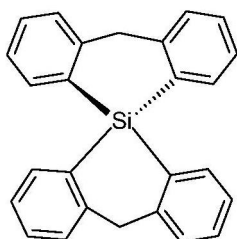
UGH1

式H-14



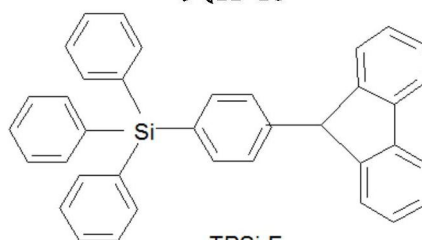
UGH2

式H-15



UGH4

式H-16

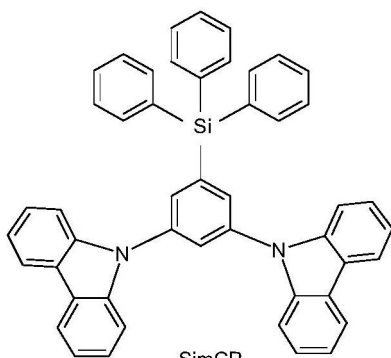


TPSi-F

三苯基-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]硅烷

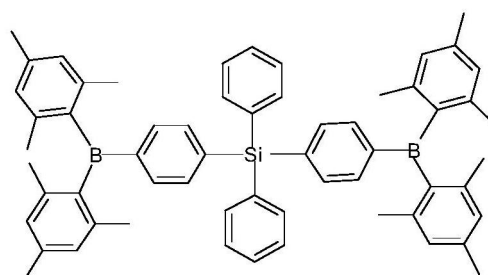
式H-17

[0159]

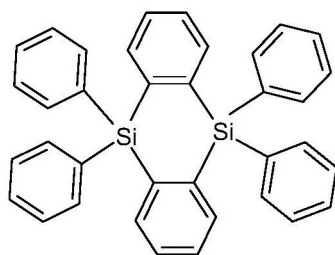


SimCP

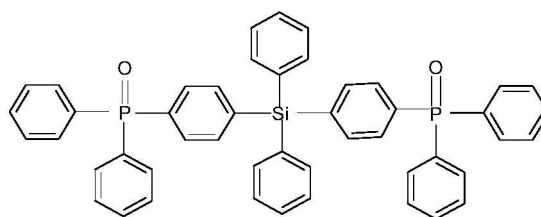
式H-18



式H-19

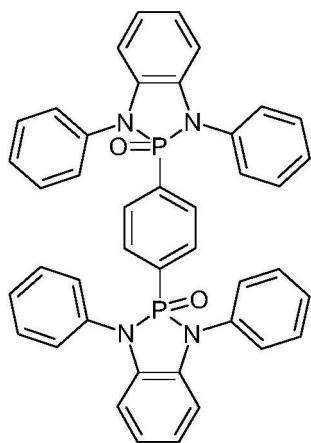


式H-20



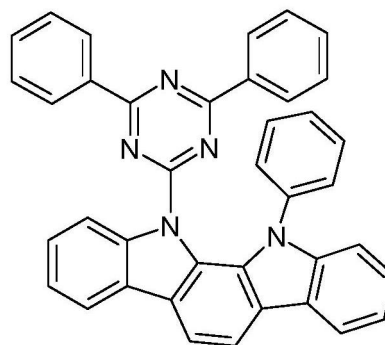
式H-21

[0160] 用于制备磷光掺杂剂的基质的特别优选的来自第4类的化合物尤其公开于DE 102009022858、DE 102009023155、EP 652273 B1、WO 2007/063754和WO 2008/056746中,其中特别优选的化合物由式H-22至H-25描述。

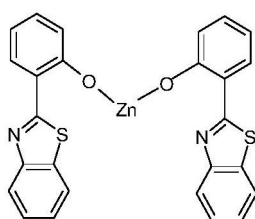


[0161]

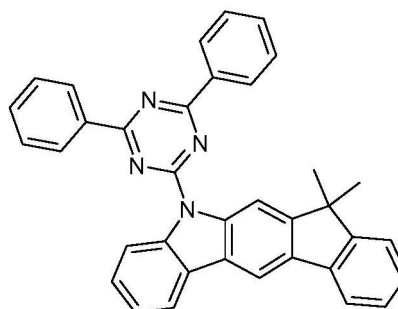
式H-22



式H-23



式H-24



式H-25

[0162] 关于可以根据本发明使用并且可以用作主体材料的功能化合物,尤其优选的是含有至少一个氮原子的物质。这些优选包括芳族胺、三嗪衍生物和咪唑衍生物。因此,咪唑衍生物特别表现出令人惊讶的高效率。三嗪衍生物导致电子器件的出乎意料的长寿命。

[0163] 此外可优选使用呈混合物形式的多种不同的基质材料,特别是至少一种电子传导基质材料和至少一种空穴传导基质材料。同样优选的是使用电荷传输基质材料和电中性基质材料的混合物,所述电中性基质材料即使参与也不会显著参与电荷传输,如例如在W0 2010/108579中所述。

[0164] 此外可使用改善从单重态到三重态的跃迁并且用于承载具有发光体特性的功能化合物并改善这些化合物的磷光特性的化合物。适合于该目的的特别是咪唑和桥接的咪唑二聚体单元,如例如在W0 2004/070772 A2和W0 2004/113468 A1中所述。也适合于该目的的是酮、氧化膦、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似化合物,如例如在W0 2005/040302 A1中所述。

[0165] 此外,所述油墨可包含宽带隙材料作为功能材料。宽带隙材料是指在US 7,294,849的公开内容意义上的材料。这些体系在电致发光器件中显示特别有利的性能数据。

[0166] 用作宽带隙材料的化合物可以优选具有2.5eV或更大、更优选3.0eV或更大并且最优选3.5eV或更大的带隙。带隙尤其可以通过最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能级来计算。

[0167] 此外,所述油墨可包含空穴阻挡材料(HBM)作为功能材料。空穴阻挡材料表示在多层体系中防止或最小化空穴(正电荷)传输的材料,特别是在该材料以邻近发光层或空穴传导层的层的形式布置时更是如此。一般来说,空穴阻挡材料相比于相邻层中的空穴传输材料具有较低的HOMO能级。空穴阻挡层通常布置在OLED中的发光层与电子传输层之间。

[0168] 基本上可使用任何已知的空穴阻挡材料。除了本申请其它地方描述的其它空穴阻挡材料之外,有利的空穴阻挡材料是金属络合物(US 2003/0068528),例如,双(2-甲基-8-羟基喹啉根合)(4-苯基苯氧基)铝(III)(BA1Q)。为此目的,同样使用面式-三(1-苯基吡唑根合-N,C2)铱(III)(Ir(ppz)₃)(US 2003/0175553 A1)。同样可以使用菲咯啉衍生物,例如BCP,或邻苯二甲酰亚胺,例如TMPP。

[0169] 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。

[0170] 此外,所述油墨可包含电子阻挡材料(EBM)作为功能材料。电子阻挡材料表示在多层体系中防止或最小化电子传输的材料,特别是在该材料以邻近发光层或电子传导层的层的形式布置时更是如此。一般来说,电子阻挡材料相比于相邻层中的电子传输材料具有更高的LUMO能级。

[0171] 基本上可使用任何已知的电子阻挡材料。除了本申请其它地方描述的其它电子阻挡材料之外,有利的电子阻挡材料是过渡金属络合物,例如,Ir(ppz)₃(US 2003/0175553)。

[0172] 所述电子阻挡材料可以优选选自胺、三芳基胺和其衍生物。

[0173] 此外,可以用作所述油墨中的有机功能材料的功能化合物,如果它们是低分子量化合物,则优选具有 $\leq 5,000\text{g/mol}$ 、优选 $\leq 3,000\text{g/mol}$ 、更优选 $\leq 2,000\text{g/mol}$ 并且最优选 $\leq 1,800\text{g/mol}$ 的分子量。

[0174] 此外,特别关注的是以高玻璃化转变温度为特征的功能化合物。在这方面,可以用作所述油墨中的有机功能材料的特别优选的功能化合物是具有根据DIN 51005(2005-08版)测定为 $\geq 70^\circ\text{C}$ 、优选 $\geq 100^\circ\text{C}$ 、更优选 $\geq 125^\circ\text{C}$ 并且最优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度的那些。

[0175] 所述油墨还可包含聚合物作为有机功能材料。上文描述为有机功能材料的化合物,其通常具有相对低的分子量,也可以与聚合物混合。同样可将这些化合物共价地并入聚合物中。这可以特别地用如下化合物实现,所述化合物被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代或者被反应性可聚合基团如烯烃或氧杂环丁烷取代。这些可以用作用于制造相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。这里的低聚或聚合优选经由卤素官能团或硼酸官能团或经由可聚合基团进行。此外,可经由这种类型的基团使聚合物交联。可用于本发明的化合物和聚合物可以用作交联或未交联的层。

[0176] 可以用作有机功能材料的聚合物通常含有已经在上述化合物的上下文中描述的单元或结构元件,尤其是如WO 02/077060 A1、WO 2005/014689 A2和WO 2011/076314 A1中公开和广泛列出的那些。这些通过引用并入本申请中。功能材料可以源自例如以下类别:

[0177] 第1类:能够产生空穴注入和/或空穴传输特性的结构元件;

[0178] 第2类:能够产生电子注入和/或电子传输特性的结构元件;

[0179] 第3类:将关于第1类和第2类所述的特性组合的结构元件;

[0180] 第4类:具有发光特性、特别是磷光基团的结构元件;

[0181] 第5类:改善从所谓的单重态向三重态的跃迁的结构元件;

[0182] 第6类:影响所得聚合物的形态或者发光颜色的结构元件;

[0183] 第7类:通常用作骨架的结构元件。

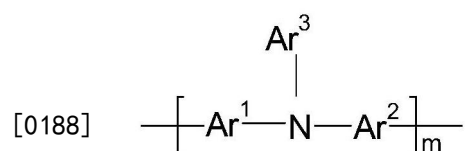
[0184] 这里的结构元件也可具有多种功能,因此清楚的分配未必是有利的。例如,第1类

的结构元件同样可用作骨架。

[0185] 含有来自第1类的结构元件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可优选含有对应于上述空穴传输或空穴注入材料的单元。

[0186] 其它优选的第1类的结构元件例如是三芳基胺、联苯胺、四芳基-对苯二胺、咔唑、萘、噻吩、吡咯和呋喃衍生物以及其它的具有高HOMO的含O、S或N的杂环化合物。这些芳基胺和杂环化合物优选具有高于-5.8eV (相对于真空能级)、更优选高于-5.5eV的HOMO。

[0187] 优选尤其是具有空穴传输或空穴注入特性的聚合物,其含有至少一个以下式HTP-1的重复单元:



HTP-1

[0189] 其中符号具有以下含义:

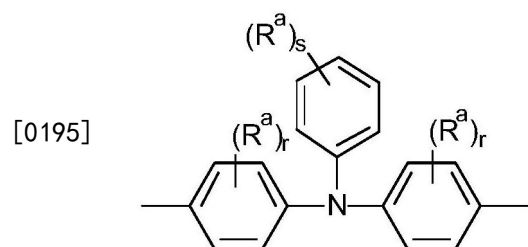
[0190] Ar^1 在每种情况下对于不同的重复单元相同或不同地是单键或者单环或多环的芳基基团,其可任选被取代;

[0191] Ar^2 在每种情况下对于不同的重复单元相同或不同地是单环或多环的芳基基团,其可任选被取代;

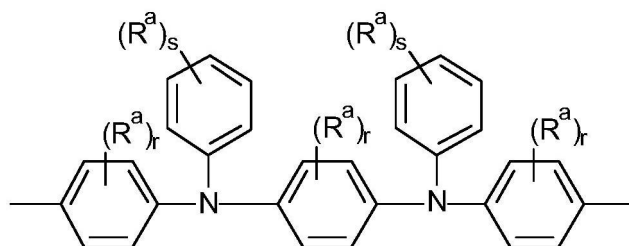
[0192] Ar^3 在每种情况下对于不同的重复单元相同或不同地是单环或多环的芳基基团,其可任选被取代;

[0193] m 是1、2或3。

[0194] 特别优选的是式HTP-1的重复单元,其选自式HTP-1A至HTP-1C的单元:

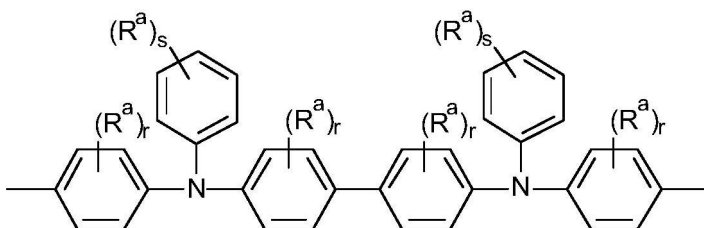


HTP-1A



[0196]

HTP-1B



HTP-1C

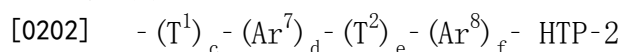
[0197] 其中符号具有以下含义：

[0198] R^a 在每次出现时相同或不同地是H,被取代或未被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；

[0199] r 是0、1、2、3或4,并且

[0200] s 是0、1、2、3、4或5。

[0201] 优选尤其是具有空穴传输或空穴注入特性的聚合物,其含有至少一个以下式HTP-2的重复单元：



[0203] 其中符号具有以下含义：

[0204] 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,其中这些基团可被一个或多个基团 R^b 取代；

[0205] R^b 在每次出现时独立地选自卤素, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X, -C(=O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, 任选被取代的具有1至40个碳原子的甲硅烷基、碳基或烃基基团,所述基团可任选被取代并且可任选含有一个或多个杂原子；

[0206] R^0 和 R^{00} 各自独立地是H或任选被取代的具有1至40个碳原子的碳基或烃基基团,所述基团可任选被取代并且可任选含有一个或多个杂原子；

[0207] 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,所述基团可任选被取代并且可任选键合到一个或两个相邻的噻吩或硒吩基团的2,3位；

[0208] c 和 e 彼此独立地是0、1、2、3或4,其中 $1 < c+e \leq 6$ ；

[0209] d和f彼此独立地是0、1、2、3或4。

[0210] 具有空穴传输或空穴注入特性的聚合物的优选实例尤其描述于WO 2007/131582 A1和WO 2008/009343 A1中。

[0211] 含有来自第2类的结构元件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可优选含有对应于上述电子注入和/或电子传输材料的单元。

[0212] 具有电子注入和/或电子传输特性的第2类的其它优选结构元件衍生自例如吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、**咪**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的杂环化合物。第2类的这些结构元件优选具有低于-2.7eV(相对于真空能级)、更优选低于-2.8eV的LUMO。

[0213] 所述有机功能材料可以优选是含有来自第3类的结构元件的聚合物,其中改善空穴和电子迁移率的结构元件(即来自第1类和第2类的结构元件)彼此直接连接。这里这些结构元件中的一些可以用作发光体,其中发光颜色可改变,例如变成绿色、红色或黄色。因此,它们的使用是有利的,例如,通过最初发蓝光的聚合物,用于产生其它发光颜色或宽带发光。

[0214] 含有来自第4类的结构元件的用作有机功能材料的具有发光特性的聚合物可优选含有对应于上述发光体材料的单元。这里优选的是含有磷光基团的聚合物,特别是上述发光金属络合物,其含有相应的含有第8至10族元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的单元。

[0215] 含有改善从所谓的单重态向三重态的跃迁的第5类的单元的用作有机功能材料的聚合物可以优选用于承载磷光化合物,优选地含有上述第4类的结构元件的聚合物。这里可以使用聚合物三重态基质。

[0216] 适合于该目的的特别是咪唑和连接的咪唑二聚体单元,如例如在DE 10304819 A1和DE 10328627 A1中所述。也适合于该目的的是酮、氧化膦、亚砷、砷和硅烷衍生物和类似化合物,如例如DE 10349033 A1中所述。此外,优选的结构单元可以衍生自上文对于与磷光化合物一起使用的基质材料所描述的化合物。

[0217] 其它的有机功能材料优选是含有影响聚合物的形态和/或发光颜色的第6类的单元的聚合物。除了上述聚合物之外,这些是具有至少一种不包括在上述类别中的另外的芳族结构或另一种共轭结构的那些。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-三重态跃迁几乎没有影响或没有影响。

[0218] 所述聚合物还可以包括可交联基团如苯乙烯、苯并环丁烯、环氧化物和氧杂环丁烷部分。

[0219] 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。取决于结构单元,这些聚合物因此也可以用作发光体。

[0220] 在荧光OLED的情况下,因此优选的是具有6至40个C原子的芳族结构元件,或者二苯乙炔、芪或双苯乙烯基芳亚基衍生物单元,其中的每个可被一个或多个基团取代。这里特别优选的是使用衍生自1,4-苯亚基、1,4-萘亚基、1,4-蒽亚基或9,10-蒽亚基、1,6-萘亚基、2,7-萘亚基或4,9-萘亚基、3,9-蒽亚基或3,10-蒽亚基、4,4'-联苯亚基、4,4''-三联苯亚基、4,4'-联-1,1'-萘亚基、4,4'-二苯乙炔亚基、4,4'-芪亚基或4,4''-双苯乙烯基芳亚基衍生物的基团。

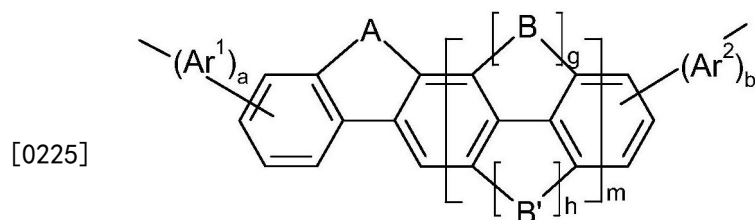
[0221] 用作有机功能材料的聚合物优选含有第7类的单元,其优选含有通常用作骨架的

