



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107573484 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(21)申请号 201710646534.5

(22)申请日 2010.11.24

(30)优先权数据

09015911.2 2009.12.23 EP

(62)分案原申请数据

201080059131.7 2010.11.24

(71)申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 马克·詹姆斯

马格达·康凯文斯-麦斯凯万茨

菲利普·爱德华·马伊

拉纳·纳那桑 鲁斯·埃芬贝格尔

克劳斯·邦纳德 潘君友

埃德加·克吕热

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

C08G 59/50(2006.01)

C08G 59/56(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C09D 5/24(2006.01)

C09D 7/63(2018.01)

C09D 11/03(2014.01)

C09D 11/52(2014.01)

C09B 1/00(2006.01)

C09B 57/00(2006.01)

C09B 57/10(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H05B 33/20(2006.01)

权利要求书2页 说明书47页 附图2页

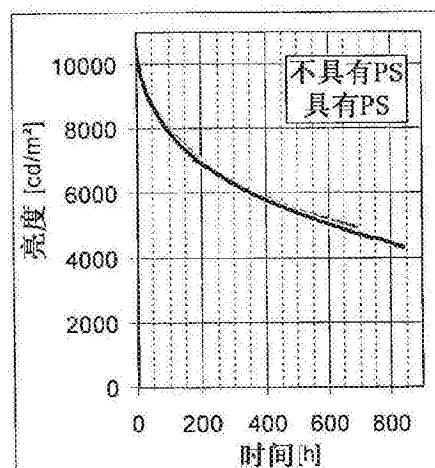
(54)发明名称

包括聚合粘结剂的组合物

(57)摘要

本发明涉及一种包括聚合粘结剂的组合物。具体地,本发明涉及新的包含发光材料和/或电荷传输材料和聚合物粘结剂的组合物,它们作为导电油墨用于制备有机发光二极管(OLED)器件的用途,使用该新的制剂制备OLED器件的方法,和从这种方法和制剂制备的OLED器件。

实施例12和13的寿命曲线(表3)



1. 一种组合物,其包含一种或多种分子量至多为5000g/mol的有机发光材料,一种或多种有机溶剂,和一种或多种聚合物,其中所述有机发光材料是有机磷光化合物,所述有机磷光化合物是发光的,而且所述有机磷光化合物另外包含至少一种原子序数大于38的原子,特征在于所述聚合物是惰性粘结剂,且特征在于所述组合物包括0.5至5重量%的一种或多种所述有机发光材料,且所述组合物包括0.5至5重量%的所述惰性粘结剂,所述惰性粘结剂对所述有机磷光化合物的重量比在1:2至1:5的范围内,其中所述一种或多种有机溶剂的沸点是至少130℃。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述组合物包括范围在20mN/m至60mN/m内的表面张力。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述惰性粘结剂是包括衍生于苯乙烯单体和/或烯烃的重复单元的聚合物。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述惰性粘结剂是重均分子量至少为100000g/mol的聚合物。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述组合物包括在25℃下1.5至100mPas范围内的粘度。

6. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述惰性粘结剂是玻璃化转变温度在-70至160℃范围内的聚合物。

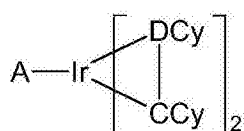
7. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂是芳族化合物。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂选自芳族醚、芳族酯、芳族酮、杂芳族溶剂和苯胺衍生物。

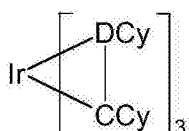
9. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂包括至多260℃的沸点。

10. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述组合物包括至少80重量%的所述有机溶剂。

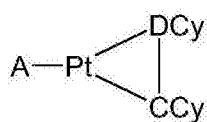
11. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述磷光化合物是通式(1)至(4)的化合物:



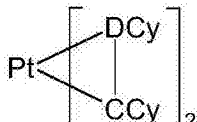
通式 (1)



通式 (2)



通式 (3)



通式 (4)

其中

DCy在每次出现时相同或不同地是包含至少一个供电子原子的环状基团,所述环状基团经由所述供电子原子键合到金属上,且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^1 ;

基团DCy和CCy经由共价键彼此连接；

CCy在每次出现时相同或不同地是包含碳原子的环状基团，所述环状基团通过所述碳原子键合到金属上，所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^1 ；

A在每次出现时相同或不同地是单阴离子二齿的螯合配体；

R^1 在每种情况下是相同或不同的，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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CONR^2-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-C=O-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 代替，和其中一个或多个氢原子可被F代替，或具有4至14个碳原子的芳基或杂芳基基团，其可被一个或多个非芳族 R^1 基团取代，且在同一环上或者在两个不同环上的多个取代基 R^1 ，又可以一起形成单或多环的脂族或芳族环系；和

R^2 在每种情况下是相同或不同的，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 $-C\equiv C-$ 代替，和其中一个或多个氢原子可被F代替，或具有4至14个碳原子的芳基或杂芳基基团，其可被一个或多个非芳族 R^1 基团取代。

12. 根据权利要求1至11中的一项或多项所述的组合物作为涂料或印刷油墨用于制备有机发光二极管器件的用途。

13. 一种有机发光二极管器件，其从根据权利要求1至11中的一项或多项所述的组合物制备。

包括聚合粘结剂的组合物

[0001] 本申请是申请日为2010年11月24日、申请号为201080059131.7、发明名称为“包括聚合粘结剂的组合物”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种包括聚合粘结剂的组合物。具体地,本发明涉及新的包括发光材料和/或电荷传输材料和聚合物粘结剂的组合物,它们作为油墨用于制备有机发光二极管(OLED)器件的用途,使用该新的组合物制备OLED器件的方法,和从这种方法和组合物制备的OLED器件。

背景技术

[0003] 当制备OLED器件时,通常使用印刷技术像喷墨印刷、滚动条式印刷、狭缝式染料涂覆或凹版印刷施加活性层。基于用作发光材料和/或电荷传输材料的大多数的本发明有机化合物的低溶解度,这些技术需要使用大量的溶剂。

[0004] 为改进薄膜的成型能力,可以使用粘结剂。尤其是对于具有小分子量的发光材料和/或电荷传输材料或具有低分子量的聚合物化合物,需要这些添加剂。

[0005] EP 1 883 124 A1描述了特别适合于通过印刷技术形成显示器和灯的发光材料的制剂,其包括封装在保护性的多孔基质材料中的有机发光材料,粘结剂和溶剂。然而,所述OLED材料也包括聚合材料。此外,所述粘结剂材料作为长的列表公开而没有任何详细说明。

[0006] US 2007/0103059公开了包括OLED材料和具有非常特定重复单元的聚合物的组合物。加入具有特定重复单元的聚合物以改进OLED的发光效率。同样,能够使用聚合OLED材料。

[0007] 根据US 6,818,919和US 7,115,430,必须使用具有高玻璃化转变温度 T_g 的聚合物以处理低分子量的有机发光和电荷传输材料。然而,这些材料是昂贵的,限制了组合物的应用。

[0008] US 5,952,778涉及具有改进防护层的包封的有机发光器件,所述防护层包括第一层钝化金属,第二层无机介电材料的和第三层聚合物。所述有机发光材料能够是聚合的或单体的。所述组合物能够包括聚合物粘结剂。然而,所述粘结剂材料以长的列表公开而没有任何详细说明。

[0009] US 6,277,504 B1公开了特定的发光化合物,以及包括它的组合物。所述组合物可以包括粘结剂。然而,没有提供粘结剂的详细说明。

[0010] US 6,294,273 B1描述了可溶于甲醇的发光化合物。所述包括这些化合物的组合物可以包括聚合物粘结剂。然而,所述粘结剂材料以长的列表公开而没有任何详细说明。

[0011] WO 2005/055248 A2涉及包括特定有机半导体化合物和1000赫兹下介电常数为3.3或更小的有机粘结剂的组合物。然而,所述公开在WO 2005/055248 A2中特定的有机半导体化合物为实现高效率应该形成高结晶度的层。相反,为提供高效率发光层通常应该具有低结晶度。因此,WO 2005/055248 A2的构思不能应用于OLED层。

[0012] 小分子在溶剂中的溶液通常不对产品溶液粘度产生如对于聚合物发生的影响。因此,用于常规印刷应用,像墨喷印刷、柔性版或凹版印刷的小分子组合物需要添加剂以增加油墨粘性和改进成膜性。现有技术提供有用的组合物,以处理低分子量有机发光和电荷传输材料。然而,改进OLED层的性能,特别是在效率、寿命和对于氧化或水敏感性方面的改进是一直以来的希望。

[0013] 因此,希望具有适合于通过上述基于溶液的方法制备OLED器件的包括发光材料和/或电荷传输材料的流体,其允许制造具有高效率、长寿命、对水或氧化灵敏度低的非常均一的OLED器件。本发明的一个目的是提供这种改进的流体。另外的目的是提供从这种流体制备OLED器件的改进的方法。另外的目的是提供从这种流体和方法获得的改进的OLED器件。另外的目的从以下的描述中对于本领域普通技术人员是直观的和显而易见的。

[0014] 令人惊讶地,已经发现通过提供在本发明中要求的方法、材料和器件,尤其是通过提供使用包括聚合物粘结剂的组合物用于制备OLED器件的方法能够实现这些目的,能够解决上述提到的问题。

发明内容

[0015] 本发明涉及包括一种或多种具有至多5000g/mol分子量的有机发光材料和/或电荷传输材料、一种或多种有机溶剂和一种或多种聚合物的组合物,特征在于所述聚合物是惰性粘结剂。

[0016] 本发明还涉及如上和如下所述的制剂作为涂料或印刷油墨用于制备OLED器件、特别是用于制备刚性的和柔性的OLED器件的用途。

[0017] 本发明还涉及制备有机发光二极管(OLED)器件的方法,该方法包括如下步骤:

[0018] a) 在基底上沉积如上和以下所述的组合物优选以形成薄膜或层,和

[0019] b) 例如通过蒸发除去一种或多种溶剂。

[0020] 本发明还涉及从如上和以下所述的制剂和/或方法制备的OLED器件。

[0021] OLED器件能够例如用于照明,用于医疗照明目的,作为信号显示装置,作为标识器件和用在显示器中。能够使用无源矩阵驱动、整体矩阵寻址或有源矩阵驱动使显示器寻址。能够通过使用光学透明的电极制造透明的OLED。通过使用柔性的基底可获得柔性的OLED。

[0022] 本发明的组合物、方法和器件提供令人惊讶的OLED器件效率和其制造效率的改进。出乎意料地,如果这些器件通过使用本发明的组合物获得,则能够改进OLED器件的性能、寿命和效率。此外,本发明的组合物提供非常惊人的高水平的高水平的成膜性。尤其是,能够改进薄膜的均一性和质量。另外,本发明能够实现更好的多层器件的溶液印刷。

附图说明

[0023] 图1示例了一种典型的器件构造。

[0024] 图2示例了在本发明一种实施方式中使用的器件布置图(左边:ITO-结构,右边:具有ITO的完整的电子布置图,阴极和任选的镀金属导线形成像素)。

[0025] 图3示例了根据本发明一种实施方式对器件进行表征的构造。

[0026] 图4示出了实施例12和13器件的寿命曲线。

具体实施方式

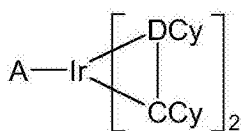
[0027] 有机发光材料和/或电荷传输材料能够选自本领域普通技术人员熟知并描述于文献中的分子量至多为5000g/mol的标准材料。优选,所述组合物包括有机发光材料。本申请的有机发光材料是指具有 $\lambda_{\text{最大}}$ 在300至800nm范围内的发光材料。

[0028] 本发明的组合能够包括0.01至20重量%、优选0.1至15重量%、更优选0.2至10重量%、最优选0.25至5重量%的有机发光材料和/或电荷传输材料或相应的共混物。所述百分比数据涉及100%的溶剂或溶剂混合物。

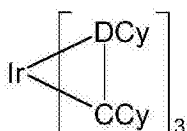
[0029] 此处使用的发光材料或电荷传输材料(以下一起称为有机半导体)或者是纯组分或为两种或更多种组分的混合物。所述有机发光材料和/或电荷传输材料优选包括磷光化合物。

[0030] 适当的磷光化合物特别是经适当的激发时发光、优选在可见区发光的化合物，且其另外包含至少一个原子序数大于20、优选大于38且小于84、更优选大于56且小于80的原子。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铼、钽、钷、铈、镱、钡、铂、银、金或者铟的化合物，特别是包含铈或铂的化合物。

[0031] 特别优选的有机磷光化合物是通式(1)至(4)的化合物:

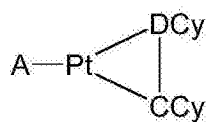


通式 (1)

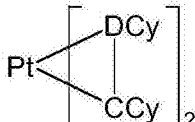


通式 (2)

[0032]



通式 (3)



通式 (4)

[0033] 其中

[0034] DCy在每次出现时相同或不同地是包含至少一个供电子原子,优选氮、形式为卡宾的碳或磷的环状基团,所述环状基团经由所述供电子原子键合到金属上,且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基R¹;基团DCy和CCy经由共价键彼此连接;

[0035] CCy在每次出现时相同或不同地是包含碳原子的环状基团,所述环状基团通过所述碳原子键合到金属上,所述环状基团又可以带有一个或多个取代基^{R¹};

[0036] A在每次出现时相同或不同地是单阴离子二齿螯合配体,优选二酮阴离子配体;

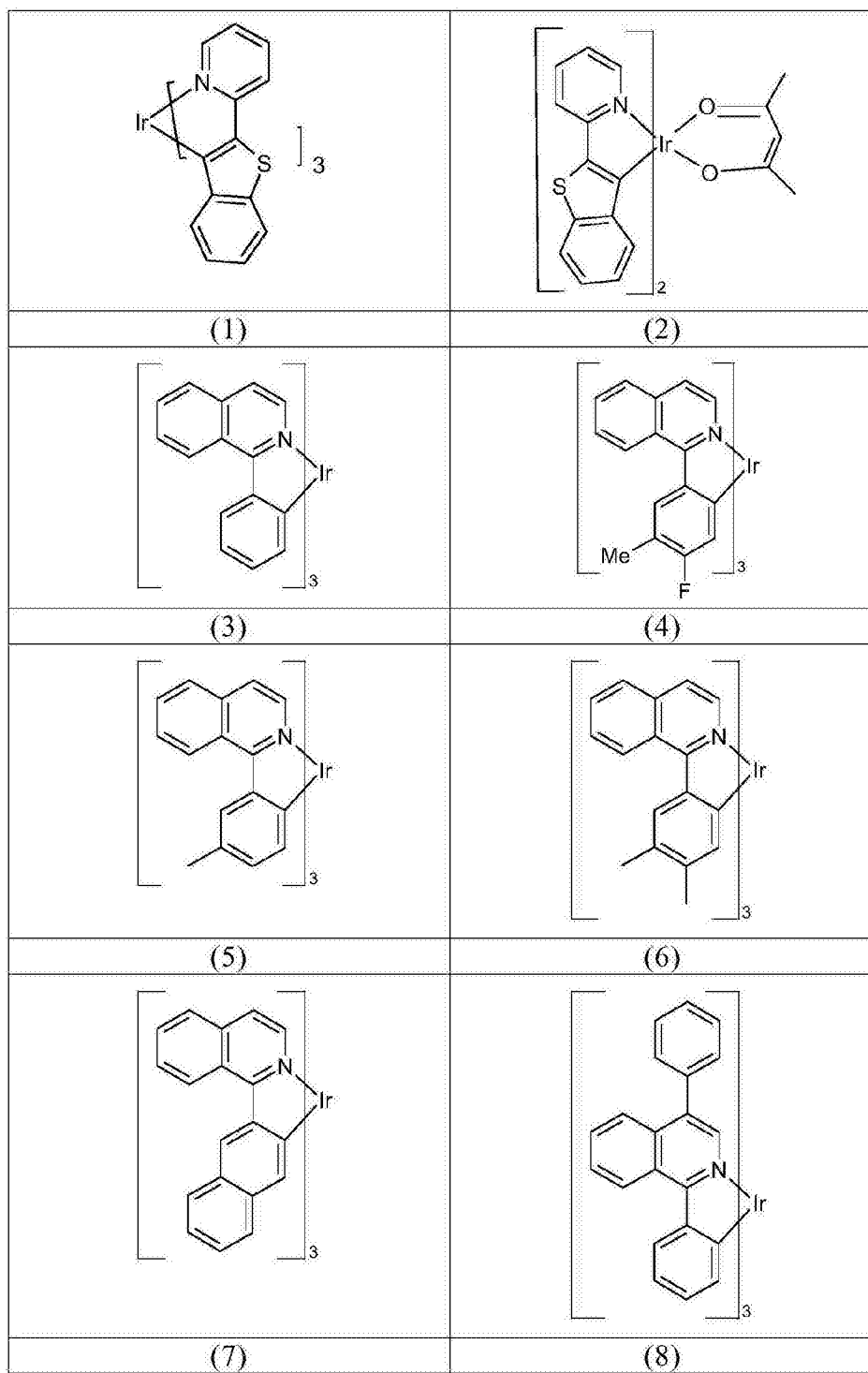
[0037] R^1 在每种情况下相同或不同地是F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 具有1至20个碳原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CONR^2-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-C=O-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 代替, 和其中一个或多个氢原子可被F代替, 或具有4至14个碳原子的芳基或杂芳基基团, 其可被一个或多个非芳族 R^1 基团取代, 且或者在同一环上或者在两个不同环上的多个取代基 R^1 , 又可以一起形成单或多环的脂族或芳族环系; 和

[0038] R^2 在每种情况下相同或不同地是具有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 $-C\equiv C-$ 代替,和其中一个或多个氢原子可被F代替,或具有4至14个碳原子的芳基或杂芳基基团,其可被一个或多个非芳族 R^1 基团取代。

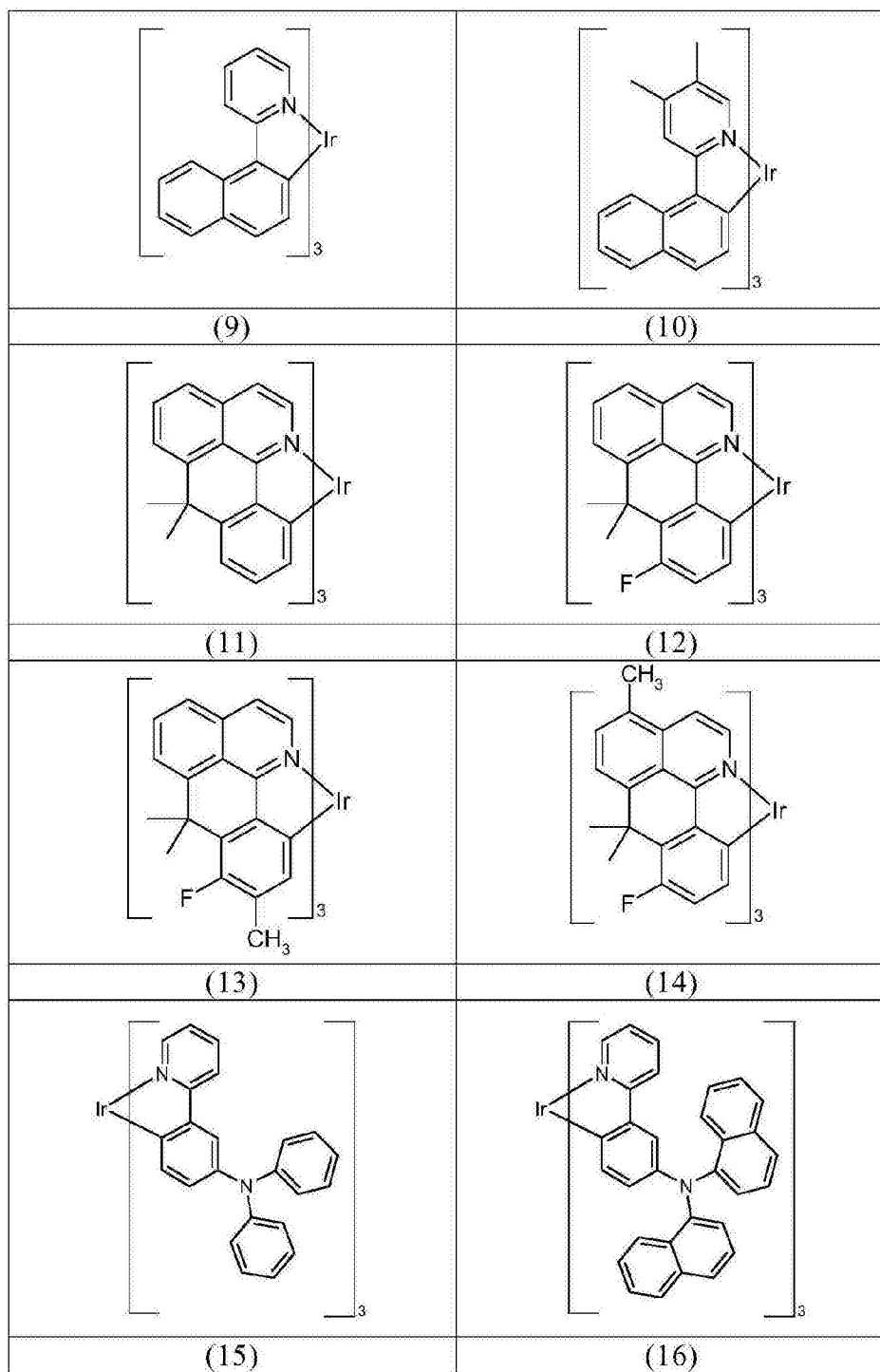
[0039] 在多个基团 R^1 之间形成环系是指在基团DCy和CCy之间也可以存在桥连基。此外,在多个基团 R^1 之间形成环系是指在两个或三个配体CCy-DCy之间,或在一个或两个配体CCy-DCy和配体A之间也可以存在桥连基,得到多齿或多足的配体体系。

