



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109890939 A

(43)申请公布日 2019.06.14

(21)申请号 201780065487.3

曼纽尔·汉布格尔

(22)申请日 2017.10.17

安雅·雅提斯奇

(30)优先权数据

16196589.2 2016.10.31 EP

17152641.1 2017.01.23 EP

(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 郭国清 穆德骏

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.23

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

C09D 11/36(2006.01)

C09D 11/033(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/076431 2017.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/077662 EN 2018.05.03

(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 格雷·比雷

克里斯托夫·莱昂哈德 曾信荣

权利要求书2页 说明书52页 附图7页

(54)发明名称

有机功能材料的制剂

(57)摘要

本发明涉及一种制剂,所述制剂含有至少一种有机功能材料和至少两种不同的有机溶剂,即第一有机溶剂A和第二有机溶剂B制剂,其中第一有机溶剂A具有250-350℃范围内的沸点和>15mPas的粘度,第二有机溶剂B具有200-350℃范围内的沸点和≤10mPas的粘度,所述至少一种有机功能材料在所述第二有机溶剂B中的溶解度是≥5g/l,且第一有机溶剂A的沸点比第二有机溶剂B的沸点高至少10℃。本发明还涉及通过使用这些制剂制备的电致发光器件。

1. 一种制剂,所述制剂含有至少一种有机功能材料和至少两种不同的有机溶剂,即第一有机溶剂A和第二有机溶剂B,其特征在于:

- 所述第一有机溶剂A具有250-350℃范围内的沸点和 $>15\text{mPas}$ 的粘度,
- 所述第二有机溶剂B具有200-350℃范围内的沸点和 $\leq 10\text{mPas}$ 的粘度,
- 所述至少一种有机功能材料在所述第二有机溶剂B中的溶解度是 $\geq 5\text{g/l}$,和
- 所述第一有机溶剂A的沸点比所述第二有机溶剂B的沸点高至少 10°C 。

2. 根据权利要求1所述的制剂,其特征在于所述第一有机溶剂A选自萘衍生物、部分氢化的萘衍生物、完全氢化的萘衍生物、二氢化茛衍生物和完全氢化的蒽衍生物。

3. 根据权利要求1或2所述的制剂,其特征在于,基于所述制剂中的溶剂总量,所述第一有机溶剂A的含量在0.1-50体积%范围内。

4. 根据权利要求1至3中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述第一有机溶剂A具有260-340℃范围内的沸点。

5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述第一有机溶剂A具有 $>20\text{mPas}$,优选 $>25\text{mPas}$,且更优选 $>50\text{mPas}$ 的粘度。

6. 根据权利要求1至5中的一项或多项所述的制剂,其特征在于,基于所述制剂中的溶剂总量,所述第二有机溶剂B的含量在50-99.9体积%范围内。

7. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述第二有机溶剂B具有225-325℃范围内的沸点。

8. 根据权利要求1至7中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂具有15-70mN/m范围内的表面张力。

9. 根据权利要求1至8中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述制剂具有0.8-50mPa·s的粘度。

10. 根据权利要求1至9中的一项或多项所述的制剂,其特征在于,基于所述制剂的总重量,所述制剂中的所述至少一种有机功能材料的含量在0.001-20重量%范围内。

11. 根据权利要求1至10中的一项或多项所述的制剂,其特征在于所述至少一种有机功能材料选自有机导体、有机半导体、有机荧光化合物、有机磷光化合物、有机光吸收化合物、有机光敏化合物、有机光敏化试剂和其它有机光活性化合物,诸如过渡金属、稀土元素、镧系元素和铜系元素的有机金属络合物。

12. 根据权利要求11所述的制剂,其特征在于所述至少一种有机功能材料选自荧光发光体、磷光发光体、主体材料、基质材料、激子阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴导体材料、空穴注入材料、n型掺杂剂、p型掺杂剂、宽带隙材料、电子阻挡材料和空穴阻挡材料。

13. 根据权利要求12所述的制剂,其特征在于所述至少一种有机功能材料是选自空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料和电子注入材料的有机半导体。

14. 根据权利要求13所述的制剂,其特征在于所述至少一种有机半导体选自空穴注入材料、空穴传输材料和发光材料。

15. 根据权利要求13或14所述的制剂,其特征在于所述空穴注入材料和空穴传输材料是聚合化合物或聚合化合物与非聚合化合物的共混物。

16. 根据权利要求13或14所述的制剂,其特征在于所述至少一种发光材料是两种或更

多种不同的低分子量化合物的混合物。

17. 一种用于制备根据权利要求1至16中的一项或多项所述的制剂的方法, 其特征在于将所述至少一种有机功能材料与所述至少两种溶剂混合。

18. 一种用于制备电致发光器件的方法, 其特征在于如下制备所述电致发光器件的至少一个层: 将根据权利要求1至16中的一项或多项所述的制剂沉积、优选印刷、更优选喷墨印刷在表面上并随后干燥。

19. 一种电致发光器件, 其特征在于如下制备至少一个层: 将根据权利要求1至16中的一项或多项所述的制剂沉积、优选印刷、更优选喷墨印刷在表面上并随后干燥。

有机功能材料的制剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制剂,所述制剂含有至少一种有机功能材料和至少两种不同的有机溶剂,即第一有机溶剂A和第二有机溶剂B,其特征在于

[0002] -第一有机溶剂A具有250-350℃范围内的沸点和 $>15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,

[0003] -第二有机溶剂B具有200-350℃范围内的沸点和 $\leq 10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,

[0004] -所述至少一种有机功能材料在第二有机溶剂B中的溶解度是 $\geq 5\text{g/l}$,并且

[0005] -所述第一有机溶剂A的沸点比所述第二有机溶剂B的沸点高至少10℃;

[0006] 以及涉及通过使用这些制剂制备的电致发光器件。

背景技术

[0007] 有机发光器件(OLED)长期以来已经通过真空沉积方法制造。最近已经彻底研究了诸如喷墨印刷的其它技术,因为它们具有诸如节省成本和可按比例放大的优势。多层印刷的主要挑战之一是确定相关参数以在基底上获得均匀的油墨沉积。为了触发这些参数如表面张力、粘度或沸点,可向制剂中添加一些添加剂。

