[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/40 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816623.X

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100442567C

[22] 申请日 2002.8.22 [21] 申请号 02816623.X
[30] 优先权
[32] 2001.8.24 [33] DE [31] 10141624.5
[86] 国际申请 PCT/EP2002/009382 2002.8.22
[87] 国际公布 WO2003/019694 德 2003.3.6
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.24
[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 赫伯特·施普赖策 海因里希·贝克
威利·克罗伊德尔 西比勒·贝格
安德烈亚斯·索尔
[56] 参考文献
US5618469A 1997.4.8
US5278213A 1994.1.11
审查员 王 磊

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

高分子半导体溶液，其制备方法以及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种制备不含颗粒的高分子半导体溶液的方法以及它们在制备高分子半导体层方面的应用，所述高分子半导体用于高分子有机发光二极管(PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)或有机激光二极管(O-laser)。

1. 一种制备包括高分子有机半导体溶液的方法，所述方法包括下列步骤：

A)在适合的溶剂中溶解至少一种高分子有机半导体，即，初始溶液；

B)后处理步骤A)的初始溶液，即，溶液；

C)通过无流动过滤和/或横流式过滤来过滤步骤B)的溶液，并分离出包括至少一种高分子有机半导体的过滤溶液，即，过滤溶液。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于在步骤A)中使用了多种高分子有机半导体的混合物，以及任选地一起使用一种或多种低分子量添加剂。

3. 如权利要求1所述的方法，其特征在于在步骤A)中使用溶剂混合物。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于通过剪切力的作用，任选地可以加热，从而将高分子有机半导体溶于溶剂中，步骤A。

5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于通过一种或多种机械后处理方式来对步骤A)的溶液进行后处理。

6. 如权利要求5所述的方法，其特征在于通过超声、快速流动、高剪切分散搅拌机和/或粉碎机来进行机械后处理。

7. 如权利要求1所述的方法，其特征在于步骤B)中所得溶液在步骤C)的过滤前进行预过滤。

8. 如权利要求1所述的方法，其特征在于步骤C)中所得溶液在步

骤 C）的过滤之后再次过滤。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 C)中所得过滤溶液的浓度/粘度比通过加入溶剂或溶剂混合物来调节。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在惰性气氛下实施步骤 A)、步骤 B)和/或步骤 C)。

11. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于在清洁室环境来实施步骤 C)中的过滤和溶剂或溶剂混合物的添加。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 C)中所得溶液被包装在适合清洁室条件的容器内。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于包装的溶液用惰性气氛覆盖。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 B)的后处理减少了高分子有机半导体的分子量。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤 C)中使用深层滤床过滤器和/或薄膜过滤器。

16. 按照权利要求 1 所述的方法制备的高分子半导体溶液。

17. 如权利要求 16 所述的溶液在制备高分子半导体层中的应用。

18. 如权利要求 16 所述的溶液在涂布方法中的应用。

19. 如权利要求 18 所述的应用，其中所述涂布方法为刮刀涂布、

旋转涂布、弯液面涂布、转印法、喷墨印刷、胶版印刷或筛网印刷方法。

20. 如权利要求 16 所述的溶液在制备高分子半导体层方面的应用，所述高分子半导体层用于高分子有机发光二极管、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

21. 使用权利要求 16 所述的溶液制备的高分子有机发光二极管、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

高分子半导体溶液，其制备方法以及其应用

发明领域

本发明涉及高分子半导体溶液及其在电子工业中的应用。

背景技术

在各种应用中，其在广义上可被认为是电子工业中的一部分，将有机半导体作为有源元件(功能性材料)已实际使用了一段时间，或希望能在未来应用它们。因此，基于有机化合物的电荷转移材料(通常是基于三芳基胺的空穴运输材料)已在复印机使用多年。

特定半导体有机化合物，其中一些还能释放在光谱的可见区中的光线，其使用开始在市场上出现，例如用于在有机或高分子电致发光器件中。

有机电荷转移层在应用领域如有机集成电路(有机 IC)和有机太阳能电池中的使用已至少处于研究阶段，迄今为止已有很大的进展，可以预见在未来几年内其在市场上会有销售。

虽然其它可能性是非常大的，但是它们通常仅被认为是上述方法的改进，如有机固态激光二极管和有机光电检测器等实例所示。在这些现代应用中，在研究上已取得长足的进展，但根据应用领域仍然非常需要技术改进。

通常，假设低分子量有机半导体和高分子有机半导体可适用于上述许多可能的领域中。取决于应用领域，两个材料变体中的一个具有特殊的优点。

然而，通常认为，在要求使用未稀释或实际未稀释的半导体的领域中，用于低分子量或高分子半导体的适合涂布方法大体上分为以下两种：

• 常常通过真空方法以适当的层来施用低分子量半导体。通过例如掩蔽法进行构建。通过溶液方法，例如各种印刷法、刮刀涂布或旋转涂布进行的涂敷通常对于未稀释的低分子量半导体是不适合的，因为通常必须制备非晶形层，对于这些物质，很少能从溶液中制得非晶形层。

• 高分子半导体通常可以只进行溶液处理。在该情况下的构建可以通过所使用的涂布方法(例如各种印刷技术)来实施，或通过随后的处理(例如光构建)或借助于典型的光致抗蚀技术(交联、除去未交联的区域、重新涂布等)来实施。

因此，当使用低分子量或高分子半导体时，重要的特征是涂布法。溶液涂布非常易于按比例放大。真空涂层通常是分批法，而使用适合的方法时，溶液法可连续进行，这具有显著的成本优点，有利于大量生产。因此，这具有很大的经济重要性，可提供高质量的高分子半导体溶液，它们具有稳定的质量。

这些溶液的使用和制备已被广泛描述，但到目前为止，还没有发现以能按比例放大的方式来实际制备溶液的重要性。这可能是由于(特别是)这一事实，在多数情况下还没有找到可重现的方法，而研究用途是最优先的。

在现有技术中，描述了可溶的共轭聚合物的用途，这些溶液的明确制备没有详细报道，这些参考文献如下：

• EP 443861 描述了可溶的 PPV 衍生物(二庚氧基-PPV)，它能从氯仿溶液中施用。在所检查的 PLED 中所达到的器件参数整体上是令人不满意的；没有提到任何关于这些结果的可重现性的信息。

• 日本的 J.appl.phys.1989,28,L1433 类似地描述了可溶的聚芴衍

生物。同样，在这里也没有提到关于制备稳定溶液的信息。

类似信息可参见所有的现有技术。尽管已有报道说高分子半导体溶液具有非常好的使用性质，在 PLED 中使用时尤其如此，但是实际上根本没有关于相应溶液的重现性、可获得性和稳定性的信息。