[0040] 如上所述发光体的例子公开在WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 04/081017、WO 05/033244、WO 05/042550、WO 05/113563、WO 06/008069、WO 06/061182、WO 06/081973和DE 102008027005的申请中。一般说来,如现有技术中用于磷光OLED的和如在有机电致发光领域中的本领域普通技术人员熟知的所有磷光络合物都是适当的,且本领域普通技术人员能够在无需创造性劳动的条件下使用其它的磷光化合物。特别是,本领域普通技术人员熟知的是哪种磷光络合物发具有哪种发光颜色的光。

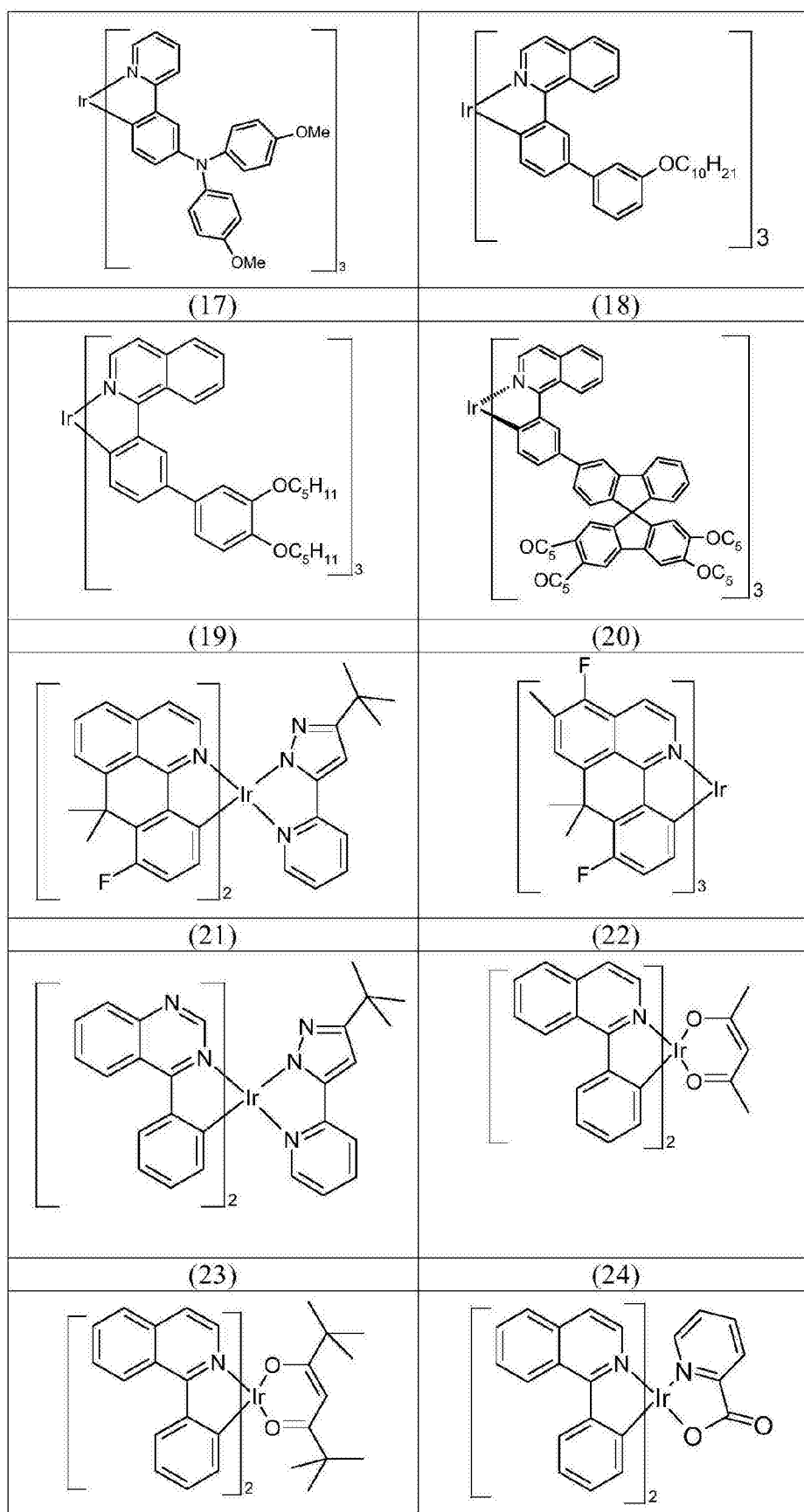
[0041] 优选的磷光化合物的例子显示于以下表中。



[0042]

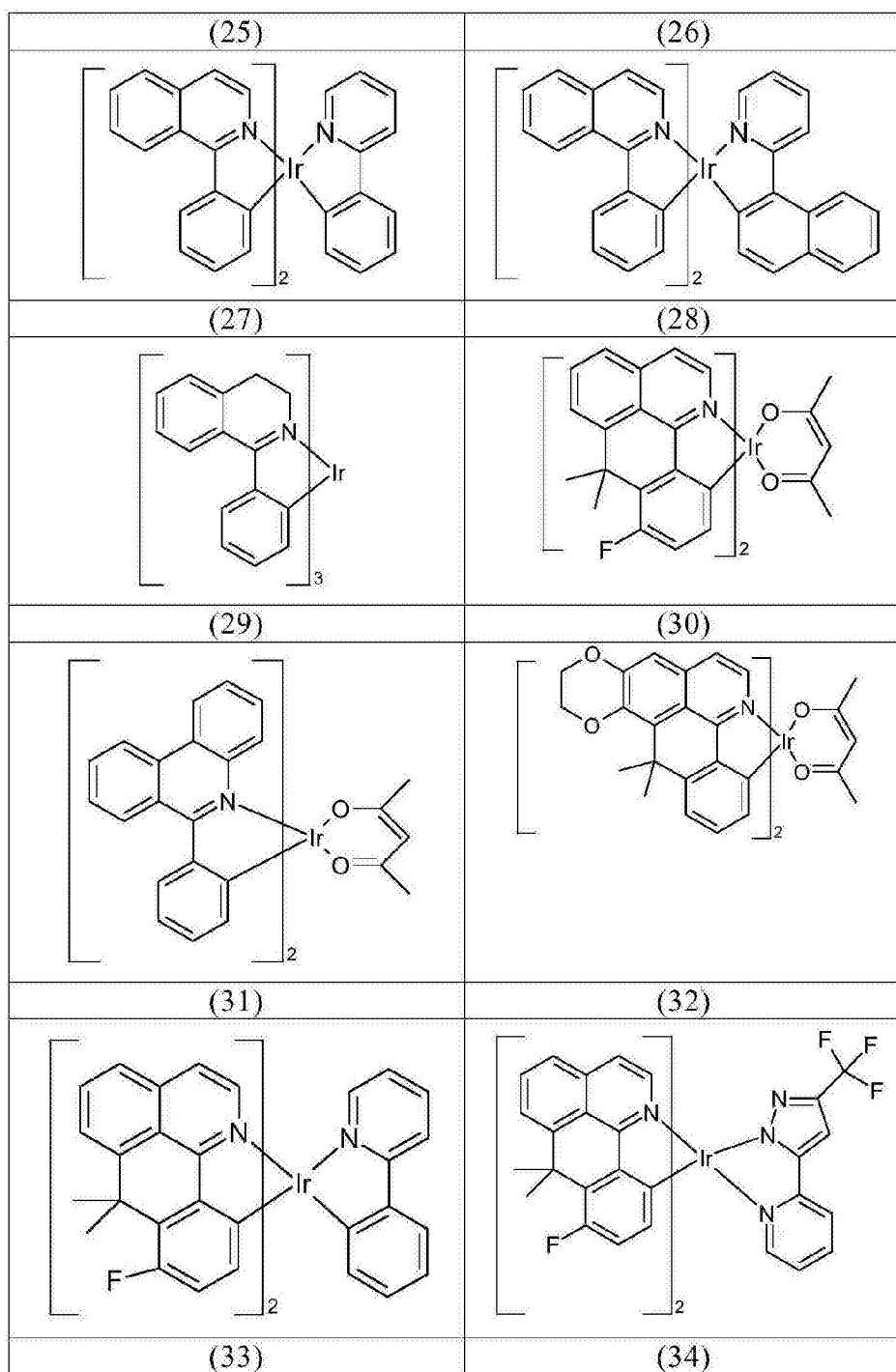


[0043]

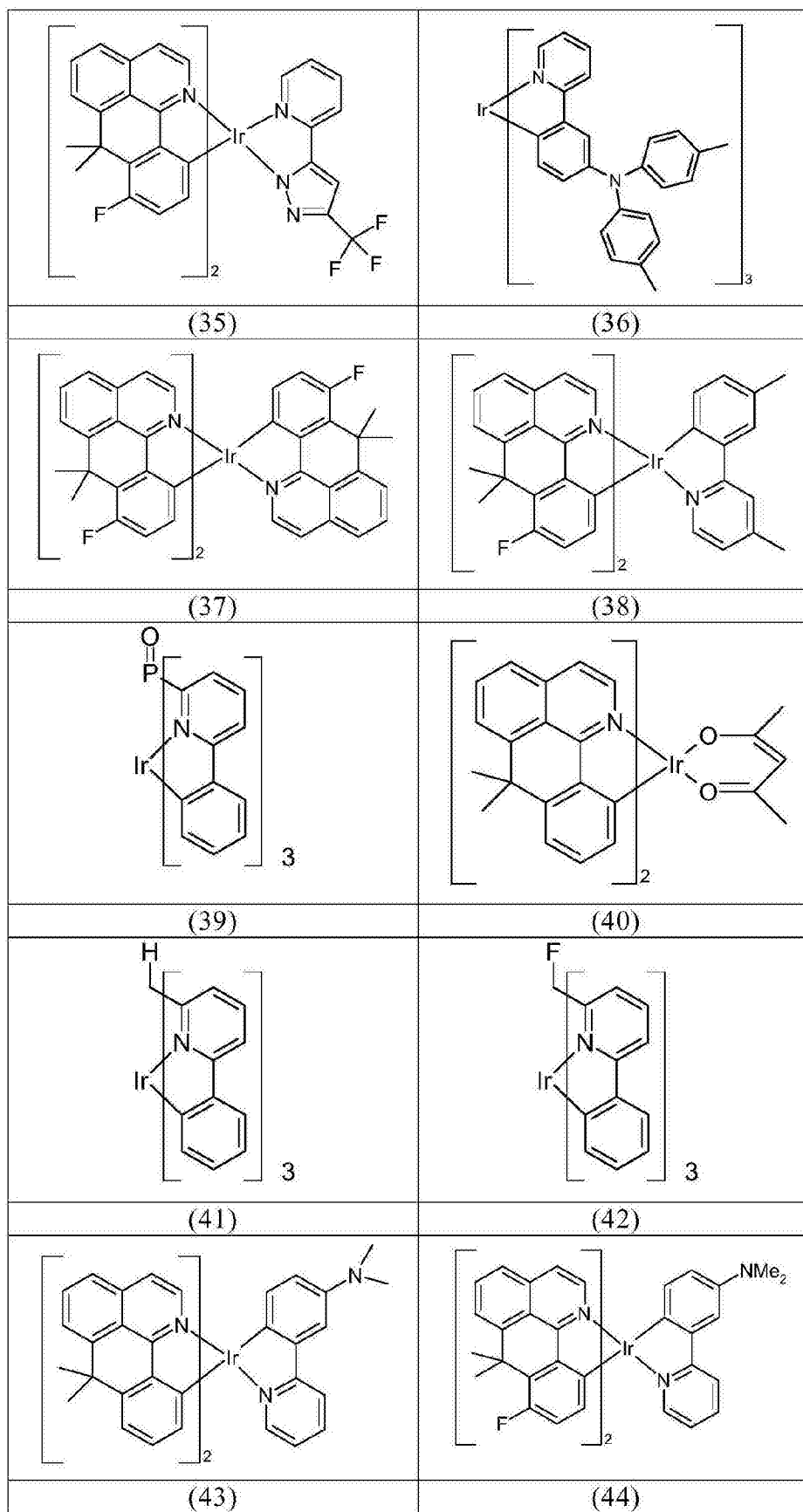


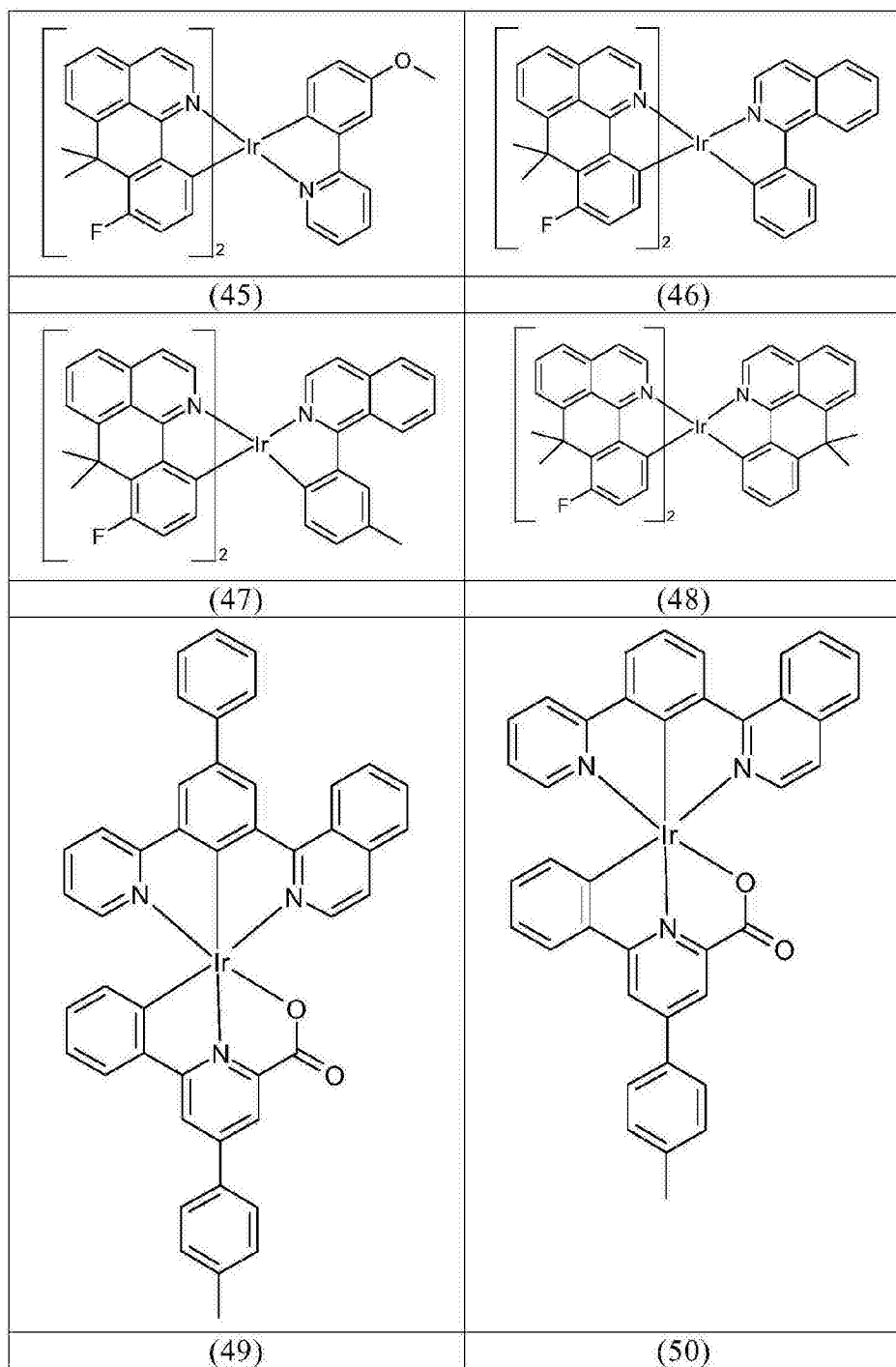
[0044]

[0045]

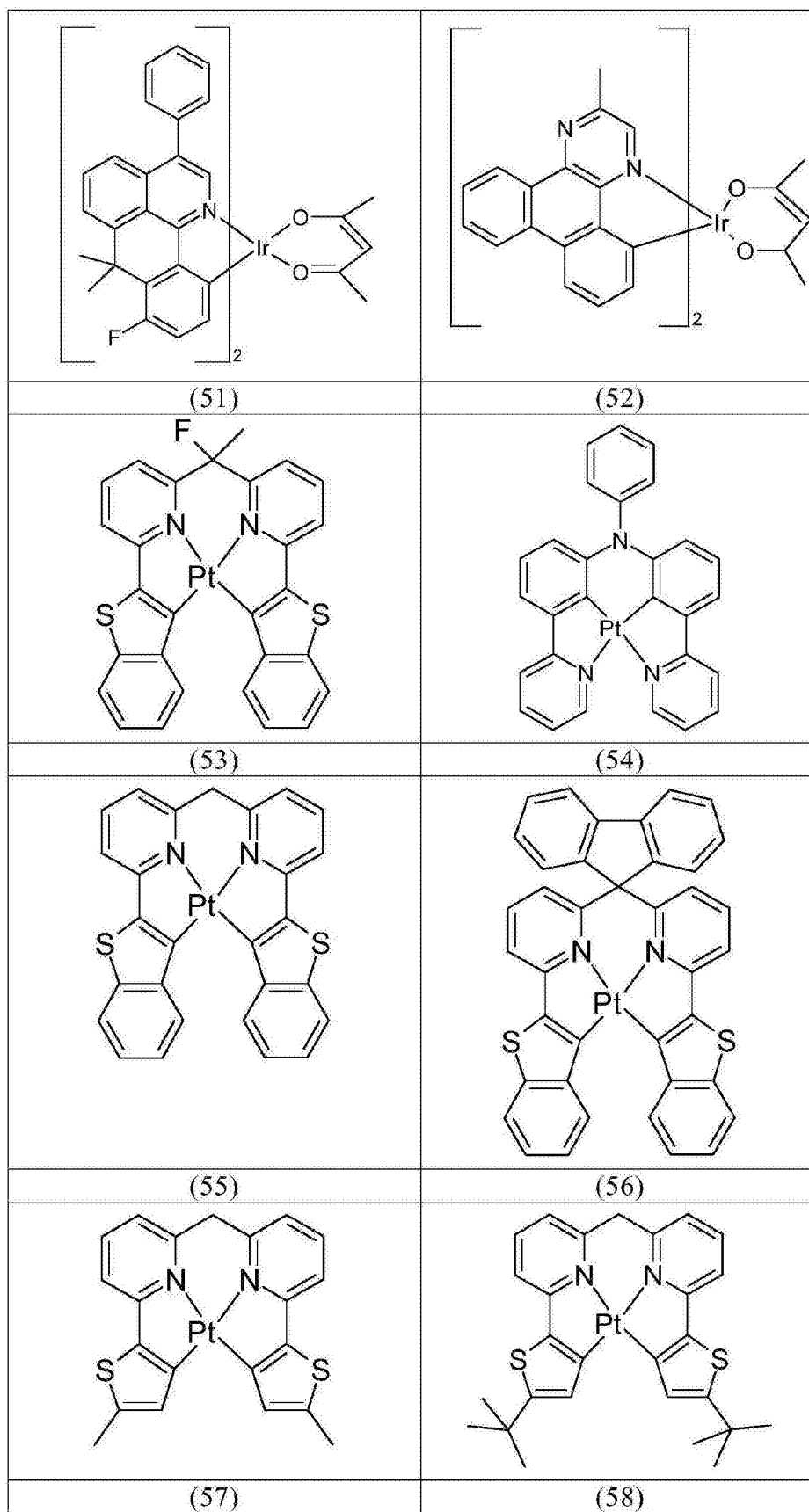


[0046]