[0008] 技术问题和发明目的

[0009] 已经在用于喷墨印刷的有机电子器件中提出了许多溶剂。然而,在沉积和干燥工序期间起作用的重要参数的数量使得溶剂的选择非常具有挑战性。因此,仍然需要改善含有用于通过喷墨印刷沉积的有机半导体的制剂。本发明的一个目的是提供一种有机半导体的制剂,所述制剂使得能够进行受控沉积以形成具有良好层性质和效率性能的有机半导体层。本发明的另一目的是提供一种有机半导体的制剂,所述制剂在使用例如喷墨印刷方法在基底上沉积和干燥时使得能够实现优异的膜均匀性,由此提供良好的层性质和效率性能。

[0010] 在JP 2015/191792 A2中公开了一种溶质,所述溶质由溶解于第一和第二溶剂中的功能层的构成材料或其前体组成,其中第一溶剂具有第一溶解度参数和第一沸点,第二溶剂具有比第一溶解度参数小的第二溶解度参数和比第一沸点低的第二沸点,第一沸点是 $\geq 250^\circ\text{C}$,第二沸点是 $\geq 170^\circ\text{C}$,第二沸点与第一沸点之差是 $\geq 40^\circ\text{C}$,且第二溶解度参数是 $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 或更小。

[0011] 在EP 2924083 A1中公开了一种用于功能层形成的油墨,所述油墨包括作为溶质的第一组分,作为第一组分的良好溶剂的、沸点在280-350℃范围内的第二组分,所述第二组分是选自以下的至少一种类型:包括至少两个芳族环的芳烃、芳族乙二醇醚、脂族乙二醇醚、脂族乙酸酯和脂族酯,以及作为第一组分的良好溶剂的、沸点在200-300℃范围内的第三组分,所述第三组分是选自以下的至少一种类型:芳族烃、芳族醚和脂族醚,其中第二组分在包括第二组分和第三组分的混合溶剂中的比例是10重量%或更大。

[0012] 在US 2013/256636 A1中公开了用于通过液体涂布方法形成功能层的功能层油墨,其中功能层材料包含大分子或低分子量材料和混合溶剂,所述混合溶剂包含0.1重量%或更多的粘度在0.01-0.05Pa $\cdot$ s范围内的溶剂A和粘度小于0.01Pa $\cdot$ s且沸点低于溶剂A的

溶剂B,所述混合溶剂具有小于 $0.02\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度和 $200\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围内的沸点。

[0013] 在W0 2005/083814 A1中,公开了至少一种含有至少一种高分子量成分的有机半导体在至少三种不同的溶剂A、B和C的溶剂混合物中的溶液。溶剂A和B是所述有机半导体的良好溶剂,溶剂C是所述有机半导体的不良溶剂。

[0014] 在W0 2005/112145 A1中公开了单相的液体组合物(溶液),其包括至少一种有机半导体和至少一种有机溶剂A和至少一种有机溶剂B,其中所述有机半导体包括至少一种高分子量组分,所述有机溶剂A是所述有机半导体的良好溶剂,所述有机溶剂B是有机半导体的不良溶剂,其特征在于溶剂A与B的沸点(b.p.)适用如下关系: $b.p.(A) > b.p.(B)$ 。

[0015] 问题的解决方案

[0016] 本发明的上述目的通过提供一种制剂来实现,所述制剂包括至少一种有机功能材料和至少两种不同的有机溶剂,即第一有机溶剂A和第二有机溶剂B,其特征在于所述第一有机溶剂A具有 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围内的沸点和 $\geq 15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,第二有机溶剂B具有 $200\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围内的沸点和 $\leq 10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,所述至少一种有机功能材料在第二有机溶剂B中的溶解度是 $\geq 5\text{g}/1$,且第一有机溶剂A的沸点比第二有机溶剂B的沸点高至少 10°C 。

[0017] 发明的有益效果

[0018] 发明人令人惊讶地发现,使用本发明的制剂使得能够实现有效的油墨沉积以形成均匀且清晰可辨的功能材料有机层,所述有机层具有良好的层性质和性能。

附图说明

[0019] 图1示出了器件的典型层结构,所述器件包含基底、ITO阳极、空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、绿色发光层(G-EML)、空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)和A1阴极。

[0020] 图2-7示出了在比较例以及在实施例1-6中制备的膜的膜轮廓。

[0021] 图8和9示出了器件实施例1和2的电致发光图像。

具体实施方式

[0022] 本发明涉及一种制剂,所述制剂含有至少一种有机功能材料和至少两种不同的有机溶剂,即第一有机溶剂A和第二有机溶剂B,其特征在于所述第一有机溶剂A具有 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围内的沸点和 $> 15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,第二有机溶剂B具有 $200\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围内的沸点和 $\leq 10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,所述至少一种有机功能材料在第二有机溶剂B中的溶解度是 $\geq 5\text{g}/1$,且第一有机溶剂A的沸点比第二有机溶剂B的沸点高至少 10°C 。

[0023] 优选实施方式

[0024] 在一个优选的实施方式中,所述制剂的特征在于所述第一有机溶剂A选自萘衍生物、部分氢化的萘衍生物例如四氢萘衍生物、完全氢化的萘衍生物例如十氢萘衍生物、二氢化茚衍生物和完全氢化的蒽衍生物。

[0025] 在本申请上下文中使用的表述“衍生物”是指核心结构例如萘核心或部分/完全氢化的萘核心被取代基R至少单取代或多取代。

[0026] R在每次出现时相同或不同,为

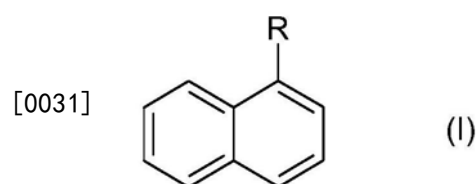
[0027] -具有1-12个碳原子的直链烷基基团或具有3-12个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}$

≡C-代替,且其中一个或多个氢原子可以被F代替,或被具有4-14个碳原子且可以被一个或多个非芳族R¹基团取代的芳基或杂芳基基团代替,在同一个环上或在两个不同环上的多个取代基R¹可以一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代,或者两个R可以一起形成具有4-14个碳原子的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代,或者

[0028] -具有4-14个碳原子且可以被一个或多个非芳族R¹基团取代的芳基或杂芳基基团,在同一个环上或在两个不同环上的多个取代基R¹可以一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代,或者两个R可以一起形成具有4-14个碳原子的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代。

[0029] 在一个更优选的实施方式中,所述制剂的特征在于第一有机溶剂A选自萘衍生物、四氢萘衍生物和十氢萘衍生物。

[0030] 如果所述第一有机溶剂A是萘衍生物,则它优选是根据通式(I)的溶剂,



[0032] 其中

[0033] R为

[0034] -具有1-12个碳原子的直链烷基基团或具有3-12个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被-O-、-S-、-NR¹-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替,且其中一个或多个氢原子可以被F代替,或被具有4-14个碳原子且可以被一个或多个非芳族R¹基团取代的芳基或杂芳基基团,在同一个环上或在两个不同环上的多个取代基R¹可以一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代,或者

