



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I482825 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：098107003

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 04 日

(51) Int. Cl. : C09D11/02 (2014.01)

H01L51/30 (2006.01)

H01L51/40 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30) 優先權：2008/03/06

歐洲專利局

08004121.3

(71) 申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：詹姆士 馬克 JAMES, MARK (GB)；梅伊 菲力蒲 艾德華 MAY, PHILIP

EDWARD (GB)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 2006/0022174A1

US 2007/0212807A1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 48 頁

(54) 名稱

有機半導體調配物

ORGANIC SEMICONDUCTOR FORMULATION

(57) 摘要

本發明係關於一種製備包含有機半導體(OSC)及一或多種有機溶劑之調配物之方法；藉由此方法獲得之新穎調配物；其作為用於製備有機電子(OE)裝置的塗佈或印刷油墨之用途，該等有機電子(OE)裝置尤其為有機場效應電晶體(OFET)及有機光電(OPV)電池；一種使用該等新穎調配物製備 OE 裝置之方法；及自此方法或自該等新穎調配物製備之 OE 裝置。

The invention relates to a process for preparing a formulation comprising an organic semiconductor (OSC) and one or more organic solvents, to novel formulations obtained by this process, to their use as coating or printing inks for the preparation of organic electronic (OE) devices, especially organic field effect transistors (OFET) and organic photovoltaic (OPV) cells, to a process for preparing OE devices using the novel formulations, and to OE devices prepared from such a process or from the novel formulations.

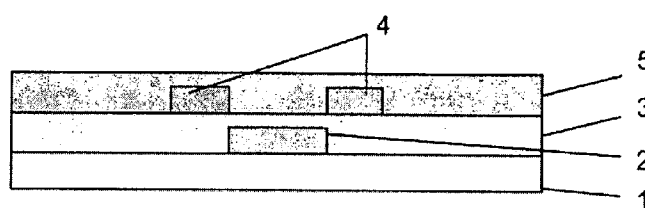


圖 1

1 . . . 基材

2 . . . 閘電極

3 . . . 介電層

4 . . . 源電極及汲電極

5 . . . OSC 層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98107003

C09D 1/2 (2014.01)

※申請日：98.3.4

※IPC 分類：H01L 5/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 5/40 (2006.01)

有機半導體調配物

H01L 5/00 (2006.01)

ORGANIC SEMICONDUCTOR FORMULATION

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備包含有機半導體(OSC)及一或多種有機溶劑之調配物之方法；藉由此方法獲得之新穎調配物；其作為用於製備有機電子(OE)裝置的塗佈或印刷油墨之用途，該等有機電子(OE)裝置尤其為有機場效應電晶體(OFET)及有機光電(OPV)電池；一種使用該等新穎調配物製備OE裝置之方法；及自此方法或自該等新穎調配物製備之OE裝置。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparing a formulation comprising an organic semiconductor (OSC) and one or more organic solvents, to novel formulations obtained by this process, to their use as coating or printing inks for the preparation of organic electronic (OE) devices, especially organic field effect transistors (OFET) and organic photovoltaic (OPV) cells, to a process for preparing OE devices using the novel formulations, and to OE devices prepared from such a process or from the novel formulations.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	基材
2	閘電極
3	介電層
4	源電極及汲電極
5	OSC層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備一包含一有機半導體(OSC)及一或多種有機溶劑之調配物之方法；藉由此方法獲得之新穎調配物；其作為用於製備有機電子(OE)裝置的塗佈或印刷油墨之用途，該等有機電子(OE)裝置尤其為有機場效應電晶體(OFET)及有機光電(OPV)電池；一種使用該等新穎調配物製備OE裝置之方法；及自此方法或自該等新穎調配物製備之OE裝置。

【先前技術】

當製備OE裝置(如OFET電池或OPV電池)或有機發光裝置(如有機發光二極體(OLED))，尤其可撓性裝置時，通常使用塗佈或印刷技術以塗覆OSC材料層。先前技術中迄今為止所使用之用於OE裝置之製備的印刷調配物通常為基於溶液的，包含芳族或脂族有機溶劑且趨向於具有低黏度。儘管此方法完全適用於旋塗及噴墨印刷(IJP)製造方法，最近存在對使用傳統印刷技術(如彈性凸版印刷或凹版印刷)以製造裝置之增長之興趣。此需要不同類型之調配物，尤其關於溶劑及可選添加劑(如黏度增強劑)之選擇。

許多印刷方法使用具有中等黏度(通常自10 cP至1000 cP)之調配物，包括用於彈性凸版印刷及凹版印刷之油墨，以及用於熱噴射IJP、靜電IJP、軟微影術及其變體，或微壓印之油墨。然而，對於有效印刷OSC材料而言，存

在若干限制。

因此，存在僅僅藉由單一溶劑或混合揮發性溶劑與功能材料之組合，或伴以最小程度添加額外黏度調節劑或黏合劑來獲得用於印刷之正確流體性質的需要。此通常導致如(例如)來自四氫化萘或二甲苯溶液等之具有小於10 cP之黏度的調配物。彈性凸版印刷及凹版印刷通常要求黏度大於10 cP以獲得良好印刷品質，且通常使用具有25 cP-100 cP範圍內或甚至高至5000 cP之黏度的調配物。

通常優先選擇活性材料之溶液。舉例而言，具有以上提及之範圍中之黏度的高黏度多元醇不溶解或不與所關注之典型OSC材料相容，此歸因於此等材料之親水性。此外，其通常與基材及製造方法之其他部分不相容。

然而，常用黏度調節劑(例如如二氧化矽、黏土等之無機物，或極高Mw聚合物、多元醇等等)將有用溶劑之黏度提高至大於10 cP，在另一方面又趨向於破壞OE裝置效能。此外，二氧化矽及黏土可不利地影響低剪流，致使油墨不適合用於IJ、凹版及彈性凸版印刷。

通常需要低黏度(小於10 cP)(例如)以用於旋塗及標準IJP技術，而通常需要高黏度(大於1000 cP)(例如)以用於絲網印刷、平版印刷等。

US 6,541,300揭示製備用於OE裝置之OSC薄膜的方法，其藉由將OSC材料與多組份溶劑摻合物摻合且將所得混合物塗覆至基材。據主張與使用多組份溶劑摻合物中之僅一種溶劑產生之OSC薄膜或包括此OSC薄膜之OE裝置相比，

藉由使用溶劑摻合物而獲得之OSC薄膜具有較高移動性且所得OE裝置具有較高開/關率。然而，所主張之方法之特徵僅在於其所要之結果，亦即，較高移動性及較高開/關率，而非在於如何可達成此結果之手段。詳言之，該文獻不為熟習此項技術者提供如何選擇合適溶劑以達成可工作調配物之明確指導。該文獻僅提及溶劑摻合物之溶劑應具有自0.1至1.0之組合極性(ϕ_m)，其中該組合極性由下式表示

$$\phi_m = \sum_{i=1}^n \phi_i X_i$$

其中n為溶劑之數目， ϕ_i 為極性且 X_i 為溶劑摻合物中單一溶劑之莫耳分數。然而，除此參數外，該文獻不提供與OSC化合物之選擇及最佳適用於所選OSC化合物之溶劑之選擇相關的任何限制或指導。儘管該文獻揭示一系列OSC化合物(包括聚合物及小分子)及具有自低至高值之極性的一系列溶劑，但並不清楚是否所有此等溶劑將容易地溶解所揭示之OSC化合物。然而，已知當溶劑不溶解OSC材料時，所得混合物通常不適用於OSC薄膜及OE裝置之製備，因為所得OSC薄膜之形態將劣化，此將不利地影響OE裝置效能。因此，鑒於US 6,541,300之教示，仍需要大量努力以發現如此文獻中所揭示之用於給定OSC材料的合適溶劑。

WO 03/069959 A1揭示藉由使用複合溶液之濕膜方法形成之用於電致發光(EL)裝置之OSC薄膜。藉由將至少兩種有機化合物溶解於混合有機溶劑中來製備複合溶液，該混

合有機溶劑包括關於有機化合物具有不同揮發性及不同溶解性的至少兩種有機溶劑。又，該文獻揭示一較大系列可能溶劑及有機化合物，但不提供如何可關於給定有機化合物選擇合適溶劑之明確指導。替代地，其僅說明具有不同揮發性之至少兩種有機溶劑之選擇可視有機化合物之性質而定。

EP 1 416 069 A1揭示包含多并苯作為OSC材料之OSC元件。該文獻進一步提及多并苯可溶解於溶劑中，且可使用兩個或兩個以上溶劑之組合。然而，除一系列標準溶劑外，未優先選擇任何特定溶劑或溶劑組合，且未關於合適溶劑之選擇提供特定指導。

WO 2005/041322 A1揭示用於OE裝置之包含至少一有機聚合物、一第一溶劑及一第二溶劑之有機聚合物溶液，其中第一溶劑具有較低溶解性及比第二溶劑快之蒸發速率，且第二溶劑具有極低溶解性。亦主張藉由將溶液沈積於電極上且使其乾燥而製造OE裝置之方法。主張歸因於溶劑之不同溶解性及蒸發速率，形成大體上均勻之聚合物層。然而，未給出溶劑性質之特定值或參數範圍，其中溶劑性質之特定值或參數範圍可充當合適溶劑之選擇之基礎。

EP 1 122 793 A2揭示自包含有機EL材料及疏水性有機溶劑或溶劑混合物之油墨製造之有機發光裝置，其中溶劑在室溫下具有至多5重量%之水之溶解能力。然而，此值適用於先前技術中已知的幾乎所有OLED溶劑且因此未構成真正限制。其進一步提及油墨應具有不超過5000 cP之黏

度，較佳為不超過100 cP。然而，不存在關於如何選擇特定溶劑以達成此等值之指導。此使得合適溶劑之選擇仍然困難，尤其當在不使用非揮發性增稠劑之情況下試圖製備具有高黏度之稀小分子溶液時。