具有6至40个C原子的芳族结构。

[0222] 这些尤其包括4,5-二氢茈萘生物、4,5,9,10-四氢茈萘生物、茈萘生物,其例如公开于US 5962631、WO 2006/052457 A2和WO 2006/118345 A1中,9,9-螺二茈萘生物,其例如公开于WO 2003/020790 A1中,9,10-菲生物,其例如公开于WO 2005/104264 A1中,9,10-二氢菲生物,其例如公开于WO 2005/014689 A2中,5,7-二氢二苯并氧杂环庚烷生物以及顺式和反式茈萘并茈萘生物,其例如公开于WO 2004/041901 A1和WO 2004/113412 A2中,和联二萘叉生物,其例如公开于WO 2006/063852 A1中,以及例如公开于WO 2005/056633 A1、EP 1344788 A1、WO 2007/043495 A1、WO 2005/033174 A1、WO 2003/099901 A1和DE 102006003710中的其它单元。

[0223] 特别优选的是第7类的结构单元,其选自茈萘生物,其例如公开于US 5,962,631、WO 2006/052457 A2和WO 2006/118345 A1中,螺二茈萘生物,其例如公开于WO 2003/020790 A1中,苯并茈萘,二苯并茈萘,苯并噻吩和二苯并茈萘基团以及其生物,其例如公开于WO 2005/056633 A1、EP 1344788 A1和WO 2007/043495 A1中。

[0224] 特别优选的第7类的结构元件由通式PB-1表示:



式 PB-1

[0226] 其中符号和标记具有以下含义:

[0227] A、B和B'对于不同重复单元也各自相同或不同地是二价基团,所述基团优选选自- CR^cR^d -、- NR^c -、- PR^c -、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CS-、-CSe-、-P(=O)R^c-、-P(=S)R^c-和-SiR^cR^d-;

[0228] 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)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X, -C(=O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅,任选被取代的具有1至40个碳原子的甲硅烷基、碳基或烃基基团,所述基团可任选被取代并且可任选含有一个或多个杂原子,其中所述基团R^c和R^d可任选与其所键合的茈萘基团形成螺基团;

[0229] X是卤素;

[0230] R⁰和R⁰⁰各自独立地是H或任选被取代的具有1至40个碳原子的碳基或烃基基团,所述基团可任选被取代并且可任选含有一个或多个杂原子;

[0231] g在每种情况下独立地是0或1并且h在每种情况下独立地是0或1,其中亚单元中的g和h的总和优选为1;

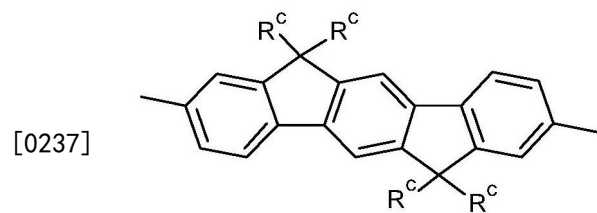
[0232] m是≥1的整数;

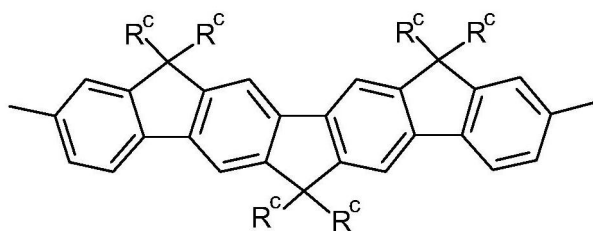
[0233] Ar¹和Ar²彼此独立地表示单环或多环的芳基或杂芳基基团,所述基团可任选被取代并且可任选键合至茈萘并茈萘基团的7,8位或8,9位;

[0234] a和b彼此独立地是0或1。

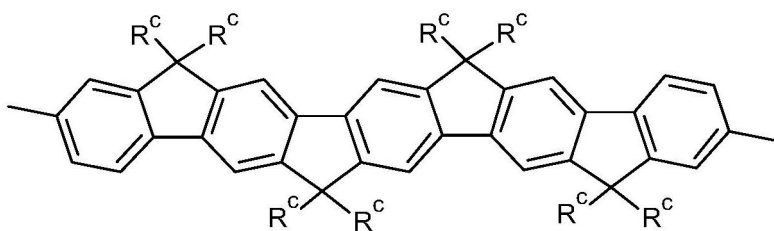
[0235] 如果所述基团 R^c 和 R^d 与这些基团所键合的茚基团形成螺基团,则该基团优选表示螺二茚。

[0236] 特别优选的是式PB-1的重复单元,其选自式PB-1A至PB-1E的单元:



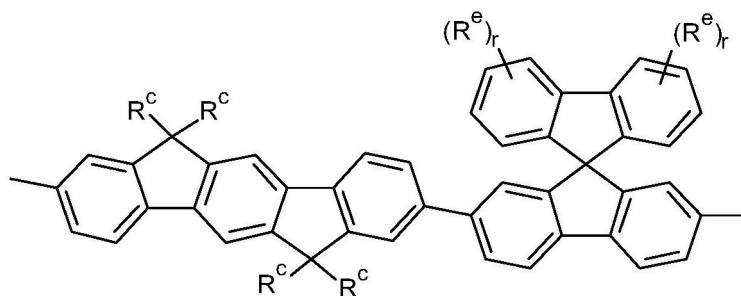


式 PB-1B

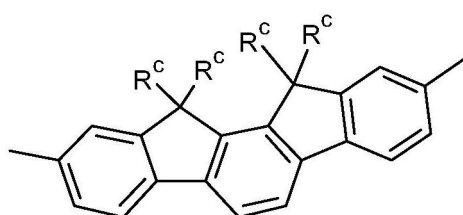


式 PB-1C

[0238]



式 PB-1D

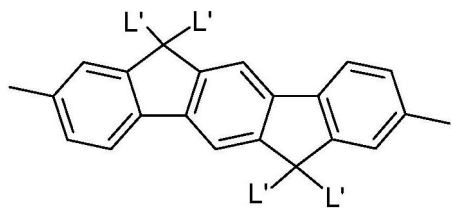


式 PB-1E

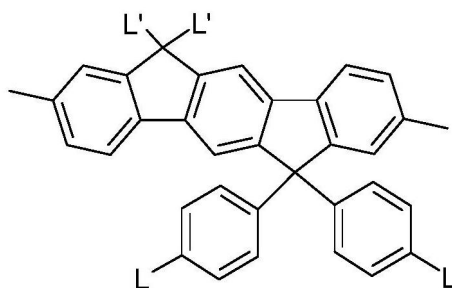
[0239] 其中 R^c 具有上文关于式PB-1所述的含义, r 是0、1、2、3或4,并且 R^e 具有与基团 R^c 相同的含义。

[0240] R^e 优选是 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^{00}$, $-C(=O)X$, $-C(=O)R^0$, $-NR^{00}$, 任选被取代的具有4至40个、优选地6至20个C原子的甲硅烷基、芳基或杂芳基基团,或具有1至20个、优选地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任选被F或Cl取代,并且基团 R^0 、 R^{00} 和X具有上文关于式PB-1所述的含义。

[0241] 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:

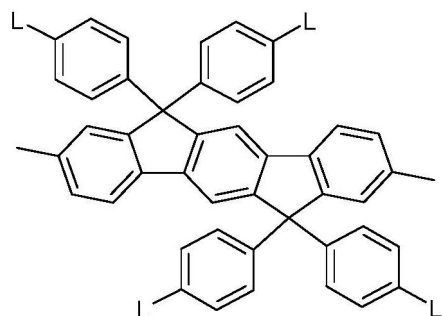


式 PB-1F

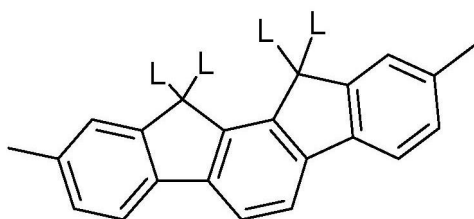


[0242]

式 PB-1G



式 PB-1H



[0243]

式 PB-1I

[0244] 其中符号具有以下含义:

[0245] L是H,卤素或任选氟化的具有1至12个C原子的直链或支链的烷基或烷氧基基团,并且优选代表H、F、甲基、异丙基、叔丁基、正戊氧基或三氟甲基;并且

[0246] L'是任选氟化的具有1至12个C原子的直链或支链的烷基或烷氧基基团,并且优选代表正辛基或正辛氧基。

[0247] 为了实施本发明,优选的是含有多于一个的上述第1至7类的结构元件的聚合物。此外可提供的是,所述聚合物优选含有多于一个的来自上述一个类别的结构元件,即包含

选自一个类别的结构元件的混合物。

[0248] 特别优选的特别是,除了至少一种具有发光特性的结构元件(第4类)、优选地至少一种磷光基团之外,还含有至少一种另外的上述第1至3、5或6类的结构元件的聚合物,其中这些结构元件优选选自第1至3类。

[0249] 各种类别的基团(如果存在于聚合物中)的比例可以在宽泛范围内,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(其在每种情况下选自上述第1至7类的结构元件)的比例优选在每种情况下 ≥ 5 摩尔%,更优选在每种情况下 ≥ 10 摩尔%,则可以实现令人惊讶的优点。