[0035] -具有4-14个碳原子且可以被一个或多个非芳族R¹基团取代的芳基或杂芳基基团,在同一个环上或在两个不同环上的多个取代基可以一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族的环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代,或者两个R可以一起形成具有4-14个碳原子的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族的环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代,并且

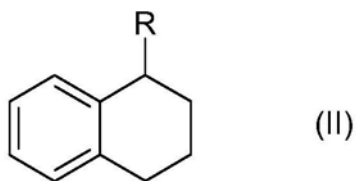
[0036] R¹在每种情况中相同或不同,且为具有1-12个碳原子的直链烷基或烷氧基基团或具有3-20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被-O-、-S-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替。

[0037] 优选地,R是具有6-10个碳原子的环状烷基基团,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被-O-、-S-、-NR¹-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C≡C-代替,或者具有6-10个碳原子且可以被一个或多个取代基R¹取代的芳基或杂芳基基团,在同一个环上或在两个不同环上的多个取代基R¹可以一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族的环系,所述环系可以被多个取代基R¹取代。

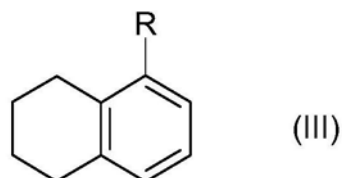
[0038] 在第一最优的实施方式中,所述萘衍生物是1-环己基萘或1-苯基萘。

[0039] 如果所述第一有机溶剂A是四氢萘衍生物,则它优选是根据通式(II)或(III)的溶

剂,



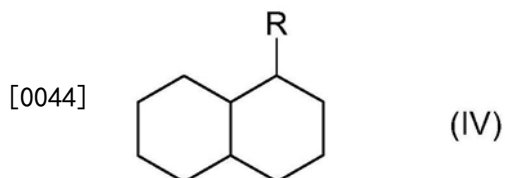
[0040]



[0041] 其中R可以具有上述对于式 (I) 给出的含义。

[0042] 在第二最优的实施方式中,四氢萘衍生物是1-苯基-1,2,3,4-四氢萘。

[0043] 如果所述第一有机溶剂A是十氢萘衍生物,则它优选是通式 (IV) 的溶剂,



[0045] 其中R可以具有上述对于式 (I) 给出的含义。

[0046] 在第三最优的实施方式中,所述十氢萘衍生物是1-环己基十氢萘或1-苯基十氢萘。

[0047] 所述第一有机溶剂A具有250-350℃,优选为260-340℃,且最优选为270-330℃的沸点。

[0048] 所述第一有机溶剂A的熔点优选低于25℃,这意味着所述第一有机溶剂A在室温下是液体。

[0049] 基于制剂中的有机溶剂总量,所述第一有机溶剂A的含量为0.1-50体积%,更优选为0.1至≤25体积%,更优选为0.1-10体积%,且最优选为0.1-5体积%。

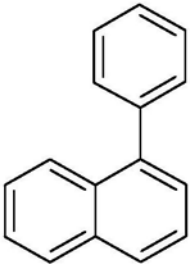
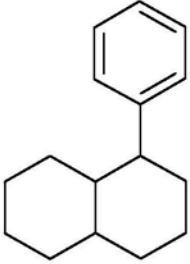
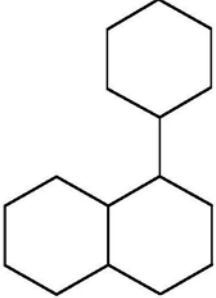
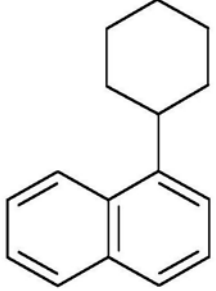
[0050] 所述第一有机溶剂A的粘度为>15mPas,优选>20mPas,更优选>25mPas,且最优选>50mPas。

[0051] 所述至少一种有机功能材料在所述第一有机溶剂A中的溶解度为≥5g/l。

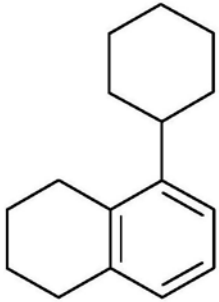
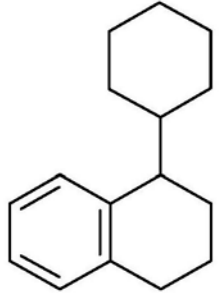
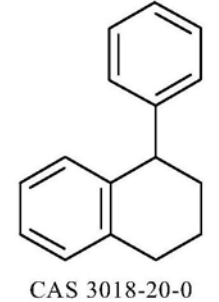
[0052] 优选的第一溶剂A的实例和它们的沸点 (BP) 和熔点 (MP) 示出在以下表1中。

[0053] 表1: 优选的第一有机溶剂A和它们的沸点 (BP) 和熔点 (MP)。

[0054]

溶剂 A	BP(°C)	MP(°C)
 CAS 605-02-7 1-苯基萘	324	在室温下为液体
 CAS 858198-92-2 1-苯基十氢萘	301	在室温下为液体
 CAS 22236-62-0 1-环己基十氢萘	301	在室温下为液体
 CAS 3042-69-1 环己基萘	300	在室温下为液体

[0055]

 CAS 90501-15-8 5-环己基-1,2,3,4-四氢萘	341	在室温下为液体
 CAS 80039-48-1 1-环己基-1,2,3,4-四氢萘	322	在室温下为液体
 CAS 3018-20-0 1-苯基-1,2,3,4-四氢萘	320	在室温下为液体

[0056] 本申请的制剂包括至少一种与所述第一有机溶剂A不同的第二有机溶剂B。所述第二有机溶剂B与所述第一有机溶剂A一起使用。

[0057] 适合的第二有机溶剂B优选是如下的有机溶剂，所述有机溶剂尤其包括酮、醚、酯、酰胺如二-C₁₋₂-烷基甲酰胺、硫化合物、硝基化合物、烃、卤代烃如氯化烃、芳族烃或杂芳族烃如萘衍生物和卤代芳族烃或杂芳族烃。