WO 03/053707 A2揭示可絲網印刷之EL聚合物油墨，其包含可溶解之EL材料、具有120°C與200°C之間的沸點的有機溶劑及用以保持高於50 cP之黏度的黏度增強劑。有機溶劑應較佳具有 8.8 與 $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之間的溶解性參數。此文獻中所提及之黏度調節劑中之大多數者為聚合物或無機顆粒，如(例如)第9或第10頁中所揭示。其他所報告者為濃度自1%至20%之「凝膠阻滯劑」之用途，其亦可為市售產品，用以減少溶劑蒸發及改良油墨穩定性及加工性能。然而，如此文獻中所提議之加工添加劑之用途在用於OE裝置之製備的OSC印刷油墨中並非總為理想的，因為在移除溶劑後，此等加工添加劑將留存於OSC層中，其於OSC層中可不利地影響或甚至破壞裝置之效能。相反，更佳為使得在乾燥後僅純活性OSC材料留存於OSC層中，無任何加工添加劑。因此，除活性OSC材料外，油墨應較佳僅含有揮發性組份。

因此仍然存在對提供適用於OE裝置(尤其為OFET及OPV電池)之製造的OSC材料之改良之調配物及油墨的方法的需要，其中該方法允許溶劑之廣泛但精確之選擇，該等溶劑具有合適黏度且不會不利地影響裝置之效能及使用壽命。本發明之一目的在於提供此方法。另一目的在於提供自此

方法可獲得之經改良之OSC調配物。另一目的在於提供自此等OSC調配物可獲得之經改良之OE裝置。其他目的為熟習此項技術者自以下描述可立即顯見的。

本發明之發明者已發現可藉由如本發明中所主張之提供OSC調配物之方法來達成此等目的，且解決以上所提及之問題。詳言之，本發明之發明者已發現藉由根據溶劑或溶劑摻合物之分配比率(log P)及諸如黏度及沸點之其他參數來選擇合適溶劑或溶劑摻合物以製備OSC調配物之方法。已發現藉由此等參數之特定範圍內之溶劑之適當選擇，有可能提供改良之OSC調配物，其中溶劑在適用程度下溶解OE化合物且仍然具有適用於所要求之印刷或塗佈技術之黏度。因為關於純溶劑定義參數，亦即，無任何非揮發性添加劑，熟習此項技術者可較容易地選擇合適溶劑及製備OSC塗佈或印刷油墨，無需使用(例如)增稠劑以調整黏度。若需要，自此等溶劑製得之塗佈或印刷油墨亦可藉由較低黏度溶劑來稀釋以根據需要調節黏度。儘管不必須需要使用黏度增強或改質添加劑，但其可少量地添加以便不會不利地影響裝置效能。

【發明內容】

本發明係關於製備OSC調配物之方法，其包含將有機半導體(OSC)化合物溶解於溶劑或包含兩個或兩個以上溶劑之溶劑摻合物中的步驟，其中選擇該等溶劑使得其滿足以下條件：

溶劑之分配比率log P或溶劑摻合物之分配比率之加權平

均值 $(\log P)_w$ (無任何添加劑) 大於 1.5，

溶劑或溶劑摻合物之黏度(無任何添加劑)在 25°C 下大於 10 cP，且

溶劑之沸點溫度或在溶劑摻合物情況下溶劑摻合物之最高沸點溶劑之沸點溫度(無任何添加劑)在 1 托之壓力下小於 400°C。

本發明進一步係關於藉由此方法可獲得或獲得之調配物。

本發明進一步係關於包含 OSC 化合物及有機溶劑或兩個或兩個以上有機溶劑之溶劑摻合物的調配物，其特徵在於溶劑之分配比率 $\log P$ 或溶劑摻合物之分配比率之加權平均值 $(\log P)_w$ (無任何添加劑) 大於 1.5，

溶劑或溶劑摻合物之黏度(無任何添加劑)在 25°C 下大於 10 cP，且

溶劑或溶劑摻合物之沸點溫度(無任何添加劑)在 1 托之壓力下小於 400°C。

本發明進一步係關於如上文及下文所描述之調配物作為塗佈或印刷油墨及/或用於 OE 裝置之製備的用途，尤其為用於 OFET 及 OPV 電池，極較佳為用於此等類型之可撓性裝置。

本發明進一步係關於製備有機電子(OE)裝置之方法，其包含以下步驟

- a) 將如上文及下文所描述之調配物沈積於基材上，
- b) 移除溶劑，例如藉由蒸發。

本發明進一步係關於自調配物及/或藉由如上文及下文

所描述之方法製備之OE裝置。

OE裝置包括(不限於)有機場效應電晶體(OFET)、積體電路(IC)、薄膜電晶體(TFT)、射頻識別(RFID)標籤、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、電致發光顯示器、有機光電(OPV)電池、有機太陽能電池(O-SC)、可撓性OPV及O-SC、有機雷射二極體(O-雷射)、有機積體電路(O-IC)、照明裝置、感應器裝置、電極材料、光導體、光偵測器、電子照相記錄裝置、電容器、電荷注入層、肖特基二極體(Schottky diode)、平坦化層、抗靜電薄膜、導電基材、導電圖案、光導體、電子照相裝置、有機記憶體裝置、生物感應器及生物晶片。

【實施方式】

術語及定義

除非上下文中另有明確說明，否則本文中術語之複數形式當用於本文中時應視為包括單數形式，且反之亦然。

遍及本說明書之實施方式及申請專利範圍，詞「包含」及「含有」及該等詞之變化形式(例如，包含之現在分詞「comprising」及單數形式「comprises」)意謂「包括但不限於」且不欲(及不)排除其他組份。

術語「聚合物」包括均聚物及共聚物，例如，統計共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。此外，如下文中所使用之術語「聚合物」亦包括樹枝狀聚合物，其通常為由其上以規則方式添加有其他支鏈單體，從而產生樹狀結構的多官能核心基團組成之支鏈巨分子化合物，如(例如)M. Fischer及F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 885中所

描述。

術語「共軛聚合物」意謂在其骨架(或主鏈)中主要含有具有 sp^2 -雜化作用(或視情況地 sp -雜化作用)之C原子之聚合物，亦可由雜原子替代該等C原子，使得一 π -軌道跨越插入 σ -鍵而與另一 π -軌道相互作用成為可能。在最簡單的情況下，此例如為具有交替碳-碳(或碳-雜原子)單及多(例如，雙或參)鍵之骨架，但亦包括具有諸如1,3-伸苯基之單元的聚合物。「主要地」在此方面意謂具有可導致共軛受到干擾之自然(天然地)存在之缺陷的聚合物仍然視為共軛聚合物。此含義亦包括其中骨架包含(例如)如芳基胺類、芳基膦類及/或某些雜環(亦即，經由N-、O-、P-或S-原子之共軛物)及/或金屬有機錯合物(亦即，經由金屬原子之共軛物)之單元的聚合物。術語「共軛鍵聯基團」意謂連接兩個由具有 sp^2 -雜化作用或 sp -雜化作用之C原子或雜原子組成之環(通常為芳環)的基團。亦參看「IUPAC Compendium of Chemical terminology, Electronic version」。

除非另有說明，否則分子量給定為數量平均分子量 M_n 或重量平均分子量 M_w ，且除非另有說明，否則藉由凝膠滲透層析法(GPC)相對於聚苯乙烯標準測定該等分子量。

聚合度(n)意謂數量平均聚合度，除非另有說明，否則給定為 $n=M_n/M_U$ ，其中 M_U 為單一重複單元之分子量。

「小分子」意謂單體，亦即，非聚合化合物。

除非另有說明，否則固體之百分比為重量百分比(「重量%」)，液體(如在溶劑混合物中)之百分比或比率為體積百分比(「體積%」)，且溫度以攝氏溫度($^{\circ}C$)給出，「室溫

(RT)」意謂 25°C，「b.p.」意謂沸點，「大氣壓力」意謂 760 托或 1013 hPa。

術語「揮發性」意謂在 OSC 材料已沈積於基材或 OE 裝置上後，在不顯著損害 OSC 材料或裝置之條件下(如溫度及/或減小之壓力)可藉由蒸發而自 OSC 材料移除之化合物或添加劑。較佳此意謂添加劑在所使用之壓力下(極佳為在大氣壓力(1013 hPa)下)具有小於 300°C 之沸點或昇華溫度，更佳為小於等於 135°C，最佳為小於等於 120°C。術語「非揮發性」意謂在以上所描述之含義中不為揮發性之化合物或添加劑。

化合物或溶劑之分配比率 $\log P$ (在文獻中亦稱為「分配係數」)由式(1)給出

$$\log P = \log ([A]_{\text{oct}}/[A]_{\text{aq}}) \quad (1)$$

其中 $[A]_{\text{oct}}$ 為辛醇中化合物或溶劑之濃度且 $[A]_{\text{aq}}$ 為水中化合物或溶劑之濃度。

(參看 IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/P04440.html>, PAC 1993, 65, 2385, 及 C. Hansch, Acc. Chem. Res. 2, 232, (1969))。

在溶劑摻合物(其包含兩種或兩種以上溶劑)之情況下，摻合物之分配比率定義為摻合物中所含有之所有溶劑之分配比率之加權平均值 $(\log P)_w$ ，如式(2)所給出

$$(\log P)_w = \sum_{i=1}^n w_i \log P_i \quad (2)$$

其中 n 為溶劑之數目， $\log P_i$ 為溶劑摻合物中單一溶劑之 $\log P$ 值，且 w_i 為溶劑摻合物中該溶劑之重量分數(由重量/100 獲得之以 % 為單位的濃度)。

除非另有說明，否則藉由在相等體積之水及辛醇中平衡稀溶液後量測每一相中之濃度來量測 $\log P$ 值(例如藉由 GC、HPLC、UV/vis 等)，或替代地使用由 Cambridge Soft. 生產及市售之「Chem Bio Draw Ultra 11.0 版本(2007)」之軟體藉由分子計算來計算 $\log P$ 。