因此，如上所述，提供稳定的高质量的高分子半导体溶液具有很大的商业价值。这就是本发明的目的。

为了达到良好的可加工性、重现性和使用性，下列参数是很重要的：

1.非常恒定的浓度/粘度比，这可以通过非常恒定的分子量来保证(非常小的批间波动)；

2.高纯度的溶剂；

3.总体上没有尘粒和颗粒；

4.工业相关量的可获得性；

5. 在相关时间段后的溶液稳定性。

第 1 点在实际中尤其难以实现。高分子半导体常常具有高分子量(即 Mw>500,000，有时 Mw>1,000,000，Mn>100,000，常常 Mn>250,000)，例如通过聚合反应(脱卤化氢聚合反应，在聚-对亚苯基亚乙烯基[PPV]，参见例如 EP-A-944663)或缩聚反应(例如对于聚芴[PF]的铃木聚合，参见例如 EP-A-1025142)而得到。尽管这些方法可以很容易地进行控制，但是分子量和多分散性的重现通常不太容易能够随意达到，变化范围为至少±5%，有时为约±10%(参见实施例 1)。

这些波动本质上很小，但仍在制备相应溶液中导致下列问题：

例如，如果溶液浓度(例如 5g/l)固定，并使用两种聚合物，其 Mw 值相差约 10%(例如 1,500,000 和 1,350,000)，那么将得到两种具有显著不同粘度(例如，25mPa*s 和 18mPa*s@$40s^{-1}$)的溶液(参见实施例 1)。

因此，实际上相对较小的分子量波动会导致参数的显著变化，其对于聚合物溶液的使用性质(粘度或浓度/粘度比)具有关键的重要性。

这对于工业过程具有很大影响：对于源自新聚合物批料的溶液，涂布参数必须全部重新设置，这至少增加了很多成本费用，有时阻碍了相应溶液的工业使用。

对于高分子半导体，第 3 点也是很重要的问题。由于聚合物的高分子量，不太容易过滤相应的溶液。高分子量聚合物有时在溶液中形成超分子结构(化学或物理聚集体)，这些结构使得本已很大的聚合物分子变得更大。这使得快速使用的滤器被堵塞，这首先是不经济的，其次使该过程非常缓慢(昂贵)或者有时实际不可行。

已令人惊奇地发现，具有上述性质的高分子半导体溶液可简单、有效和可重现地制备。

因此，本发明提供了制备包括高分子有机半导体的溶液的方法，所述方法包括下列步骤：

A)在适合的溶剂中溶解至少一种高分子有机半导体(初始溶液)；

B)后处理步骤 A)的初始溶液(溶液)；

C)通过无流动无流动过滤和/或横流式过滤来过滤步骤 B)的溶液，分离包括至少一种高分子有机半导体的过滤溶液(过滤溶液)。

在希望的溶剂或溶剂混合物中溶解至少一种高分子有机半导体或多种高分子有机半导体的混合物(共混聚合物)，如果需要，也可以同时溶解一种或多种低分子量添加剂(例如掺杂剂，以改变颜色或传导性)，从而制得步骤 A)的初始溶液。初始溶液可另外包括类似分散体的成分。在剪切力的作用下，例如通过搅拌或混合，如果需要也可以加热，以制备步骤 A)的初始溶液。通常，初始溶液看上去是清澈的。

通过一种或多种机械后处理方法来进行步骤 B)中初始溶液的后处理。适合的机械后处理的实例有超声处理(例如，超声波浴、超声波探针、液流超声装置)、快速流动处理、高剪切分散搅拌机或使用粉碎机的机械处理。然后将经过处理的初始溶液称为溶液。

在步骤 C)中，过滤步骤 B)的溶液。适合的过滤方法包括无流动过滤和横流式过滤，还可以组合使用这两种过滤方法。也可以使用其它的过滤方法。根据过滤溶液所要满足的需求特征，在步骤 C）之前或之后来使用这些方法。这样，可以达到较高的产量，避免或减少了滤器的堵塞。由此得到过滤溶液。

如果必要，通过加入过滤溶剂可将过滤溶液稀释为所需浓度(和粘度)。这样，浓度/粘度比可设置为可重现的目标方式。在清洁室内，例如在 100 级清洁室内，尤其是 10 级清洁室内，加入过滤溶剂或溶剂混合物。加入的溶剂或溶剂混合物通过事先的过滤已不含颗粒。与步骤 C)所用的那些滤器相比，这一步骤所用的滤器具有至少相同的孔径，优选具有较小的孔径。

本方法具有以下优点：

1. 本方法可以按比例放大，因此可用于工业中；

2. 本方法可产生易于重现的结果；

3. 本方法所产生的溶液，由于其不含颗粒，因而高度适用于典型的半导体领域中(参见下文)；

4. 由于可重现性，这些溶液的使用很简单（当改变批次时）；

5. 本方法产生的溶液可稳定存放很长时间(参见实施例 6)。

在本发明方法的优选实施例中，所有的方法步骤主要在惰性气氛中发生，即它们例如在氮气或氩气下发生。

优选地，至少过滤和任选的溶剂的最终添加在清洁室环境中进

行。这有助于避免随后引入尘粒。

然后可以使用高分子半导体溶液，其已按这种方法制备并直接用于计划用途，即在适当的涂布方法中直接将它们用于目的用途。从方法顺序的角度看，另一种优选的可能性是首先包装由本发明的方法所制备的本溶液，以按需要储存它们、将它们输送到另一个地方和最后的只有经一段时间后再使用它们。在这种情况下，利用适合的容器是有用的，它们首先可以避免粉尘污染，其次对溶液没有其它作用。

因此，本发明提供了将根据本发明所制备的溶液分配到适合清洁室条件的容器中，然后牢固密闭地储存和输送这些溶液。分配本身优选在 100 级清洁室、尤其是 10 级清洁室内进行。

这些容器是已知的。因此，例如 ATMI Packaging、Minneapolis、MN 55438(以前称为 Now Technologies Inc.)销售各种大小的瓶子，它们包括坚固的塑料或金属瓶，并具有总体上惰性的插件，例如 PTFE 或 PTFE/PFA。其它的可能是例如玻璃或熔融的石英瓶，其经过洗涤已不含粉尘。

分配和储存优选在惰性气体气氛中连续进行。将上述的塑料瓶密封到另一个容器中，并用惰性气体来填充该容器，这是有用的。

本发明溶液的粘度是可变的。然而，某些涂布技术要求使用特定的粘度范围。因此，通过喷墨印刷(IJP)涂布的适合粘度范围是约 4 至 25mPa*s。然而，显著较高的粘度，例如 20 至 500 mPa*s 的粘度范围对其它印刷方法例如照相凹版印刷方法或筛网印刷是有利的。

本发明的方法可用于许多高分子半导体。为了本发明的目的，高分子半导体大体上是指聚合有机化合物或聚合有机金属化合物，其以固体或紧密层的形式显示半导体性质，即其中在导带和价带之间的能