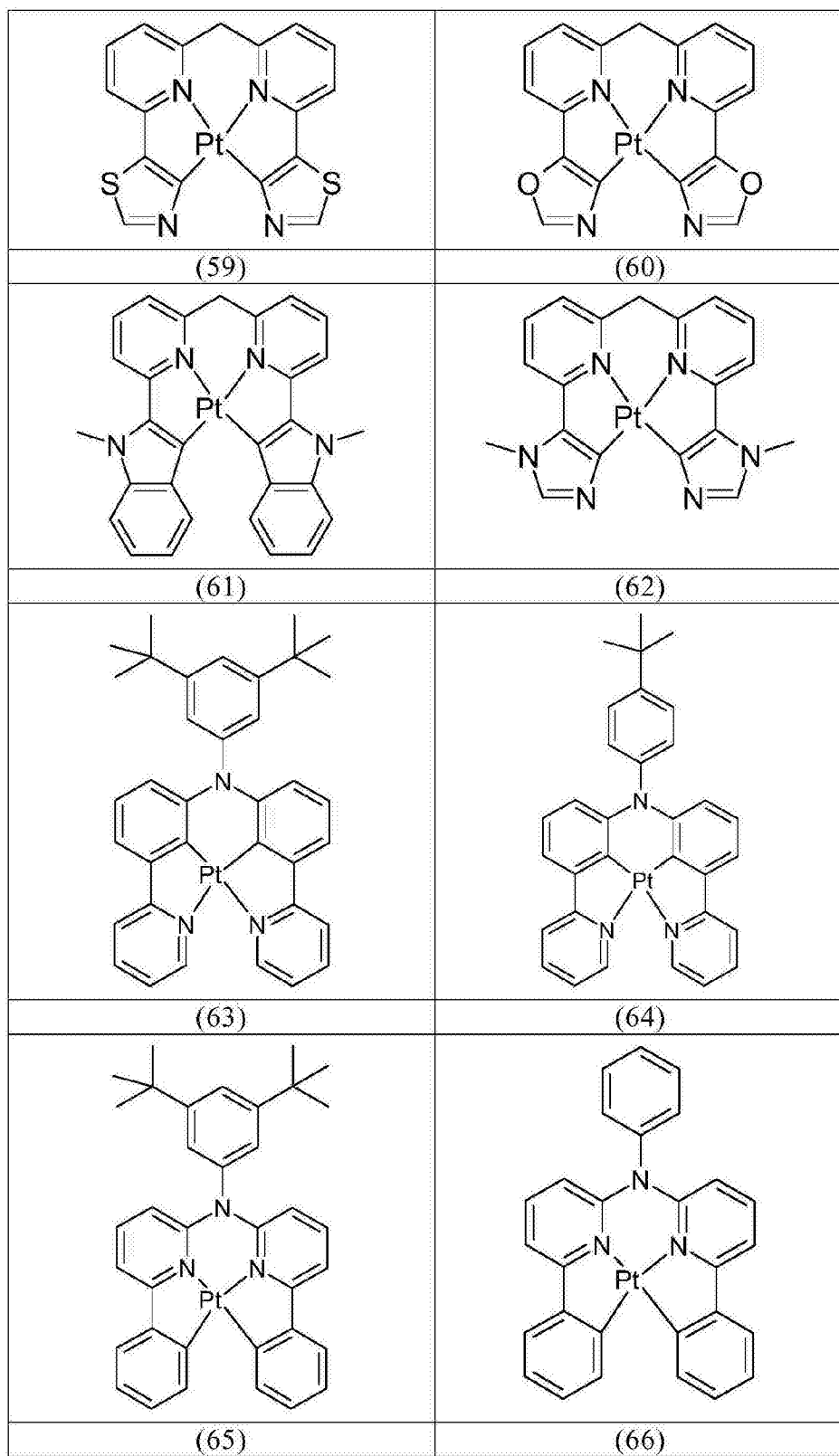




[0047]

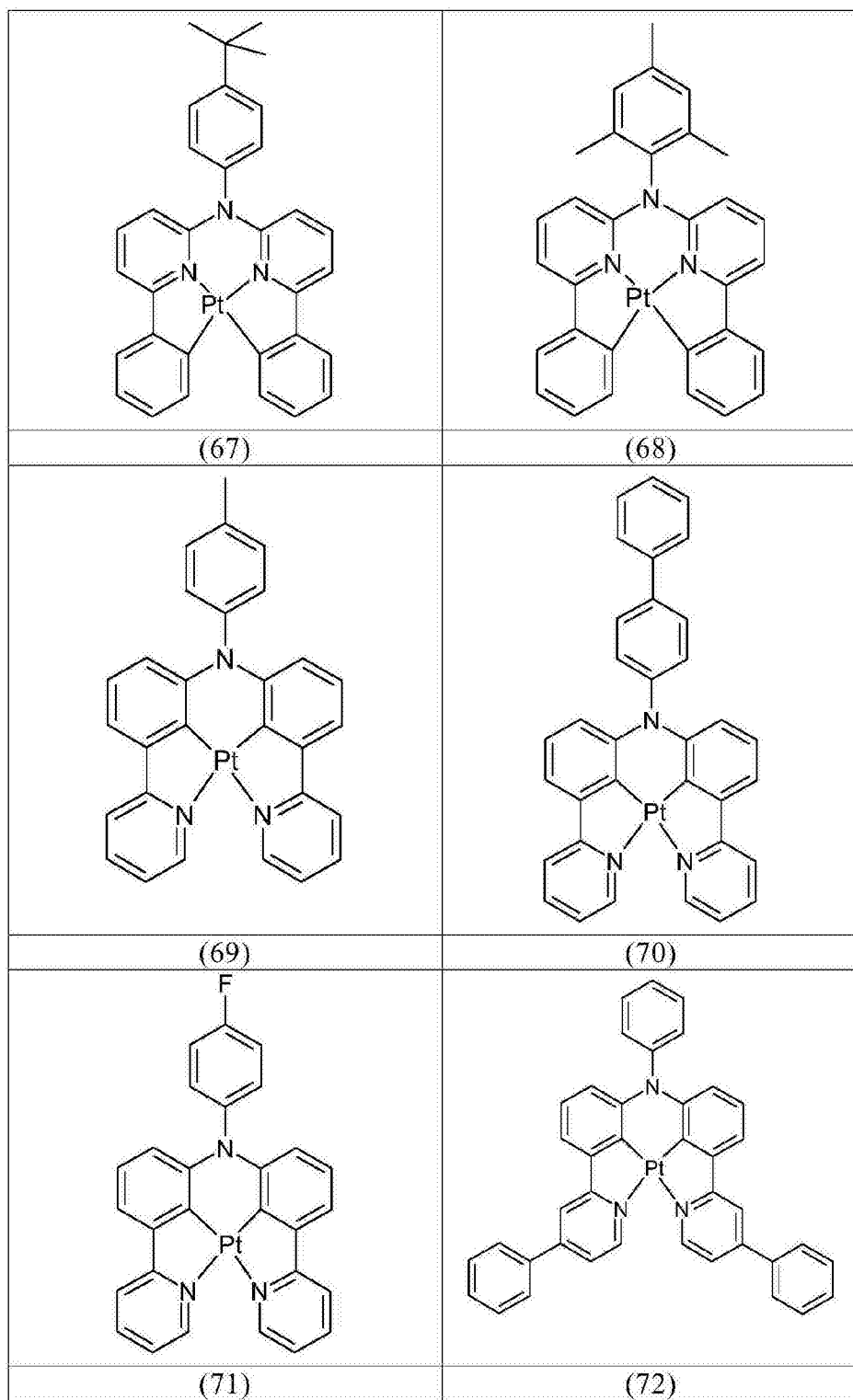


[0048]

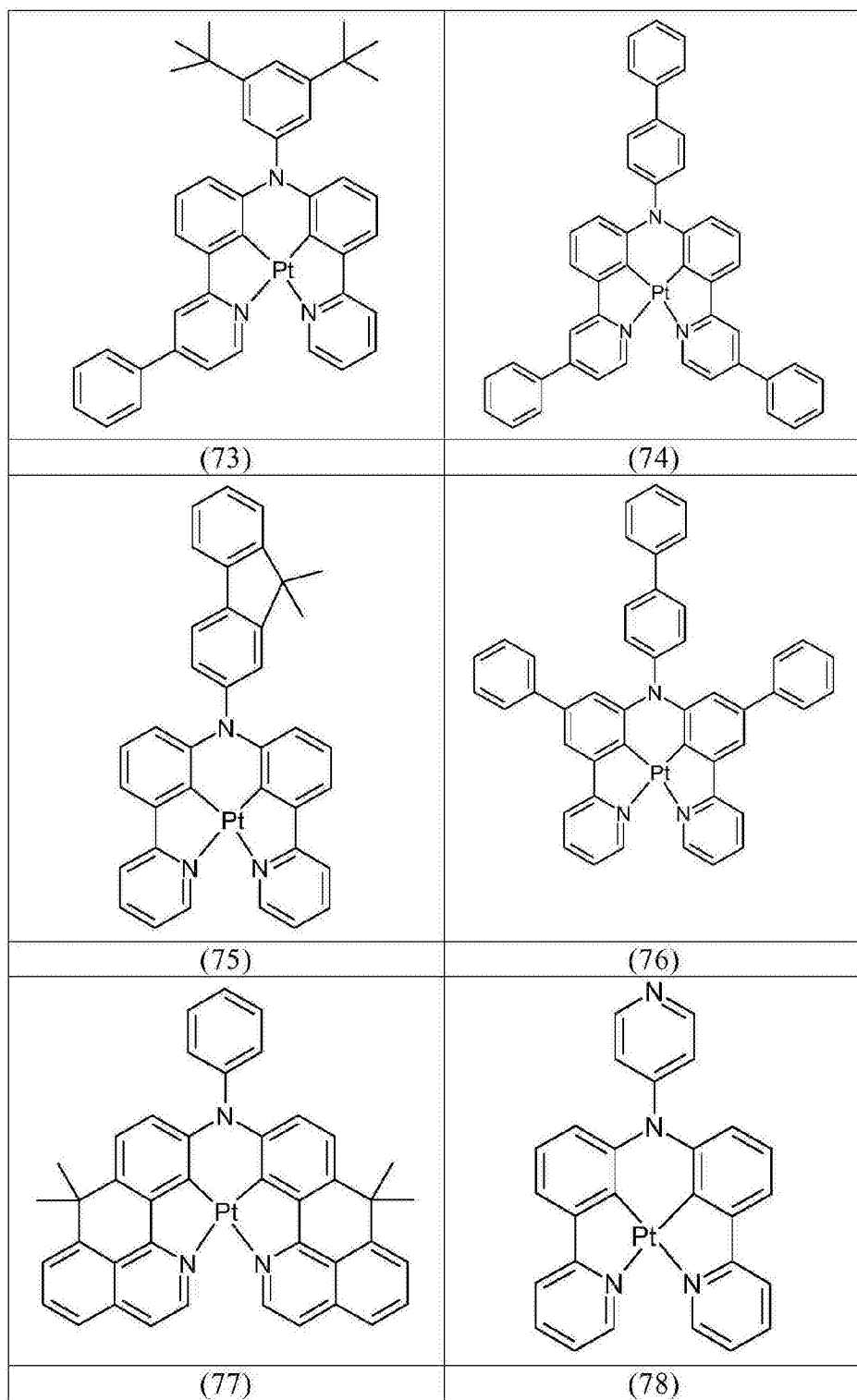


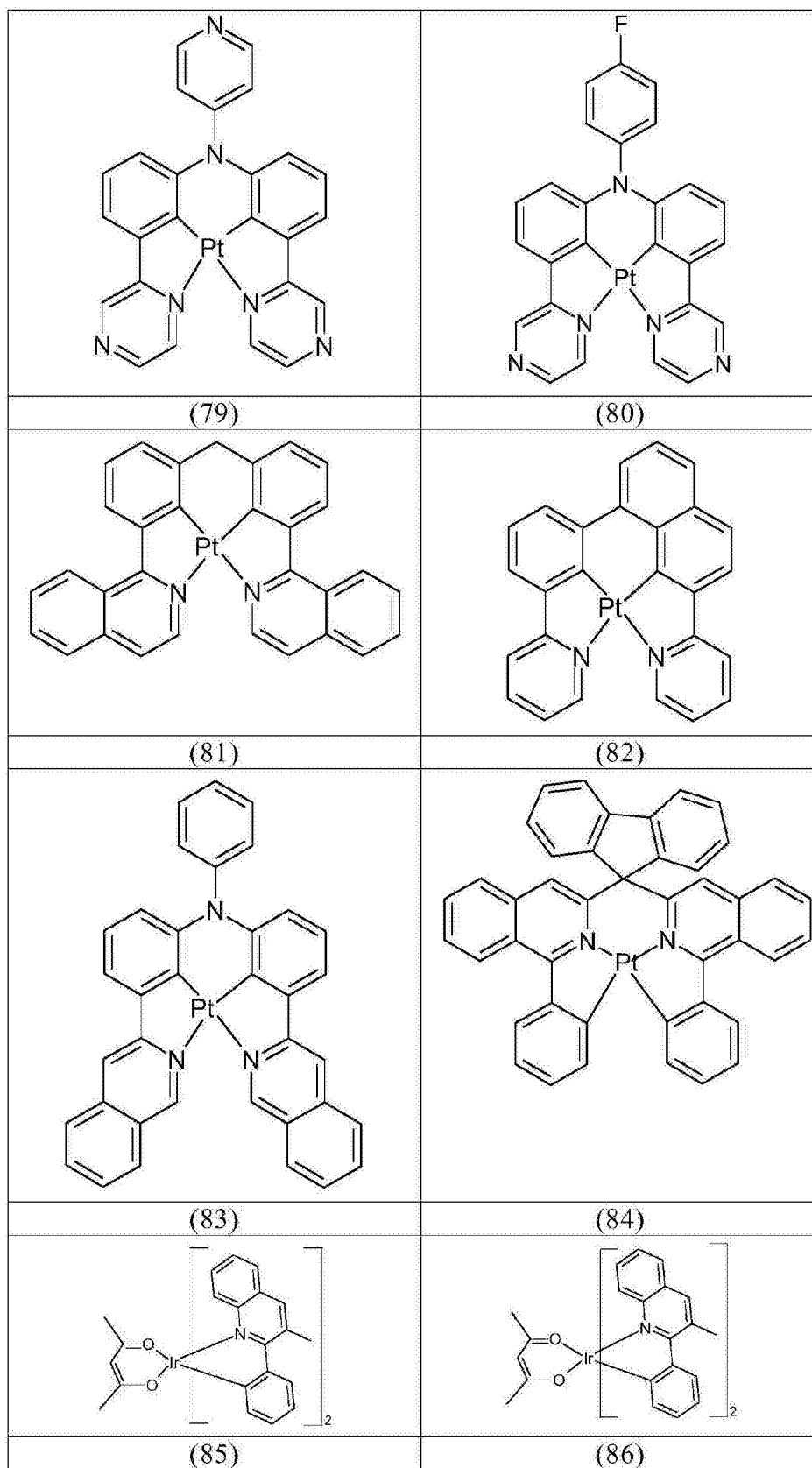
[0049]

[0050]



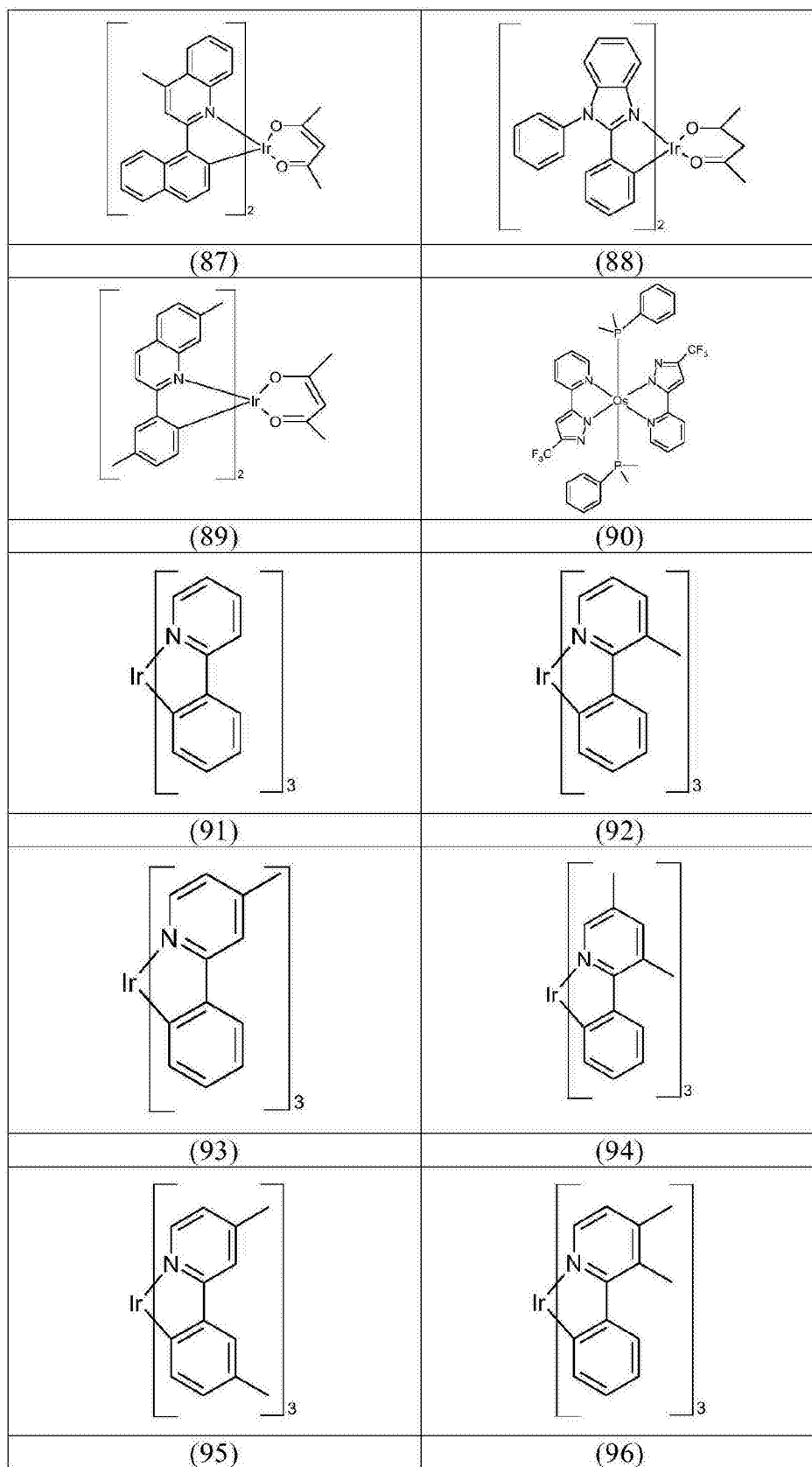
[0051]