除非另有說明，否則藉由平行板旋轉黏度計或流變計(TA 儀器)於 500 s^{-1} 之剪切速率下量測黏度值。

除非另有說明，否則使用 FTA 表面張力儀器藉由滴形分析來量測表面張力值。

除非另有說明，否則以上及以下所有物理性質及值參照 25°C 之溫度。

根據本發明之方法允許識別特定溶劑及溶劑摻合物(較佳選自有機溶劑)，該等溶劑及溶劑摻合物在適用程度下溶解 OSC 化合物且在室溫下(25°C)具有適用於印刷方法之範圍中之黏度，較佳於自 10 cP 至 700 cP 之範圍中，更佳自 10 cP 至 630 cP。

若需要，可接著藉由較低黏度溶劑來稀釋由此等溶劑製得之油墨以根據需要調節黏度，只要整體溶劑摻合物之黏度大於 10 cP。

調配物之關鍵參數如下：

- 劑或溶劑摻合物(無任何添加劑)在 25°C 下具有大於 10 cP

之黏度，且

- 溶劑(或在溶劑摻合物之情況下該溶劑摻合物之最高沸點溶劑)在1托下具有小於400°C之沸點，且
- 溶劑之分配比率之對數log P或溶劑摻合物之分配比率之加權平均值 $(\log P)_w$ 大於1.5，如由Cambridge Soft.生產及市售之「Chem Bio Draw Ultra 11.0版本(2007)」軟體所計算，且
- 較佳為OSC化合物以自0.005至50重量%之濃度溶解於溶劑或溶劑摻合物中。

為增強調配物之性質，視情況地添加以下添加劑中之一或多者：

- a) 一或多種黏度增強劑，較佳為以其不會不利地影響裝置效能之濃度，
- b) 一或多種界面活性劑，
- c) 改變所印刷之調配物之物理性質、電氣性質或穩定性的一或多種聚合物。

黏度增強劑a)之濃度較佳相對於OSC化合物之量為0.001至200重量%。較佳添加一或多種聚合物作為黏度增強劑以進一步提高黏度。合適及較佳聚合物係選自由有機溶劑可溶性聚合物所組成之群，如(例如)低 M_w 聚乙烯、低 M_w 聚丙烯之均聚物或共聚物、其他煙骨架聚合物、聚丁二烯、聚乙烯及氧化丙烯、聚苯乙烯、 α 甲基聚苯乙烯、聯合增稠劑、如(諸如)Septon® 4099(可自Kuraray America Inc.購得)之Septon®聚合物、聚三芳基胺或US

2007/0102696 A1中所揭示之用作黏合劑之聚合物。

界面活性劑b)之濃度較佳相對於全部組合物為自0.001至1.0重量%，極佳為自0.05至0.5重量%。此等界面活性劑之主要目的在於降低溶液之表面能以允許改良之潤濕。合適及較佳界面活性劑包括(不限於)彼等選自由碳氟化合物、氟改質產物、基於聚矽氧之產物、炔二醇及聚丙烯酸酯，或如醇烷氧基化物之其他產物所組成之群者。此等界面活性劑中之許多者為市售的，例如名為「Fluor®」(來自Cytonics)、「Zonyl®」(來自Dow)、「Byk®」(來自Byk Chemie/Altana)、「Tego®」(來自Tego/Evonik)或「Surfynol®」(來自Air Products)。碳氟化合物界面活性劑之實例包括(不限於)Fluor N361或362、Zonyl FSG(氟化甲基丙烯酸酯聚合物)、Zonyl FSN100(乙氧基化非離子氟界面活性劑)及其類似者。氟改質界面活性劑之實例為Byk 388(氟改質聚丙烯酸酯)、Byk 340(聚合氟界面活性劑)及其類似者。基於聚矽氧之界面活性劑之實例包括(不限於)Tego Wet 270(聚醚矽氧烷共聚物)、Tego Wet KL245(聚醚矽氧烷共聚物)、Tego Twin 4000(基於矽氧烷之雙子界面活性劑)、Byk 307(聚醚改質二甲基聚矽氧烷共聚物)、Byk 310(聚酯改質二甲基聚矽氧烷)、Byk 331(聚醚改質二甲基聚矽氧烷共聚物)及其類似者。炔二醇之實例包括(不限於)Surfynol 104及其類似者。聚丙烯酸酯界面活性劑之實例包括(不限於)Byk 361 N及其類似者。其他產物之實例包括(不限於)Byk Dynwet 800(醇烷氧基化物)及其類似者。

改變物理性質之聚合物 c) 之濃度較佳相對於 OSC 化合物之量為 0.001 至 200 重量%。較佳為此等聚合物係選自與以上所提及之黏度增強劑 a) 相同之聚合物之群。

調配物亦可為「熱熔」型油墨，亦即，其在噴射或印刷溫度下為液體，但在室溫下為固體。

較佳為溶劑能夠在大氣壓力或減小之壓力(降至 10^{-7} 托)及/或視需要加熱(高至 500°C)下蒸發或昇華以大體上不留下殘餘物。溶劑之沸點或溶劑摻合物之最高沸點溶劑之沸點在 1 托下且較佳在大氣壓力下小於 400°C 、更佳為在 1 托下且較佳在大氣壓力下小於 300°C ，或較佳為在 20 托下小於 200°C 。

進一步較佳為溶劑之沸點或溶劑摻合物之最低沸點溶劑之沸點在大氣壓力下大於等於 130°C 且更佳為大於 130°C 。

若在 25°C 下溶劑為液體，則在 25°C 下溶劑之黏度大於 10 cP。在 25°C 下溶劑摻合物之黏度大於 10 cP。較佳為溶劑或溶劑摻合物在 25°C 下具有大於 15 cP 之黏度，更佳為在 25°C 下大於 20 cP，最佳為在 25°C 下大於 50 cP。

溶劑之分配比率 ($\log P$)，或溶劑摻合物之分配比率之加權平均值之計算值 $(\log P)_w$ 大於 1.5，更佳為大於 2 且最佳為大於 2.5。較佳為此等值係關於每一溶劑之所計算之 $\log P$ 。

較佳為溶劑或溶劑摻合物(無任何添加劑)之表面張力大於 15 達因/公分且小於 80 達因/公分，更佳為大於 25 達因/公分且小於 60 達因/公分。

根據本發明之調配物或油墨可用以藉由諸如彈性凸版印刷、凹版印刷、噴墨印刷、微觸印刷、軟微影、壓印等之塗佈或印刷方法而將如OSC化合物之功能材料塗覆至基材或塗覆於裝置上。最佳為油墨用於彈性凸版印刷、凹版或墨噴印刷。

所印刷之特徵之大小可在自分別約1微米或甚至更小之直徑之線或點至若干平方公尺(較佳自10微米至1平方公尺)之範圍之大面積之間變動。所印刷之OSC層之厚度最佳為自50至300 nm。

視情況地，調配物包含增加調配物之黏度之一或多種添加劑(黏度增強劑)。舉例而言，視情況地添加少量(較佳相對於OSC化合物之量為0.001至200重量%)之一或多種聚合物以進一步提高黏度。合適及較佳聚合物包括(例如)聚苯乙烯、如(諸如)Septon® 4099(可自Kuraray America Inc.購得)之Septon®聚合物、聚三芳基胺等，或US 2007/0102696 A1中所揭示之用作黏合劑之聚合物。然而，較佳為調配物不含有除OSC化合物外的任何非揮發性添加劑。

溶劑可大體上選自滿足以上所提及之物理準則的任何化學種類，包括但不限於，脂族或芳族烴、胺、硫醇、醯胺、酯、醚、聚醚、醇、二醇及多元醇。合適及較佳溶劑包括(例如)1-環己基-2-吡咯啉酮(N-環己基-吡咯啉酮)、諸如o-、m-或p-二甲苯之甲基化苯、如 α -萜品醇、薄荷醇或葛縷醇之萜類化合物、如十氫化-2-萘酚或1,2,3,4-四氫化-1-萘酚之萘酚，及如3-或4-甲基環己醇或2,5-二甲基環己

醇之甲基化脂環醇。

具有高黏度之較佳溶劑包括(例如)十氫化-2-萘酚及1,2,3,4-四氫化-1-萘酚。可用作稀釋劑之具有低黏度之合適溶劑包括(例如)如o-、m-或p-二甲苯、四氫化萘及十氫化萘之甲基化苯。

尤其較佳為包含選自高黏度群之一或多種溶劑及選自低黏度群之一或多種溶劑的溶劑摻合物。由在25°C下具有大於10 cP，較佳大於50 cP且小於10000 cP，較佳小於5000 cP之黏度之溶劑所組成的高黏度群包括(但不限於)如十氫化-2-萘酚及1,2,3,4-四氫化-1-萘酚之溶劑。由在25°C下具有大於0.25 cP，較佳大於0.5 cP且小於10 cP之黏度之溶劑所組成的低黏度群包括(但不限於)諸如四氫化萘、十氫化萘及甲基化苯(如(例如)o-、m-或p-二甲苯)之溶劑。

最佳為具有自5/95至40/60之比率之二元摻合物o-二甲苯/十氫化-2-萘酚，此外具有自25/75至50/50之比率之二元摻合物四氫化萘/1,2,3,4-四氫化-1-萘酚，此外具有自25/75至50/50之比率(所有比率以重量%給出)之二元摻合物十氫化萘/十氫化-2-萘酚，尤其為實例1之表1中所展示之二元摻合物。

OSC化合物可係選自為熟習此項技術者所知及文獻中所描述之標準材料。

OSC化合物可為含有至少三個芳環之任何共軛芳族分子。OSC化合物較佳含有5員、6員或7員芳環，且更佳為含有5員或6員芳環。材料可為包括混合物、分散液及摻合

物之單體、寡聚物或聚合物。

芳環中之每一者視情況地含有選自 Se、Te、P、Si、B、As、N、O 或 S 之一或多個雜原子，較佳選自 N、O 或 S。

芳環可視情況地由烷基、烷氧基、聚烷氧基、硫代烷基、醯基、芳基或經取代之芳基、鹵素(特定言之，氟)、氰基、硝基或由 $-N(R^x)(R^y)$ 表示之視情況經取代之第二或第三烷基胺或芳基胺取代，其中 R^x 及 R^y 彼此獨立地表示 H、視情況經取代之烷基、視情況經取代之芳基、烷氧基或聚烷氧基。在 R^x 及 / 或 R^y 表示烷基或芳基之情況下，此等可為視情況經氟化的。