隙为 0.1 至 4eV。

为了本发明的目的，高分子有机半导体具体是：

(i)取代的聚对亚芳基亚乙烯基(PAV)，其可溶于有机溶剂，公开于 EP-A-0443861、WO 94/20589、WO 98/27136、EP-A-1025183、WO 99/24526、DE-A-19953806 和 EP-A-0964045；

(ii)取代的聚芴(PF)，其可溶于有机溶剂，公开于 EP-A-0842208、WO 00/22027、WO 00/22026、DE-A-19981010、WO 00/46321、WO 99/54385 和 WO 00/55927；

(iii) 取代的聚螺二芴(PSF)，其可溶于有机溶剂，公开于 EP-A-0707020、WO 96/17036、WO 97/20877、WO 97/31048 和 WO 97/39045；

(iv) 取代的聚对亚苯基(PPP)，其可溶于有机溶剂，公开于 WO 92/18552、WO 95/07955、EP-A-0690086 和 EP-A-0699699；

(v) 取代的聚噻吩(PT)，其可溶于有机溶剂，公开于 EP-A-1028136 和 WO 95/05937；

(vi)聚吡啶（Ppy），其可溶于有机溶剂，公开于 T. Yamamoto et al., J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4832；

(vii) 聚吡咯，其可溶于有机溶剂，公开于 V. Gelling 等人的, Polym. Prepr. 2000,41,1770；

(viii)取代的可溶共聚物，其包括(i)至(vii)类中两种或多种结构单元；

(ix) 共轭聚合物，其可溶于有机溶剂，公开于 Proc. of ICSM '98, Part I & II(在 synth. Met. 1999, 101+102)。

(x)取代的和未取代的聚乙烯基咔唑(PVK)，其公开于例如 R. C. Penwell 等人的 J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1978, 13, 63-160；和

(xi)取代的和未取代的三芳基胺聚合物，优选那些公开于 JP 2000-072722 中的物质。

这些高分子有机半导体引入本发明的公开内容以供参考。

高分子有机金属半导体描述于例如未公布的专利申请 DE 10114477.6，例如有机金属络合物，其已通过聚合反应并入到聚合物中。

如上所述，本发明所使用的高分子有机半导体还能够以掺杂的形式或彼此掺合的掺合物形式使用。为了本目的，掺杂是指一种或多种低分子量物质混合成聚合物；掺合物是指多于一种聚合物的混合物，其不必都具有半导体性质。

类似地，许多不同的溶剂原则上可用于本发明的方法中。然而，可行的工业用途的前提为如下边界条件：

1. 必须现有足够量的溶剂或溶剂混合物，或至少可得到它们；

2. 现有的溶剂或溶剂混合物必须具有适合的纯度以进行使用，或至少能通过工业可用的方法达到该纯度；

3. 溶剂或溶剂混合物必须具有适于应用的物理性质(例如熔点、沸点、蒸汽压、粘度、环境可接受性、毒性)。

有许多可以使用的溶剂实例：芳香溶剂，例如取代的苯(如甲苯、苯甲醚、二甲苯)、杂芳族化合物，例如(吡啶及其简单衍生物)、醚(例如二噁烷)，常常也使用其它的有机溶剂。

用于高分子半导体溶液的具体溶剂还描述于多件专利申请中。

• EP-A-1083775 提出了(具体是)高沸点芳香溶剂，其沸点优选高于 200℃，是在侧链或链中具有至少三个碳原子的苯衍生物。在所述专利申请中，所述的溶剂如四氢化萘、环己基苯、十二烷基苯等是优选的。

• EP-A-1103590 类似地报道了通常蒸汽压(在涂布法的温度下)小于 500Pa(5 mbar)，优选小于 250Pa(2.5mbar)的溶剂，并再次描述了主要为(高度)取代的芳族化合物的溶剂或溶剂混合物。

• 另一方面，未公布的专利申请 DE 10111633.0 提到了溶剂混合

物，其由至少两种不同的溶剂组成，其中一种溶剂的沸点范围是 140 至 200℃。一般地，在这里同样描述了主要包括有机溶剂如二甲苯、取代二甲苯、苯甲醚、取代苯甲醚、苄腈、取代苄腈或杂环化合物如二甲基吡啶或吗啉的溶剂混合物。

这些物质可以是例如下述 A 组溶剂和 B 族溶剂的混合物。

A 组：

邻二甲苯、2,6-二甲基吡啶、2-氟代-间二甲苯、3-氟代-邻二甲苯、2-氯三氟甲苯、二甲基甲酰胺、2-氯-6-氟代甲苯、2-氟代苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、4-氟代苯甲醚、3-氟代苯甲醚、3-氟代甲基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、苯乙醚、4-氟代藜芦醚、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟代-苄腈、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苄腈、3,5-二甲基苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、1-氟代-3,5-二甲氧基苯或 N-甲基吡咯烷酮。

B 组：

3-氟代三氟甲苯、三氟甲苯、二噁烷、三氟甲氧基苯、4-氟代三氟甲苯、3-氟代吡啶、甲苯、2-氟代甲苯、2-氟代三氟甲苯、3-氟代甲苯、吡啶、4-氟代甲苯、2,5-二氟代甲苯、1-氯-2,4-二氟代苯、2-氟代吡啶、3-氯氟代苯、1-氯-2,5-二氟代苯、4-氯氟代苯、氯苯、2-氯氟代苯、对二甲苯或间二甲苯。

类似的未公布德国专利申请 DE 10135640.4 公开了类似上述溶剂的溶剂的使用，除高分子半导体和溶剂之外，还提到了其它的添加剂，优选包含硅氧烷的添加剂。

为了实施本发明的方法，将高分子半导体(一种或多种)溶于溶剂中，所述高分子半导体为例如选自上述种类物质中的一种，所述溶剂为例如选自上述实例中的溶剂。为了该目的，如果另外有某些需要，可以首先将一定量的所需浓度的必需聚合物加入到所需量的溶剂中。

待制备的溶液应包含按重量计 0.01%至 20%、优选 0.1%至 15%、特别优选 0.25%至 10%、尤其优选 0.25%至 5%的高分子半导体。根据本发明也可以使用多于一种高分子半导体的混合物/掺混物。

溶液本身在适当的容器中制备，以得到所需的体积。

因此，少量(最高约 500ml)溶液可例如在适当的玻璃或塑料瓶内制得，这没有任何问题。

中等量(最高约 20 l)溶液可例如在标准实验室玻璃或熔凝硅石设备内制得。

较大量(20 至大于 1000 l)必须在适合的工厂和适合的室内制备，因为有机溶剂具有潜在的危险性。这些设备可以是例如化学合成用的普通容器。但是，由于高纯度要求，这些容器必须特别干净，并具有特定的内表面。尤其是对于薄膜的制备，通常应避免金属颗粒和离子杂质的污染。因此，原则上优选非常光滑和抗磨损的容器表面。非金属表面与溶液的接触也是非常有利的。