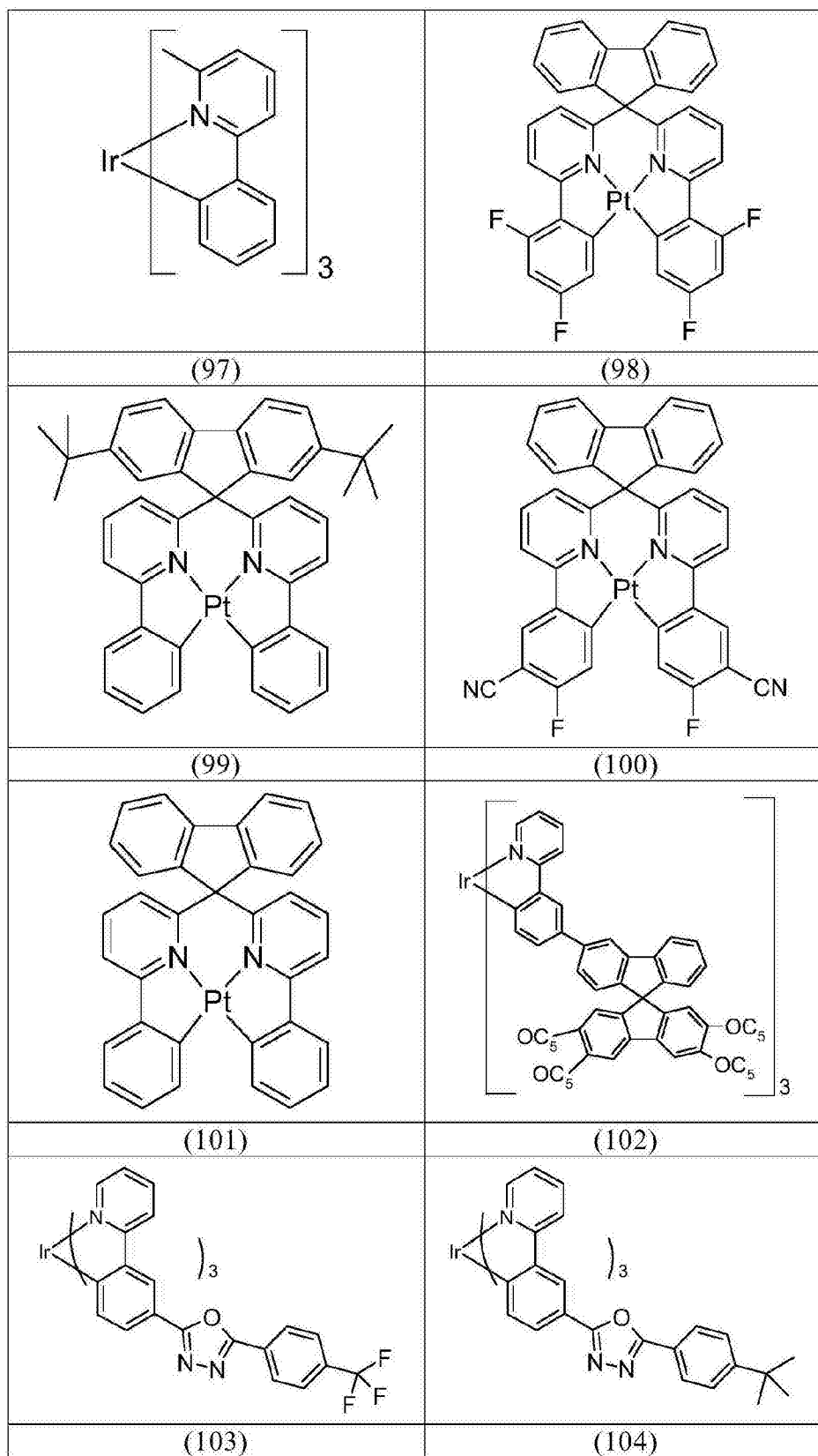


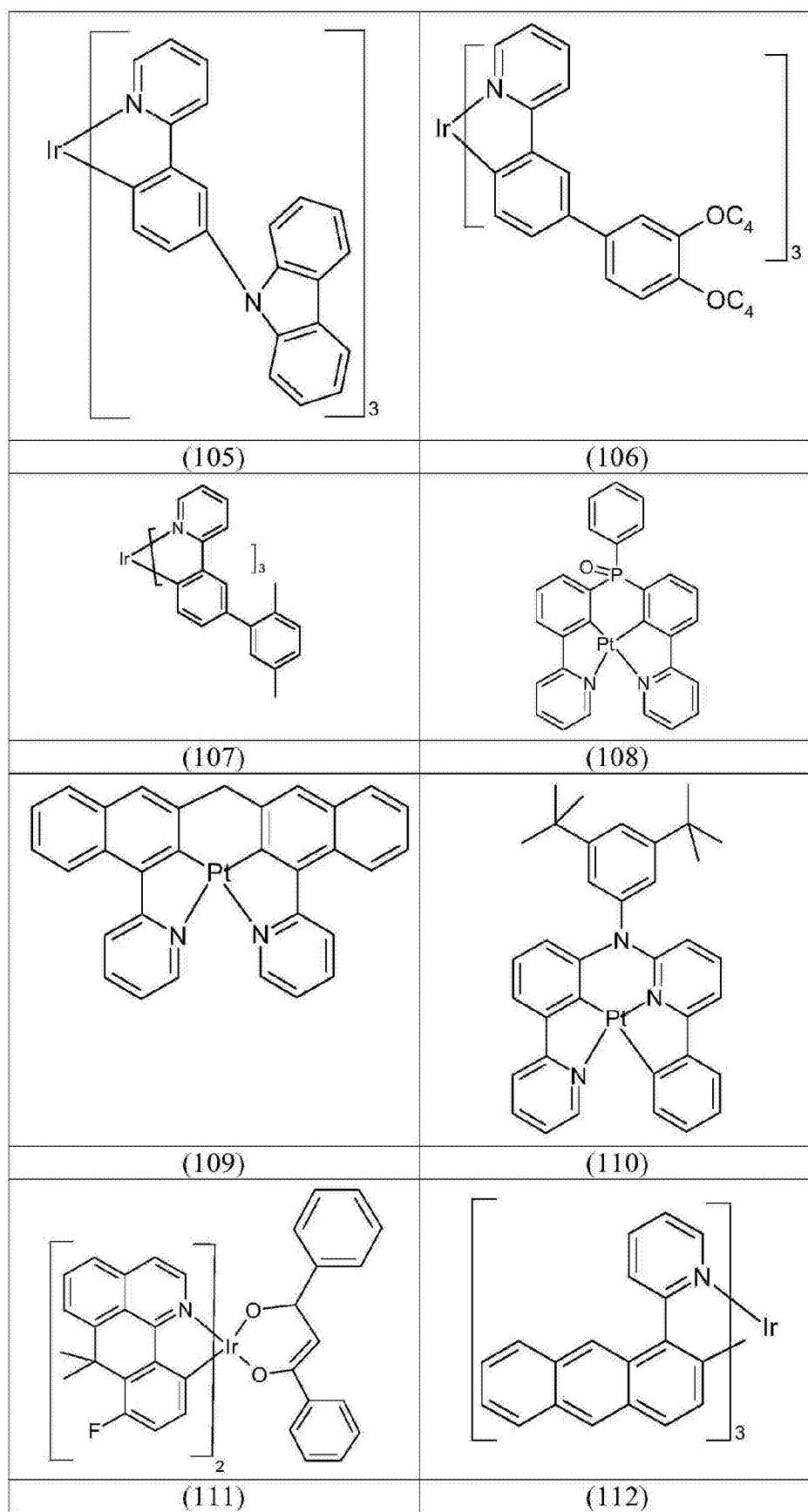
[0052]

[0053]



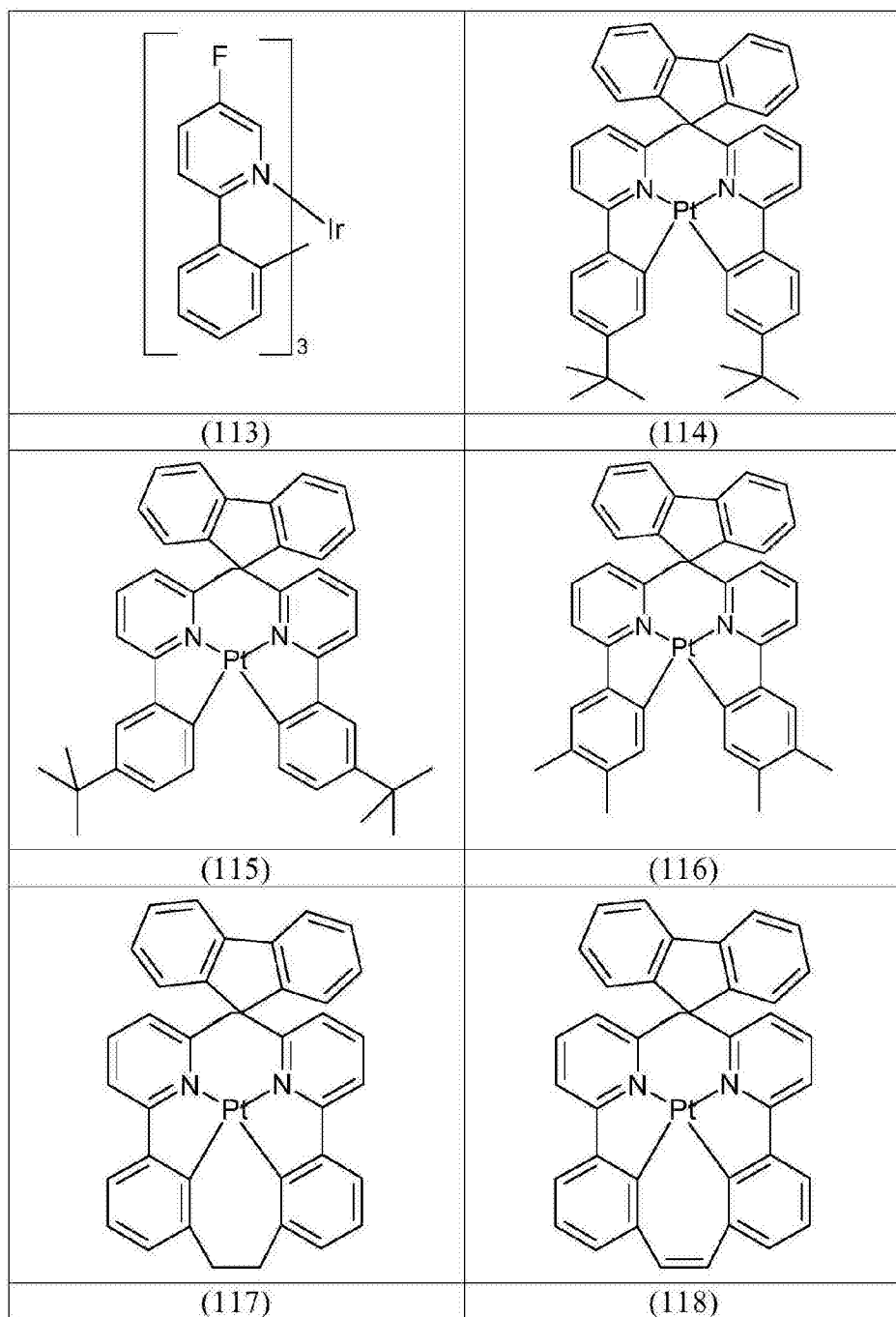
[0054]



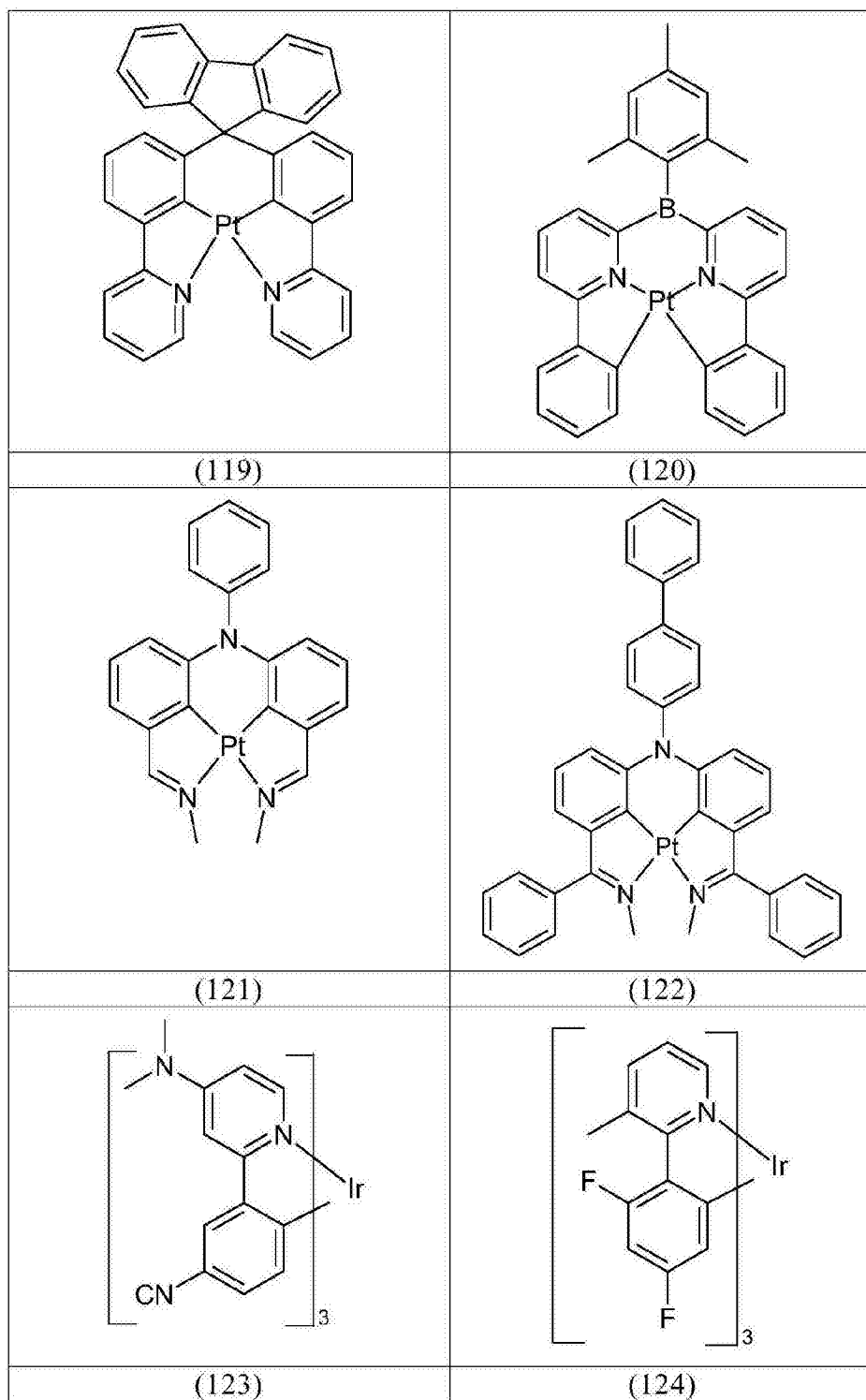


[0055]

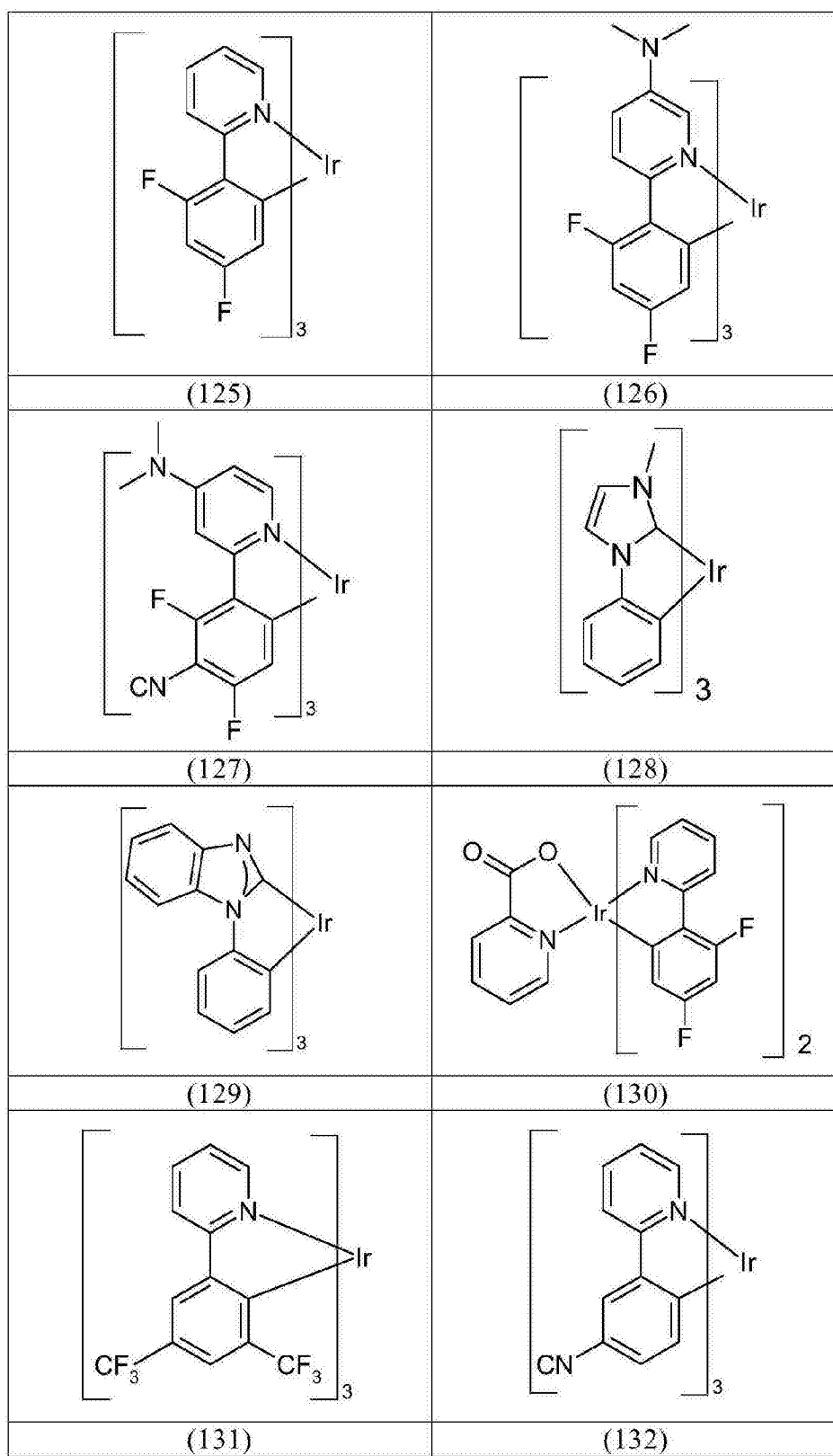
[0056]