環可為視情況經稠合的或可以諸如 $-C(T^1)=C(T^2)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^z)-$ 、 $-N=N-$ 、 $(R^z)C=N-$ 、 $-N=C(R^z)-$ 之共軛鍵聯基團鍵聯，其中 T^1 及 T^2 彼此獨立地表示 H、Cl、F、 $-C\equiv N-$ 或低碳烷基，較佳為 C_{1-4} 烷基，且 R^z 表示 H、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳基。在 R^z 為烷基或芳基之情況下，此等可為視情況經氟化的。

較佳 OSC 化合物包括小分子(亦即，單體化合物)、聚合物、寡聚物及其衍生物，其選自：共軛烴聚合物，諸如多并苯、聚伸苯基、聚(伸苯基伸乙烯基)、聚萘，包括彼等共軛烴聚合物之寡聚物；諸如并四苯、蒽、并五苯、芘、芘、六苯并苯或此等基團之可溶解之經取代之衍生物的縮合芳烴；諸如 p-聯四苯(p-4P)、p-聯五苯(p-5P)、p-聯六苯(p-6P)或此等基團之可溶解之經取代之衍生物的經寡聚對位取代之伸苯基；諸如聚(3-經取代之噻吩)、聚(3,4-經雙

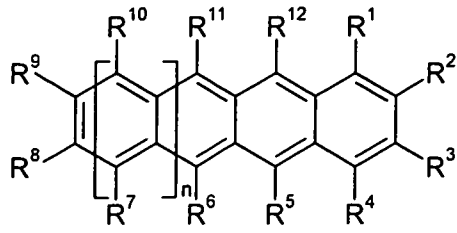
取代之噻吩)、聚苯并噻吩、聚異硫節、聚(N-經取代之吡咯)、聚(3-經取代之吡咯)、聚(3,4-經雙取代之吡咯)、聚呋喃、聚吡啶、聚-1,3,4-噁二唑、聚異硫節、聚(N-經取代之苯胺)、聚(2-經取代之苯胺)、聚(3-經取代之苯胺)、聚(2,3-經雙取代之苯胺)、聚甘菊環、聚芘之共軛雜環聚合物；吡啶啉化合物；聚硒吩；聚苯并呋喃；聚吡啶；聚噻吩；聯苯胺化合物；芘化合物；三嗪；經取代之金屬或無金屬卟吩、酞菁、氟酞菁、萘酞菁或氟萘酞菁；C₆₀及C₇₀芘或其衍生物；N,N'-二烷基、經取代之二烷基、二芳基或經取代之二芳基-1,4,5,8-萘四甲酸二亞胺及氟代衍生物；N,N'-二烷基、經取代之二烷基、二芳基或經取代之二芳基-3,4,9,10-芘四甲醯二亞胺；紅菲繞啉；二苯酚合苯醌；1,3,4-噁二唑；11,11,12,12-四氟基萘-2,6-喏二甲烷； α,α' -雙(二噻吩并[3,2-b_{2'},3'-d]噻吩)；2,8-二烷基、經取代之二烷基、二芳基或經取代之二芳基雙噻吩蔥；2,2'-二苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩。較佳化合物為可溶解之來自以上清單之彼等及其衍生物。

較佳OSC化合物為小分子(亦即，單體化合物)。

尤其較佳OSC化合物為經取代之多并苯，諸如6,13-雙(三甲基矽烷基乙炔基)并五苯或其衍生物，如(例如)US 6,690,029或US 2007/0102696 A1中所描述。

其他較佳OSC化合物為聚(3-經取代之噻吩)，極較佳聚(3-烷基噻吩)(P3AT)，其中烷基較佳為直鏈且較佳具有1至12，最佳為4至10個C原子，例如聚(3-己基噻吩)。

特定言之，較佳 OSC 化合物係選自式 I (多并苯)：



I

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 中之每一者 (其可為相同或不同的) 獨立地表示氫；視情況經取代之 C_1 - C_{40} 二價碳基或烴基；視情況經取代之 C_1 - C_{40} 烷氧基；視情況經取代之 C_6 - C_{40} 芳氧基；視情況經取代之 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基；視情況經取代之 C_2 - C_{40} 烷氧羰基；視情況經取代之 C_7 - C_{40} 芳氧基羰基；氰基 (-CN)；胺甲醯基 (-C(=O)NH₂)；鹵甲醯基 (-C(=O)-X，其中 X 表示鹵素原子)；甲醯基 (-C(=O)-H)；異氰基；異氰酸酯基；硫氰酸酯基或硫異氰酸酯基；視情況地經取代之胺基；烴基；硝基；CF₃ 基；鹵基 (Cl、Br、F)；或視情況經取代之矽烷基或炔基矽烷基；且

其中 R^1 及 R^2 、 R^2 及 R^3 、 R^3 及 R^4 、 R^7 及 R^8 、 R^8 及 R^9 、 R^9 及 R^{10} 中之每一對獨立地視情況地形成交聯橋以形成 C_4 - C_{40} 飽和或非飽和環，該飽和或非飽和環可由氧原子、硫原子或一式 -N(R^a)-基團 (其中 R^a 為氫原子或視情況經取代之烴基) 插入，或可視情況經取代；且

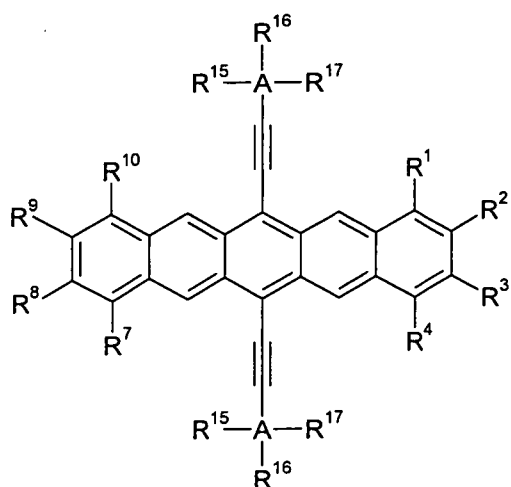
其中多并苯骨架之碳原子中之一或多者可視情況地由選自 N、P、As、O、S、Se 及 Te 之雜原子取代；且

其中獨立地，定位於多并苯之鄰近環位置上之取代基

R^1-R^{12} 中之任何兩個或兩個以上取代基可(共同)視情況地組成稠合至多并苯之由O、S或 $-N(R^a)$ (其中 R^a 為如以上所定義)視情況插入之另一 C_4-C_{40} 飽和或非飽和環或芳環系統；且

其中 n 為0、1、2、3或4，較佳 n 為0、1或2，最佳 n 為0或2，意謂多并苯化合物為并五苯化合物(若 $n=2$)或「偽并五苯」化合物(若 $n=0$)。

式I之極較佳化合物為子式II之彼等(經取代之并五苯)：



II

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自獨立地為相同或不同的且各自獨立地表示：H；視情況經取代之 C_1-C_{40} 二價碳基或烴基；視情況經取代之 C_1-C_{40} 烷氧基；視情況經取代之 C_6-C_{40} 芳氧基；視情況經取代之 C_7-C_{40} 烷基芳氧基；視情況經取代之 C_2-C_{40} 烷氧羰基；視情況經取代之 C_7-C_{40} 芳氧基羰基；氰基(-CN)；胺甲醯基(-C(=O)NH₂)；鹵甲醯基(-C(=O)-X，其中X表示鹵素原子)；甲醯基(-C(=O)-H)；異氰基；異氰酸酯基；硫氰酸酯基或硫異氰酸酯基；視情況經取代之胺基；羥基；硝基；

CF₃基；鹵基(Cl、Br、F)；或視情況經取代之矽烷基；且
A表示矽或鍺；且

其中R¹及R²、R²及R³、R³及R⁴、R⁷及R⁸、R⁸及R⁹、R⁹及R¹⁰、R¹⁵及R¹⁶、R¹⁶及R¹⁷中之每一對獨立地視情況地互相形成交聯橋以形成C₄-C₄₀飽和或非飽和環，該飽和或非飽和環由氧原子、硫原子或式-N(R^a)-基團(其中R^a為氫原子或烴基)插入，或可視情況經取代；且

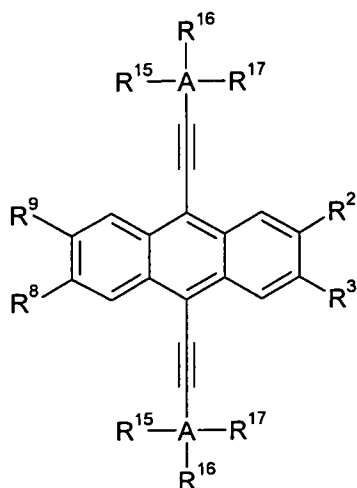
其中多并苯骨架之碳原子中之一或多者可視情況地由選自N、P、As、O、S、Se及Te之雜原子取代，

其特徵在於

a)R¹、R²、R³、R⁴、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰中之至少一者為視情況經取代之C₁-C₄₀二價碳基或烴基；視情況經取代之C₁-C₄₀烷氧基；視情況經取代之C₆-C₄₀芳氧基；視情況經取代之C₇-C₄₀烷基芳氧基；視情況經取代之C₂-C₄₀烷氧羰基；視情況經取代之C₇-C₄₀芳氧基羰基；氰基(-CN)；胺甲醯基(-C(=O)NH₂)；鹵甲醯基(-C(=O)-X，其中X表示鹵素原子)；甲醯基(-C(=O)-H)；異氰基；異氰酸酯基；硫氰酸酯基或硫異氰酸酯基；視情況經取代之胺基；烴基；硝基；CF₃基；鹵基(Cl、Br、F)；或視情況經取代之矽烷基，及/或

b)R¹及R²、R²及R³、R³及R⁴、R⁷及R⁸、R⁸及R⁹、R⁹及R¹⁰中之至少一對互相形成交聯橋以形成C₄-C₄₀飽和或非飽和環，該飽和或非飽和環由氧原子、硫原子或式-N(R^a)-基團(其中R^a為氫原子或烴基)插入，或可視情況經取代。