如上所述，在惰性气氛下实施该方法通常是有利的。特别是对于相对大量的情况，这通常还能提供必要的爆炸防护，因为许多有机溶剂与空气形成爆炸性气体混合物，因此在环境大气下工作时难以排除危险。

根据本发明，通过搅拌或混合和加热来制备初始溶液。

可通过许多不同的方法实施搅拌或加热：

例如，可以使用标准搅拌装置(例如磁力搅拌器、精密玻璃搅拌器、工业搅拌器)或抽吸式循环混合器(通过倾斜的管系统的频繁抽吸来混合)。然而，也可以通过使用适当的装置进行摇动来达到混合。必

须小心选择容器以确保溶液不会被混合过程污染。其它可能的混合方法可参见例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,6th edition,WILEY-VCH, 2001。

加热可以在很宽的温度范围内进行。

这个温度范围通常是从室温(20℃)至溶剂(或混合物)的沸点。在超大气压或负压下工作也是有利的，这样可以扩展可用的温度范围。

然而，在实践中已发现，20℃至 100℃，优选 40℃至 80℃的工作温度范围是适合的。

适当的时间段取决于多种因素，例如所需浓度、聚合物固体的形式、聚合物的分子量、溶剂、实际所选的温度、搅拌器或混合器的类型和功率、容器大小与混合功率的比率和其它的环境因素。然而，时间段的范围通常为 0.5 至 100 小时，优选 2 至 40 小时，特别优选 2 至 25 小时。

然后将这样所得的初始溶液进行机械后处理。这种处理(其将在下面进行更详细的描述)由于(特别是)如下原因而被实施：

• 高分子半导体的初始溶液通常包含较多量的聚集体。这些聚集体首先改变了在薄膜内的半导体的性质(例如，电导率、颜色)；其次，如上所述，它们使相应初始溶液的过滤更难以实施，因为它们非常容易堵塞所用滤器的孔和/或通道。通过机械后处理可将这些聚集体完全破碎，或者至少可以显著降低它们的比例(参见实施例 2)。

• 一个重要的方面是，通过有目的地使用这些机械方法可降低聚合物的分子量，但对于材料在应用中的性能没有显著影响。可以非常有利地使用这点来补偿上述由于合成所产生的批间波动。这样也可以达到非常易于重现的浓度/粘度比(参见实施例 1)。

• 此外，当例如具体应用领域或例如涂布方法对分子量有上限要

求时，机械后处理的方法可实际用于使物质的所需分子量相当明显地减少。这样的上限值已被描述于例如印刷方法如喷墨印刷(参见 US-A-2001/0003602)。其它信息可参见实施例 3。

机械处理可特别按照下述方法实施。已指出，不是所有的方法对所有的批量大小都是同样适合的。因此，例如，使用标准超声波浴来处理 1000 l 范围的溶液是不经济的，而使用适当的液流装置对于少量(例如小于 5 至 20 l)物质在技术上是不可行的，因为其具有很高的死体积。尽管如此，经适当的改变，不同的方法可取得相似的结果。

1. 一个简单的可行方案是使用市售超声波浴。这些装置能够以不同的尺寸和不同的额定功率获得。这里，重要的参数是容积、超声功率和超声频率。将在适合容器内(例如玻璃容器、塑料瓶)的初始溶液放入超声波浴内，经特定时间(这基本上取决于聚集度或所需的分子量减少)的超声处理，从而实施机械处理。还可发现，在超声处理时，保持温度恒定或使其保持在特定的温度最大值下是有利的。同样，在超声处理时提供良好的混合也是有用的，这使得所引入的超声功率可均匀地作用于容器的内容物。可用于本方法的市售超声仪器有例如：BANDELIN USR 170D(17 l, 2×450W), BANDELIN RM 75UH(87 l,2×2000W)，BANDELIN RM 210UH(243 l,2×4000W)，BANDELIN RK 514BH(19 l, 2×450W)，BANDELIN RK 1050CH(90 l, 2×1200W)，BANDELIN 8510DTH(20 l, 320W)，ELMA TS 820H(18 l, 2×600W)以及来自上述或其它制造商的其它产品。

2. 也可以用相似的方式来使用一种或多种超声探针来实施机械处理。在这种情况下，这些探针通常直接引入到初始溶液内。在第 1 点中所述方法类似地应用于这里：温度控制和混合是有利的。此外，时间主要通过所要达到的溶液稠度来确定。适合的市售超声探针有例如 BANDELIN SONOPLUS 2600(600 W, 20 KHz)和 BRANSON SONIFIER 450 DIGI(1/2'')(400 W,20 KHz) 和来自上述或其它制造商

的其它产品。当使用这些探针时非常难以避免的一个缺点是在这些探针顶端所产生的磨损物质(钛颗粒)。然而，这些磨损物质可通过随后的过滤再次全部除去。

3. 使用超声处理的另一个可行的方法是提供不同的液流装置。因此，通过简单的液流室可抽吸溶液，其中例如可安装探针。适合的液流室可得自例如 BRANSON。此外，还有液流管，其以管式超声浴的方式工作；一个实施例是 BRANSON 的 PENTAGONAL 系统：PENTAGONAL 管式超声仪 LP 6.80-35+HF 发生器 B-8540 LP-35(40 kHz，3 kW)。首先从按比例放大该方法的角度看，使用这些仪器是有利的，其次，有时例如通过选择流速可较好地调节机械效应，这比使用简单的超声浴或超声探针要好。另外，在第 1 点和第 2 点下的注释也适用。

4. 另一种可能是使用高剪切分散搅拌器、分散混合器或高速搅拌器。可得到各种设计结构和额定功率的装置。尤其是，它们也可以有利地用于较大体积(>500l)，因为这些搅拌器能够以工业尺寸获得。按照类似于超声机械处理的方式，在实际分散过程中的温度控制在这里也是有利的。适合的搅拌器有例如 HEIDOLPH DIAX 900(最大 7.5 l，最大 5000 mPa*s,495W, 8000-26 000 min^{-1})、KINEMATIC POLYTRON 系列(最大 30 l，最大 1600 W, 最大 30 000 min^{-1})、IKA ULTRATURRAX 系列(最大 50 l，最大 1100 W, 最大 25 000 min^{-1})、MICCRA D 系列(最大 50 l，最大 1300 W, 最大 39 000 min^{-1})、各种型号的 YSTRAL、EKATO 搅拌器(最大 1000 l，5.5kW, 95-950 min^{-1})以及来自上述或其它制造商的其它产品。

5. 实施机械处理的另一种可行的方法是使用粉碎机。它们通常按照下列原理来运行：借助于泵在高压下(高速)将初始溶液推送通过微室。由于这些室的特定几何结构，可将巨大的剪切力施加于溶液。这会产生类似超声的效果(破碎聚集体，分子量减少)。整个过程可循