[0250] 发白光的共聚物的制备尤其详细描述于DE 10343606A1中。

[0251] 为了提高溶解性,所述聚合物可含有相应的基团。优选可提供的是,所述聚合物含有取代基,以使得每个重复单元存在平均至少2个非芳族碳原子,特别优选至少4个并且尤其优选至少8个非芳族碳原子,其中平均值是指数量平均值。这里个别碳原子可被例如O或S代替。然而,特定比例、任选地所有的重复单元可不包含含有非芳族碳原子的取代基。这里优选的是短链取代基,因为长链取代基可能对可使用有机功能材料获得的层具有不利影响。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个碳原子并且特别优选至多6个碳原子。

[0252] 根据本发明用作有机功能材料的聚合物可以是无规、交替或区域规则共聚物、嵌段共聚物或这些共聚物形式的组合。

[0253] 在另一个实施方式中,用作有机功能材料的聚合物可以是具有侧链的非共轭聚合物,其中该实施方式对于基于聚合物的磷光OLED是特别重要的。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,如尤其公开于US 7250226 B2中的。其它的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。

[0254] 在另一个优选的实施方式中,非共轭聚合物含有骨架单元,其通过间隔单元彼此连接。基于骨架单元的非共轭聚合物的这种三重态发光体的实例例如公开于DE 102009023154中。

[0255] 在另一个优选的实施方式中,非共轭聚合物可以设计为荧光发光体。基于具有侧链的非共轭聚合物的优选的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,其中这些聚合物公开于例如JP 2005/108556、JP 2005/285661和JP 2003/338375中。

[0256] 这些聚合物通常可以用作电子传输或空穴传输材料,其中这些聚合物优选设计为非共轭聚合物。

[0257] 此外,所述油墨中用作有机功能材料的功能化合物,在聚合物化合物的情况下,优选具有 $\geq 10,000\text{g/mol}$ 、更优选 $\geq 20,000\text{g/mol}$ 并且最优选 $\geq 50,000\text{g/mol}$ 的分子量 M_w 。

[0258] 这里聚合物的分子量 M_w 优选在 $10,000$ 至 $2,000,000\text{g/mol}$ 的范围内,更优选在 $20,000$ 至 $1,000,000\text{g/mol}$ 的范围内并且最优选在 $50,000$ 至 $300,000\text{g/mol}$ 的范围内。通过相对于内部聚苯乙烯标准的GPC(=凝胶渗透色谱法)来测定分子量 M_w 。

[0259] 上文为了描述功能化合物而引用的出版物,出于公开目的以引用的方式并入本申请中。

[0260] 可用于本发明的油墨可包含为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是正好从一种功能化合物构建的,则所述油墨正好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,则所述油墨正好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,如本申请其它地方更详细描述。

[0261] 除了所述组分之外,可用于本发明的油墨可包含其它添加剂和加工助剂。这些尤其包括表面活性物质(表面活性剂),润滑剂和油脂,调节粘度的添加剂,增加电导率的添加剂,分散剂,疏水剂,粘合促进剂,流动改进剂,消泡剂,脱气剂,可以是反应性或非反应性的稀释剂,填充剂,助剂,加工助剂,染料,颜料,稳定剂,敏化剂,纳米颗粒和抑制剂。

[0262] 此外还优选的是包含混合的低分子量、低聚、树枝状、直链或支链和/或聚合的有机和/或有机金属半导体的非导电、电子惰性聚合物(基质聚合物;惰性聚合物粘合剂)的溶液。优选地,以油墨的总重量计,所述油墨可包含0.1至10重量%、更优选0.25至5重量%并且最优选0.3至3重量%的惰性聚合物粘合剂。

[0263] 可以用挥发性润湿剂实现改进。如上下文中所用的术语“挥发性”是指在将这些材料沉积到OE器件的基底上之后,在不会显著破坏这些材料或OE器件的条件(如温度和/或减压)下,可以通过蒸发从有机半导体材料除去的试剂。优选地,这意味着润湿剂在所用的压力下,非常优选在大气压(1013hPa)下的沸点或升华温度 $<350^{\circ}\text{C}$,更优选 $\leq 300^{\circ}\text{C}$,最优选 $\leq 250^{\circ}\text{C}$ 。也可以例如通过加热和/或减压来加速蒸发。优选地,润湿剂不能与功能材料发生化学反应。特别地,它们选自对功能材料没有永久性掺杂效应(例如通过氧化或以其它方式与功能材料发生化学反应)的化合物。因此,所述油墨优选不应含有添加剂,如例如氧化剂或质子酸或路易斯酸,其通过形成离子产物与功能材料反应。

[0264] 可以通过包含具有类似沸点的挥发性组分的油墨来实现正面效应。优选地,润湿剂和第一有机溶剂的沸点差在 -100°C 至 100°C 的范围内,更优选在 -70°C 至 70°C 的范围内并且最优选在 -50°C 至 50°C 的范围内。如果使用两种或更多种第一有机溶剂的混合物来满足上文关于第一有机溶剂描述的所述要求,则最低沸点的第一有机溶剂的沸点起决定性作用。

[0265] 优选的润湿剂可以是芳族或非芳族化合物。进一步优选润湿剂是非离子化合物。特别有用的润湿剂包含至多 35mN/m 、优选至多 30mN/m 并且更优选至多 25mN/m 的表面张力。可以使用FTA(First Ten Angstrom) 1000接触角测角仪在 25°C 下测量表面张力。该方法的细节可从Roger P. Woodward博士的“Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method”公布的First Ten Angstrom获得。优选地,可以使用悬滴法来确定表面张力。

[0266] 根据本发明的一个特别的方面,有机溶剂和润湿剂的表面张力差值为优选至少 1mN/m ,更优选至少 5mN/m 并且最优选至少 10mN/m 。

[0267] 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 的分子量的润湿剂可以实现改进。

[0268] 不会氧化或以其它方式与有机功能材料、优选地有机半导体材料进行化学反应的合适且优选的润湿剂选自硅氧烷、烷烃、胺、烯烃、炔烃、醇和/或这些化合物的卤化衍生物。此外,可以使用氟醚、氟酯和/或氟酮。更优选地,这些化合物选自具有6至20个碳原子、尤其

是8至16个碳原子的环状硅氧烷和甲基硅氧烷; C_7 - C_{14} 烷烃, C_7 - C_{14} 烯烃, C_7 - C_{14} 炔烃,具有7至14个碳原子的醇,具有7至14个碳原子的氟醚,具有7至14个碳原子的氟酯和具有7至14个碳原子的氟酮。最优选的润湿剂是具有8至14个碳原子的环状硅氧烷和甲基硅氧烷。

[0269] 有用且优选的具有7至14个碳原子的烷烃包括庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一碳烷、十二碳烷、十三碳烷、十四碳烷、3-甲基庚烷、4-乙基庚烷、5-丙基癸烷、三甲基环己烷和萘烷。

[0270] 具有7至14个碳原子的卤代烷烃包括1-氯庚烷、1,2-二氯辛烷、四氟辛烷、十氟十二碳烷、全氟壬烷、1,1,1-三氟甲基癸烷和全氟甲基萘烷。

[0271] 有用且优选的具有7至14个碳原子的烯烃包括庚烯、辛烯、壬烯、1-癸烯、4-癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、3-甲基庚烯、4-乙基庚烯、5-丙基癸烯和三甲基环己烯。

[0272] 具有7至14个碳原子的卤代烯烃包括1,2-二氯辛烯、四氟辛烯、十氟十二碳烯、全氟壬烯和1,1,1-三氟甲基癸烯。

[0273] 有用且优选的具有7至14个碳原子的炔烃包括辛炔、壬炔、1-癸炔、4-癸炔、十二碳炔、十四碳炔、3-甲基庚炔、4-乙基庚炔、5-丙基癸炔和三甲基环己炔。

[0274] 具有7至14个碳原子的卤代炔烃包括1,2-二氯辛炔、四氟辛炔、十氟十二碳炔、全氟壬炔和1,1,1-三氟甲基癸炔。

[0275] 有用且优选的具有7至14个碳原子的烷醇包括庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一碳醇、十二碳醇、十三碳醇、十四碳醇、3-甲基庚醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、4-乙基庚醇、5-丙基癸醇、三甲基环己醇和羟基萘烷。

[0276] 具有7至14个碳原子的卤代烷醇包括1-氯庚醇、1,2-二氯辛醇、四氟辛醇、十氟十二碳醇、全氟壬醇、1,1,1-三氟甲基癸醇和2-三氟甲基-1-羟基萘烷。

[0277] 有用且优选的具有7至14个碳原子的氟醚包括3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己烷、3-丙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己烷和3-丙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-三氟甲基-庚烷。

[0278] 有用且优选的具有7至14个碳原子的氟酯包括乙酸3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己基)酯和丙酸3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-三氟甲基-戊基)酯。

[0279] 有用且优选的具有7至14个碳原子的氟酮包括3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己基)乙基酮和3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-三氟甲基-戊基)丙基酮。

[0280] 有用且优选的硅氧烷包括六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷、十四甲基六硅氧烷、八甲基环四硅氧烷(CAS:556-67-2)、十甲基环五硅氧烷(CAS:541-02-6)、十二甲基环六硅氧烷(CAS:540-97-6)、十四甲基环七硅氧烷(CAS:107-50-6)、六乙基环三硅氧烷(CAS:2031-79-0)、八乙基环四硅氧烷(CAS:1451-99-6)、2,4,6,8,10-五乙基-2,4,6,8,10-五甲基环五硅氧烷(CAS:17940-63-5)和2,4,6-三乙基-2,4,6-三甲基环三硅氧烷(CAS:15901-49-2)。