式 I 之其他較佳化合物為子式 I2 之彼等 (經取代之雜并苯) :



I2

其中 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^9 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自獨立地為相同或不同的且各自獨立地表示：H；視情況經取代之 C_1 - C_{40} 二價碳基或烴基；視情況經取代之 C_1 - C_{40} 烷氧基；視情況經取代之 C_6 - C_{40} 芳氧基；視情況經取代之 C_7 - C_{40} 烷基芳氧基；視情況經取代之 C_2 - C_{40} 烷氧羰基；視情況經取代之 C_7 - C_{40} 芳氧基羰基；氰基 (-CN)；胺甲醯基 (-C(=O)NH₂)；鹵甲醯基 (-C(=O)-X，其中 X 表示鹵素原子)；甲醯基 (-C(=O)-H)；異氰基；異氰酸酯基；硫氰酸酯基或硫異氰酸酯基；視情況經取代之胺基；羥基；硝基；CF₃ 基；鹵基 (Cl、Br、F)；或視情況經取代之矽烷基；且 A 表示矽或鋅；且

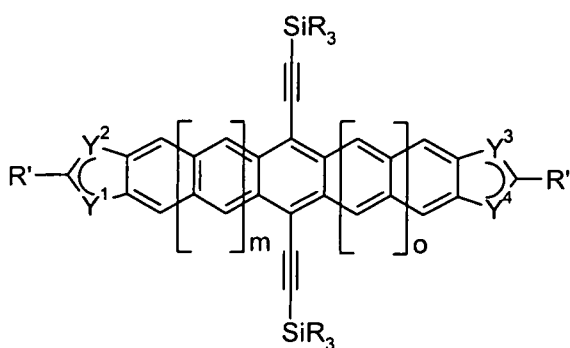
其中 R^2 及 R^3 、 R^8 及 R^9 、 R^{15} 及 R^{16} 、 R^{16} 及 R^{17} 中之每一對獨立地視情況地互相形成交聯橋以形成 C_4 - C_{40} 飽和或非飽和環，該飽和或非飽和環視情況由氧原子、硫原子或式 -N(R^a)- 基團 (其中 R^a 為氫原子或烴基) 插入，且視情況經取代；且

其中多并苯骨架之碳原子中之一或多者視情況地由選自 N、P、As、O、S、Se及Te之雜原子取代，

其特徵在於

R^2 及 R^3 ，以及 R^8 及 R^9 中之至少一對互相形成交聯橋以形成 C_4 - C_{40} 飽和或非飽和環，該飽和或非飽和環由氧原子、硫原子或式 $-N(R^a)-$ 基團(其中 R^a 為氫原子或烴基)插入，且視情況經取代。

式I之其他較佳化合物為子式I3之彼等(經矽烷基乙炔化之雜并苯)：



I3

其中

Y^1 及 Y^2 中之一者表示 $-CH=$ 或 $=CH-$ 且另一者表示 $-X-$ ，

Y^3 及 Y^4 中之一者表示 $-CH=$ 或 $=CH-$ 且另一者表示 $-X-$ ，

X 為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 或 $-NR'''-$ ，

R 為(在多次出現之情況下彼此獨立地)具有1至20個，較佳1至8個C原子之環狀、直鏈或支鏈烷基或烷氧基，或具有2-30個C原子之芳基，該等烷基或烷氧基或芳基中之所有者視情況地經氟化或全氟化，其中 SiR_3 較佳為三烷基矽烷基，

R' 為H、F、Cl、Br、I、CN、具有1至20個，較佳1至8個C

原子且視情況經氟化或全氟化之直鏈或支鏈烷基或烷氧基、具有6至30個C原子之視情況經氟化或全氟化之芳基，較佳為C₆F₅或CO₂R''，其中R''為H、具有1至20個C原子之視情況經氟化之烷基，或具有2至30個，較佳5至20個C原子之視情況經氟化之芳基，

R'''為H或具有1至10個C原子之環狀、直鏈或支鏈烷基，較佳為H，

m為0或1，

o為0或1，

其限制條件為若X為S，則R'不為氫。

尤其較佳為其中m及n為0，及/或X為S，及/或R'為F之式I3之化合物。

上文及下文所使用之術語「二價碳基」表示包含至少一個碳原子之任何單價或多價有機基團部分，其無任何非碳原子(如(例如)-C≡C-)，或視情況與至少一個諸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge之非碳原子結合(例如羰基等)。術語「烴基」表示額外含有一或多個H原子且視情況含有一或多個如(例如)N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge之雜原子的二價碳基。

包含三個或三個以上C原子之鏈的二價碳基或烴基亦可為直鏈、支鏈及/或環狀，包括螺環及/或稠環。

較佳二價碳基及烴基包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基羰氧基及烷氧基羰氧基，其中之每一者為視情況經取代的且具有1至40個，較佳1至25個，極較佳1至

18個C原子，此外具有6至40個，較佳6至25個C原子之視情況經取代之芳基或芳氧基，此外烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基及芳氧基羰氧基，其中之每一者為視情況經取代的且具有6至40個，較佳7至40個C原子，其中所有此等基團視情況地含有一或多個雜原子，尤其選自N、O、S、P、Si、Se、As、Te及Ge。

二價碳基或烴基可為飽和或非飽和非環狀基團，或飽和或非飽和環狀基團。非飽和非環狀或環狀基團為較佳的，尤其芳基、烯基及炔基(尤其為乙炔基)。當C₁-C₄₀二價碳基或烴基為非環狀時，該基團可為直鏈或支鏈。C₁-C₄₀二價碳基或烴基包括(例如)C₁-C₄₀烷基、C₂-C₄₀烯基、C₂-C₄₀炔基、C₃-C₄₀烯丙基、C₄-C₄₀烷基二烯基、C₄-C₄₀聚烯基、C₆-C₁₈芳基、C₆-C₄₀烷基芳基、C₆-C₄₀芳基烷基、C₄-C₄₀環烷基、C₄-C₄₀環烯基，及其類似者。前述基團中之較佳者分別為C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₃-C₂₀烯丙基、C₄-C₂₀烷基二烯基、C₆-C₁₂芳基及C₄-C₂₀聚烯基。亦包括具有碳原子之基團與具有雜原子之基團的組合，如(例如)炔基、較佳為乙炔基，其藉由矽烷基(較佳為三烷基矽氧基)取代。

芳基及雜芳基較佳地表示具有多達25個C原子、亦可能包含稠合環且視情況用一或多個基團L取代之單環、雙環或三環芳族或雜芳族基團，其中L為鹵素或具有1至12個碳原子之烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基，其中一或多個H原子可由F或Cl置換。

尤其較佳之芳基及雜芳基為苯基，其中此外一或多個CH基團可由N、萘、噻吩、噻吩噻吩、二噻吩并噻吩、萸及噁唑置換，其全部可為未經取代的、經如上文所定義之L單取代或多取代的。

式I及其子式中， R^{1-17} 較佳表示具有1至20個C原子之直鏈、支鏈或環狀烷基，其為未經取代的或由F、Cl、Br或I單取代或多取代的，且其中一或多個非相鄰 CH_2 基團視情況在每一情況下互相獨立地由-O-、-S-、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 以O及/或S原子不彼此直接鍵聯之方式置換，或表示較佳具有1至30個C原子之視情況經取代之芳基或雜芳基，其中 R^0 及 R^{00} 彼此獨立地為H或具有1至12個C原子之烷基，且 X^1 及 X^2 彼此獨立地為H、F、Cl或CN。

若 R^{1-17} 中之一者為烷基或烷氧基，亦即當末端 CH_2 基團由-O-置換時，則此可為直鏈或支鏈的。其較佳為直鏈，具有2至8個碳原子且因此較佳為乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基，此外例如甲基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、壬氧基、癸氧基、十一氧基、十二氧基、十三氧基或十四氧基。尤其較佳為正己基及正十二基。

若 R^{1-17} 中之一者為其中一或多個 CH_2 基團由 $-CH=CH-$ 置換之烷基，則此烷基可為直鏈或支鏈的。其較佳為直鏈，具有2至12個C原子，且因此較佳為乙烯基；丙-1-烯基或丙-2-烯基；丁-1-烯基、丁-2-烯基或丁-3-烯基；戊-1-烯

基、戊-2-烯基、戊-3-烯基或戊-4-烯基；己-1-烯基、己-2-烯基、己-3-烯基、己-4-烯基或己-5-烯基；庚-1-烯基、庚-2-烯基、庚-3-烯基、庚-4-烯基、庚-5-烯基或庚-6-烯基；辛-1-烯基、辛-2-烯基、辛-3-烯基、辛-4-烯基、辛-5-烯基、辛-6-烯基或辛-7-烯基；壬-1-烯基、壬-2-烯基、壬-3-烯基、壬-4-烯基、壬-5-烯基、壬-6-烯基、壬-7-烯基或壬-8-烯基；癸-1-烯基、癸-2-烯基、癸-3-烯基、癸-4-烯基、癸-5-烯基、癸-6-烯基、癸-7-烯基、癸-8-烯基或癸-9-烯基；十一-1-烯基、十一-2-烯基、十一-3-烯基、十一-4-烯基、十一-5-烯基、十一-6-烯基、十一-7-烯基、十一-8-烯基、十一-9-烯基或十一-10-烯基；十二-1-烯基、十二-2-烯基、十二-3-烯基、十二-4-烯基、十二-5-烯基、十二-6-烯基、十二-7-烯基、十二-8-烯基、十二-9-烯基、十二-10-烯基或十二-11-烯基。烯基可包含具有E-或Z-構型之C=C-鍵或其混合物。

若R¹⁻¹⁷中之一者為氧雜烷基(亦即，其中一CH₂基團由O-置換)，則較佳地為(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)；2-(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)；2-氧雜戊基、3-氧雜戊基或4-氧雜戊基；2-氧雜己基、3-氧雜己基、4-氧雜己基或5-氧雜己基；2-氧雜庚基、3-氧雜庚基、4-氧雜庚基、5-氧雜庚基或6-氧雜庚基；2-氧雜辛基、3-氧雜辛基、4-氧雜辛基、5-氧雜辛基、6-氧雜辛基或7-氧雜辛基；2-氧雜壬基、3-氧雜壬基、4-氧雜壬基、5-氧雜壬基、6-氧雜壬基、7-氧雜壬基或8-氧雜壬基；或