环进行(可能另外连续加料和排料)、或在较长的过程中作为一个步骤使用。对于不同的超声方法和分散方法，可发现，温度控制和可能的其它混合在这里是有利的。从按比例放大的角度看，这种方法是尤其有用的。适合的装置有例如 MicroFluidics(例如 MICRO FLUIDIZER PROZESSOR M-110 EH，配备有 100μm 或 200μm 室；所得室为例如陶瓷制品或金刚石)提供。

然后将下列步骤用于实际实施这里描述的所有机械处理方法和其它未清楚地列出的类似方法：

• 为了得到所需的浓度/粘度比，首先制备适合的初始溶液，检查以确定所述参数(浓度，粘度)(参见实施例)。初始溶液的这些参数值应优选高于那些最终所需值，因为溶液的增稠在工业中不是非常实用，且在颗粒污染方面是不利的，此外，当浓度恰当而粘度过低时，除了加入增稠剂之外，没有办法增加粘度。加入这些增稠剂首先必须检查其在各个应用领域中的相容性，这在工业环境中是不希望的。

• 然后将初始溶液进行所选择的机械后处理过程，在线或实时取样来监测浓度/粘度比的改变。当已达到所需值时(或所测值至少很接近该值)，停止机械处理。作为选择，例如也可以通过 GPC 来监测分子量，或通过光散射方法来监测粒径。

• 如果对特定的聚合物多次实施上述过程，那么通常在连续监测下进行分配，因为在第一次运行中所发现的处理时间通常是很容易重现的(参见实施例 4)。

然后过滤这样得到的溶液。在这次过滤中，必须注意多个技术边界条件：

• 过滤过程应是经济的，即过滤速率(例如，每毫升或每升溶液/每分钟和滤器尺寸)应在实用范围内。这不局限于具体数字，但对本领域技术人员来说，下列情况显然是可理解的：例如，如果过滤 50 l 溶液，那么应选择过滤元件使得损失的体积(即，例如过滤元件的死体积、冲洗滤器的溶液等)总计不超过 5l，优选小于 2l(即不超过 10%，优选

小于 4%)。此外，过滤应在可接受的时间区间内(例如在一个工作日内)进行。

• 所用的过滤元件应是市售的。

• 所用的过滤元件和相关的夹持器应与溶液很少反应，优选根本不反应。这个要求看起来微不足道，但实际上表示一个很重要的问题。因此，很多过滤元件是由高分子材料制成，包含粘合剂和密封环等。但是，整个过滤元件必须实际上能抵抗所用的溶液腐蚀。这通常仅针对全部由全氟化聚合物(例如 PTFE)构成的元件或仅由无机材料构成的元件。但是，常常可以制备不是完全稳定的元件，可以通过适当的预处理(参见实施例 5)来使用。

• 过滤范围(即过滤出来的颗粒尺寸[例如概率大于 99.9%])必须可实际用于应用领域，并仍然能满足上述要点(例如经济可行性)。

• 通过相同的过滤元件将溶液循环多次，例如，直至颗粒计数法或另一种质量控制方法表明过滤溶液的质量已合格，这是可用的。

过滤本身原则上可在许多装置中实施。但是，因为要满足颗粒边界条件(例如，优选在惰性气氛下处理溶液，避免粉尘污染过滤溶液)，所以下面的建议是适当的：

• 建议将全部单元(包括溶液用容器、泵系统、过滤元件、收集过滤溶液用的容器，其包括压力平衡装置、所有的管子和泵循环系统)用作密闭体系，以有效地得到惰性条件。

• 还建议在无粉尘的环境(例如清洁室)中设置过滤溶液用的容器(和任意掺混或分配装置)。

• 在选择设备(例如泵、管子等)时，至少对于与溶液接触的部件，应注意它们对于所用溶剂或溶液的惰性。

然后可将原则上适合制备本发明溶液的装置进行下列处理：

溶液所在的容器通过管系统与化学上惰性的泵相连。依次连接到(可交换的)过滤元件，其最后通过另一个管系统开口于收集容器。收集容器装备有取样设备或者包含探针，由此可直接在线确定参数粘度

和浓度。收集容器也可以连接到掺混单元和分配单元。专用过滤系统也可以安装在各个设备中。

在低进气压力下，优选在 10mbar 至 3bar 范围内实施全部的过滤步骤。

对于全部设备，有利的是，能够在惰性气氛下运行。

对于设备的单个区域，工业上还有利的是，能彼此独立地进行清洗(例如通过纯溶剂的多次泵冲洗)。

考虑到上述标准，使用多个过滤元件来进行实际过滤：

可使用的过滤元件的实例有深层滤床过滤器、薄膜过滤器和组合滤器；可提供各种类型的过滤器(其易于按比例放大)，例如由 PALL, MILLIPORE, SCHLEICHER & SCHUULL, SARTORIUS, ULTRAFILTER 和其它的专业公司所提供的滤器。

可使用的过滤元件可包括例如聚丙烯(PP)、纤维素、PTFE、PTFE-PFA 和类似的塑料。

可使用的深层滤床过滤器系列的实例有 PALL PROFILE II。这类滤器能够以 1"至 40"(例如直径 7cm)的长度获得，过滤范围为大于 5μm 至小于 0.3μm，其利用了多种密封和连接系统。过滤材料为 PP，其在简单地初始漂洗后实际上对标准溶剂是惰性的。

可使用的薄膜过滤器的实例有 MILLIPORE FLUOROGARD AT 或 ATX。可得到的这类滤器类型的尺寸为 4"至 30"，过滤范围为 1μm 至 0.05μm，其具有多种密封和连接系统。过滤材料为 PTFE 和 PFA，对普通溶剂有非常好的稳定性。

如上所述，实际过滤优选在适合该目的的工厂中进行。此外，溶液能够以各种方法流经实际的膜元件。横流式法，即溶液实际上与滤

器平面平行地流动，是一种可行的方法。但是，无流动过滤，即溶液实际上与滤器平面垂直地流动，也是可行的。另外，其它的过滤方法也可用于本发明的方法中。

在以上述的方式或类似的方式实施过滤后，就完成了本发明的实施方法。

如上所述，在使用所制备的溶液前，通常会再次确定浓度和粘度，因为这些参数易于在过滤中变化，例如由于个别聚合物颗粒被阻止或由于一些溶剂的蒸发。如已描述的，然后可通过加入一些过滤溶剂来设定最终的浓度和粘度。

然后可直接使用所得的高分子半导体过滤溶液，或将其包装、储存、运输(参见上文)并仅在另一个地方使用。

因为根据本发明所制的高分子半导体溶液有别于现有技术，尤其是在它们的质量、可重现性、可靠性和储存稳定性方面，所以它们是本发明的附加主题。本发明因此提供了可通过上述方法得到的高分子半导体溶液。