[0281] 优选地,所述油墨可包含至多5重量%并且更优选至多2重量%的润湿添加剂。优选地,以油墨的总重量计,所述油墨包含0.01至5重量%、更优选0.1至2重量%的润湿剂。

[0282] 可用于本发明的油墨可以设计成乳液、分散液或溶液。优选地，本发明油墨是不含显著量的第二相的溶液（均相混合物）。

[0283] 在本发明的一个优选实施方式中，在第一步骤中形成HIL，在第二步骤中形成HTL并且在第三步骤中形成EML，其中在HTL之前形成HIL并且在EML之前形成HTL。

[0284] 可用于制备功能层的油墨可以例如通过在基底上或施加于基底的一个层上狭缝式模头挤出涂布、帘式涂布、流涂、浸涂、喷涂、旋涂、丝网印刷、凸版印刷、凹版印刷、旋转印刷、辊涂、柔性版印刷、胶版印刷或喷嘴印刷，优选地喷墨印刷来施加。优选地，通过沉积油墨获得的至少一个层是喷墨印刷的，更优选通过沉积油墨获得的至少两个层是喷墨印刷的。喷墨印刷是最优选的。优选地，喷墨印刷层包含发光材料和/或空穴传输材料。

[0285] 在将油墨施加于基底或已经施加的功能层后，可以进行干燥步骤以从所施加的优选喷墨印刷的油墨除去溶剂。优选地，在进行退火步骤之前干燥油墨并且在减压下进行干燥步骤。优选地，干燥温度低于150℃，更优选低于100℃，甚至更优选低于70℃并且最优选低于40℃。

[0286] 干燥可以优选在相对低温度如室温下进行相当长时期，以避免气泡形成并获得均一涂层。优选地，干燥在 10^{-6} 毫巴至1巴的范围内、特别优选在 10^{-6} 毫巴至100毫巴的范围内并且尤其优选在 10^{-6} 毫巴至10毫巴的范围内的压力下进行。干燥的持续时间取决于待实现的干燥程度，其中可以任选地在相对高温与优选进行的烧结组合下除去少量的残余溶剂和或其它挥发性组分。

[0287] 在一个特别的实施方式中，干燥步骤之后优选是退火步骤。优选地，在干燥步骤之后对至少一个层进行退火，优选在干燥步骤之后对两个层进行退火。

[0288] 优选地，退火温度中的至少一个是至少180℃，更优选至少190℃。优选地，退火温度为至多260℃，更优选至多250℃。优选地，退火步骤是在80至300℃、更优选150至250℃并且最优选160至230℃范围内的高温下进行。干燥和退火步骤可以组合并作为单一步骤进行。

[0289] 优选地，制造具有至少一种像素类型的有机电子器件，其包括至少三个不同的层，包括空穴注入层（HIL）、空穴传输层（HTL）和发光层（EML）。这些层在现有技术中是众所周知的并在上下文中进行了描述。

[0290] 优选地，所述器件具有空穴注入层（HIL）、空穴传输层（HTL）和发光层（EML），其中至少一种像素类型的HIL、HTL和EML是通过沉积油墨而获得的，其中所述层在所述沉积步骤之后在第一退火步骤、第二退火步骤和第三退火步骤中退火，并且第一退火步骤和第二退火步骤的退火温度差值低于35℃，优选低于30℃，更优选低于25℃，并且第三退火步骤的退火温度高于第一退火步骤和/或第二退火步骤的退火温度不超过5℃，优选地第三退火步骤的退火温度等于或低于第一退火步骤和第二退火步骤的退火温度，其中第一退火步骤在第二退火步骤之前进行并且第二退火步骤在第三退火步骤之前进行。

[0291] 应当注意，第二沉积步骤在第一退火步骤之后但在第二退火步骤之前进行，并且第三沉积步骤在第二退火步骤之后进行。

[0292] 如上所述的低于35℃、优选低于30℃、更优选低于25℃的第一退火步骤和第二退火步骤的退火温度差值涉及绝对值。因此，如果第二退火步骤的退火温度大于第一退火步骤的退火温度，则第二退火步骤的退火温度与第一退火步骤的退火温度差值低于35℃，优

选低于30℃,更优选低于25℃。

[0293] 优选地,制造具有包括第一像素类型和第二像素类型的至少两种不同像素类型的有机电子器件,并且两种像素类型的HIL和HTL以及至少一种像素类型的EML是通过沉积油墨而获得,并且两种像素类型的至少一个层是通过同时施加油墨来沉积,优选地制造具有至少三种不同像素类型的有机电子器件,并且全部像素类型的HIL和HTL以及至少一种像素类型的EML是通过沉积油墨而获得,并且全部像素类型的至少一个层是通过同时施加油墨来沉积。

[0294] 表述“同时施加油墨”是指在一个步骤中将不同的油墨提供到基底或在其上施加油墨的层。优选地,例如通过使用喷墨技术用两个或更多个印刷头来平行施加油墨。尤其是,如果同时施加油墨,则在两种不同油墨的施加之间不进行干燥。优选地,至少两种像素类型的颜色不同。

[0295] 在一个特别的实施方式中,像素类型优选包括HIL,并且用于获得HIL的油墨包含有机溶剂,优选地用于获得HIL的油墨包含至少50重量%的一种或多种有机溶剂。

[0296] 此外,所有像素类型都可以优选包括HIL,并且全部像素类型的HIL通过同时沉积油墨、干燥和退火来制造,其中退火步骤在退火温度T1下进行。

[0297] 在一个优选的实施方式中,EL元件优选具有三种不同的像素类型,包括第一像素类型、第二像素类型和第三像素类型,并且第二像素类型和第三像素类型的HTL是通过同时沉积油墨、干燥和退火来制造,其中退火步骤在退火温度T2下进行。

[0298] 在本发明的一个具体实施方式中,优选地,在制造第二像素类型的HTL时,不沉积关于第一像素类型的油墨。

[0299] 优选地,第一像素类型的HTL和第二像素类型的EML是通过同时沉积油墨、干燥和退火来制造,其中退火步骤在退火温度T3下进行。

[0300] 优选地,满足以下等式:

[0301] $T1 - T2 \leq 35^{\circ}\text{C}$, 优选 $\leq 30^{\circ}\text{C}$, 更优选 $\leq 25^{\circ}\text{C}$;

[0302] $T2 - T1 \leq 35^{\circ}\text{C}$, 优选 $\leq 30^{\circ}\text{C}$, 更优选 $\leq 25^{\circ}\text{C}$;

[0303] $T3 - T1 \leq 5^{\circ}\text{C}$, 优选 $\leq 0^{\circ}\text{C}$, 更优选 $\leq -5^{\circ}\text{C}$;

[0304] $T3 - T2 \leq 5^{\circ}\text{C}$, 优选 $\leq 0^{\circ}\text{C}$, 更优选 $\leq -5^{\circ}\text{C}$ 。

[0305] 在一个优选的实施方式中,第一沉积步骤的退火温度为优选至少180℃,更优选至少190℃并且最优选至少200℃。

[0306] 在另一个优选的实施方式中,第二沉积步骤的退火温度为优选至少180℃,更优选至少190℃并且最优选至少200℃。

[0307] 此外,第三沉积步骤的退火温度为优选至少120℃,更优选至少140℃,甚至更优选至少150℃并且最优选至少160℃。

[0308] 第一沉积步骤的退火温度为优选至多250℃,更优选至多240℃并且最优选至多230℃。

[0309] 具体地,第二沉积步骤的退火温度优选为至多250℃,更优选至多240℃并且最优选至多230℃。

[0310] 在一个优选的实施方式中,第三沉积步骤的退火温度为优选至多200℃,更优选至多190℃并且最优选至多180℃。

[0311] 优选地,退火时间在1至60分钟的范围内,更优选在10至30分钟的范围内。干燥和退火步骤可以组合并以单一步骤进行。

[0312] 优选地,至少一个层在沉积步骤中在退火期间交联;更优选地至少两个层在沉积步骤中在退火期间交联。

[0313] 此外,通过印刷工艺施加到先前实现的层上的油墨可以使用正交溶剂,以防止对其施加功能材料的层的溶解。

[0314] 如上所述,在本方法中,至少一种像素类型的HTL和EML是通过沉积油墨而获得。油墨是包含溶剂和至少一种例如可用于获得如上所述的HTL或EML的功能有机材料的组合物。

[0315] 此外可以提供的是,该工艺重复多次,其中形成不同或相同的功能层。这里可以进行所形成的功能层的交联,以防止其溶解,如例如在EP 0 637 899 A1中所公开的。

[0316] 在一个优选的实施方式中,沉积油墨优选沉积在基底或层上,并且油墨与目标表面之间的接触角为至多 45° ,优选至多 20° ,更优选至多 15° 并且最优选至多 10° ,其通过在施加温度、优选在 25°C 下,测量液滴轮廓与表面基线之间的交点来确定。