[0058] 优选地，所述第二有机溶剂B可选自以下类别之一：取代和未取代的芳族或直链醚，例如3-苯氧基甲苯或苯甲醚；取代或未取代的芳烃衍生物，例如环己基苯；取代或未取代的二氢化茚，例如六甲基二氢化茚；取代或未取代的芳族或直链酮，例如二环己基甲酮；取代或未取代的杂环化合物，例如吡咯烷酮、吡啶、吡嗪；其它氟代或氯代的芳族烃，取代或未取代的萘，例如烷基取代的萘，例如1-乙基萘。

[0059] 特别优选的第二有机溶剂B是例如1-乙基-萘、2-乙基萘、2-丙基萘、2-(1-甲基乙基)-萘、1-(1-甲基乙基)-萘、2-丁基萘、1,6-二甲基萘、2,2'-二甲基联苯、3,3'-二甲基联苯、1-乙酰基萘、1,2,3,4-四甲基苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1,2,4-三氯苯、1,2-二氢萘、1,2-二甲基萘、1,3-苯并间二氧杂环戊烯、1,3-二异丙基苯、1,3-二甲基

萘、1,4-苯并二氧杂环己烷、1,4-二异丙基苯、1,4-二甲基萘、1,5-二甲基四氢化萘、1-苯并噻吩、硫杂萘、1-溴萘、1-氯甲基萘、1-甲氧基萘、1-甲基萘、2-溴-3-溴甲基萘、2-溴甲基萘、2-溴萘、2-乙氧基萘、2-异丙基-苯甲醚、3,5-二甲基-苯甲醚、5-甲氧基二氢化茚、5-甲氧基吡啶、5-叔丁基-间二甲苯、6-甲基喹啉、8-甲基喹啉、苯乙酮、苯并噻唑、乙酸苯甲基酯、丁基苯基醚、环己基苯、十氢萘酚、二甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苯基醚、苯丙酮、己基苯、六甲基二氢化茚、异色满、乙酸苯酯、苯丙酮、藜芦醚、吡咯烷酮、N,N-二丁基苯胺、己酸环己酯、异戊酸薄荷酯、二环己基甲酮、月桂酸乙酯、癸酸乙酯。

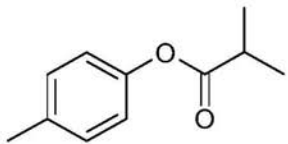
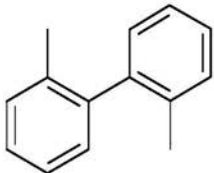
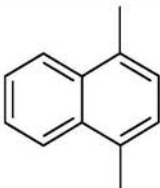
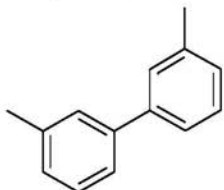
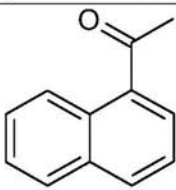
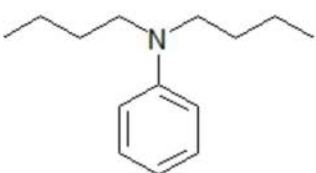
[0060] 所述第二有机溶剂B具有200-350℃,优选225-325℃,且最优选250-300℃的沸点。

[0061] 基于制剂中的有机溶剂总量,优选所述第二有机溶剂B的含量为50-99.9体积%,更优选为75-99.9体积%,且最优选为90-99.9体积%。

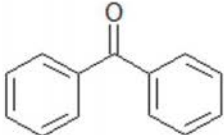
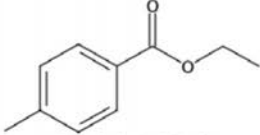
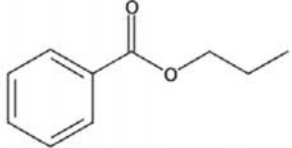
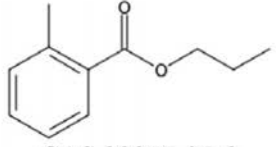
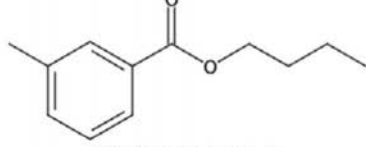
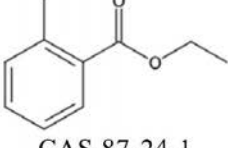
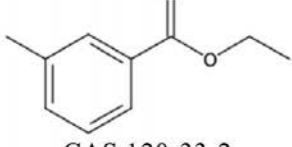
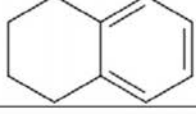
[0062] 所述至少一种有机功能材料在所述第二有机溶剂B中的溶解度为 $\geq 5\text{g/l}$,优选 $\geq 10\text{g/l}$ 。

[0063] 表2: 优选的第二有机溶剂B和它们的沸点 (BP) 和熔点 (MP)。

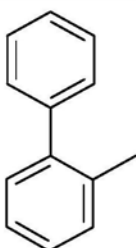
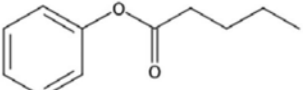
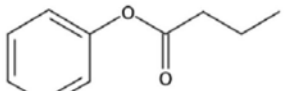
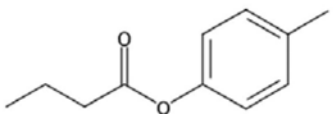
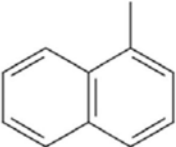
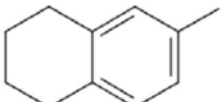
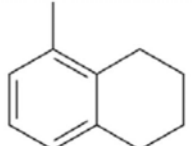
[0065]

 CAS 103-93-5 异丁酸对甲苯基酯	237	在室温下为液体
 CAS 605-39-0 2,2'-二甲基联苯	259	18
 CAS 571-58-4 1,4-二甲基萘	267	-18
 CAS 612-75-9 3,3'-二甲基联苯	279	5-7
 CAS 941-98-0 1-乙酰基萘	302	10.5
 CAS 613-29-6 N,N-二丁基苯胺	275	在室温下为液体

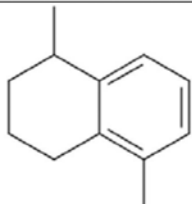
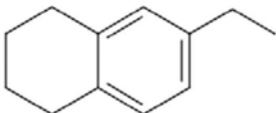
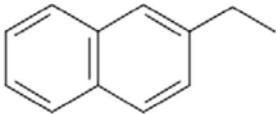
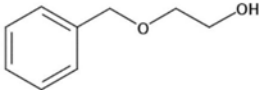
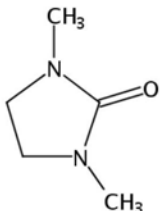
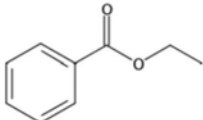
[0066]