尽管用本发明的方法进行了过滤，但优选使本发明所制溶液在使用前再次通过滤器。滤器可具有(显著)较大的孔径。它用作“使用点”滤器，可以清除过滤后附着上的粉尘。因此，本发明的另一方面提供了本发明的溶液在使用位置直接再次过滤。

如上所述，然后可将本发明的溶液用于制备包括高分子半导体的涂层。尤其在与现有技术相比时，这些涂层具有较好的可重现性优点，这对工业使用是非常重要的。可靠性通常也是较高的，因为该方法可产生具有非常低的颗粒含量的溶液。

因此，本发明还提供了本发明的溶液在制备高分子半导体层方面的用途。

这些高分子半导体层可利用本发明的溶液制备，以便覆盖所有区域或被构建。为此目的可使用各种工业涂布方法。对于全区域涂布，可以使用例如以下方法：刮刀涂布法、旋转涂布法、弯液面涂布法或其它各种印刷方法。适合的溶解构建涂层用方法有，尤其是各种印刷方法，例如转印法、喷墨印刷法、胶版印刷法或筛网印刷法，这只是指出了一些常见的实例。

因此，本发明还提供了本发明的溶液在使用涂布法制备涂层方面的用途，所述涂布法有例如刮刀涂布法、旋转涂布法、转印法、喷墨印刷法、胶版印刷法或筛网印刷法。

如上面类似提到的，这些高分子半导体层可用于多个领域中。可述的实例有下面的电子元件：高分子有机发光二极管(PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)或有机激光二极管(O-laser)。

因此，本发明还提供了本发明的溶液在制备本发明的高分子半导体层方面的用途，所述高分子半导体层用于高分子有机发光二极管(PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)或有机激光二极管(O-laser)。

本发明将以下面的实施例进行更详细地描述，但不限于这些实施例。在所提供的说明和实施例的基础上，本领域的技术人员可以制备本发明的其它溶液，并使用它们来制备高分子半导体层，这无需任何其它的创造性步骤。

实施例 1 聚合物批料的可重现性

1.1 聚合物固体批料

在工业装置(360 l 搪瓷 VA 容器、搅拌器、回流冷凝器、各种计量装置、温度控制器、氮气调节器)中制备 7 批发黄光的 PPV 衍生物(结构类似于 EP-A-1029019 的聚合物 P6)。在适当处理和纯化后，得到纯的聚合物，然后将其用于制备溶液。这些聚合物具有在下表中所示的性质：

批次	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
粘度[1] 在 40s^{-1} [mPa*s]	∽25	∽22	∽18	∽26	∽21	25.3	10.5
GPC[2]: Mw/1000	1495	1440	1355	1615	1550	1510	1250
Mn/1000	405	420	400	380	420	420	300
EL[3] (最大效率；在 100 Cd/m^2 时的 U)	12.3 Cd/A 3.2 V	11.8 Cd/A 3.2 V	11.9 Cd/A 3.6 V	12.4 Cd/A 3.2 V	11.5 Cd/A 3.7 V	11.1 Cd/A 3.7 V	11.8 Cd/A 3.7 V
标准 EL	10.1 Cd/A 3.7 V	10.2 Cd/A 3.9 V	10.4 Cd/A 3.5 V	10.8 Cd/A 4.0 V	9.9 Cd/A 3.6 V	9.9 Cd/A 3.6 V	10.7 Cd/A 3.7 V

表 1. P-1 至 P-7 批次的聚合物数据

注释：

[1]最终的纯化聚合物；5g/l 甲苯；[2]GPC 测量值：THF，1 ml/min，PI 凝胶，10μm 混合的 B 2×300×7.5mm^2，35℃，IR 检测用聚苯乙烯校准；[3]标准器件制备，如所述的，例如 DE 10114477.6(例如 C 部分)；将指定的标准器件与各个制备器件平行测试，以记录器件生产的质量。

1.2 聚合物溶液批料：

然后使用上述批料制备聚合物溶液。目的是制备适合旋转涂布的溶液。指定的规格如下：

溶剂：甲苯(MERCK，AR 级别#108325)

浓度：(w/v)： 4.25±0.25 g/l

粘度(在 40s^{-1}) 10.0±1.2 mPa*S

粘度(在 $500s^{-1}$) 9.0±1.0 mPa*S

然后按下述方法制备溶液：

向 6 l 玻璃烧瓶(具有回流冷凝器、氮气覆盖、带有磁力偶的精密玻璃搅拌器、内部温度计)内装入 5 l 甲苯，用氮气吹洗 30 分钟；随后引入 25g(5g/l)相应的聚合物，在内部温度约 65℃下将混合物搅拌 24 小时。由此制得的初始溶液在 BANDELIN RK 514BH 超声浴中经特定时间（参见下表）进行机械处理，其内部温度为约 10℃，随后在清洁室(CR 100 级)通过 PALL PROFILE II 滤器(0.3 μm，1"，流速为约 15ml/min)过滤，随后与少量甲苯(预过滤)混合。将由此所得的溶液进行包装，随后通过旋转涂布法制备涂层。由此可制得高度有效的高分子 LED。表 1 显示了在测量精度范围内的相应的效率和电压值。关于溶液的其它数据显示于下表中：

各个聚合物的溶液	P-1[3]	P-2[4]	P-3	P-4[3]	P-5[3]	P-6	P-7
超声处理的使用时间 [min]	102	31	20	82	67	35	10
浓度[1]: [g/l]	4.49	4.42	4.45	4.24	4.33	4.46	4.63
粘度[1] (在 $40s^{-1}$) [mPa*s]	9.82	9.97	10.1	10.49	10.38	10.40	9.21
粘度[1] (在 $500s^{-1}$) [mPa*s]	8.95	8.85	9.15	9.55	8.83	9.38	8.56
GPC[2]: Mw/1000	1210	1230	1240	1250	1240	1230	1180
Mn/1000	380	390	400	380	390	400	300

表 2 聚合物 P-1 至 P-7 的溶液

注释：

[1]包装的聚合物溶液；[2]GPC 测量：在包装后，类似于表 1 中所

示方法；[3]表示 9 种制备溶液的平均值；[4]表示 4 种制备溶液的平均值。

比较表 1 和表 2 中的数据可得到以下结论：

• 尽管使用了相对不同批次的聚合物(例如参见 P-3 和 P-4)，但是使用本发明的方法可以制得具有实际稳定质量的均匀溶液(注意：例如浓度测定的精度为±0.1g/l，粘度数据的可重现性的最大值同样为±0.3mPa*s)。