2-氧雜癸基、3-氧雜癸基、4-氧雜癸基、5-氧雜癸基、6-氧雜癸基、7-氧雜癸基、8-氧雜癸基或9-氧雜癸基。

若 R^{1-17} 中之一者為硫烷基，亦即其中一 CH_2 基團由 -S- 置換，則其較佳為直鏈硫甲基 ($-\text{SCH}_3$)、1-硫乙基 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_3$)、1-硫丙基 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-(硫丁基)、1-(硫戊基)、1-(硫己基)、1-(硫庚基)、1-(硫辛基)、1-(硫壬基)、1-(硫癸基)、1-(硫十一基)或1-(硫十二基)，其中較佳置換鄰近經 sp^2 雜化之乙烯基碳原子之 CH_2 基團。

若 R^{1-17} 中之一者為氟烷基，則其較佳為直鏈全氟烷基 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ (其中 i 為 1 至 15 之整數)，尤其為 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} ，極較佳為 C_6F_{13} 。

極較佳 R^{1-17} 係選自視情況經一或多個氟原子取代之 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烯基、 C_1 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 硫代烷基、 C_1 - C_{20} 矽烷基、 C_1 - C_{20} 胺基或 C_1 - C_{20} 氟烷基，尤其選自烯基、炔基、烷氧基、硫代烷基或氟烷基，其所有者為直鏈且具有 1 至 12 個，較佳 5 至 12 個 C 原子，最佳為戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基或十二基。

$-\text{CX}^1=\text{CX}^2-$ 較佳為 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-$ 。

R^{15-17} 較佳為選自 C_1 - C_{40} 烷基 (較佳為 C_1 - C_4 烷基，最佳為甲基、乙基、正丙基或異丙基)、 C_6 - C_{40} 芳基 (較佳為苯基)、 C_6 - C_{40} 芳基烷基、 C_1 - C_{40} 烷氧基或 C_6 - C_{40} 芳基烷氧基之相同或不同基團，其中所有此等基團視情況經 (例如) 一或多個鹵素原子取代。較佳地， R^{15-17} 各自獨立地選自視情況經取代之 C_{1-12} 烷基，更佳 C_{1-4} 烷基，最佳 C_{1-3} 烷基 (例

如異丙基)；及視情況經取代之 C_{6-10} 芳基，較佳苯基。其他較佳者為式 $-SiR^{15}R^{16}$ 之矽烷基，其中 R^6 與Si原子形成環狀矽烷基烷基，較佳具有1至8個C原子。

在一較佳實施例中， R^{15-17} 為相同基團，例如相同(視情況經取代的)烷基，如三異丙基矽烷基中。極較佳 R^{15-17} 為相同的視情況經取代之 C_{1-10} 、更佳 C_{1-4} 、最佳 C_{1-3} 烷基。在此狀況下較佳烷基為異丙基。

較佳基團 $-SiR^{15}R^{16}R^{17}$ 包括(不限於)三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、二甲基乙基矽烷基、二乙基甲基矽烷基、二甲基丙基矽烷基、二甲基異丙基矽烷基、二丙基甲基矽烷基、二異丙基甲基矽烷基、二丙基乙基矽烷基、二異丙基乙基矽烷基、二乙基異丙基矽烷基、三異丙基矽烷基、三甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基、三苯基矽烷基、二苯基異丙基矽烷基、二異丙基苯基矽烷基、二苯基乙基矽烷基、二乙基苯基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三苯氧基矽烷基、二甲基甲氧基矽烷基、二甲基苯氧基矽烷基、甲基甲氧基苯基矽烷基等等，其中烷基、芳基或烷氧基為視情況經取代的。

視情況地，OSC調配物包含一或多種有機黏合劑，較佳為聚合黏合劑(如(例如)US 2007/0102696 A1中所描述)以調節流變性質，較佳以重量計黏合劑與OSC化合物之比例為自20:1至1:20，較佳10:1至1:10，更佳5:1至1:5。

調配物中OSC化合物之總濃度較佳自0.1重量%至10重量%，更佳自0.5重量%至5重量%。調配物可包含一種或一種

以上，較佳1、2、3或超過三種OSC化合物。

根據本發明之調配物可額外包含一或多種其他組份，如(例如)表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑、疏水劑、黏著劑、流動改良劑、消泡劑、除氣劑、稀釋劑(其可為反應性或非反應性的)、助劑、著色劑、染料或顏料、敏化劑、穩定劑、奈米粒子或抑制劑。然而，此等其他組份不應具氧化性或以其他方式能夠與OSC化學地反應或對於OSC具有電摻雜效應。

在製備OE裝置之方法中，OSC層沈積於基材上，接著移除溶劑及所存在之任何揮發性導電性添加劑。較佳藉由如上文及下文所描述之塗佈或印刷技術而自本發明之調配物沈積OSC層。

基材可為適用於OE裝置之製備的任何基材，或亦可為OE裝置或其部分。合適及較佳基材為(例如)聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醯亞胺或平坦化之矽玻璃之可撓性薄膜。

較佳藉由蒸發達成溶劑及任何揮發性添加劑之移除，例如將經沈積之層曝露於高溫及/或降低之壓力，較佳在50至135°C下。

OSC層之厚度較佳自10奈米至50微米、更佳自20奈米至5微米，甚至更佳自50奈米至1微米，最佳自50奈米至300奈米。

除上文及下文所描述之材料及方法外，可自標準材料及標準方法製備OE裝置及其組件，該等標準材料及標準方

法為熟習此項技術者所知且描述於文獻中。

尤其較佳之OE裝置為OFET。根據本發明之較佳OFET包含以下組件：

- 選擇性地一基板(1)，
- 一閘電極(2)，
- 一包含介電質之絕緣體層(3)，
- 源電極及汲電極(4)，
- 一OSC層(5)。

圖1例示性及示意性地描繪根據本發明之底閘極(BG)、底接觸(BC)OFET裝置，其包含基材(1)、閘電極(2)、介電層(3)、源電極及汲電極(4)，及OSC層(5)。

此裝置可藉由包含以下步驟之方法製備：在基材(1)上塗覆閘電極(2)，在閘電極(2)及基材(1)之頂部塗覆介電層(3)，在介電層(3)之頂部塗覆源電極及汲電極(4)，及在電極(4)及介電層(3)之頂部塗覆OSC層(5)。

圖2例示性及示意性地描繪根據本發明之頂閘極(TG)OFET裝置，其包含基材(1)、源電極及汲電極(4)，OSC層(5)、介電層(3)及閘電極(2)。

此裝置可藉由包含以下步驟之方法製備：在基材(1)上塗覆源電極及汲電極(4)，在電極(4)及基材(1)之頂部塗覆OSC層(5)，在OSC層(5)之頂部塗覆介電層(3)，及在介電層(3)之頂部塗覆閘電極(2)。

在用於OPV電池之調配物的狀況中，調配物較佳包含或含有p型半導體及n型半導體，或受體及供體材料，更佳大

體上由p型半導體及n型半導體，或受體及供體材料組成，極佳僅由p型半導體及n型半導體，或受體及供體材料組成。此類型之較佳材料為聚(3-經取代之噻吩)或P3AT與C₆₀或C₇₀芴或改質之C₆₀分子(如PCBM [(6,6)-苯基C61-丁酸甲酯])的摻合物或混合物，如(例如)WO 94/ 05045 A1中所揭示，其中P3AT與芴之比率以重量計較佳為自2:1至1:2，更佳為以重量計自1.2:1至1:1.2。

圖3及圖4例示性及示意性地描繪根據本發明之典型及較佳OPV裝置[亦參看Waldauf等人，Appl. Phys. Lett. 89, 233517 (2006)]。

圖3中所展示之OPV裝置較佳包含：

- 低功函數電極(1)(例如，金屬，諸如鋁)，及高功函數電極(2)(例如，ITO)，低功函數電極及高功函數電極中之一者為透明的，
- 位於電極(1，2)之間的包含電洞傳遞材料及電子傳遞材料(較佳選自OSC材料)之層(3)(亦稱為「活性層」)；活性層可存在為雙層或兩個相異層或p及n型半導體之摻合物或混合物，
- 位於活性層(3)與高功函數電極(2)之間的(例如)包含PEDOT:PSS(聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)：聚(苯乙烯磺酸酯))之摻合物的可選導電聚合物層(4)，以修改高功函數電極之功函數以提供用於電洞之歐姆接觸，
- 低功函數電極(1)的面對活性層(3)之側面上的可選塗層(5)(例如，LiF之塗層)，以提供用於電子之歐姆接觸。

圖4中所展示之反向OPV裝置較佳包含：

- 低功函數電極(1)(例如，金屬，諸如金)，及高功函數電極(2)(例如，ITO)，低功函數電極及高功函數電極中之一者為透明的，
- 位於電極(1，2)之間的包含電洞傳遞材料及電子傳遞材料(較佳選自OSC材料)之層(3)(亦稱為「活性層」)；活性層可存在為雙層或兩個相異層或p及n型半導體之摻合物或混合物，
- 位於活性層(3)與低功函數電極(1)之間的(例如)包含PEDOT:PSS之摻合物的可選導電聚合物層(4)，以提供用於電子之歐姆接觸，
- 高功函數電極(2)的面對活性層(3)之側面上的可選塗層(5)(例如， TiO_x 之塗層)，以提供用於電洞之歐姆接觸。

電洞傳遞聚合物為(例如)聚噻吩。電子傳遞材料為(例如)諸如氧化鋅或硒化鎘之無機材料，或諸如茛衍生物(如(例如)PCBM)或聚合物之有機材料(參看(例如)Coakley, K. M.及McGehee, M. D. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533)。若雙層為摻合物，則可選退火步驟可為必須的以最佳化裝置效能。