 CAS 119-60-8 二环己基甲酮	266	在室温下为液体
 CAS 94-08-6 对甲基苯甲酸乙酯	232	在室温下为液体
 CAS 2315-68-6 苯甲酸丙酯	211	在室温下为液体
 CAS 32357-25-8 2-甲基苯甲酸丙酯	240	在室温下为液体
 CAS 6640-77-3 间甲基苯甲酸丁酯	268	在室温下为液体
 CAS 87-24-1 邻甲基苯甲酸乙酯	227	在室温下为液体
 CAS 120-33-2 间甲基苯甲酸乙酯	234	在室温下为液体
 207	207	在室温下为液体

[0067]

CAS 119-64-2 四氢化萘		
 CAS 643-58-3 2-甲基联苯	255	在室温下为液体
 CAS 20115-23-5 戊酸苯酯	297	在室温下为液体
 CAS 4346-18-3 丁酸苯酯	225	在室温下为液体
 CAS 14617-92-6 丁酸 4-甲基苯酯	244	在室温下为液体
 CAS 90-12-0 1-甲基萘	243	在室温下为液体
 CAS 1680-51-9 6-甲基四氢化萘	229	在室温下为液体
 CAS 2809-64-5 5-甲基四氢化萘	234	在室温下为液体
	239	-

[0068]

 CAS 21564-91-0 1,5-二甲基四氢化萘		
 CAS 22531-20-0 6-乙基四氢化萘	244	-
 CAS 939-27-5 2-乙基萘	258	在室温下为液体
 CAS 622-08-2 2-(苯基甲氧基)乙醇	256	在室温下为液体
 CAS 80-73-9 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮	221	在室温下为液体
 CAS 93-89-0 苯甲酸乙酯	212	-34

[0069] 基于制剂的总重量,制剂中的所述至少一种有机功能材料的含量为0.001-20重量%,优选0.01-10重量%,更优选0.1-5重量%,且最优选0.3-5重量%。

[0070] 此外,本发明的制剂具有优选为0.8-50mPa·s范围内,更优选为1-40mPa·s范围内,且最优选为2-15mPa·s范围内的粘度。

[0071] 本发明的制剂和溶剂的粘度是使用Discovery AR3型(Thermo Scientific)的1°锥板旋转流变仪测量。该设备使得能够对温度和剪切速率进行精确的控制。粘度的测量是在25.0℃(+/-0.2℃)的温度和500s⁻¹的剪切速率下进行。每个样品测量三次,并将所获得的测定值取平均值。

[0072] 本发明的制剂具有优选为15-70mN/m范围内,更优选为10-50mN/m范围内,且最优

选为20-40mN/m范围内的表面张力。

[0073] 优选地,所述有机溶剂共混物包括15-70mN/m范围内,更优选为10-50mN/m范围内,且最优选为20-40mN/m范围内的表面张力。

[0074] 表面张力可以使用FTA (First Ten Angstrom) 1000接触角测角器在20℃测量。该方法的细节可获自First Ten Angstrom,如由Roger P.Woodward博士“使用液滴形状法测量表面张力(Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method)”所公开的。优选地,可以使用悬滴法测定表面张力。这种测量技术把从针头排出的液滴分散在整体的液相或气相中。液滴的形状由表面张力、重力和密度差之间的关系产生。使用悬滴法,使用<http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/drop-shape-analysis>从悬滴的阴影图像计算表面张力。使用常用且可商购获得的高精度液滴形状分析工具,即来自First Ten Angstrom的FTA1000,进行所有的表面张力测量。通过软件FTA1000测定表面张力。所有的测量在20℃到25℃的室温下进行。标准操作程序包括使用新的一次性液滴分配系统(注射器和针头)测定每种制剂的表面张力。在一分钟的时间内测量每一个液滴,进行六十次测量,然后取平均值。每种制剂测量三个液滴。最终的数值是所述测量的平均值。所述工具定期用具有已知表面张力的多种液体进行相互校验。

[0075] 本发明的制剂包括至少一种可用于生产电子器件功能层的有机功能材料。功能材料通常是在电子器件的阳极和阴极之间引入的有机材料。

[0076] 术语有机功能材料尤其是表示有机导体、有机半导体、有机荧光化合物、有机磷光化合物、有机光吸收化合物、有机光敏化合物、有机光敏化试剂和其它有机光活性化合物。术语有机功能材料另外包含过渡金属、稀土元素、镧系元素和铜系元素的有机金属络合物。

[0077] 所述有机功能材料选自荧光发光体、磷光发光体、主体材料、基质材料、激子阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴导体材料、空穴注入材料、n型掺杂剂、p型掺杂剂、宽带隙材料、电子阻挡材料和空穴阻挡材料。

[0078] 有机功能材料的优选实施方式详细地公开在WO 2011/076314A1中,所述文献通过引用并入本申请。

[0079] 在一个优选的实施方式中,有机功能材料是选自空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料和电子注入材料的有机半导体。

[0080] 有机功能材料可以是低分子量化合物、聚合物、低聚物或树枝状大分子,有机功能材料还可以是混合物的形式。因此,本发明的制剂可以包括两种或更多种不同的低分子量化合物、一种低分子量化合物和一种聚合物或两种聚合物(共混物)。

[0081] 有机功能材料经常通过前线轨道的性质来描述,如下文更详细描述。材料的分子轨道,特别是最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO),其能级和最低三重态T₁的能量或最低激发单重态S₁的能量,可以基于量子化学计算来估算。为了计算无金属的有机物质的这些性质,首先使用“基态/半经验/默认自旋/AM1/电荷0/自旋单重态”方法进行几何结构优化。随后基于优化的几何结构进行能量计算。这里使用“TD-SCF/DFT/默认自旋/B3PW91”方法和“6-31G(d)”基组(电荷0,自旋单重态)进行。对于含金属化合物,通过“基态Hartree-Fock/默认自旋/LanL2MB/电荷0/自旋单重态”方法进行几何结构的优化。与上述对于有机物质所述类似地进行能量计算,不同之处在于对于金属原子采用“LanL2DZ”基组,而对于配体采用“6-31G(d)”基组。能量计算以哈特里为单位给出HOMO能级HE_h或LUMO