• 实现了均匀度的增加，特别是通过降低 Mw 而实现。推测这主要由于在初始时聚集体的破碎(参见实施例 2)而产生。

• 不使用机械处理方法，粘度变化(参见表 1 的数据)将会更显著。

• 仅在异常批次 P-7 的情况下不能满足严格条件(过高浓度)；但是该批次也可以非常接近目标区域。

实施例 2 高分子半导体溶液中的聚集体

如说明部分中所指出的，未处理的高分子半导体溶液常常包含高比例的聚集体。通过机械处理(如指出的，例如在说明部分或实施例 1 中所指出的)可显著降低这个比例。

通过各种测试可测得这些聚集体。下面使用了两个检测方法。

2.1 高分子半导体溶液的过滤性

如上所述，未处理的高分子半导体溶液可导致过滤元件的堵塞。在这个实施例中，使用聚合物 P-1 的溶液(参见实施例 1)，在不同处理次数后得到过滤性。结果示于表 3。

2.2 高分子半导体溶液中的光学检查

溶液中的颗粒大小大体上可通过不同的散射方法来测量。一般对于颜色很浓的高分子半导体溶液，已发现“非扩散的后方散射”(NIBS)方法是有用的。相应的颗粒计数装置由 ALV 出售。尽管从经验上看这种方法不能测定绝对粒径，但是可得到倾向信息。结果同样列于表

3 中。

对于 2.1 和 2.2 所述的测试，制备聚合物 P-1 的溶液(总计 10 l；类似于实施例 1 进行制备)。在不使用超声处理、使用超声处理 50 分钟后、和在使用超声处理 100 分钟后，分别进行适当的测试。使用如实施例 1 所述的 1"筒作为过滤元件。

			NIBS[2)]		
US 时间 [min]	在下列数值后滤器被堵塞[1)]	过滤速度 [ml/min]	聚合物峰面积[%]	中间峰面积 [%]	聚集体所产生的峰面积 [%]
0	100ml	3→0.2	2	6	92
50	∽1000ml	15→1	14	20	66
100	>5 l	常数：15	35	20	45

表 3. 聚合物 P-1 的超声处理

注释：

[1)] 当在表压力为 50mbar 时的流速显著降至 1ml/min 以下时，认为滤器被堵塞；>5l 表示滤器根本没有堵塞；[2)]关于 NIBS 值：评估通常得到三个波峰，其中最小的波峰被认为是溶解的聚合物，最大的波峰被认为是聚集体；应注意，所报道的面积与比例不是直接相关的；在所使用的方法中，测量信号与相应颗粒的 r^6 成比例，即该方法主要过分强调聚集体。

结果说明以下情况：

- 未处理的溶液很难过滤。
- 通过机械处理，聚集体的数量显著减少了。

实施例 3 机械处理使分子量有效减少

如说明部分所述，一些涂布方法可以设定浓度/粘度比，该比率

不能直接通过标准方法制备的聚合物而得到。此外，特定用途(例如喷墨印刷)可规定或建议流变学所要求的分子量的某些上限。

然后可制备高分子半导体溶液用于喷墨印刷方法。

溶液应具有以下性质：

溶剂： 苯甲醚/邻二甲苯（1:1）

浓度(w/v)：14±0.5 g/l

粘度(在 $40s^{-1}$)：10.0±0.6 mPa*s 或 15-18 mPa*s

粘度(在 $500s^{-1}$)：10.0±0.6 mPa*s 或 15-18 mPa*s

然后可制备发黄光的 PPV 衍生物或发蓝光的聚螺芴衍生物的溶液。使用聚合物 P-7(参见实施例 1)和聚合物 P-8(发蓝光的聚螺衍生物，结果类似于 DE 10114477.6 中的聚合物 P12)。

初始时，以类似实施例 1 的方式制备溶液，但使用显著较长的超声处理时间。通过测量粘度来测量超声处理的效果。最后同样对溶液进行 GPC 分析。结果概述于下表：

超声处理时间[h]1)	mPa*s ，在 $40s^{-1}$	mPa*s ，在 $500s^{-1}$
0	327	133
12	194	110
22	120	88
30	82	68
41	33	30
52	20	18.5
59	17	17
GPC 值 2)	Mw/1000	Mn/1000
0 h US	1180	300
59 H US	350	150

表 4：聚合物 P-7 的超声处理

注释：

[1] 在超声浴中，首先进行 30 小时的机械处理(参见实施例 1)，剩余时间使用超声探针 BRANSON SONIFIER 450 DIGI 来继续进行处理；[2] GPC 步骤如实施例 1 所述。

超声处理时间[h][1]	mPa*s ，在 $40s^{-1}$	mPa*s ，在 $500s^{-1}$
0	115	57
8	15	15
14	11.8	11.8
17	11.0	11.0
22	9.9	9.9
GPC 值 [2]	Mw/1000	Mn/1000
0 h US	1220	260
22 h US	560	260

表 5：聚合物 P-8 的超声处理

注释：

1)这里用超声浴专门进行机械处理(参见实施例 1)；2）GPC 步骤如实施例 1 所述。

通过喷墨印刷从由此制得的溶液中制备构建的 PLED。使用 Spectra Galaxy 256/80 或 256/20 印刷头来印刷溶液。

由结果可得到以下结论：

• 本发明的方法也可以得到高分子半导体溶液，其具有不常见的浓度/粘度比。

• 机械处理可以产生分子量的控制减少。

• 已机械处理较长时间的溶液的性质类似理想的牛顿溶液(即不

管所施加的剪切力如何，粘度保持不变)。

实施例 4 本发明方法的可重现性

如说明部分多次强调的，重现性对于工业过程是非常重要的。在本环境中，这表示，首先非常稳定的溶液质量的制备，其次，制备参数非常稳定。

这可由一些实验说明：

如实施例 1(1.2，表 2)所述，对于许多聚合物，其中所报道的数据为多个制备溶液的平均值。这更详细地描述于聚合物 P-4。

为此目的，其使用了 9 种溶液(按类似于实施例 1 的方法制备)。溶液量的变化范围为 5 至 15 l。

所得值示于下表：

				粘度 2)		EL 数据 3)			
溶液编号	初始浓度 [g/l] 1)	US 时间 [h]	最终浓度 [g/l] 1)	在 40s^{-1} [mPas]	在 500s^{-1} [mPas]	最大效率 [Cd/A]	U[V] 在 100 Cd/m^2	参比效率 [Cd/A]	参比 U [V]
P-4-01	4.96	0.75	4.32	9.78	9.52	11.8	3.2	10.5	3.4
P-4-02	4.98	1	4.26	10.80	9.34	10.4	3.2	9.7	3.5
P-4-03	5.04	1.6	4.26	10.50	8.97	10.6	3.4	9.7	3.7
P-4-04	4.96	1.5	4.19	10.20	9.45	11.8	3.2	10.1	3.7
P 4-05	5.01	1.5	4.23	10.60	9.82	10.9	3.2	10.7	3.4
P-4-06	4.97	1.5	4.21	10.20	9.71	11.3	3.4	9.7	3.9
P-4-07	4.98	1.5	4.25	10.60	10.00	11.1	3.4	9.8	3.9
P-4-08	5.03	1.5	4.26	10.60	9.93	12.3	3.2	9.8	3.9
P-4-09	5.09	1.5	4.21	11.14	9.23	10.78	3.2	9.67	3.65
平均值	5.00	1.37	4.24	10.49	9.55	11.22	3.27	9.96	3.67