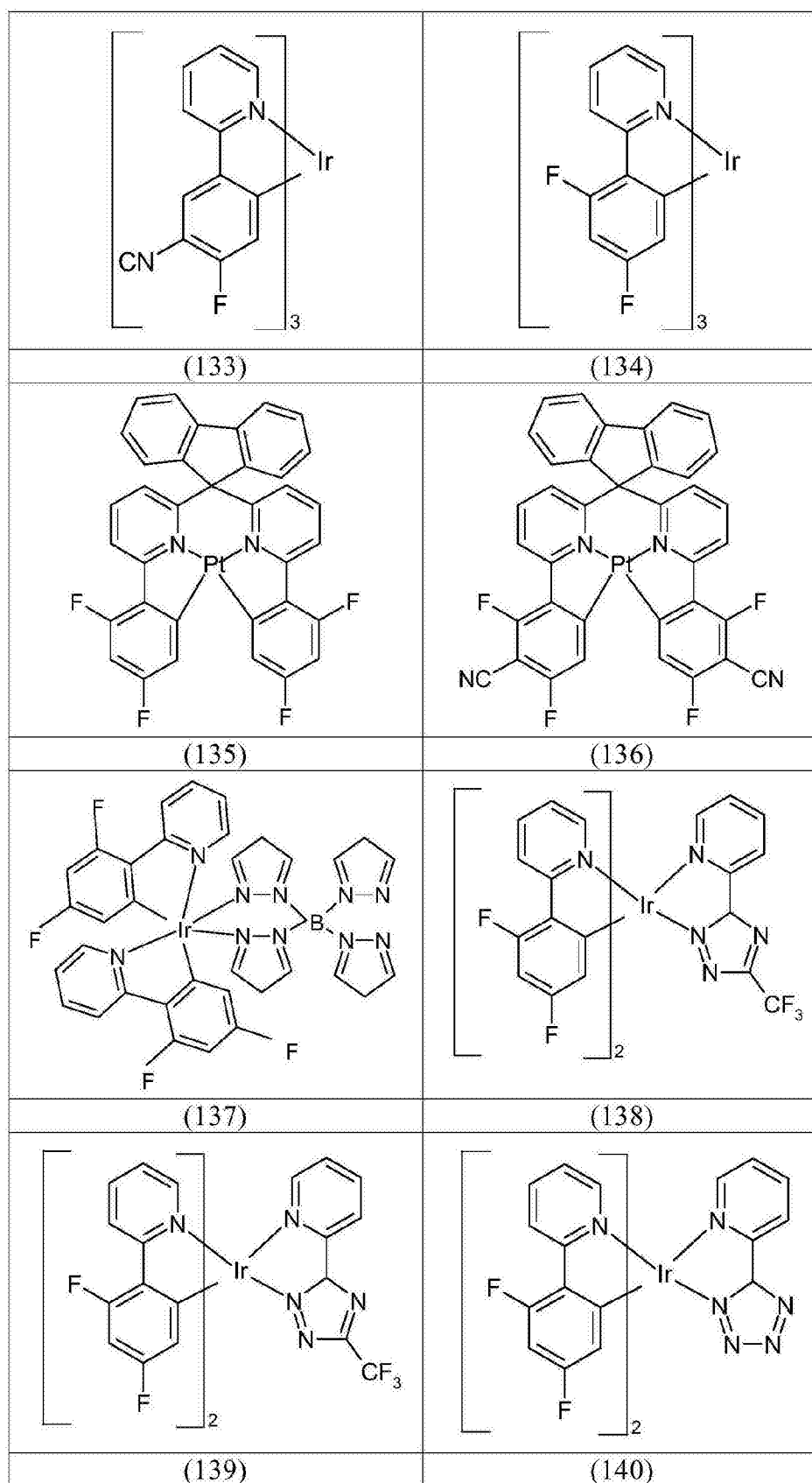
[0057]



[0058]



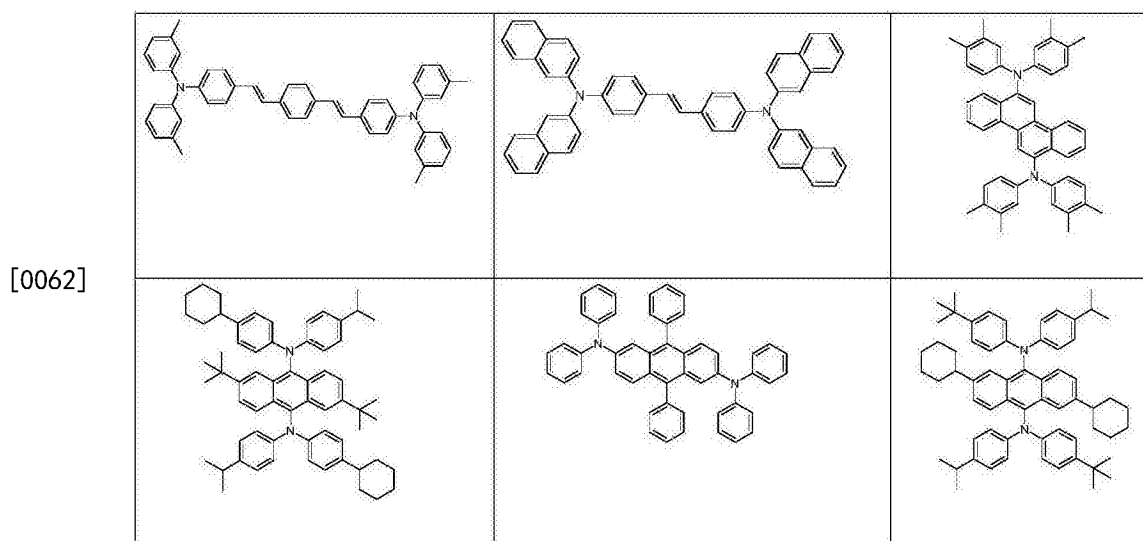
[0059]



[0060] 优选的掺杂剂选自单苯乙烯基胺、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类。单苯乙烯基胺被认为是指包含一个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指包含两个取代

或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指包含三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是苴,其也可以被进一步取代。类似于胺,定义相应的膦和醚。为了本发明的目的,芳基胺或芳族胺被认为是指包含直接地键合到氮上的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。至少一个这些芳族或者杂芳族环系优选是稠环系,其特别优选具有至少14个芳族环原子。其优选的例子是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒹胺或者芳族蒹二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接地与蒽基团优选在9-位键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基直接与蒽基团优选在9,10-位键合的化合物。类似地定义芳族芘胺、芘二胺、蒹胺和蒹二胺,其中所述二芳基氨基基团优选在1-位或在1,6-位键合到芘上。其它优选的掺杂剂选自茚并芴胺或者茚并芴二胺,例如根据W0 06/122630,苯并茚并芴胺或者苯并茚并芴二胺,例如根据W0 08/006449,和二苯并茚并芴胺或者二苯并茚并芴二胺,例如根据W0 07/140847。来自苯乙烯基胺类的掺杂剂例子是取代或者未取代的三苴胺,或者公开于W0 06/000388、W0 06/058737、W0 06/000389、W0 07/065549和W0 07/115610中的掺杂剂。此外优选公开在DE 102008035413中的稠合的烃。

[0061] 此外,适当的掺杂剂是以下表中描绘的结构,以及公开在JP 06/001973、W0 04/047499、W0 06/098080、W0 07/065678、US 2005/0260442和W0 04/092111中的这些结构的衍生物。



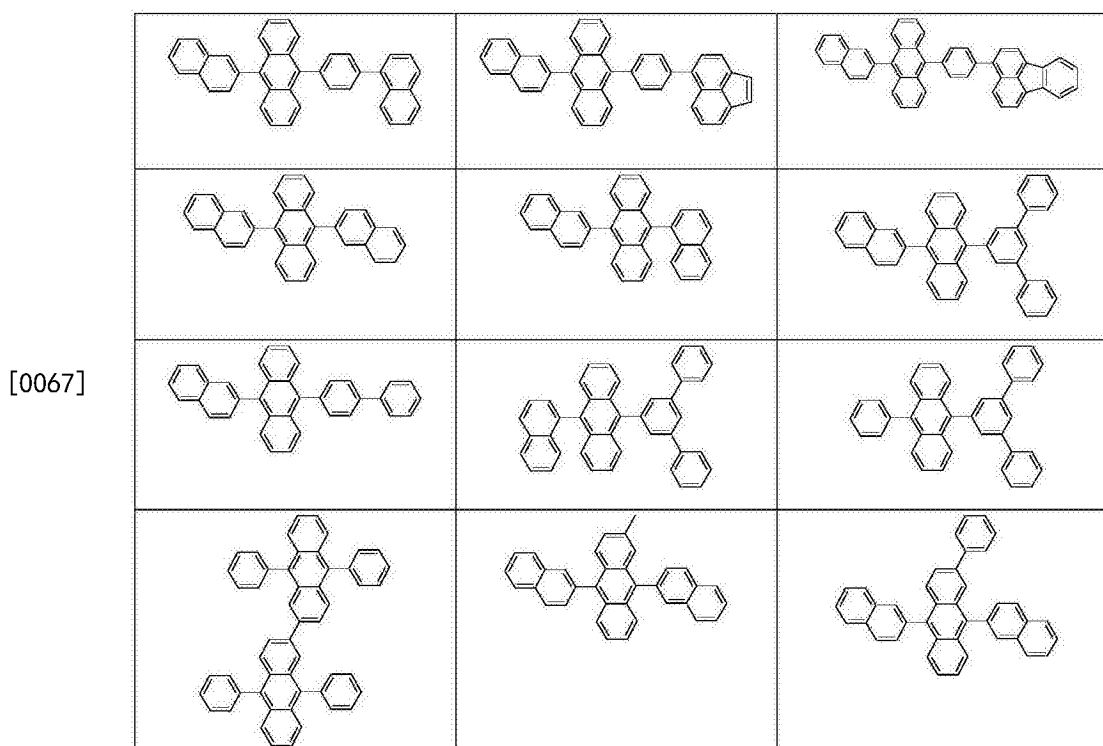
[0063] 另外的掺杂剂组是短的(低聚)亚芳基亚乙烯基(例如根据EP676461的DPVBi或螺-DPVBi)。

[0064] 在发光层混合物中的掺杂剂的比例为0.1至50.0重量%、优选为0.5至20.0重量%、特别优选为1.0至10.0重量%。相应地,主体材料的比例为50.0至99.9重量%、优选为80.0至99.5重量%、特别优选为90.0至99.0重量%。

[0065] 用于该目的适当的主体材料是来自不同类物质的材料。优选的主体材料选自如下类别:低聚亚芳基(例如根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含稠合芳族基团的低聚亚芳基、低聚亚芳基亚乙烯基,多足的金属络合物(例如根据W0 04/

081017);空穴传导化合物(例如根据W0 04/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据W0 05/084081和W0 05/084082),阻转异构体(例如根据W0 06/048268),硼酸衍生物(例如根据W0 06/117052),苯并蒽(例如根据W0 08/145239),三嗪或苯并咪唑。此外,适合的主体材料也是上面描述的本发明的苯并[c]菲化合物。除本发明的化合物之外,特别优选的主体材料选自如下的类别:含萘,蒽、苯并蒽和/或芘或者这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。除了本发明的苯并[c]菲化合物之外,非常特别优选的主体材料选自含蒽、苯并蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基类。为了本发明的目的,低聚亚芳基旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0066] 此外,适合的主体材料例如是以下表中描绘的材料,和这些材料的如公开在W0 04/018587、W0 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937和US 2005/0211958中的衍生物。



[0068] 为了本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层和发光层之间的层。它们可以优选掺杂有电子受体化合物,例如掺杂有F₄-TCNQ或如EP 1476881或EP 1596445中描述的化合物。

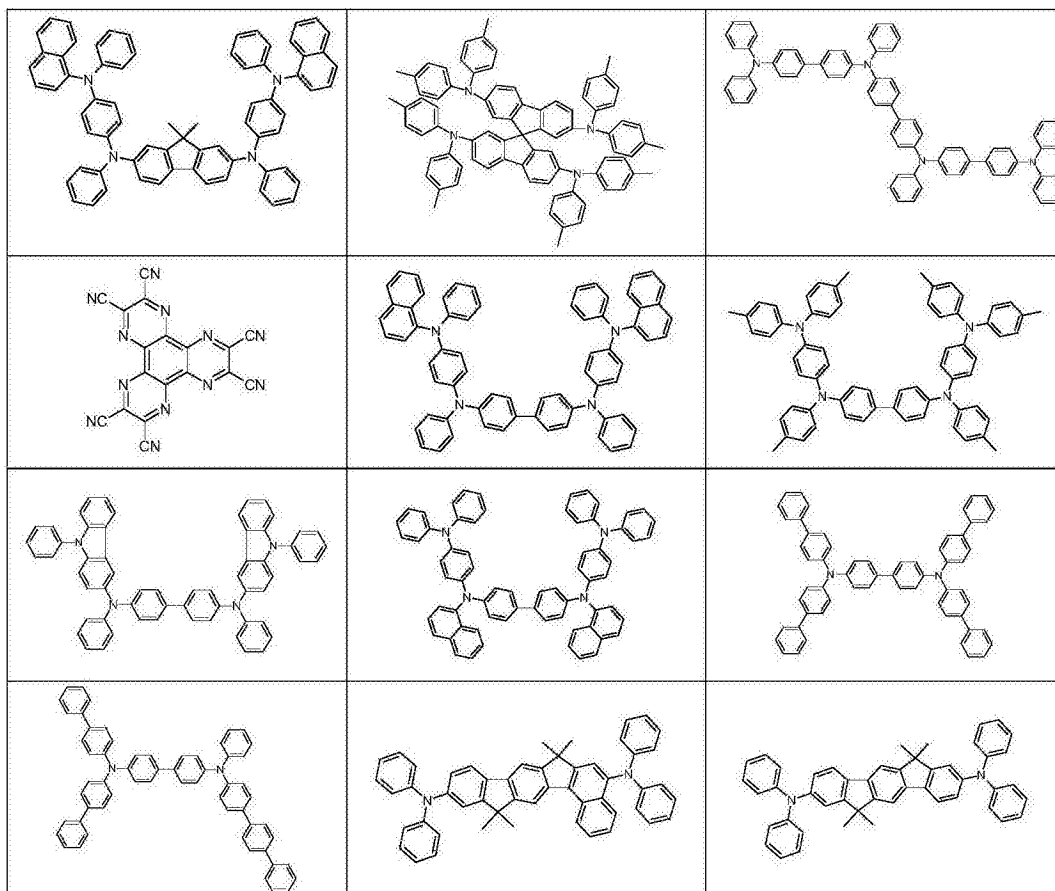
[0069] 除本发明的材料之外,可用于本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层,或电子注入或电子传输层中适宜的电荷传输材料例如是在Y. Shirota等人在Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010中公开的化合物,或用于这些层中的现有技术的其它材料。

[0070] 可用于本发明电致发光器件中空穴传输或空穴注入层中的优选的空穴传输材料的例子是茚并芴胺和衍生物(例如根据W0 06/122630或W0 06/100896)、公开在EP 1661888中的胺衍生物、六氮杂苯并菲衍生物(例如根据W0 01/049806)、含有稠合芳族环系的胺衍生物(例如根据US 5,061,569)、公开在W0 95/09147中的胺衍生物、单苯并茚并芴胺(例如

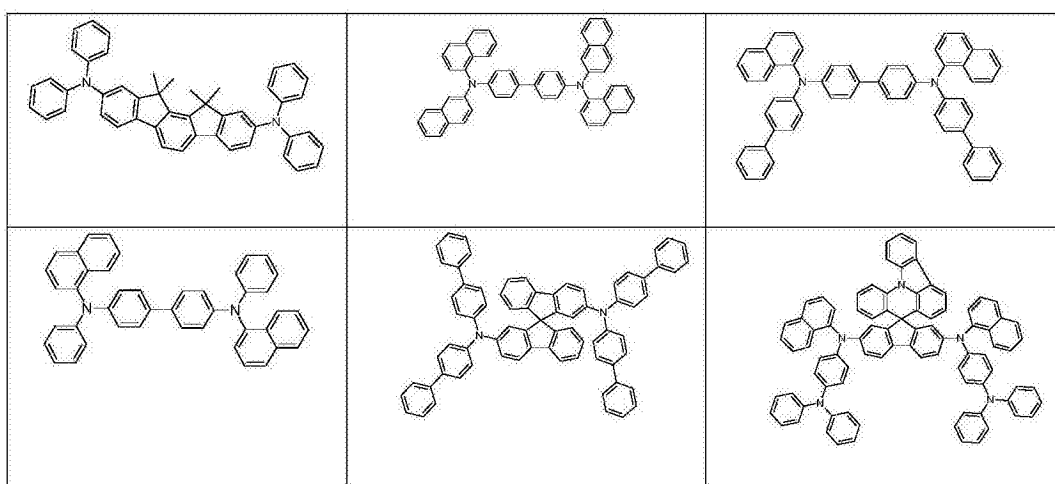
根据W0 08/006449)或二苯并茚并芴胺(例如根据W0 07/140847)。适当的空穴传输和空穴注入材料此外是以上描绘的化合物的衍生物,如在JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、W0 01/049806、US 4780536、W0 98/30071、EP 891121、EP 1661888、JP 2006/253445、EP 650955、W0 06/073054和US 5061569中所公开的。

[0071] 适合的空穴传输或空穴注入材料此外例如是以下表中指出的材料。

[0072]

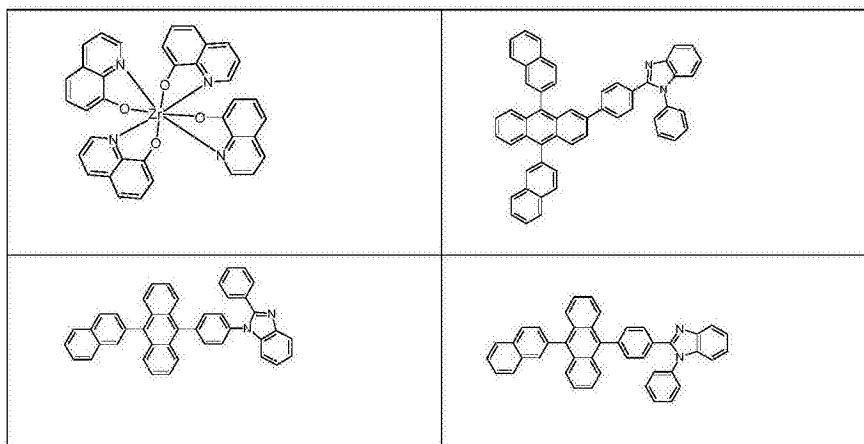


[0073]



[0074] 可用于本发明电致发光器件中的适合电子传输或电子注入材料例如是在下表中指出的材料。适当的电子传输和电子注入材料此外是以上描绘的化合物的衍生物,如在JP 2000/053957、W0 03/060956、W0 04/028217和W0 04/080975中所公开的。

[0075]



[0076] 用于本发明化合物的适当的基质材料是酮,氧化膦,亚砷和砷,例如根据WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627或DE 102008033943,三芳基胺,咔唑衍生物,例如CBP (N,N-二咔唑基联苯)或在WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 08/086851中公开的咔唑衍生物,吡咯并咔唑衍生物,例如根据WO 07/063754或WO 08/056746,氮杂咔唑,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160,双极性基质材料,例如根据WO 07/137725,硅烷,例如根据WO 05/111172,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 06/117052,三嗪衍生物,例如根据DE 102008036982、WO 07/063754或WO 08/056746,或锌络合物,例如根据DE 102007053771。

[0077] 对于进一步优选,可以使用具有并三苯结构,例如蒽和菲结构的电荷传输材料。并三苯结构是指准确地具有三个稠合芳族环的稠合芳族烃结构。关于本发明的该实施方式,并三苯结构不包括并四苯或并五苯结构。

[0078] 所述发光材料和/或电荷传输材料的分子量至多为5000g/mol、优选至多2000g/mol、尤其是至多1500g/mol、更优选至多1000g/mol。