[0317] 此外,本发明涉及一种用于进行形成有机元件的方法的油墨套件。所述多组分套件包括至少两种不同的油墨,所述油墨被设计用于实现两种不同像素的层,并且每种油墨包含一定浓度的功能材料,使得同时沉积并通过用于制造每种像素的层的两种不同油墨而获得的两个层的干燥时间的相对差值 $(t_1 - t_2/t_1)$ 为至多0.5,其中 t_1 是一种像素类型的层的干燥时间, t_2 是另一种像素类型的层的干燥时间,并且 t_1 大于或等于 t_2 。优选地,干燥时间是基于 25°C 的干燥温度和低于500毫巴、优选约100毫巴的减压。

[0318] 本发明还涉及可通过用于制造电子器件的方法而获得的电子器件。

[0319] 在图1中,示出了具有蓝色公共层(BCL)结构的一个优选器件的示意图。所述器件包括基底,可设置有电子注入层(EIL)的阴极,此外,所述器件包括三种像素类型,一种像素类型具有蓝色,一种像素类型具有绿色并且一种像素类型具有红色。全部像素类型都具有HIL、HTL、发光层和电子传输层(ETL)。如图所示,全部像素类型是独立的并具有特定的层,例如红色空穴注入层(R-HIL)、绿色空穴注入层(G-HIL)、蓝色空穴注入层(B-HIL)、红色空穴传输层(R-HTL)、绿色空穴传输层(G-HTL)、蓝色空穴传输层(B-HTL)、绿色发光层(G-EML)和红色发光层(R-EML)。蓝色像素发光层形成为蓝色公共层(BCL),其也被提供给绿色和红色像素。优选地,通过如上下文所讨论的真空沉积工艺沉积公共蓝色层。

[0320] 图2示出了具有并排结构的另一种优选器件的示意图。所述器件包括基底,可设置有电子注入层(EIL)的阴极,此外,所述器件包括三种像素类型,一种像素类型具有蓝色,一种像素类型具有绿色并且一种像素类型具有红色。全部像素类型都具有HIL、HTL、发光层和电子传输层(ETL)。如图所示,全部像素类型是独立的并具有特定的层,例如红色空穴注入层(R-HIL)、绿色空穴注入层(G-HIL)、蓝色空穴注入层(B-HIL)、红色空穴传输层(R-HTL)、绿色空穴传输层(G-HTL)、蓝色空穴传输层(B-HTL)、绿色发光层(G-EML)、红色发光层(R-EML)和蓝色发光层(B-EML)。

[0321] 本发明还涉及一种电子器件,其具有至少一个包含至少一种有机功能材料的功能层,其可通过上述用于制造电子器件的方法获得。

[0322] 电子器件是指包括两个电极和其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。

[0323] 所述有机电子器件优选是有机电致发光器件(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)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄装置(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-激光器)。

[0324] 有源组分通常是引入在阳极与阴极之间的有机或无机材料,其中这些有源组分实现、维持和/或改善电子器件的特性,例如其性能和/或其寿命,有源组分例如为电荷注入、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。

[0325] 有机电致发光器件(OLED)是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。

[0326] 此外优选的是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用作具有较长波发光光谱的三重态发光体的共基质。

[0327] 在此情况下发光层中的基质材料的比例,对于荧光发光层优选为50体积%至99.9体积%,更优选为80体积%至99.5体积%并且最优选为92体积%至99.5体积%,并且对于磷光发光层为70体积%至97体积%。

[0328] 相应地,对于荧光发光层,掺杂剂的比例优选为0.1体积%至50体积%,更优选为0.5体积%至20体积%并且最优选为0.5体积%至8体积%,并且对于磷光发光层为3体积%至15体积%。

[0329] 有机电致发光器件的发光层还可涵盖包含多种基质材料(混合基质体系)和/或多种掺杂剂的体系。也在这种情况下,所述掺杂剂通常是体系中比例较小的材料并且所述基质材料是体系中比例较大的材料。然而,在个别情况下,体系中个别基质材料的比例可小于个别掺杂剂的比例。

[0330] 混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,更优选两种不同的基质材料。这里两种材料之一优选是具有空穴传输特性的材料或宽带隙材料,并且另一种材料是具有电子传输特性的材料。然而,混合基质类分的所需电子传输和空穴传输特性也可以主要或完全组合在单一混合基质组分中,其中另外的混合基质组分满足其它功能。两种不同的基质材料在此可以1:50至1:1、优选1:20至1:1、更优选1:10至1:1并且最优选1:4至1:1的比存在。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W0 2010/108579中。

[0331] 除了这些层之外,有机电致发光器件还可包括另外的层,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。这里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。对于在电致发光器件中具有例如激子阻挡功能和/或控制电荷平衡的中间层,同样可将其引入两个发光层之间。然而,应该指出,这些层中的每个不必都存在。

[0332] 所述层(例如空穴传输层和/或空穴注入层)的厚度可以优选在1至500nm的范围

内,更优选在2至200nm的范围内。

[0333] 在本发明的另一个实施方式中,所述器件包括多个层。可用于本发明的油墨在此可优选用于制造空穴传输、空穴注入、电子传输、电子注入和/或发光层。

[0334] 因此,本发明还涉及一种电子器件,其包括至少三个层,但在一个优选的实施方式中,所有所述层都来自空穴注入、空穴传输、发光、电子传输、电子注入、电荷阻挡和/或电荷产生层并且其中至少一个层已经通过根据本发明使用的油墨获得。

[0335] 此外,所述器件可包括由其它低分子量化合物或聚合物构成的层,其尚未通过使用油墨来施加。这些也可以通过在高真空中蒸发低分子量化合物来制造。

[0336] 此外,可优选使用这样的化合物,其不是以纯物质,而是以与任何所需类型的其它聚合物、低聚物、树枝状大分子或低分子量物质的混合物(共混物)形式使用。这些可例如改善层的电子或发光特性。

[0337] 在本发明的一个优选的实施方式中,这里的有机电致发光器件可包括一个或多个发光层。如果存在多个发光层,则这些优选具有多个在380nm和750nm之间的发光峰值,总体上导致白色发光,即能够发荧光或发磷光的多种发光化合物用于所述发光层中。非常特别优选的是三层体系,其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,参见例如W0 2005/011013)。发白光的器件适合作为例如LCD显示器的背光或用于一般照明应用。

[0338] 此外,多个OLED可彼此以层叠方式布置,使得关于待实现的光输出的效率进一步增加。

[0339] 为了改善光的耦合输出,OLED中的出光侧上的最终有机层例如也可以是纳米泡沫的形式,从而导致全反射比例减小。

[0340] 在本发明的一个具体实施方式中,通过真空沉积技术沉积公共层。公共层是指应用于所有不同像素类型的层。优选地,通过真空沉积技术沉积的公共层包含发光材料。

[0341] 此外优选的是如下的OLED,其中通过升华工艺施加一个或多个层,其中通过在真空升华单元中在低于 10^{-5} 毫巴、优选低于 10^{-6} 毫巴、更优选低于 10^{-7} 毫巴的压力下气相沉积来施加所述材料。

[0342] 此外可提供的是,根据本发明的电子器件的一个或多个层是通过OVPD(有机气相沉积)工艺或借助于载气升华来施加,其中在 10^{-5} 毫巴至1巴的压力下施加所述材料。

[0343] 此外可提供的是,从溶液中例如通过旋涂,或借助于任何希望的印刷工艺例如丝网印刷、柔性版印刷或胶版印刷,但是特别优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生根据本发明的电子器件的一个或多个层。

[0344] 这里可以优选使用正交溶剂,其尽管溶解待施加的层的功能材料,但不溶解对其施加所述功能材料的层。

[0345] 所述器件通常包括阴极和阳极(电极)。出于本发明的目的,选择所述电极(阴极、阳极)以使得其能带能量尽可能接近地与相邻的有机层相对应,以便确保高效的电子或空穴注入。

[0346] 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,所述金属合金或多层结构包含不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。在多层结构的情况下,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。也可以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。适合于这个目的的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,也可以是相应的氧化物(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF等)。这个层的层厚度优选为0.1至10nm,更优选0.2至8nm,并且最优选0.5至5nm。

[0347] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的电势。一方面,适于这个目的是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,电极中的至少一个必须是透明的,以利于有机材料(O-SC)的照射或光的耦合输出(OLED/PLED、O-激光器)。优选的结构使用透明阳极。这里优选的阳极材料是导电性混合金属氧化物。特别优选的是氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选的是导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物,例如聚(亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)和聚苯胺(PANI)或这些聚合物的衍生物。此外优选的是p型掺杂的空穴传输材料作为空穴注入层施加至阳极,其中合适的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。其它合适的p型掺杂剂是HAT-CN(六氰基六氮杂联三苯叉)或来自Novaled的化合物NPD9。这种类型的层简化了在具有低HOMO能量(即具有较大负值的HOMO能量)的材料中的空穴注入。

[0348] 一般来说,如根据现有技术用于所述层的所有材料可以用于电子器件的其它层中。

[0349] 取决于应用,所述电子器件以本身已知的方式被相应地结构化,设置以接触点并且最后被紧密地密封,因为这些器件的寿命在水和/或空气存在下急剧缩短。

[0350] 可用于本发明的油墨和可由此获得的电子器件、特别是有机电致发光器件,相比于现有技术的突出之处在于以下令人惊讶的优点中的一个或多个:

[0351] 1.可使用根据本发明的方法获得的电子器件相比于使用常规方法获得的电子器件表现出非常高的稳定性和非常长的寿命。

[0352] 2.可使用根据本发明的方法获得的电子器件表现出高效率,尤其是高的发光效率和高的外量子效率。

[0353] 3.可用于本发明的油墨可以使用常规方法处理,使得从而也可以实现成本优势。

[0354] 4.在根据本发明的方法中使用的有机功能材料没有任何特定限制,使得本发明的工艺能够广泛使用。

[0355] 5.可使用本发明的方法获得的层表现出优异的质量,特别是在层的均一性方面。

[0356] 6.可用于本发明的油墨可以使用常规方法以非常快速且容易的方式制备,使得从而也可以实现成本优势。

[0357] 这些上述优点不伴随着其它电子性能的损害。

[0358] 应当指出,本发明中描述的实施方式的变化落在本发明的范围内。除非明确排除,否则本发明中公开的每个特征可以被提供相同、等效或类似目的的替代特征代替。因此,除非另有说明,否则本发明中公开的每个特征被认为是通用系列的实例或者是等效或类似的特征。

[0359] 本发明的所有特征能够以任何方式彼此组合,除非某些特征和/或步骤是相互排斥的。这尤其适用于本发明的优选特征。同样,非必要组合的特征可以单独使用(而不是组

合使用)。

[0360] 还应当指出,许多特征,特别是本发明的优选实施方式的特征,本身是具备创造性的,而不应被认为仅仅是本发明的实施方式的一部分。对于这些特征,可以另外或作为当前要求保护的每个发明的替代来寻求独立的保护。

[0361] 关于本发明公开的技术动作的教导可以被提取出来并与其它实施例组合。

[0362] 下面参考工作例更详细地解释本发明,但不对其进行限制。

[0363] 工作例

[0364] 实施例1

[0365] 揭示了相邻像素(像素B)对成膜(在像素A中)的干燥延迟影响。总的干燥时间为1.5分钟至6分钟,并且证实了干燥延迟时间为1秒至5分钟。溶剂体系也在表格中描述。真空干燥曲线如图4所示。像素A中的光致发光(PL)的结果可见于表1中:1秒和5秒的延迟干燥时间导致非常均匀的成膜(条件1和条件2)。这表明几乎没有干燥延迟。另一方面,等于或大于1分钟的强的干燥延迟导致像素A中的成膜不良(条件4和条件5)。这表明当干燥延迟越来越长时,来自像素B的溶剂蒸气可损害像素A中的膜。

[0366] 表1:油墨应在相似的时间下干燥,并且相邻像素的干燥的延迟时间应优选<1分钟,更优选<30秒。

	总的干燥时间	像素B中的干燥延迟时间	PL 像素A	溶剂A (体积)	溶剂B (体积)
实施例1	1.5分钟	1秒	优异,示于图3a中	3-苯氧基甲苯(60pL)	3-苯氧基甲苯(60pL)
实施例2	1.5分钟	5秒	非常好,示于图3b中	3-苯氧基甲苯(60pL)	3-苯氧基甲苯(100pL)
[0367] 实施例3	2分钟	30秒	良好,示于图3c中	3-苯氧基甲苯(60pL)	3-苯氧基甲苯(260pL)
实施例4	2.5分钟	1分钟	下降,示于图3d中	3-苯氧基甲苯(60pL)	癸二酸二乙酯(260pL)
比较例1	6分钟	5分钟	非常差,示于图3e中	3-苯氧基甲苯(60pL)	3-苯氧基甲苯/ 1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷(50/50) (360pL)

[0368] PL=光致发光

[0369] 实施例2:关于绿色EML的研究

[0370] 对于BCL结构,G-EML与B-HTL一起印刷。B-HTL油墨在3-苯氧基甲苯中含有HIL-12(8g/L),并且G-EML油墨在3-苯氧基甲苯中含有TH-123:TH-105:DG-T001(20:50:30)(16g/L)。已经表明三种不同的条件:(a)印刷160pL B-HTL油墨和60pL G-EML,(b)对于B-HTL和G-EML均为60pL,和(c)仅利用60pL的G-EML(G-EML的相邻像素为G-EML)。实验(c)是为了阐明相邻像素中的材料是否会影响轮廓。每种条件的示意图可见于图5中。

[0371] 在该实施例的油墨中使用的材料是Merck KGaA的市售产品。

[0372] 薄膜轮廓示于图6中。当油墨体积对于B-HTL/G-EML(短划线)和G-EML/G-EML(点线)相同时,G-EML的薄膜轮廓更平坦。无论相邻像素是B-HTL还是G-EML,它都没有显示出G-EML轮廓的差异。这表明薄膜轮廓仅受油墨体积和相邻像素的干燥时间延迟的强烈影响。

[0373] 实施例3:关于红色EML的研究

[0374] 此外,R-EML油墨与B-HTL一起印刷并一起干燥。B-HTL含有与实施例1相同的物质,并且R-EML在3-苯氧基甲苯中含有TH-118:TH-102:DG-T001:DR-T058(30:44:20:6)(16g/L)。在该实施例中,已经表明三种条件:(a)160pL B-HTL油墨和60pL R-EML,(b)60pL B-HTL和60pL R-EML,以及(c)260pL B-HTL油墨和60pL R-EML。每种条件的示意图可见于图7中。

[0375] 该实施例的油墨中使用的材料是Merck KGaA的市售产品。

[0376] R-EML的薄膜轮廓的结果可见于图8中。与实施例2中的G-EML趋势类似,当印刷与B-HTL相同的油墨体积时,R-EML显示更平坦。随着B-HTL的油墨体积的增加,很明显R-EML轮廓变为强U形,这对于良好的器件性能和寿命是不可取的。这再次表明薄膜轮廓受油墨体积和相邻像素的干燥时间延迟的强烈影响。

[0377] 本领域技术人员将能够使用描述来制造根据本发明的其它油墨和电子器件,而无需付出创造性劳动,因此可以在所要求保护的范围内实施本发明。

具有BCL结构的器件

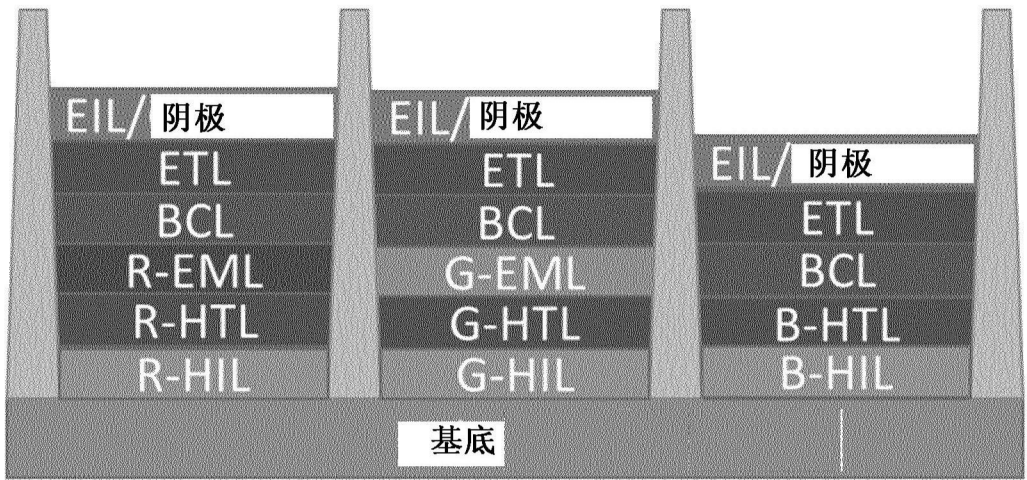


图1

具有并排结构的器件

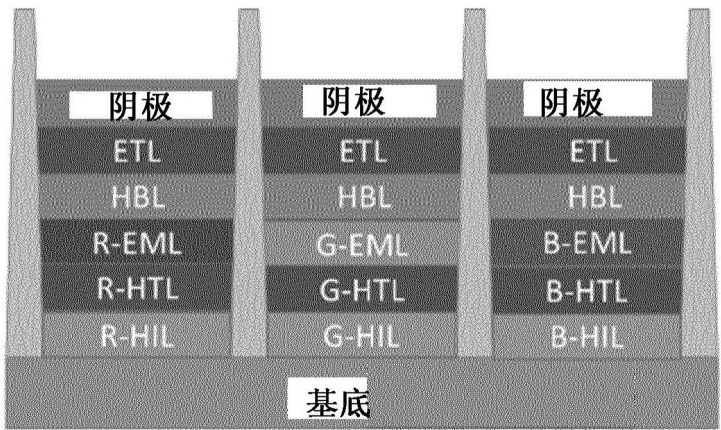


图2

实施例1的结果

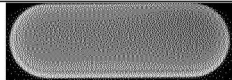
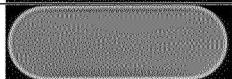
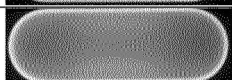
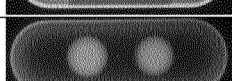
光致发光像素A		
		图 3a
		图 3b
		图 3c
		图 3d
		图 3e