表 6 聚合物 P-4 的稳定溶液质量的可再现性

注释：1)初始浓度就是初始溶液的实际浓度；最终浓度就是过滤

和稀释后溶液的浓度；2)过滤和稀释后溶液的粘度数据；3)EL 测量：类似于实施例 1 中表 1，在各种情况下对各个溶液分别进行测定；同样地，参比样品如上所述。

实施例 5 所用过滤元件的稳定性

如说明部分所述，很重要的是，经多个操作而没有向高分子半导体溶液中引入杂质。在“溶解”、“机械处理”和 “稀释、包装和储存”步骤中，通过适当选择介质(例如电解抛光的不锈钢、玻璃或熔凝硅石容器、或搪瓷容器、或 PTFE/PFA 涂布的元件)通常可以很容易地达到这一点。对于过滤，情况有点不同，因为此时仅有有限量的溶剂稳定的市售过滤元件。除了一些元件外(非常昂贵的全 PTFE/PFA 元件)，因此常常借助于不是完全稳定的元件。在某些条件下这也是可行的，可通过本实施例来说明。

PALL PROFILE II 型过滤器常常用于上述实施例，其全部由聚丙烯(PP)制成。可得到由 FEP 覆盖的 VITON 制成的密封装置。因此，这些密封装置具有良好的抗溶剂性。但是，PP 不是完全稳定的。

但是，已发现以下事实：接触溶剂后，过滤元件释放一定量的物质。但是，这不会改变过滤器的稳定性。另外，物质的释放与时间密切相关。所释放的物质能被毫无疑问地确定为是具有相对较低分子量的 PP(^{1}H NMR，GPC，与参比样品比较)。

按如下方法进行测试：

将在溶剂(此时为甲苯)中的过滤物质(每种情况下为 100g)在室温下（25℃）放置特定时间(参见下表)，平行制得 5 种溶液。在处理时间终止后，蒸发溶剂，确定萃取物的量，通过 NMR 和 GPC 来分析各种情况下的萃取物。此外，另外通过电子显微镜来检查一些过滤样品的变化。

结果概述于下表：

时间	萃取物的量[mg]	萃取物的确定	萃取后过滤(EM)[1)]
10 分钟	80mg	PP,Mw ∽5000	没有变化
30 分钟	180mg	PP,Mw ∽5000	没有变化
1 小时	220mg	PP,Mw ∽5000	没有变化
24 小时	245mg	PP,Mw ∽5000	没有变化
72 小时	250mg	PP,Mw ∽5000	没有变化

表 7 对于 PALL PROFILE II 滤器的萃取实验，这里为 10"份，0.5μm 筒

注释：1）将电子显微照片(EM)与来自未处理滤器的参比样品进行比较。

这个实验说明以下结论：

• 在仅约 1 小时后，实际上所有溶解的物质已从滤器中滤去；

• 甚至在长期接触溶剂后，滤器仍能保持稳定性。

• 为了避免或减小低分子量 PP 对溶液的污染，建议在使用前，用纯溶剂对滤器漂洗约 1 小时(在实施例 1 至 4 的试验中也是这样做的)。

• 本方法可以使用甚至不是完全稳定的滤器类型，以制备本发明的溶液。

实施例 6 本发明所制备的溶液的储存稳定性

为了检查本发明所制备的溶液是否可以稳定储存较长的时间，进行下列实验。

将聚合物 P-9 溶液（类似于聚合物 P-1 至 P-7，按类似于实施例 1 的方式在甲苯中制备溶液）分散到 1 1 瓶中，该瓶得自 ATMI Packaging(NOW-NP-01-A-GC)。将该瓶放置于铝化的 PE 包(ALDRICH #Z18340-7)中，该包充以氩气，焊接密封。在室温下，将该瓶储存于

溶剂箱中，在特定时间段（参见表 8），自清洁室内的该瓶中取小样，检查该小样以确定浓度、粘度和在 PLED 中的使用性质。随后打开该瓶。所得结果列于下表。

			粘度	EL 数据 2)			
序号	天 1)	浓度 [g/l]	在 $40s^{-1}$ [mPas]	最大效率 [Cd/A]	U[v] 在 100 Cd/m^2	参比效率 [Cd/A]	参比 U [V]
#1	0	5.19	13.8	9.82	3.3	10.2	3.4
#2	30	5.12	13.5	10.77	3.3	10.5	3.6
#3	59	5.05	13.5	10.10	3.7	10.7	3.5
#4	86	5.25	14.4	10.43	3.2	10.4	3.6
#5	122	5.12	14.3	10.40	3.4	10.9	3.5
#6	147	5.17	15.0	10.10	3.4	11.2	3.4
#7	175	5.14	14.3	9.80	3.4	10.0	3.6
#8	215	5.12	14.5	10.20	3.4	10.5	3.9
#9	317	5.19	15.6	9.90	3.2	9.7	3.7
#10	390	5.25	13.9	10.01	3.1	11.2	3.2
Φ	-	5.16	14.3	10.15	3.3	10.5	3.5

表 8 根据本发明所制备的聚合物 P-9 的甲苯溶液的储存稳定性

注释：1)在瓶内开始包装和密封计算的时间；2)EL 测量：类似于实施例 1 中表 1，在各种情况下测量各个样品，同样，参比样品如上所述。

由这些结果可得出以下结论：

•在测量精度内，本发明的溶液可被储存，其浓度、粘度和 PLED 生产的使用性在大于一年内不改变。

专利名称(译)	高分子半导体溶液，其制备方法以及其应用		
公开(公告)号	CN100442567C	公开(公告)日	2008-12-10
申请号	CN02816623.X	申请日	2002-08-22
[标]申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	赫伯特施普赖策 海因里希贝克 威利克罗伊德尔 西比勒贝格 安德烈亚斯索尔		
发明人	赫伯特·施普赖策 海因里希·贝克 威利·克罗伊德尔 西比勒·贝格 安德烈亚斯·索尔		
IPC分类号	H01L51/40 C09D11/00 C08J3/11 C08G61/02 H01L51/05 H01L51/42 H01L51/50		
CPC分类号	C08G61/02 H01L51/0003 H01L51/0004 H01L51/0025 H01L51/0508 H01L51/42 H01L51/5012 Y02E10/549 Y02P70/521		
代理人(译)	郭国清		
审查员(译)	王磊		
优先权	10141624 2001-08-24 DE		
其他公开文献	CN1547780A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种制备不含颗粒的高分子半导体溶液的方法以及它们在制备高分子半导体层方面的应用，所述高分子半导体用于高分子有机发光二极管(PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)或有机激光二极管(O-laser)。