[0079] 根据本发明的特定的实施方式,所述组合物能够包括0.1至10重量%、优选0.25至5%、更优选0.5至4重量%的发光材料和/或电荷传输材料。

[0080] 此外,本发明的组合物包括至少一种聚合物。所述聚合物用作惰性粘结剂。这意味着所述聚合物不具有半导体性能,或不与组合物中任何半导体化合物发生化学反应。低导电性能的惰性聚合物粘结剂能够确定为低介电常数。本发明优选的粘结剂是低介电常数的材料,更确切地说,是在1,000赫兹下介电常数(ϵ)为3.3或更小的那些材料。所述有机粘结剂优选的介电常数在1,000赫兹下小于3.0、更优选小于2.9或更小。优选所述有机粘结剂的介电常数在1,000赫兹下大于1.7。尤其是优选粘结剂的介电常数在2.0至2.9的范围内。上述和以下使用的术语“化学反应”指非导电的添加剂与有机发光材料和/或电荷传输材料在用于制造、储藏、运输和/或使用制剂和OLED器条件下可能的氧化或其它的化学反应。

[0081] 优选,所述聚合物粘结剂包括在1000至5,000,000g/mol、尤其是1500至1,000,000g/mol和更优选2000至500,000g/mol范围内的重均分子量。利用重均分子量至少为10,000g/mol、更优选至少100,000g/mol的聚合物能够实现令人惊讶的影响。

[0082] 特别是,所述聚合物能够具有1.0至10.0、更优选1.1至5.0、最优选1.2至3的多分散指数 M_w/M_n 。

[0083] 通常,所述聚合物粘结剂在如上和以下所述的本发明组合物的溶剂中是可分散的

或可溶的。优选,所述聚合物粘结剂可溶于有机溶剂中,所述聚合物粘结剂在溶剂中的溶解度至少为1克/升、尤其是至少5克/升、和更优选至少10克/升。

[0084] 根据本发明的特定的实施方式,所述组合物能够包括0.1至10重量%、优选0.25至5%、更优选0.5至4重量%的聚合物粘结剂。

[0085] 所述聚合物粘结剂与所述发光材料和/或电荷传输材料的重量比优选为30:1至1:30、特别为5:1至1:20、更优选为1:2至1:5。

[0086] 根据特别的实施方式,所述聚合物粘结剂优选包括衍生于苯乙烯和/或烯烃的重复单元。优选的聚合粘结剂能够包括至少80%、优选90%、更优选99重量%的衍生于苯乙烯单体和/或烯烃的重复单元。

[0087] 苯乙烯单体是本领域众所周知的。这些单体包括苯乙烯,用烷基取代基在侧链取代的苯乙烯,例如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯,利用烷基取代基在环上取代的苯乙烯,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤代的苯乙烯,例如单氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三溴代苯乙烯和四溴代苯乙烯。

[0088] 烯烃是由氢和碳原子组成的单体。这些单体包括乙烯、丙烯、丁烯、异戊二烯和1,3-丁二烯。

[0089] 根据本发明特定的方面,所述聚合物粘结剂是重均分子量为50,000至2,000,000g/mol、优选100,000至750,000g/mol、更优选150,000至600,000g/mol、最优选200,000至500,000g/mol的聚苯乙烯。

[0090] 根据本发明的另外的实施方式,所述聚合物粘结剂是重均分子量为40,000至120,000g/mol、更优选60,000至100,000g/mol的聚-4-甲基苯乙烯。

[0091] 尤其是,所述粘结剂能够是重均分子量为1,000至20,000g/mol、更优选为1,500至6,000g/mol的聚- α -甲基苯乙烯。

[0092] 有用和优选的聚合物粘结剂能够包括在15.7至23.0MPa^{0.5}范围内的汉森溶解度参数H_d,在0.0至20.0MPa^{0.5}范围内的H_p和在0.0至12.5MPa^{0.5}范围内的H_h。更优选的聚合物粘结剂包括在17.0至21.0MPa^{0.5}范围内的汉森溶解度参数H_d,在1.0至5.0MPa^{0.5}范围内的H_p,和在2.0至10.0MPa^{0.5}范围内的H_h。最优选的聚合物粘结剂包括在19.0至21.0MPa^{0.5}范围内的汉森溶解度参数H_d,在1.0至3.0MPa^{0.5}范围内的H_p,和在2.5至5.0MPa^{0.5}范围内的H_h。

[0093] 根据Hanson和Abbot等人提供的Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) program (第二版) 确定汉森溶解度参数。

[0094] 有用的聚合物粘结剂的例子公开在表1中。

[0095] 表1:有用的聚合物粘结剂的汉森溶解度参数

聚合物	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	T _g
1,4-聚异戊二烯	16.8	2.9	5.2	
聚降冰片烯	19.7	0	0.0*	
聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯): 31 重量%的苯乙烯	17.7	2.3	5.4	

[0096]

[0097]

聚合物	H _d [MPa ^{0.5}]	H _b [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	Tg
聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯); 30 重量%的苯乙烯	17.7	2.3	5.5	
聚(苯乙烯-共-马来酸酐)(和乙烯/丁烯)1-1.7%的马来酸酐	17.3	5.1	5.4	
聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯)三嵌段聚合物 13%的苯乙烯	16.4	5.2	3.5	
聚(苯乙烯-嵌段-乙烯-丙烯-嵌段-苯乙烯)三嵌段聚合物; 37 重量%的苯乙烯	17.5	4.6	5.2	
聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯)三嵌段聚合物; 29 重量%的苯乙烯	17	4.5	3.5	
聚(1-乙烯基萘)	22.8	19.7	8.3	162
聚(1-乙烯基吡咯烷酮-共-苯乙烯); 64%的苯乙烯	19.7	4.4	5.6	
聚(1-乙烯基吡咯烷酮-共-醋酸乙烯酯)1.3:1	18.8	9.2	10.4	64
聚(2-氯苯乙烯)	19.8	15.8	2.1	103
聚(2-乙烯基萘)	22.8	19.7	8.3	135
聚(2-乙烯基吡啶-共-苯乙烯); 1:1	19.5	0.9	5.9	96
聚(4,5-二氟-2,2-双(CF ₃)-1,3-间二氧杂环戊烯-共-四氟乙烯)聚四氟乙烯	16.2	5.8	3.7	160
聚(4-氯苯乙烯)	19.8	7.1	3	106
聚(4-甲基-1-戊烯)	16.3	7.7	4.9	
聚(4-甲基苯乙烯)	19.3	3.1	3.6	106
聚(4-乙烯基吡啶-共-苯乙烯)1:1	19.5	0.9	5.9	
聚(α-甲基苯乙烯)	18.5	7.2	3.8	
聚(丁二烯-接枝-聚(丙烯酸甲酯-共-丙烯腈))1:1:1	17.2	5.4	8	
聚(甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸异丁酯)1:1	16.8	3.6	9.7	35
聚(甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲	16.5	7	10.3	52

[0098]

聚合物	H _d [MPa ^{0.5}]	H _b [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	T _g
酯)1:1				
聚(甲基丙烯酸环己酯)	17.1	4.5	7.9	
聚(乙烯-共-1-丁烯-共-1-己烯)1:1:1	16.2	6	3.6	95
聚(乙烯-共-丙烯酸乙酯-共-马来酸酐); 2%的酸酐, 32%的丙烯酸乙酯	16.4	8.7	6.7	65
聚(乙烯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯)8%的甲基丙烯酸缩水甘油酯	16.2	7.3	6.1	87
聚(乙烯-共-丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯); 8%的甲基丙烯酸缩水甘油酯; 25%的丙烯酸甲酯	16.5	7.7	7.2	
聚(乙烯-共-辛烯)1:1	16.4	5.8	3.9	
聚(乙烯-共-丙烯-共-5-亚甲基-2-降冰片烯); 50%的乙烯	18.1	4.4	6.7	
聚(乙烯-共-四氟乙烯)1:1	16.9	3.9	3.3	
聚(甲基丙烯酸异丁酯)	16.9	2.8	11.2	
聚(异丁烯)	15.8	3.7	1.3	
聚(甲基丙烯酸甲酯)-共-(荧光素 O-甲基丙烯酸酯)80%的甲基丙烯酸甲酯	17.2	10.5	11.3	148
聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸丁酯)85%的甲基丙烯酸甲酯	16.3	8.9	11.8	105
聚(甲基丙烯酸甲酯-共-丙烯酸乙酯)5%的丙烯酸乙酯	16.2	9.7	12.2	
聚(丙烯-共-丁烯)12%的 1-丁烯	16.4	4.5	6	138
聚(苯乙烯-共-烯丙醇)40%的烯丙醇	18.9	1.2	12.1	63
聚(苯乙烯-共-马来酸酐)7%的马来酸酐	19.8	3	3.8	120
异丙基苯封端的聚(苯乙烯-共-马来酸酐)(1.3:1)	20	9.5	5.6	154
聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯); 40%的苯乙烯	17.6	6.5	8.8	101

[0099]

聚合物	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	T _g
聚(乙烯基甲苯-共- α -甲基苯乙烯)1:1	18.9	5.2	3.7	52
聚-2-乙烯基吡啶	19.3	0	8.2	
聚-4-乙烯基吡啶	19.3	0	8.2	137
聚- α -蒎烯	17	1.5	4.5	25
聚甲基丙烯酸苄基酯	18.2	5.7	8.4	54
聚甲基丙烯酸乙酯	16	7.7	10.3	
聚乙烯	16.1	7.7	5.7	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	19.3	1.2	0.0	115
聚乙烯-共-丙烯酸乙酯: 18%的丙烯酸乙酯	16.2	8.1	6.2	116
聚乙烯-共-醋酸乙烯酯: 12%的醋酸乙烯酯	16.3	7.9	6.4	61
聚乙烯-接枝-马来酸酐 0.5%的马来酸酐	16.1	7.8	5.7	
聚甲基丙烯酸甲酯	16.2	4.6	9.3	
聚丙烯	16.4	4.8	6.6	105
聚丙烯-接枝-马来酸酐 8-10%的马来酸酐	16.8	6.2	6.8	157
聚苯乙烯	19.7	1.7	3.5	
聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯)接枝马来酸酐; 2%马来酸酐; 1:1:1 其它的	17.6	4.3	5.2	
支化的聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯); 1:1	18.3	2.1	4.9	
聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯)30%的苯乙烯	17.7	2.3	5.5	
聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯)10 重量%的苯乙烯	17.1	2.8	5	
聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯-嵌段-苯乙烯)17 重量%的苯乙烯	17.3	2.7	4.9	
聚(苯乙烯-共-4-氯甲基苯乙烯-共-4-甲氧基甲基苯乙烯 2:1:1	19.6	5.5	4.5	
聚苯乙烯-共-丙烯腈 25%的丙烯腈	19.2	2.5	4.5	
聚苯乙烯-共- α -甲基苯乙烯 1:1	19.1	4.5	3.7	67
聚苯乙烯-共-丁二烯 4%的丁二烯	19.6	1.7	3.6	

[0100]	聚合物	H_d [MPa ^{0.5}]	H_b [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	Tg
	聚苯乙烯-共-丁二烯 45%的苯乙烯	18.1	2.1	5	
	聚苯乙烯-共-氯甲基苯乙烯 1:1	19.9	8.6	3.2	
	聚氯乙烯	18.2	15.1	4.7	
	聚肉桂酸乙烯酯	19.9	3.3	7.8	
	聚乙烯基环己烷	17.6	3.1	1.9	
	聚偏氟乙烯	17.3	1.9	2.8	
	聚偏氟乙烯-共-六氟丙烯, 取 1:1	16.4	2	1.7	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丙烯-嵌段-苯乙烯): 30%的苯乙烯	17.4	2.8	4.2	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丙烯-嵌段-苯乙烯): 18%的苯乙烯	17	3	4.3	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丙烯-嵌段-苯乙烯): 13%的苯乙烯	16.8	3.1	4.4	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯嵌段-乙烯/丙烯-嵌段 苯乙烯): 32%的苯乙烯	17.5	3	3.5	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯嵌段-乙烯/丙烯-嵌段 苯乙烯): 30%的苯乙烯	17.4	3	3.5	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯): 31%的苯乙烯	17.5	3.1	2.9	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯): 34%的苯乙烯	17.6	3.1	2.9	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯): 30%的苯乙烯	17.5	3.2	2.9	
	聚(苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯): 60%的苯乙烯	18.4	2.5	3.1	

[0101] H_d 指色散贡献

[0102] H_p 指极性贡献

[0103] H_b 指氢键贡献

[0104] 根据本发明的优选实施方式,所述惰性粘结剂是玻璃化转变温度为-70至160℃、优选为0至150℃、更优选为50至140℃、最优选为70至130℃的聚合物。通过测量聚合物的DSC(DIN EN ISO 11357,加热速率每分钟10℃)能够确定玻璃化转变温度。

[0105] 本发明的组合物包括至少一种溶剂,优选至少一种芳族溶剂。所述溶剂优选选自

芳族烃,像甲苯,邻、间或对二甲苯,三甲基苯(例如1,2,3-、1,2,4-和1,3,5-三甲基苯),1,2,3,4-四氢化萘,其它的单、二、三和四烷基苯(例如二乙基苯、甲基异丙基苯、四甲基苯等),芳族醚(例如苯甲醚、烷基苯甲醚,例如甲基苯甲醚2,3和4位异构体,二甲基苯甲醚的2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-和3,5-位异构体),萘衍生物,烷基萘衍生物(例如1-和2-甲基萘),二和四氢化萘衍生物。同样优选的是芳族酯(例如苯甲酸烷基酯),芳族酮(例如苯乙酮、苯丙酮),烷基酮(例如环己酮),杂芳族溶剂(例如噻吩,单、二和三烷基噻吩,2-烷基噻唑,苯并噻唑等,吡啶),卤代亚芳基和苯胺衍生物。这些溶剂可以包括卤素原子。

[0106] 尤其是优选的是:3-氟三氟甲基苯、三氟甲基苯、二氯乙烷、三氟甲氧基苯、4-氟三氟甲基苯、3-氟吡啶、甲苯、2-氟甲苯、2-氟三氟甲基苯、3-氟甲苯、吡啶、4-氟甲苯、2,5-二氟甲苯、1-氯-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氯氟苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、氯苯、2-氯氟苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、2,6-二甲基吡啶、2-氟间二甲苯、3-氟邻二甲苯、2-氯三氟甲基苯、二甲基甲酰胺、2-氯-6-氟甲基苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、溴苯、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟甲基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、苯乙醚、苯并间二氧杂环戊烯、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-氟-3-甲基苯甲醚、1,2-二氯苯、2-氟苯腈、4-氟邻二甲氧基苯、2,6-二甲基苯甲醚、苯胺、3-氟苯腈、2,5-二甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苯腈、3,5-二甲基苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、1-氟-3,5-二甲氧基苯、乙酸苯酯、N-甲基苯胺、苯甲酸甲酯、N-甲基吡咯烷酮、吗啉、1,2-二氢化萘、1,2,3,4-四氢化萘、邻甲苯腈、邻二甲氧基苯、苯甲酸乙酯、N,N-二乙基苯胺、苯甲酸丙酯、1-甲基萘、苯甲酸丁酯、2-甲基联苯、2-苯基吡啶或2,2'-联甲苯。

[0107] 更优选的是芳族烃,尤其是甲苯、二甲基苯(二甲苯)、三甲基苯、1,2,3,4-四氢化萘和甲基萘,芳族醚,尤其是苯甲醚,和芳族酯,尤其是苯甲酸甲酯。

[0108] 最优选的是芳族醚,尤其是苯甲醚和其衍生物,例如烷基苯甲醚,和芳族酯,尤其是苯甲酸甲酯。

[0109] 这些溶剂能作为两种、三种或更多种的混合物使用。

[0110] 优选的有机溶剂能够包括在17.0至23.2MPa^{0.5}范围内的汉森溶解度参数H_d,在0.2至12.5MPa^{0.5}范围内的H_p和在0.9至14.2MPa^{0.5}范围内的H_h。更优选的有机溶剂包括在18.5至21.0MPa^{0.5}范围内的汉森溶解度参数H_d,在2.0至6.0MPa^{0.5}范围内的H_p,和在2.0至6.0MPa^{0.5}范围内的H_h。

[0111] 表2:有用的溶剂的汉森溶解度参数

[0112]

溶剂	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]
1,2,3,4-四氢化-1-萘酚	19.6	9.2	12.8
1,2,3,4-四氢化萘	19.1	2.3	4.0
1,2,3,4-四甲基苯	18.7	1.8	1.6
1,2,3,5-四甲基苯	18.7	1.8	1.6
1,2,3-三甲基苯	19.0	2.9	1.6
1,2,4,5-四甲基苯	18.7	1.8	1.6
1,2,4-三氯苯	20.5	6.9	2.7
1,2,4-三甲基苯	19.0	2.9	1.6
1,2-二氢化萘	20.1	5.5	4.9
1,2-二甲基萘	21.0	1.7	5.2
1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚	17.9	1.0	3.0
1,3-苯并间二氧杂环戊烯	19.7	7.4	7.9

[0113]

溶剂	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]
1,3-二异丙基苯	17.5	0.2	1.1
1,3-二甲基萘	21.0	1.7	5.2
1,4-苯并二噁烷	19.5	8.7	7.2
1,4-二异丙基苯	17.5	0.6	1.6
1,4-二甲基萘	21.0	1.7	5.2
1,5-二甲基萘满	19.3	5.5	2.6
1-苯并噻吩	19.7	12.3	6.3
1-溴萘	23.1	10.3	6.1
1-氯甲基萘	22.1	9.9	5.3
1-乙基萘	20.7	7.8	4.4
1-甲氧基萘	21.4	10.5	7.5
1-甲基萘	21.7	8.4	4.5
1-甲基茚满	19.4	5.7	2.5
1-甲基吡啶	19.2	8.1	10.2
2,3,3-三甲氧基假吡啶	19.6	6.8	4.2
2,3-苯并呋喃	21.3	5.5	5.6
2,3-二氢苯并呋喃	19.9	9.5	6.6
2,3-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,4-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,5-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,6-二异丙基萘	18.3	3.5	2.2
2,6-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
2,6-二甲基萘	20.1	5.0	3.0
2-溴-3-溴甲基)噻吩	19.3	7.3	6.6
2-溴甲基萘	22.0	9.4	7.2
2-溴萘	23.1	10.3	6.1
2-乙氧基萘	20.5	10.0	7.0
2-乙基萘	20.7	7.8	4.4
2-异丙基苯甲醚	17.7	4.3	5.4
2-甲基喹啉	20.0	7.8	4.0
2-甲基苯甲醚	18.3	5.1	6.2
2-甲基吡啶	17.8	9.7	4.8
2-苯氧基乙醇	18.7	8.5	13.0
3,4-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
3,5-二甲基苯甲醚	18.9	4.6	4.5
3-溴喹啉	21.4	8.7	5.1

[0114]

溶剂	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]
3-异丙基联苯	19.1	1.3	1.9
3-甲基苯甲醚	18.7	5.7	5.4
4-苯甲基内酮	18.3	8.8	5.0
4-异丙基联苯	19.0	2.5	1.9
4-甲氧基苄基醇	19.0	8.5	13.3
4-甲基苯甲醚	18.6	5.9	7.2
4-苯基-2-丁酮	18.3	8.8	5.0
5,6,7,8-四氢化-1-萘酚	19.6	7.2	10.9
5,6,7,8-四氢化-2-萘酚	19.6	7.2	10.9
5,6,7,8-四氢化-2-萘胺	20.1	7.9	8.6
5,6,7,8-四氢化-1-萘胺	20.1	7.9	8.6
5-癸内酯	17.1	7.8	3.8
5-甲氧基茚满	19.8	9.8	4.0
5-甲氧基吡啶	17.4	12.3	7.8
5-叔丁基-间二甲苯	17.6	3.4	2.2
6-甲氧基-1,2,3,4-四氢萘	19.4	6.8	5.4
6-甲基喹啉	21.7	8.4	4.5
8-甲基喹啉	21.7	8.4	4.5
苯乙酮	18.8	10.8	5.5
苯甲醚	18.5	5.5	5.2
α-蒎烯	17.4	3.0	3.2
卞腈	19.2	11.9	4.7
苯并噻唑	21.3	5.5	5.6
乙酸苄酯	18.2	7.3	6.4
苯甲醇	19.1	6.7	14.2
溴苯	19.8	7.6	4.3
丁基苯	17.6	2.6	1.7
苯甲酸丁酯	17.7	5.9	5.2
环己基苯	18.6	1.0	1.6
十氢化萘	17.5	0.4	1.0
二苯醚	19.9	2.9	3.3
乙基苯基酮 (苯基·乙基甲酮)	18.3	8.9	5.3
乙基苯	18.2	2.7	2.1
苯甲酸乙酯	18.1	6.6	5.9
呋喃甲醇	18.1	6.7	11.9
γ-萜品烯	18.0	2.5	2.8