應瞭解，本發明之上述實施例可進行改變而仍屬於本發明之範疇。本說明書中所揭示之每一特徵，除非另有說明，否則可經滿足相同、等效或類似目的之替代性特徵置換。因此，除非另有說明，否則所揭示之每一特徵僅為一般系列之等效或類似特徵之一實例。

本說明書中所揭示之全部特徵可組合為任何組合，除該等特徵及/或步驟中之至少某些互斥的組合之外。詳言之，本發明之較佳特徵適用於本發明之所有態樣且可以任何組合形式使用。類似地，描述於非基本組合中之特徵可分別使用(不以組合形式)。

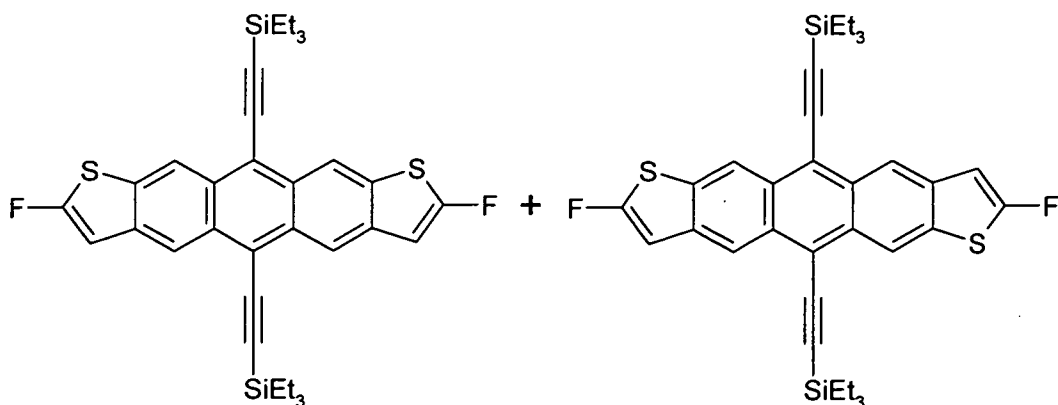
應瞭解如上所述之多種特徵，尤其為該等較佳實施例中的多種特徵，本身具有創造性，且並非僅作為本發明之實施例之一部分。附加於或替代目前主張之本發明之任何方面，可為此等特徵尋求獨立保護。

現將參考以下實例更詳細地描述本發明，該等實例僅為例示性的且並未限制本發明之範疇。

實例 1

於如表 1 中所展示之根據本發明之溶劑及溶劑摻合物中製備有機半導體化合物 A 之調配物。表 1 中之溶劑及溶劑摻合物具有小於 1.5 之經計算之 $\log P$ 或 $(\log P)_w$ 且以大於 0.1 重量%之濃度容易地溶解化合物 A。

化合物 A 為以下異構體之混合物



化合物 A 及其製備揭示於 S. Subramanian, J. Anthony 等

人, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2706-2707 中 (包括支援資訊)。

表 1

編號	溶劑或油墨描述 [重量%]	黏度 ¹⁾ [cP]	log P ²⁾ 或 (log P) _w ³⁾	B.p./Max. b.p., 單位°C
1	α-萸品醇	36.5 (31°C)	2.6209	218
2	1%(A)於α-萸品醇中	32.3	2.6209	218
3	1%(A)於1-環己基-2-吡咯啉酮中	10.6	2.103	284
4	0.5%(A)於薄荷醇中	76.4	3.233	212
5	十氫-2-萘酚	630	2.699	109於14托下
6	0.5%(A)於十氫-2-萘酚中	514	2.699	109於14托下
7	2%鄰二甲苯98%十氫-2-萘酚	396	2.708	
8	5%鄰二甲苯95%十氫-2-萘酚	231	2.721	
9	10%鄰二甲苯90%十氫-2-萘酚	124	2.743	
10	15%鄰二甲苯85%十氫-2-萘酚	82.7	2.765	
11	20%鄰二甲苯80%十氫-2-萘酚	52.7	2.787	
12	25%鄰二甲苯75%十氫-2-萘酚	34.9	2.809	
13	30%鄰二甲苯70%十氫-2-萘酚	30.3	2.831	
14	40%鄰二甲苯60%十氫-2-萘酚	20.8	2.875	
15	鄰二甲苯	0.76	3.14	144
16	N-環己基-吡咯啉酮	10.4	2.103	284
17	3-甲基環己醇	22.9	1.786	163
18	葛縷醇		2.749	226
19	1,2,3,4-四氫-1-萘酚	192	1.777	102於2托下
20	2,5-二甲基環己醇	25	2.305	176
21	4-甲基環己醇	37	1.786	170
22	25%四氫化萘, 75% 1,2,3,4-四氫-1-萘酚	25	2.261	
23	35%四氫化萘, 65% 1,2,3,4-四氫-1-萘酚	13.5	2.455	
24	40%四氫化萘, 60% 1,2,3,4-四氫-1-萘酚	11.0	2.552	
25	50%四氫化萘, 50% 1,2,3,4-四氫-1-萘酚	7.0	2.746	
26	四氫化萘	2.0	3.714	207
27	25%十氫化萘, 75%十氫-2-萘酚	48	3.203	
28	50%十氫化萘, 50%十氫-2-萘酚	10	3.742	
29	十氫化萘	2.3	4.786	187

1) 除非另有說明, 否則均於25°C下

2) 於針對單一溶劑

3) 於針對溶劑摻合物

比較實例 1

於表 2 所展示之溶劑(沸點均小於 400°C)中製備有機半導體化合物 A 之調配物。所有此等溶劑中化合物 A 之溶解性小於 0.1 重量%。此展示與實例 1 中所展示之彼等相比，表 2 之具有小於 1.5 之 log P 及較高自然黏度之溶劑為用於 OSC 化合物之不良溶劑。

編號	溶劑或油墨描述	黏度 ¹⁾ [cP]	log P	(A) ⁴⁾ 之溶解性
C1	乙二醇	17.13	-1.369	否
C2	1,2,3-丙三醇	934	-1.538	否
C3	2-吡咯啉酮	13.4	-0.16	否
C4	乙醇胺	19.33	-1.295	否
C5	三乙醇胺	607.7	-1.226	否
C6	二乙醇胺	577	-1.463	否
C7	丙二醇	43.22	-1.037	否
C8	三丙二醇	55.05	-0.513	否
C9	N-(2-羥乙基-2-吡咯啉酮)	58.4	-0.261	否
C10	環戊醇	10.3	0.788	否
C11	環己醇	54.5	1.267	否
C12	苯甲醇	5.5	1.104	否

1) 於 25°C 下

4) 於 20°C 下

實例 2

藉由根據本發明之油墨之彈性凸版印刷製備底閘極、底接觸 OFET 裝置。

將基材 PEN(Q 65FA, 自 DuPont Teijin Films 購得) 切割為小塊，其略微大於閘極遮罩。接著藉由將基材塊於甲醇中超音波處理歷時 2 分鐘，藉由甲醇清洗且藉由壓縮空氣乾

燥來將其清潔。將閘極遮罩置放於經清潔之基材且使用蒸發器以塗佈30 nm厚度之鋁以用作閘電極。

將增黏劑Lisicon™ M 009(自Merck KgaA, Darmstadt, Germany購得)以1500 rpm歷時10 s旋塗於基材及Al閘電極上, 在加熱板上於120°C下靜置20 s且接著藉由丙-2-醇以1500 rpm歷時10 s清洗。

接著將介電質材料Lisicon™ D180(自Merck KgaA, Darmstadt, Germany購得)之溶液以1500 rpm歷時30 s旋塗於先前層之頂部, 接著將基材於加熱板上120°C下靜置1分鐘且接著在254 nm UV燈下靜置30 s。接著, 將其於加熱板上120°C下靜置3分鐘。

接著使用反應性清洗溶液Lisicon™ M008(自Merck KgaA, Darmstadt, Germany購得)覆蓋基材歷時1分鐘且使用THF清洗。接著使用反應性清洗溶液Lisicon™ M001(自Merck KgaA, Darmstadt, Germany購得)覆蓋基材歷時1分鐘且使用丙-2-醇清洗。接著將源極遮罩及汲極遮罩置放於介電質塗佈之基材上, 且將Au電極蒸鍍於介電層上。

藉由將2%化合物(A)溶解於40%鄰二甲苯及60%十氫化-2-萘酚(參看表1中之編號14)來配製OSC油墨。藉由FLEXI PROOF 100彈性凸版印刷機將此OSC油墨印刷於介電層及Au電極上, 其係使用由複數個印刷面積經量測為5 cm×5 cm、1 cm×1 cm、5 mm×5 mm及2 mm×2 mm之正方形塊組成之加壓輥。所用條件為: 網紋輥: 55 L/cm篩網, 體積: 18.09 cm³/m², 印刷速度: 30, 網紋壓力: 50, 加

壓輥壓力：90。

接著使用 Agilent 4155C 半導體參數分析器進行裝置效能之分析，其係量測隨閘極電壓而變之源極電流及汲極電流及閘極電流(電晶體特性)。藉由已知方法計算電荷載流子移動性，如(例如)US 2007/0102696 A1中所揭示。

裝置之電晶體特性及線性及飽和移動性描繪於圖5中。裝置具有高移動性(線性 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，飽和 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)及良好開/關率(10^5)。

資料展示可使用彈性凸版印刷技術來印刷根據本發明之油墨，且亦可產生顯示高移動性及良好開/關率之工作電晶體裝置。

【圖式簡單說明】

圖1例示性及示意性地描繪根據本發明之底閘極OFET之結構；

圖2例示性及示意性地描繪根據本發明之頂閘極OFET之結構；

圖3例示性及示意性地描繪根據本發明之OPV裝置之結構；

圖4例示性及示意性地描繪根據本發明之反向OPV裝置之結構；及

圖5展示根據實例2之OFET裝置之效能。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|------------|
| 1 | 基材/低功函數電極 |
| 2 | 閘電極/高功函數電極 |