能级LEh。参照循环伏安法测量值校准的以电子伏特为单位的HOMO能级和LUMO能级由此如下确定：

[0082] $\text{HOMO (eV)} = (\text{HEh} * 27.212) - 0.9899 / 1.1206$

[0083] $\text{LUMO (eV)} = (\text{LEh} * 27.212) - 2.0041 / 1.385$

[0084] 对于本申请的目的,将这些数值分别看作是材料的HOMO和LUMO能级。

[0085] 最低三重态T₁定义为具有最低能量的三重态的能量,其产生自所述的量子化学计算。

[0086] 最低激发单重态S₁定义为具有最低能量的激发单重态的能量,其产生自所述的量子化学计算。

[0087] 本文中所述的方法不依赖于所使用的软件包且总是给出相同的结果。为此目的经常使用的程序的实例是“Gaussian09W”(Gaussian公司)和Q-Chem 4.1 (Q-Chem公司)。

[0088] 具有空穴注入性质的化合物,在本文中也称为空穴注入材料,简化或促进了空穴即正电荷从阳极到有机物层中的传输。通常,空穴注入材料具有处于阳极能级的区域的或超过阳极能级的HOMO能级,即,一般而言为至少-5.3 eV。

[0089] 具有空穴传输性能的化合物,在本文中也称为空穴传输材料,能够传输通常从阳极或相邻的层如空穴注入层注入的空穴,即正电荷。空穴传输材料通常具有优选地至少为-5.4 eV的高HOMO能级。取决于电子器件的结构,还可使用空穴传输材料作为空穴注入材料。

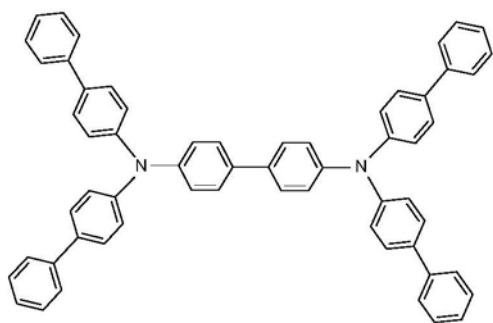
[0090] 具有空穴注入和/或空穴传输性能的优选化合物包括例如三芳基胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻、噻蒽、二苯并对二噻英、吩噻噻、呋唑、萘、噻吩、吡咯和呋喃以及它们的衍生物和其他具有高HOMO (HOMO=最高占有分子轨道)的含有O、S或N的杂环。

[0091] 作为具有空穴注入和/或空穴传输性能的化合物,尤其可以提及的是苯二胺衍生物 (US3615404)、芳基胺衍生物 (US 3567450)、氨基取代的查耳酮衍生物 (US 3526501)、苯乙烯基蒽衍生物 (JP-A-56-46234)、多环芳族化合物 (EP 1009041)、多芳基烷烃衍生物 (US 3615402)、茚酮衍生物 (JP-A-54-110837)、腈衍生物 (US 3717462)、酰基腈、二苯乙烯衍生物 (JP-A-61-210363)、硅氮烷衍生物 (US 4950950)、聚硅烷 (JP-A-2-204996)、苯胺共聚物 (JP-A-2-282263)、噻吩低聚物 (JP 平成1 (1989) 211399)、聚噻吩、聚 (N-乙烯基呋唑) (PVK)、聚吡咯、聚苯胺和其它导电大分子、卟啉化合物 (JP-A-63-2956965、US 4720432)、芳族二甲亚基型化合物、呋唑化合物,例如CDBP、CBP、mCP、芳族叔胺和苯乙烯胺化合物 (US 4127412),例如联苯胺类型的三苯基胺、苯乙烯胺类型的三苯基胺和二胺类型的三苯基胺。还可使用芳基胺树枝状大分子 (JP平成8 (1996) 193191)、单体的三芳基胺 (US 3180730)、包含一个或多个乙烯基基团和/或至少一个含有活性氢的官能团的三芳基胺 (US 3567450和US 3658520),或四芳基二胺(两个叔胺单元通过芳基基团连接)。在分子中还可以存在更多的三芳基氨基基团。酞菁衍生物、萘酞菁衍生物、丁二烯衍生物和噻啉衍生物,例如二吡嗪并[2,3-f:2',3'-h]-噻啉六甲腈,也是适合的。

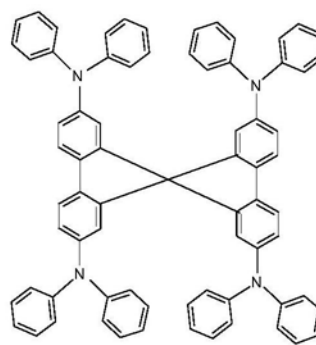
[0092] 优选含有至少两个叔胺单元的芳族叔胺 (US 2008/0102311 A1、US 4720432和US 5061569),例如,NPD (α-NPD=4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯) (US 5061569)、TPD 232 (=N,N'-双(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯)或MTDATA (MTDATA或m-MTDATA=4,4',4''-三[3-甲基苯基]苯基氨基]三苯基胺) (JP-A-4-

308688)、TBDB(=N,N,N',N'-四(4-联苯)二氨基联二苯叉)、TAPC(=1,1-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷)、TAPPP(=1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-3-苯基丙烷)、BDTAPVB(=1,4-双[2-[4-[N,N-二(对甲苯基)氨基]苯基]乙烯基]苯)、TTB(=N,N,N',N'-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯)、TPD(=4,4'-双[N-3-甲基苯基]-N-苯基氨基)联苯)、N,N,N',N'-四苯基-4,4''-二氨基-1,1',4',1'',4'',1'''-四联苯,同样还有包含咔唑单元的叔胺,例如,TCTA(=4-(9H-咔唑-9-基)-N,N-双[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]苯胺)。同样优选根据US 2007/0092755A1的六氮杂联三苯叉化合物和酞菁衍生物(例如,H₂Pc、CuPc(=铜酞菁)、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc)。

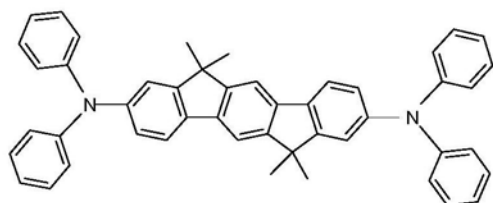
[0093] 特别优选的是式(TA-1)至(TA-12)的以下三芳基胺化合物,其公开在EP 1162193 B1、EP 650955 B1、Synth.Metals 1997,91(1-3),209、DE 19646119 A1、WO 2006/122630 A1、EP 1860097 A1、EP 1834945 A1、JP 08053397 A、US 6251531 B1、US 2005/0221124、JP 08292586 A、US 7399537 B2、US 2006/0061265 A1、EP 1661888和WO 2009/041635中。所述式(TA-1)至(TA-12)的化合物还可以被取代:



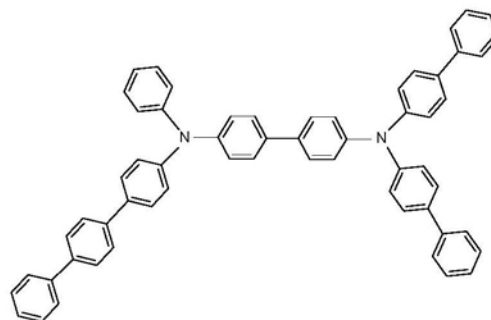
式 TA-1



式 TA-2

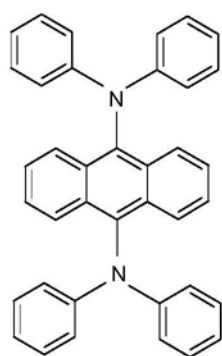


式 TA-3

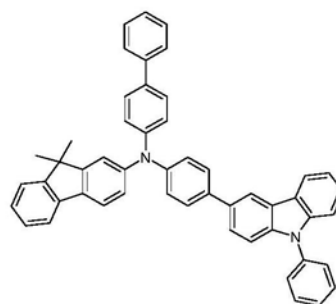


式 TA-4

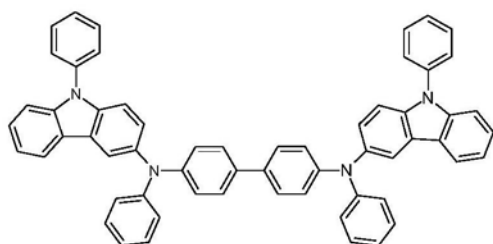
[0094]



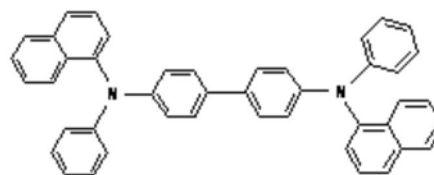
式 TA-5



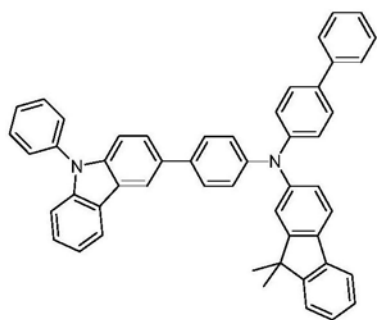
式 TA-6



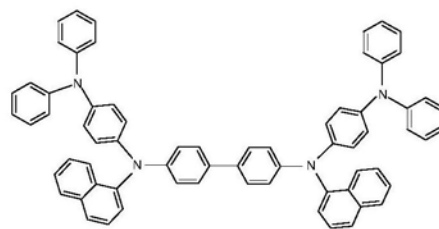
式 TA-7

NPB = α -NPD

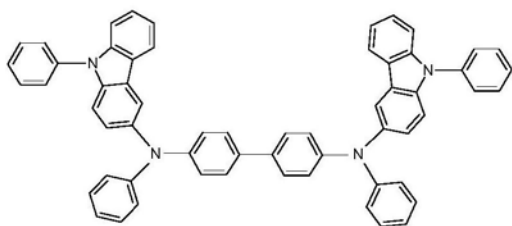
式 TA-8



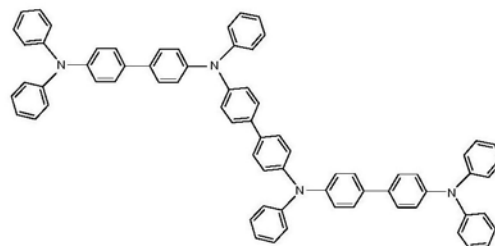
[0095] 式 TA-9



式 TA-10



式 TA-11



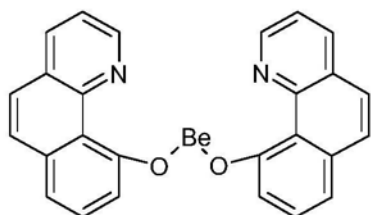
式 TA-12

[0096] 可以用作空穴注入材料的另外的化合物描述在EP 0891121 A1和EP 1029909 A1中,注入层一般描述在US 2004/0174116 A1中。

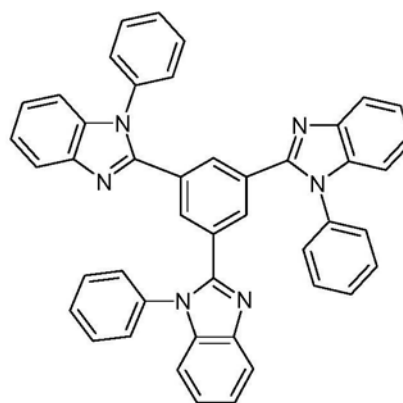
[0097] 通常用作空穴注入材料和/或空穴传输材料的这些芳基胺和杂环化合物优选在聚合物中产生大于-5.8eV(相对于真空能级)的HOMO,特别优选大于-5.5eV的HOMO。

[0098] 具有电子注入性能和/或电子传输性能的化合物是例如吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、咪唑、喹啉、喹喔啉、蒽、苯并蒽、茈萸、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦和吩嗪及其衍生物,以及三芳基硼烷和另外的具有低LUMO(LUMO=最低未占分子轨道)的含O、S或N的杂环化合物。

[0099] 用于电子传输层和电子注入层的特别适合的化合物是8-羟基喹啉的金属螯合物(例如LiQ、AlQ₃、GaQ₃、MgQ₂、ZnQ₂、InQ₃、ZrQ₄)、BA1Q、Ga羟基喹啉络合物、4-氮杂菲-5-酚-Be络合物(US 5529853 A,参考式ET-1)、丁二烯衍生物(US 4356429)、杂环光学增亮剂(US 4539507)、苯并咪唑衍生物(US 2007/0273272 A1),例如、TPBI(US 5766779,参考式ET-2)、1,3,5-三嗪,例如螺双茈萸基三嗪衍生物(例如根据DE 102008064200)、茈萸、蒽、并四苯、茈萸、树枝状大分子、并四苯(例如,红荧烯衍生物)、1,10-菲咯啉衍生物(JP 2003-115387、JP 2004-311184、JP 2001-267080、WO 02/043449)、硅杂环戊二烯衍生物(EP 1480280、EP 1478032、EP 1469533)、硼烷衍生物,例如含Si的三芳基硼烷衍生物(US 2007/0087219 A1,参考式ET-3)、吡啶衍生物(JP 2004-200162)、菲咯啉,特别是1,10-菲咯啉衍生物,例如BCP和Bphen,以及通过联苯或其它芳族基团连接的多种菲咯啉(US 2007-0252517 A1)或连接于蒽的菲咯啉(US2007-0122656A1,参考式ET-4和ET-5)。