[0115]

溶剂	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]
己基苯	17.4	2.9	1.6
茚满	19.7	7.3	5.8
茚	20.3	4.4	5.4
异戊基苯	17.1	3.7	1.8
异丁基苯	17.1	2.9	1.6
异丙苯（异丙基苯）	17.8	2.0	1.1
间异丙甲苯	18.1	2.0	2.1
均三甲苯	19.0	2.9	1.6
苯甲酸甲酯	18.5	7.9	6.4
苯乙酸甲酯	18.2	7.3	6.4
间二甲苯	18.8	3.1	2.7
正丁氧基苯	17.5	4.4	4.1
正丁基苯	17.6	2.6	1.7
苯甲酸正丙酯	17.8	6.6	6.3
正丙基苯	17.8	3.4	2.8
邻二氯苯	19.5	8.7	3.3
邻二乙基苯	17.7	0.7	1.9
邻乙基甲苯	18.0	1.9	2.8
邻二甲苯	18.4	2.0	2.9
戊基苯	17.4	3.0	1.8
对乙基甲苯	18.3	3.5	2.8
苯乙醚	18.1	4.6	4.6
乙酸苯酯	18.5	7.9	6.4
对异丙基甲苯（对异丙甲苯）	18.0	2.5	2.8
苯基·乙基甲酮	18.3	8.9	5.3
苯甲酸丙酯	17.8	6.6	6.3
对二甲苯	18.7	3.3	3.3
仲丁基苯	17.2	2.2	1.6
叔丁基苯	17.2	1.3	2.9
1,2,3,4-四氢化萘	19.1	2.3	4.0
噻吩	18.8	5.2	7.4
甲苯	18.6	4.0	2.2
邻二甲氧基苯	18.2	6.3	7.5

[0116] H_d 指色散贡献[0117] H_p 指极性贡献[0118] H_h 指氢键贡献

[0119] 优选,在使用的压力下,非常优选在大气压力(1013hPa)下溶剂的沸点或升华温度<300℃、更优选≤260℃、最优选≤220℃。蒸发也可以例如通过施加热和/或减压而加速。

通过使用沸点至少为100℃、优选至少130℃的溶剂能够实现料想不到的改进。

[0120] 通常,所述有机溶剂能够包括至少28mN/m、优选至少30mN/m、更优选至少32mN/m、最优选至少35mN/m的表面张力。能够在25℃下使用FTA(第一个十埃)125接触角测角器测定表面张力。从如由Roger P. Woodward, Ph.D.发表的“Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method”中的First Ten Angstrom(第一个十埃)可获得该方法的详细描述。优选,可以使用悬滴法确定表面张力。

[0121] 为了进行粗略估算的目的,通过在Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 第二版, C.M. Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC (HSPiP手册) 中详述的公式,使用汉森溶解度参数能够计算表面张力。

[0122] 表面张力 = $0.0146 \times (2.28 \times \delta H_d^2 + \delta H_p^2 + \delta H_h^2) \times MVol^{0.2}$, 其中:

[0123] H_d 指色散贡献

[0124] H_p 指极性贡献

[0125] H_h 指氢键贡献

[0126] $MVol$ 指摩尔体积。

[0127] 根据Hansen和Abbot等人提供的Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) program (第二版) 确定汉森溶解度参数。

[0128] 优选,所述溶剂能够包括至少0.01、优选至少0.1、优选至少0.5、更优选至少5、更优选至少为10、和最优选至少20的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)。根据DIN 53170:2009-08确定相对蒸发速度。为了进行粗略估算的目的,利用如上和以下所述的HSPiP程序,使用汉森溶解度参数能够计算相对蒸发速度。

[0129] 优选,当在所述有机溶剂中溶解1%重量份的惰性粘结剂时,惰性粘结剂增加至少0.4cps的溶剂粘度。

[0130] 本发明的组合物能够特别包括至少70重量%、优选至少80重量%、更优选至少90重量%的有机溶剂。

[0131] 本发明的组合物可以另外包括一种或多种其它组分,像例如表面活性化合物,润滑剂,润湿剂,分散剂,疏水剂,粘合剂,流动性改进剂,消泡剂,脱气剂,可以是反应性或非反应性的稀释剂,助剂,着色剂,染料或颜料,感光剂,稳定剂,纳米粒子或抑制剂。然而,这些其它组分不应该是氧化的,或者不应该与有机发光材料和/或电荷传输材料发生化学反应,或不应该对有机发光材料和/或电荷传输材料产生电掺杂效应。

[0132] 利用挥发性润湿剂能够实现令人惊讶的改进。如上述和以下使用的术语“挥发性”是指在有机发光材料和/或电荷传输材料已经沉积在OLED器件基底上之后,在不显著地损害这些材料或OLED器件的(像温度和/或减压)条件下,能够从有机发光材料和/或电荷传输材料中通过蒸发除去试剂。优选这是指润湿剂在使用的压力下,非常优选在大气压力(1013hPa)下具有<350℃、更优选≤300℃、最优选≤250℃的沸点或升华温度。蒸发也可以例如通过施加热和/或减压而加速。

[0133] 通过包括具有类似沸点的挥发性组分的组合物能够实现令人惊讶的效果。优选,润湿剂和有机溶剂的沸点差为-50℃至50℃、更优选-30℃至30℃、最优选为-20℃至20℃。

[0134] 优选的润湿剂是非芳族化合物。对于其它的优选,润湿剂是非离子化合物。特别有用的润湿剂包括至多35mN/m、尤其是至多30mN/m、更优选至多25mN/m的表面张力。能够在25

℃下使用FTA(第一个十埃)125接触角测角器测定表面张力。从如由Roger P.Woodward, Ph.D.发表的“Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method”中的First Ten Angstrom(第一个十埃)可获得该方法的详细描述。优选,可以使用悬滴法确定表面张力。

[0135] 根据本发明特别的方面,有机溶剂和润湿剂的表面张力差优选至少为1mN/m、优选至少5mN/m、更优选至少10mN/m。

[0136] 根据本发明特定的方面,所述润湿添加剂能够包括至少0.01、优选至少0.1、优选至少0.5、更优选至少5、更优选至少10、和最优选至少20的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)。

[0137] 利用包括具有类似相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)的溶剂和润湿剂的组合物能够实现料想不到的改进。优选,润湿剂和有机溶剂的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)的差为-20至20、更优选-10至10。根据本发明的优选实施方式,润湿剂的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)与有机溶剂的相对蒸发速度(醋酸丁酯=100)的比例范围为230:1至1:230、优选20:1至1:20、和更优选5:1至1:5。

[0138] 通过包括分子量至少100g/mol、优选至少150g/mol、更优选至少180g/mol、最优选至少200g/mol的润湿剂能够实现料想不到的改进。

[0139] 适当的和优选的润湿剂不发生氧化,或者不与OSC材料发生化学反应,其选自硅氧烷、烷烃、胺、烯烃、炔烃、醇和/或这些化合物的卤代衍生物。此外,可以使用氟代醚、氟代酯和/或氟代酮。更优选,这些化合物选自具有6至20个碳原子、尤其是8至16个碳原子的甲基硅氧烷, C₇-C₁₄烷烃, C₇-C₁₄烯烃, C₇-C₁₄炔烃, 具有7至14个碳原子的醇, 具有7至14个碳原子的氟代醚, 具有7至14个碳原子的氟代酯, 和具有7至14个碳原子的氟代酮。最优选的润湿剂是具有8至14个碳原子的甲基硅氧烷。

[0140] 有用的和优选的具有7至14个碳原子的烷烃包括庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、3-甲基庚烷、4-乙基庚烷、5-丙基癸烷、三甲基环己烷和十氢化萘。

[0141] 具有7至14个碳原子的卤代烷烃包括1-氯庚烷、1,2-二氯辛烷、四氟辛烷、十氟十二烷、全氟壬烷、1,1,1-三氟甲基癸烷和全氟甲基十氢化萘。

[0142] 具有7至14个碳原子有用的和优选的烯烃包括庚烯、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。

[0143] 具有7至14个碳原子的卤代烯烃包括1-氯庚烯、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。

[0144] 具有7至14个碳原子有用的和优选的炔烃包括庚炔、辛炔、壬炔、1-癸炔、4-癸炔、十一碳炔、十二碳炔、十三碳炔、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。

[0145] 具有7至14个碳原子的卤代炔烃包括1-氯庚炔、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。

[0146] 具有7至14个碳原子的有用的和优选的链烷醇包括3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、3-甲基庚醇、4-乙基庚醇、5-丙基癸醇、三甲基环己醇和羟基十氢化萘。

[0147] 具有7至14个碳原子的卤代链烷醇包括1-氯庚醇、1,2-二氯辛醇、四氟辛醇、十氟

十二烷醇、全氟壬醇、1,1,1-三氟甲基癸醇和2-三氟甲基-1-羟基十氢化萘。

[0148] 具有4至15个碳原子的有用的和优选的胺包括己胺、三丙胺、三丁胺、二丁胺、哌嗪、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、十三烷胺、十四烷胺、3-甲基庚胺、4-乙基庚胺、5-丙基癸胺、三甲基环己胺。

[0149] 具有4至15个碳原子的卤代胺包括1-氯庚胺、1,2-二氯辛胺、四氟辛胺、十氟十二烷胺、全氟壬胺、1,1,1-三氟甲基癸胺、全氟三丁胺和全氟三戊胺。

[0150] 具有7至14个碳原子的有用的和优选的氟代醚包括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、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6十二氟-2-三氟甲基-庚烷、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊烷、和3-丙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊烷。

[0151] 具有7至14个碳原子的有用的和优选的氟代酯包括3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6十二氟-2-三氟甲基-己基)乙酸酯、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6十二氟-2-三氟甲基-己基)丙酸酯、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7十四氟-2-三氟甲基-庚基)乙酸酯、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊基)乙酸酯和3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊基)丙酸酯。

[0152] 具有7至14个碳原子的有用的和优选的氟代酮包括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、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6十二氟-2-三氟甲基-己基)丙基酮、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7十四氟-2-三氟甲基-庚基)乙基酮、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5十氟-2-三氟甲基-戊基)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。

[0153] 有用的和优选的硅氧烷包括六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷和十四甲基六硅氧烷。

[0154] 用作润湿剂的化合物的例子公开在表3中。如以上和以下所述,利用由Hanson和Abbott等人提供的HSPiP程序,使用汉森溶解度参数计算提供的相对蒸发速度(RER)和表面张力值。

[0155] 表3: 优选的润湿剂

[0156]

润湿剂	沸点 [°C]	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	M_{vol}	RER	表面张力 [mN/m]
癸烷	174	15.5	0	0	194	19.9	23.0
3-辛醇	175	15.5	6	10	159.3	2.2	27.5
1-癸烯	169	15.5	1.5	2.3	188.4	13.9	23.1
1-辛炔-3-醇	195	15.5	8.8	10.2	147	2.6	28.9
4-辛炔	129	14.6	0	2.6	148.3	81.8	19.6
1-癸炔	174	15.5	0.1	3.3	181.4	15.1	23.1
1-十二碳炔	215	15.7	0.1	3.3	213.5	1.4	24.5
全氟壬烷	125	13.3	0	-0.3	283.6	393.1	18.2
六甲基二硅氧烷	128	13	1.5	0.8	207.2	505.2	16.5
八甲基三硅氧烷	153	12.6	1.5	0.4	283.4	56	16.5
十甲基四硅氧烷	194	12.3	1.4	0.1	359.7	7.4	16.4
十二甲基五硅氧烷	230	12	1.3	-0.1	436	1.1	16.2
全氟甲基十氢化萘	150	11.8	0	1.2	275.8	16.6	14.3
3,5-二甲基-1-己炔-3-醇	160	15.2	5.5	13.2	145.7	0.8	28.9
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	128	13.2	2.7	1.8	266.9	1946	18.2
全氟三丁胺	174	12.9	0	0	383.3	0.2	18.2
全氟三戊胺	215	13.2	0	0	462.7	<0.1	19.8
三丙胺	156	15.5	3.9	2.1	189	28.6	23.6
三丁胺	216	15.7	2.1	1.7	240.4	2.2	24.9
二丁胺	159	15.3	2.2	4.4	171.0	22.4	22.8
己胺	132	15.7	5.0	9.3	132.1	30.5	26.1
哌嗪	145	16.9	4.4	6.7	97	22.8	26.1

[0157] H_d 指色散贡献[0158] H_p 指极性贡献[0159] H_h 指氢键贡献[0160] M_{vol} 指摩尔体积。

[0161] 优选,所述组合物包括至多5重量%、更优选至多3重量%的润湿添加剂。更优选,

所述组合物包括0.01至4重量%、优选0.1至1重量%的润湿剂。

[0162] 优选,应该选择所述溶剂以使它能够从涂覆的或印刷的包括OSC材料和润湿剂的层中蒸发,优选在相同处理步骤中蒸发。应该选择用于除去溶剂和挥发性添加剂的处理温度以使包括有机发光材料和/或电荷传输材料的层不受损。优选,沉积处理温度为从室温(RT;约25℃)到135℃、更优选从RT到80℃。

[0163] 优选,本发明的组合物包括20至60mN/m、更优选25至45mN/m的表面张力。如上和以下所述,使用FTA(第一个十埃)125接触角测角器测定表面张力。通过以适当的方式选择聚合物粘结剂和溶剂能够实现所述表面张力。使用如上所述的汉森溶解度参数为本领域普通技术人员提供有用的辅助手段。此外,通过使用如上所述的润湿剂,优选挥发性润湿剂,能够实现所述表面张力。

[0164] 优选,所述组合物的粘度为1.5至100mPas、尤其是2.0至40mPas、更优选为2.1至20mPas、最优选为2.1至15mPas。通过使用TA Instruments制造的AR-G2流变仪在25℃的温度下测量确定粘度。使用平行板几何结构进行测定。

[0165] 优选,所述组合物能够被过滤到例如1μm或更小。

[0166] 在制备OLED器件的过程期间,将包括有机发光材料和/或电荷传输材料的层沉积在基底上,随后除去存在的溶剂和任何挥发性的一种或多种导电添加剂,以形成薄膜或层。

[0167] 所述基底能够是任何适合于制备OLED器件的基底,或也可以是OLED器件,或其一部分。适当的和优选的基底例如是玻璃,有ITO涂层的玻璃,具有包括PEDOT、PANI等预涂层的ITO玻璃,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺的柔性薄膜,具有ITO的柔性薄膜,或其它的导电层和阻挡层例如Vitex薄膜。

[0168] 能够通过本领域普通技术人员熟知的以及描述在文献中的标准方法实现沉积包括有机发光材料和/或电荷传输材料的层。适当的和优选的沉积方法包括液体涂覆和印刷技术。非常优选的沉积方法包括,但不限于浸涂、旋涂、墨喷印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂覆、辊涂、逆向辊涂、平版印刷、柔性版印刷、网纹印刷、喷涂、帘涂、刷涂、气刷涂覆、狭缝式染料涂覆或移印。尤其优选凹版印刷、柔性版印刷和喷墨印刷。

[0169] 优选通过蒸发,例如通过使沉积的层暴露于高温和/或减压下,优选在50℃至200℃,更优选60℃至135℃下,除去溶剂和任何挥发性的一种或多种导电添加剂。

[0170] 包括有机发光材料和/或电荷传输材料的层的厚度优选为1nm至500nm、更优选2至150nm。

[0171] 进一步对于如上和以下所述的材料和方法,OLED器件和其组件能够从本领域普通技术人员已知的和在文献中描述的标准材料和标准方法制备。

[0172] 应理解能够对本发明前述的实施方式进行改变,而仍落在本发明的范围内。在说明书中公开的每一个特征,除非另有说明,可被用于相同、等同或类似目的的可选特征代替。因此,除非另有说明,每一个公开的特征仅是等同或类似特征的上位系列的一个实施例。

[0173] 在该说明书中公开的所有特征能够以任何的组合结合,除了其中这种特征和/或步骤的至少某些是互相排斥的组合。特别是,本发明的优选特征适用于本发明所有的方面,并可以用于任何的组合。同样,描述于非必要组合中的特征可以分别地(不以组合形式)使用。

[0174] 应理解如上所述的许多特征,特别是优选实施方式的许多特征,凭它们自身的因素是有创造性的,而非仅作为本发明实施方式的一部分。除当前要求的任何发明之外或当前要求任何发明的可选替代方案,可以寻求对这些特征独立的保护。

[0175] 除非上下文另外清楚地指出,如本发明中使用的术语的复数形式被理解为包括单数形式,反之亦然。

[0176] 遍及该说明书的描述和权利要求,单词“包括”和“包含”和该单词的变体,例如“含有”和“具有”是指“包括但不限于”,并非旨在(和不)排除其它的成分。

[0177] 术语“聚合物”包括均聚物和共聚物,例如统计、交替或嵌段共聚物。另外,如以下使用的术语“聚合物”同样也包括低聚物和树枝状聚合物。树枝状聚合物通常是支链的大分子化合物,其由多官能的核基团组成,其它支化单体以规则的方式附加在核基团上给出树状结构,例如在M.Fischer和F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 885中所描述的。

[0178] 术语“共轭聚合物”是指聚合物在其骨架(或主链)中主要含有具有 sp^2 -杂化或任选 sp -杂化的C原子,所述C原子同样可以被杂原子代替,使一个 π 轨道与另一 π 轨道相互作用横越插入的 σ -键。例如在最简单的情况下,这是具有交替的碳-碳(或碳-杂原子)单和多(例如双或三)键的骨架,但确实也包括具有像1,3-亚苯基的单元的聚合物。在这一点上“主要”是指具有天然(自发)存在缺陷可以导致共轭中断的聚合物仍被认为是共轭聚合物。同样在该含义中包括如下的聚合物,其中骨架例如包括像芳基胺、芳基膦和/或某些杂环化合物(即,通过N-、O-、P-或S-原子共轭)和/或金属有机络合物(即,通过金属原子共轭)的单元。术语“共轭连接基团”是指连接由具有 sp^2 -杂化或 sp -杂化的C原子或杂原子组成的两个环(通常为芳族环)的基团。参见“IUPAC化学术语一览表,电子版本”。

[0179] 除非另有说明,分子量给出为数均分子量 M_n 或重均分子量 M_w ,除非另有说明通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准确定分子量。

[0180] 聚合度(n)是指指数均聚合度,除非另有说明,给出为 $n = M_n/M_u$,其中 M_u 是单个重复单元的分子量。

[0181] 术语“小分子”是指单体的,即,非聚合的化合物。

[0182] 除非另有说明,固体的百分比是重量百分比(wt%),液体的百分比或比率(像例如在溶剂混合物中)是体积百分比(vol%),所有的温度以摄氏度($^{\circ}\text{C}$)给出。

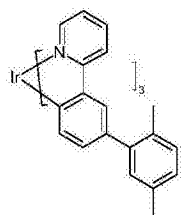
[0183] 除非另有说明,以百分比或ppm给出的混合物组分,像导电添加剂,的浓度或比例与包括溶剂的整个制剂相关。