- 3 介電層/活性層
- 4 源電極及汲電極/導電聚合物層
- 5 OSC層/可選塗層

七、申請專利範圍：

103年11月26日修(憑)正本
P1-3

1. 一種製備有機電子裝置之方法，其包含

a)藉由彈性凸版印刷或凹版印刷將組合物沈積於基材上，

其中該組合物包含有機半導體(OSC)化合物及溶劑或兩種或兩種以上溶劑之溶劑摻合物，

其中在無任何添加劑的情況下，該溶劑之分配比率 $c \log P$ ，或該溶劑摻合物之分配比率之加權平均值 $(c \log P)_w$ 大於 1.5，

其中在無任何添加劑的情況下，該溶劑或該溶劑摻合物之黏度在 25°C 下大於 10 cP，且

其中在無任何添加劑的情況下，該溶劑或該溶劑摻合物之沸點溫度在 1 托 (Torr) 下小於 400°C；及

b) 移除該溶劑或溶劑摻合物。

2. 如請求項 1 之方法，其特徵在於該 OSC 化合物以 0.005 重量%至 50 重量%之濃度溶解於該溶劑或溶劑摻合物中。

3. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於該溶劑之沸點，或該溶劑摻合物之最低沸點溶劑之沸點在大氣壓力下大於 130°C。

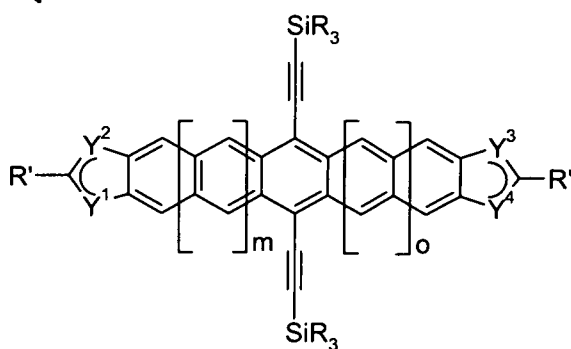
4. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於該溶劑或溶劑摻合物之黏度在 25°C 下大於 50 cP。

5. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於該溶劑之 $\log P$ ，或該溶劑摻合物之加權平均值 $\log P_w$ 大於 2.5。

6. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於在無任何添加劑的情

況下，該溶劑或溶劑摻合物之表面張力大於15達因/公分且小於80達因/公分。

7. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該等OSC化合物係選自經取代之多并苯或聚(3-取代之噻吩)。
8. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該等OSC化合物係選為式I3



I3

其中

Y^1 及 Y^2 中之一者表示-CH=或=CH-且另一者表示-X-，

Y^3 及 Y^4 中之一者表示-CH=或=CH-且另一者表示-X-，

X為-O-、-S-、-Se-或-NR'''-，

R在多次出現的情況下彼此獨立為具有1至20個C原子之環狀、直鏈或支鏈烷基或烷氧基，或具有2-30個C原子之芳基，其中該等烷基或烷氧基或芳基皆視情況經氟化或全氟化，

R'為H；F；Cl；Br；I；CN；具有1至20個C原子且視情況經氟化或全氟化之直鏈或支鏈烷基或烷氧基；具有6至30個C原子之視情況經氟化或全氟化之芳基；或 CO_2R'' ，其中R''為H、具有1至20個C原子之視情況經氟化之烷基或具有2至30個C原子之視情況經氟化之芳基，

R'''為H或具有1至10個C原子之環狀、直鏈或支鏈烷基，
m為0或1，

o為0或1，

其限制條件為若X為S，則R'不為氫。

9. 如請求項8之方法，其中該SiR₃為三烷基矽烷基。
10. 如請求項8之方法，其中該全氟化之芳基為C₆F₅。
11. 一種藉由如請求項1之方法所製備之有機電子裝置。
12. 如請求項11之有機電子裝置，其特徵在於其係選自有機場效應電晶體(OFET)、積體電路(IC)、薄膜電晶體(TFT)、射頻識別(RFID)標籤、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、電致發光顯示器、有機光電(OPV)電池、有機太陽能電池(O-SC)、可撓性OPV及O-SC、有機雷射二極體(O-雷射)、有機積體電路(O-IC)、照明裝置、感應器裝置、電極材料、光導體、光偵測器、電子照相記錄裝置、電容器、電荷注入層、肖特基二極體(Schottky diode)、平坦化層、抗靜電薄膜、導電基材、導電圖案、光導體、電子照相裝置、有機記憶體裝置、生物感應器及生物晶片。

八、圖式：

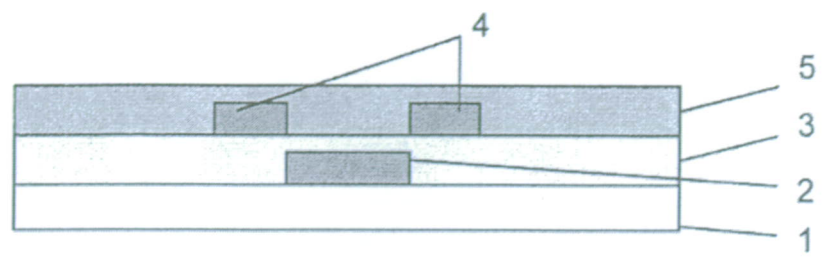


圖1

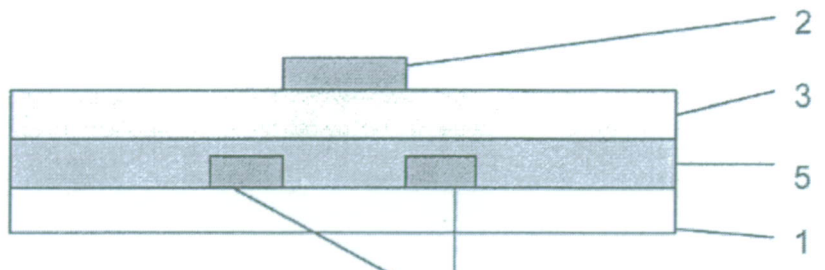


圖2

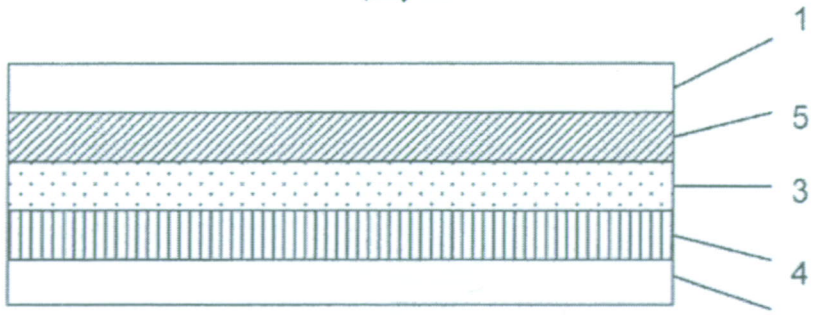


圖3

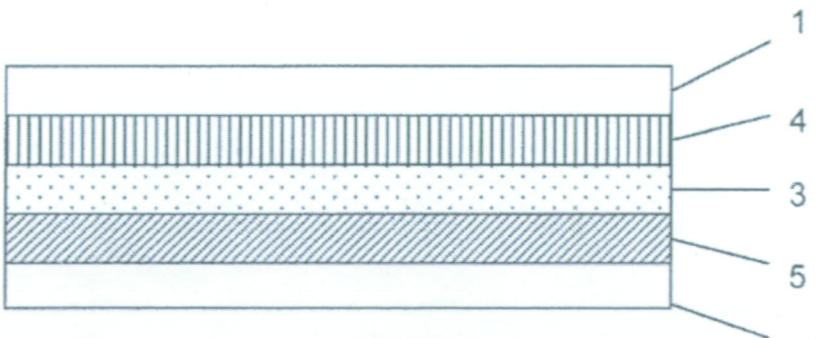


圖4

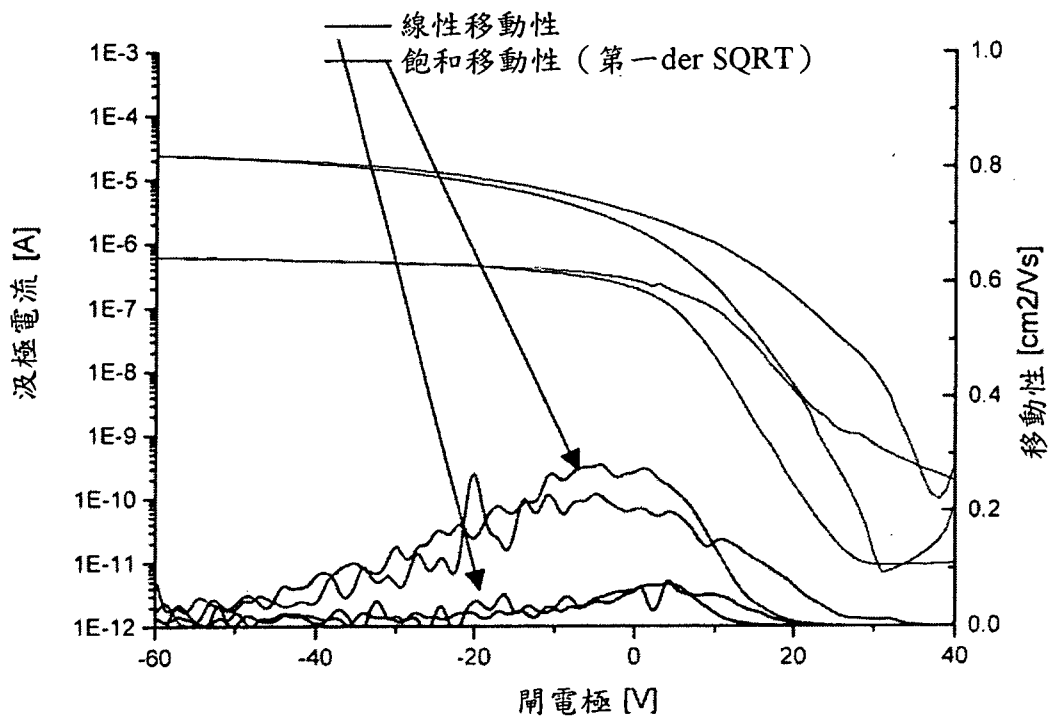


圖5