图3

实施例1中使用的真空干燥曲线

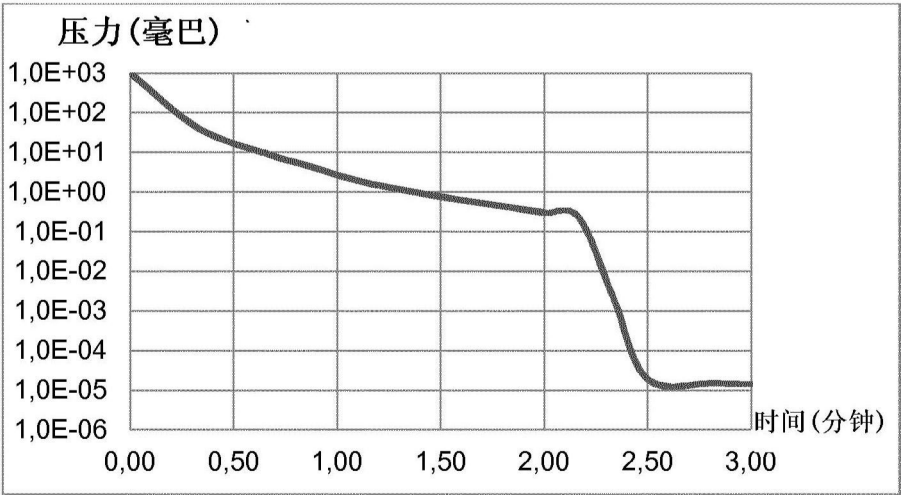


图4

如实施例2中所述的一起印刷和干燥的不同油墨体积的示意

图。(a) 160 pL B-HTL与60 pL G-EML, 以及(b) B-HTL和G-EML都为60 pL

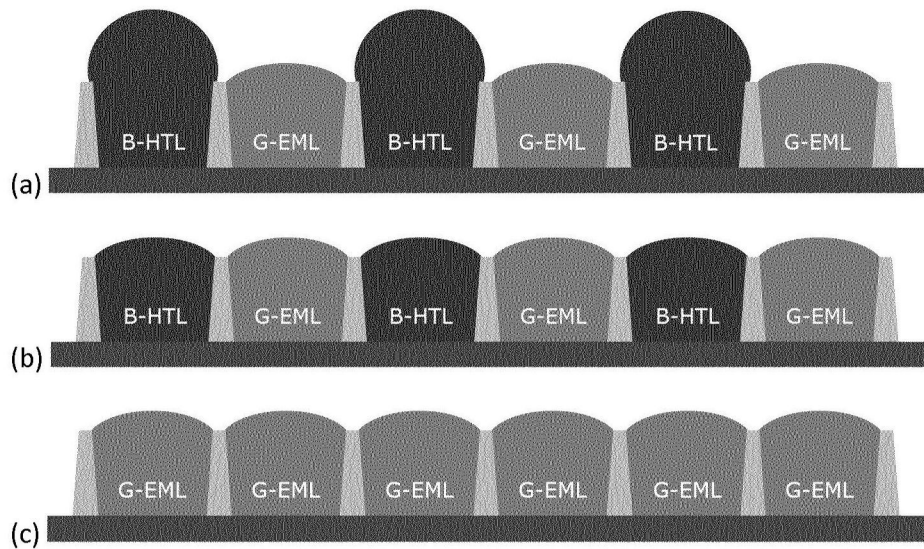


图5

实施例2的膜轮廓

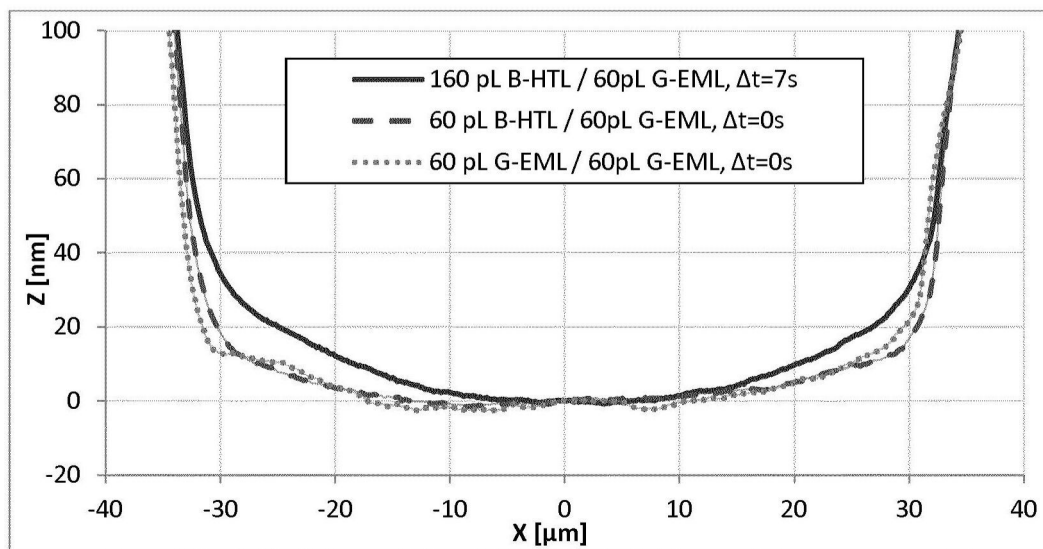


图6

如实施例3中所述的一起印刷和干燥的不同油墨体积的示意图。
 图。(a) 160 pL B-HTL与60 pL R-EML, (b) 60 pL B-HTL
 与60 pL R-EML, (c) 260 pL B-HTL与60 pL R-EML

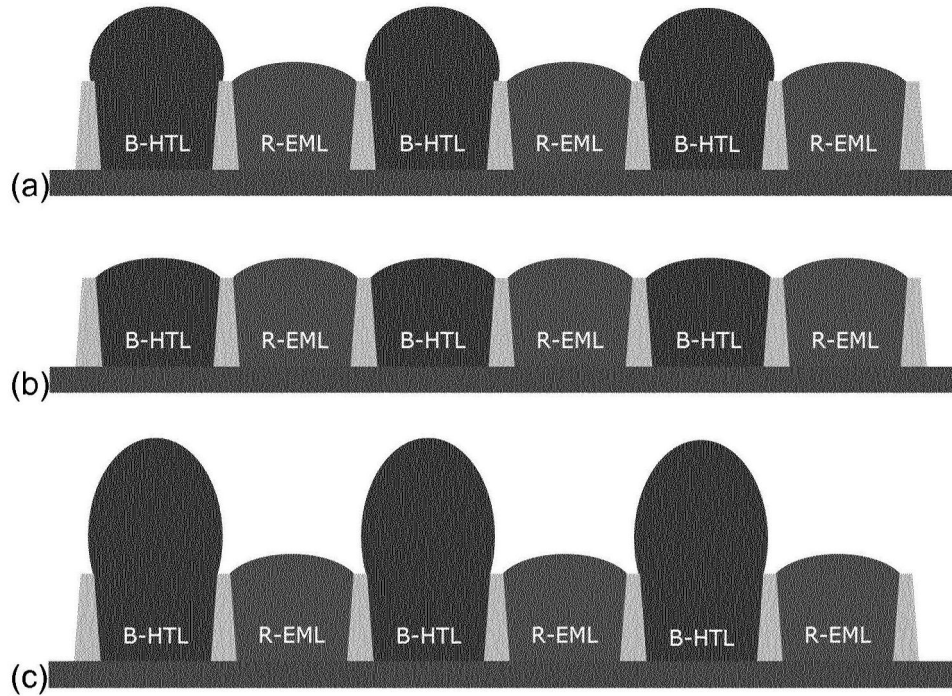


图7

R-EML的膜轮廓，其中红色油墨与不同油墨体积的B-HTL一起干燥

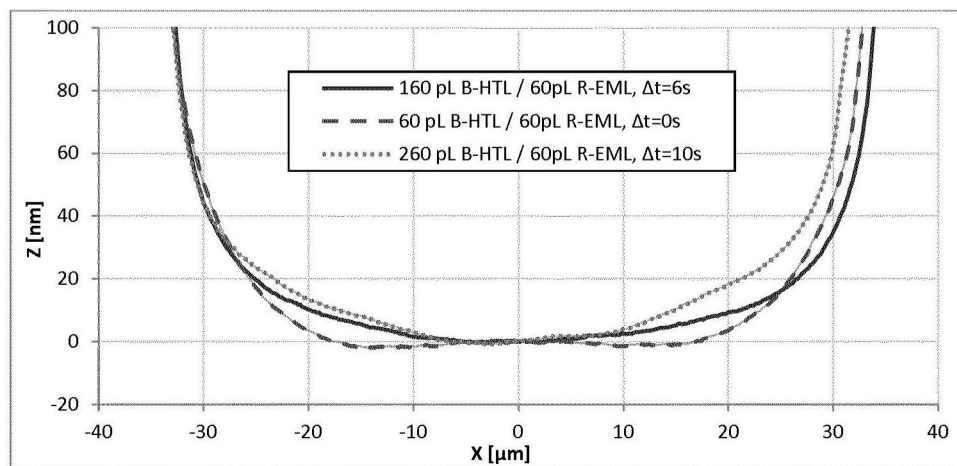


图8