[0184] 现在将参考以下实施例更详细地描述本发明,所述的实施例仅是例证性的,不限制本发明的范围。

[0185] 实施例

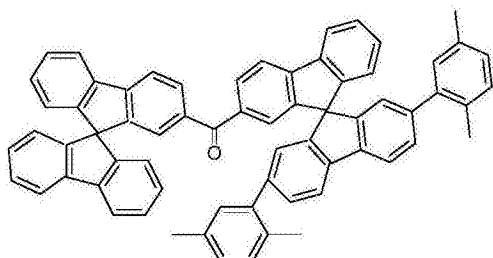
[0186] 对比例1

[0187] 通过以(磷光化合物107:主体材料141)1:4的重量比,混合通式107的磷光化合物和具有通式141的主体材料,



(107)

[0188]



(141)

[0189] 并将获得的混合物溶解在3,4-二甲基苯甲醚(3,4-DMA)中,制备印刷油墨。所述半导体化合物的浓度约为1.6重量%。

[0190] 在覆盖有4像素的ITO结构、PEDOT层和HIL-012层的玻璃基底(30mm宽)上,使用Dimatix DMP 2800打印机喷墨打印OLED油墨。使用15、20、35和40落滴间距(ds)印刷6毫米的正方形。使用两种干燥方法,在100℃下的加热板,和在室温下真空,评价薄膜质量的差异。

[0191] 当使用35和40的ds时,HIL-012层没有润湿,或墨迹融合。使用15和20ds时,印刷完成地更好,而且有更好的润湿性,但在薄膜上可见干燥前部。

[0192] 实施例1

[0193] 基本上,重复对比例1。然而,已经将惰性聚合物粘结剂加入到所述印刷油墨中。所述印刷油墨包括重均分子量为200,000g/mol的0.4重量%的聚苯乙烯(由Sigma Aldrich提供)和1.6重量%的在对比例1中提及的半导体化合物。

[0194] 对于25-40的ds,HIL-012层是润湿可接受的,而且不是所有的墨迹在印刷之后融合。然而,与对比例相比结果改进了。

[0195] 实施例2

[0196] 基本上,重复对比例1。然而,惰性聚合物粘结剂和润湿剂已经加入到所述印刷油墨中。所述印刷油墨包括重均分子量为200,000g/mol的0.4重量%的聚苯乙烯(由Sigma Aldrich提供),1重量%的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(HFE 7500,从3M™ NOVEC™ Engineered Fluid商业获得)和1.6重量%的在对比例1中提及的半导体化合物。

[0197] HIL-012层实现了良好的润湿。然而,对于20ds和以上的情况,在层上可见小的针孔。然而,与对比例1相比结果改进了。

[0198] 实施例3

[0199] 基本上,重复对比例1。然而,惰性聚合物粘结剂和润湿剂已经加入到所述印刷油墨中。所述印刷油墨包括重均分子量为200,000g/mol的0.4重量%的聚苯乙烯(由Sigma Aldrich提供),1重量%的乙氧基化的乙炔二醇(Dynol™ 604,从Air Products Inc.商业获得)和1.6重量%的在对比例1中提及的半导体化合物。

[0200] HIL-012层实现了良好的润湿。与实施例1相比结果改进了。

[0201] 实施例4

[0202] 基本上,重复对比例1。然而,已经将惰性聚合物粘结剂加入到所述印刷油墨中。所述印刷油墨包括重均分子量为382,000g/mol的0.4重量%的聚苯乙烯(由Sigma Aldrich提供)和1.6重量%的在对比例1中提及的半导体化合物。

[0203] 在温热或在真空中干燥之后,在HIL-012上实现了非常好的薄膜质量和润湿。与实施例1相比结果改进了。

[0204] 实施例5

[0205] 基本上,重复对比例1。然而,已经将惰性聚合物粘结剂加入到所述印刷油墨中。所述印刷油墨包括重均分子量为560,000g/mol的0.4重量%的聚苯乙烯(由Sigma Aldrich提供)和1.6重量%的在对比例1中提及的半导体化合物。

[0206] 干燥之后已经在HIL-012上实现了良好的薄膜质量和润湿。与实施例1相比结果改进了。然而,观察到某些咖啡色污点。

[0207] 器件实施例6至13:

[0208] 溶液处理的OLED的器件制备

[0209] 在文献中已经有许多关于从溶液中制备有机发光二极管的例子,大部分针对聚合物器件(“PLED”,例如WO 2004/037887 A2)。为说明从本发明得到的器件不仅导致更好的薄膜而且运行良好,在标准的试验装备中制造OLED器件。典型的构造描绘在图1中,使用的器件布置图显示于图2(左边:ITO-结构,右边:具有ITO的完整的电子布置图,阴极和任选的镀金属导线形成像素)。ITO(铟-锡-氧化物)是透明的,空穴注入阳极通过溅射被沉积在钠钙玻璃上并被结构化以获得4个2×2毫米的像素。在本发明的情况下,所述基底是从Technoprint商业获得的,但任何其它的供应者或设计完全一样起作用。

[0210] 利用去离子水和工业洗涤剂(Deconex 15PF)在净室环境中清洁基底。然后利用紫外线/臭氧等离子体处理活化表面。作为第一层,在基底上旋涂80nm的PEDOT,在180℃下干燥10分钟。(从H.C.Starck,Goslar获得的PEDOT是PEDOT、聚噻吩、和PSSH、聚磺酸的水基分散体;此处使用的是Clevios P 4083AI,但从H.C.Starck获得的其它的PEDOT产品,或从其它的供应商获得的“缓冲”材料也很好起作用。)然后将因此制备的基底转移到惰性气氛(充氩或氮的手套箱)中,在那里旋涂20nm的夹层。通常,这种夹层是空穴传输聚合物,而且任何商业获得的夹层,通常也被称作HTL,可用于利用本发明的材料制造器件。在本发明的实施例中,从5克/升的甲苯溶液中涂覆来自Merck的HIL-012。在180℃下将薄膜退火60分钟,之后在顶部旋涂发光层(EML)。EML的薄膜厚度是80nm,再次在180℃下将基底退火10分钟以除去剩余的溶剂。固体浓度和旋转速度随溶液的粘度而变,即,随小分子和粘结剂含量而变。在以下例子中,甲苯用作溶剂,但也能使用其它的溶剂(见说明书)。在这种情况下,必须相应地调整旋涂条件和干燥过程。

[0211] 为制造电接触,在有机薄膜之上通过金属掩模真空沉积阴极结构。所述阴极可以仅由一种金属(例如Yb)组成,可以是反应性因此电子注入金属(例如Mg、Ba、Sr等)与封盖金属(capping metal)(通常Al或Ag)结合的双层结构,可以是含有作为第一沉积层的碱金属或碱土金属氟化物或氧化物(例如LiF、Li₂O、BaF₂、BaO、MgO、NaF等)的两层或三层结构,或具有一个或多个真空沉积的电子传输层,随后为合适的电子注入金属或金属氟化物、氧化物

或喹啉化物。在本发明的情况下,只沉积Ba和Al以保持器件简单,表明甚至这种简单的构造能够实现非常好的器件。为使有机和阴极结构隔绝湿气和氧,器件被封装,然后在手套箱外进行处理。

[0212] 对如在图3中的构造进行表征。将所述器件固定在持样器中,其中弹簧触点使阳极和阴极与测量回路连接。具有目视校正滤波器的光电二极管紧密地安置在顶部以阻止外部光源歪曲结果。然后,逐步地以0.2V的步长将电压增加到20V,同时测定经过样品的电流和来自光电二极管的光电流。利用这种方式,收集所谓的IVL数据(电流、电压、亮度)。重要的数据是最大效率(cd/A),外量子效率%(EQE),特定明亮度需要的电压。为确定EL光谱和彩色座标,用导致海洋光学光谱仪的光纤耦合器代替光电二极管。通常在特定的明亮度(100或1000cd/m²)下测定光谱,转化为CIE体系的彩色座标(CIE:Commission International de l'Éclairage,标准观察者1931)。

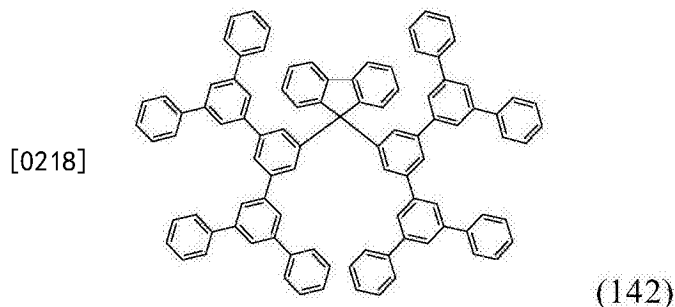
[0213] 为判断器件中使用的材料是否能实际上用于显示器或照明应用中,器件的寿命同样是非常重要的。通常从起始明亮度测定寿命,定义为直到达到初始亮度一半时的时间。因为难以测量大于1000小时的寿命,所以通常增加起始明亮度,将寿命外推到相关的明亮度。本发明中器件的外推因子是1.9。

[0214] 实施例6至13:比较含有和不含有PS作为粘结剂的器件

[0215] 实施例6(对比):

[0216] 将化合物107和141以24克/升的浓度(4克/升化合物107,20克/升化合物141)溶解在甲苯中,以1540转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。器件表征的结果包含于表1中。

[0217] 实施例7(对比):



[0219] 将化合物107、141和142以24克/升的浓度(4克/升化合物107、10克/升化合物141和10克/升化合物142)溶解在甲苯中,以1940转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。在这种组合物中,所有的化合物中化合物107具有最高占有分子轨道(HOMO),所有的化合物中化合物141具有最低未占分子轨道(LUMO)。因此,化合物142正如粘结剂一样是宽带隙组分。器件表征的结果包含于表1中。

[0220] 实施例8:

[0221] 将化合物107和141和聚苯乙烯(135000g/mol,Aldrich)以25克/升的浓度(4克/升化合物107、16克/升化合物141和5克/升PS)溶解在甲苯中,以2230转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。获得80nm的较高的旋转速度反映了溶液粘度的增加。器件表征的结果包含于表1中。

[0222] 实施例9:

[0223] 将化合物107和141和聚苯乙烯(200000g/mol,Alfa-Aesar)以25克/升的浓度(4

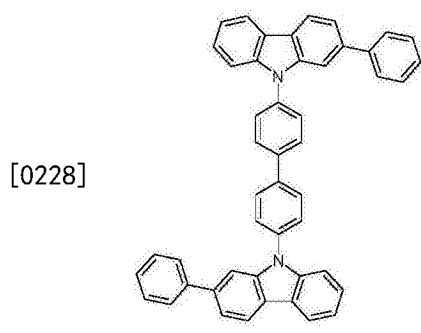
克/升化合物107、16克/升化合物141和5克/升PS)溶解在甲苯中,以3000转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。同样与其中使用更低的Mw-PS的实施例7相比,获得80nm的较高的旋转速度反映了溶液粘度的增加。器件表征的结果包含于表1中。

[0224] 表1

实施 例	$U_{(100\text{ cd/m}^2)}$ [V]	最大效率 [cd/A]	最大效率 [EQE]	CIE [x/y]	寿命 @1000cd/m ² [h]
6	4.3	21.8	6.2 %	0.35 / 0.61	2200
7	4.9	32.5	9.1 %	0.34 / 0.62	2080
8	4.0	27.2	7.8 %	0.34 / 0.61	4750
9	4.2	27.2	7.8 %	0.34 / 0.61	4000

[0226] 结果表明能够利用EML中的中性粘结剂制造长寿命的器件。同样初始的电子性能通常是更好的(除实施例7的效率之外)。

[0227] 实施例10(对比):



[0229] 将化合物107、141、142和143以24克/升的浓度(4克/升化合物107、7.5克/升化合物141、7.5克/升化合物143和5克/升化合物142)溶解在温热的氯苯中(70℃),以1390转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。在这种组合中,所有的化合物中化合物107具有最高占有分子轨道(HOMO),所有的化合物中化合物141具有最低未占分子轨道(LUMO)。因此,化合物142正如粘结剂一样是宽带隙组分。化合物143是三重态器件中典型的共主体分子。器件表征的结果包含于表2中。

[0230] 实施例11:

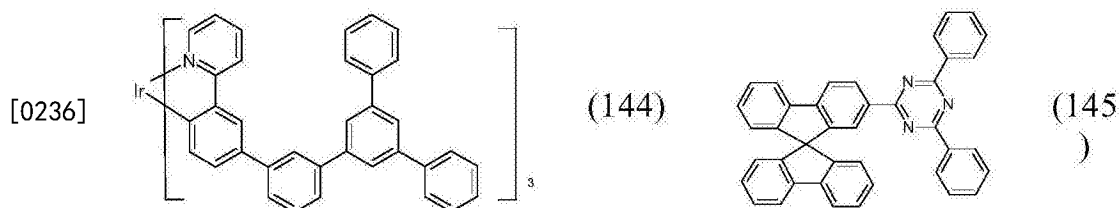
[0231] 将化合物107、141、143和PS(200000g/mol, Alfa-Aesar)以24g/L的浓度(4g/L化合物107、7.5g/L化合物141、7.5g/L化合物143和5g/L PS)溶解在氯苯中,以1490转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。与实施例10相比的结果在表2中。

[0232] 表2

实施 例	$U_{(100\text{ cd/m}^2)}$ [V]	最大效率 [cd/A]	最大效率 [EQE]	CIE [x/y]	在 1000cd/m ² 下的寿命[h]
10	4.0	23.5	6.5 %	0.33 / 0.62	2600
11	4.8	31.2	8.6 %	0.33 / 0.63	3300

[0234] 实施例10和11表明通过粘结剂能改进EML溶液的可加工性,而且与不含有粘结剂的器件(实施例10)比较,含有粘结剂的器件(实施例11)仍然具有更好的效率和寿命。

[0235] 实施例12(对比):



[0237] 将化合物144、145和142以25克/升的浓度(5克/升化合物144、10克/升化合物145和10克/升化合物142)溶解在甲苯中,以1920转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。器件评价的结果总结在表3中。

[0238] 实施例13:

[0239] 将化合物144、145、142和PS (200000g/mol, Alfa-Aesar) 以25g/L的浓度(5g/L化合物144、10g/L化合物145、5g/L化合物142和5g/L PS)溶解在甲苯中,以2100转数/分的旋转速度旋涂在HIL-012-层上。在这种器件中,用宽带隙粘结剂代替小分子的宽带隙材料,因为这样做仅改变了溶液的流变性质。器件评价的结果总结在表3中。图4显示了实施例12和13器件的寿命曲线。该曲线清楚地显示外推的寿命的差异没有显著的区别,因为正是在末端“更好的”器件的干扰导致了略微更好的值。通过中性的聚合物粘结剂例如PS替代EML中的一部分宽带隙小分子以改进流变性质,因此没有对器件性能产生负面影响,即使在非常长寿命的器件中。

[0240] 表3

[0241]

实施 例	$U_{(1000\text{ cd/m}^2)}$ [V]	最大效率 [cd/A]	最大效率 [EQE]	CIE [x/y]	在 1000cd/m ² 下 的寿命 [h]
12	5.7	28.9	8.3 %	0.33 / 0.62	50000
13	5.6	30.3	8.0 %	0.34 / 0.62	48000

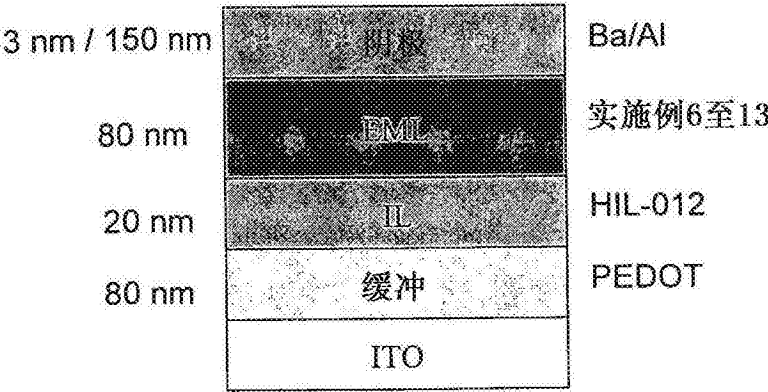


图1

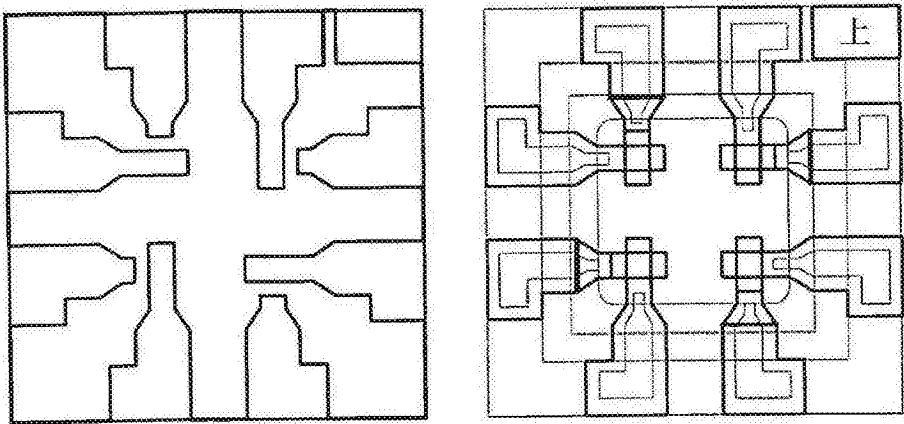


图2

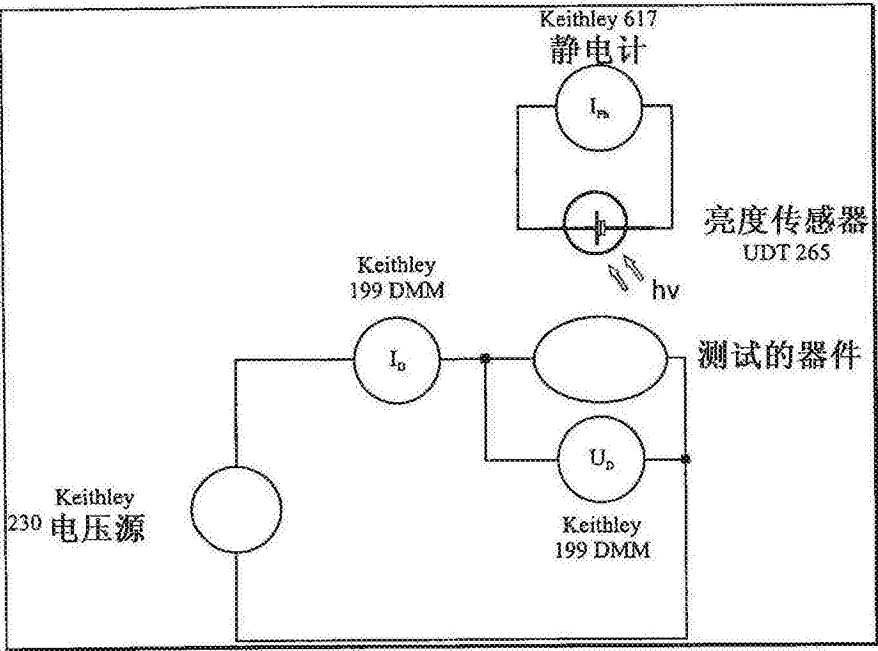


图3

实施例12和13的寿命曲线（表3）

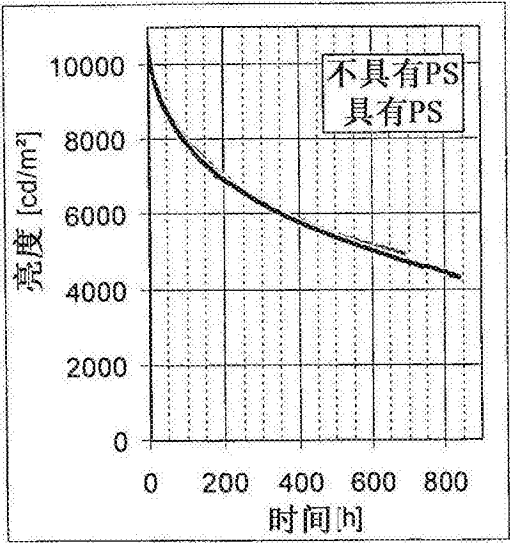


图4