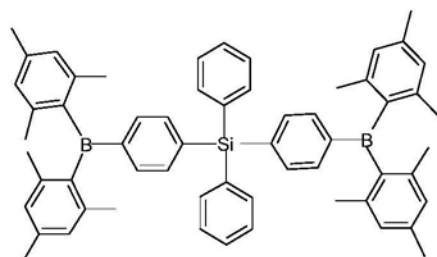
式 ET-1



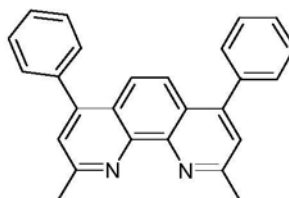
TPBI

2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)
式 ET-2

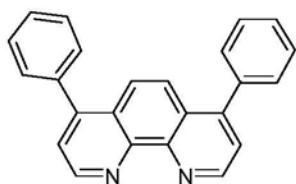
[0100]



式 ET-3

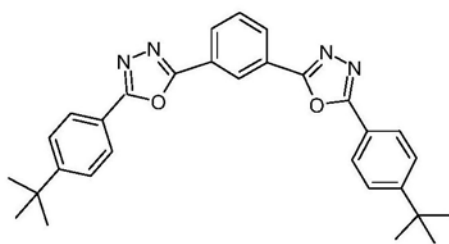


式 ET-4

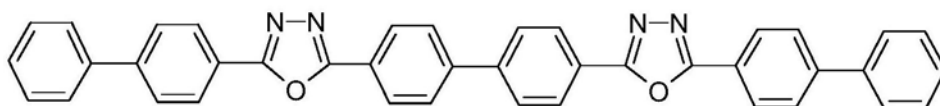


式 ET-5

[0101] 同样适合的是杂环的有机化合物,例如,噻喃二氧化物、噻唑、三唑、咪唑或噁二唑。含N的五元环的使用实例例如噻唑类,优选1,3,4-噻唑,例如式ET-6、ET-7、ET-8和ET-9的化合物,这些尤其公开在US 2007/0273272A1中;噻唑、噁二唑、噻二唑、三唑,尤其参见US 2008/0102311A1和Y.A.Levin,M.S.Skorobogatova,Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967 (2),339-341,优选式ET-10的化合物、硅杂环戊二烯衍生物。优选的化合物是以下的式(ET-6)至(ET-10):

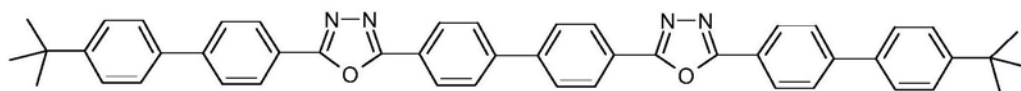


式 ET-6

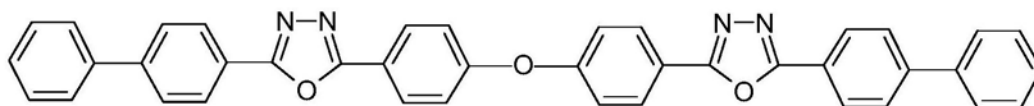


式 ET-7

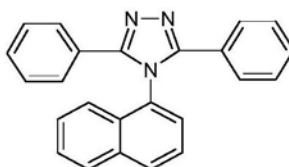
[0102]



式 ET-8



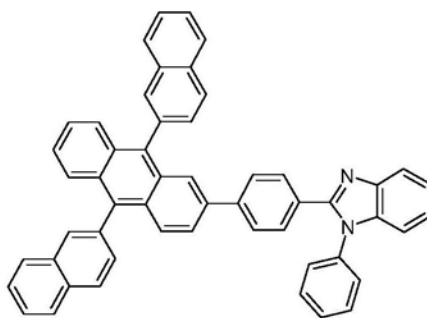
式 ET-9



式 ET-10

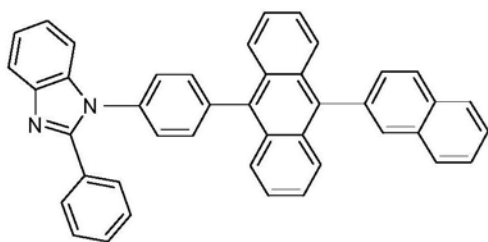
[0103] 还可使用如下有机化合物例如茚酮、茚亚基甲烷、茚四甲酸、茚醌二甲烷、二苯醌、茚酮和茚醌二乙二胺及其衍生物。

[0104] 优选的是2,9,10-取代的茚(被1-或2-萘基和4-或3-联苯基取代)或含有两个茚单元分子(US 2008/0193796 A1,参考式ET-11)。还非常有利的是,9,10-取代的茚单元连接于苯并咪唑衍生物(US 2006/147747A和EP 1551206 A1,参考式ET-12和ET-13)。

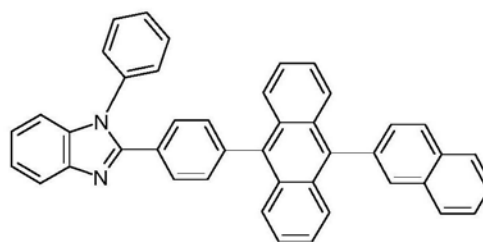


式 ET-11

[0105]



式 ET-12



式 ET-13

[0106] 能够产生电子注入和/或电子传输性能的化合物优选产生小于-2.5eV (相对于真空能级) 的LUMO, 特别优选小于-2.7eV的LUMO。

[0107] 本发明的制剂可以包括发光体。术语发光体表示如下材料, 在可以通过转移任何类型的能量而发生激发之后, 所述材料可以辐射跃迁到基态并发光。一般而言, 已知两种类型的发光体, 即, 荧光发光体和磷光发光体。术语荧光发光体表示其中发生从激发单重态到基态的辐射跃迁的材料或化合物。术语磷光发光体优选表示含有过渡金属的发光材料或化合物。

[0108] 发光体经常也被称为掺杂剂, 在这种情况下该掺杂剂在体系中引起上述性能。在包括基质材料和掺杂剂的体系中的掺杂剂是指在混合物中具有较小比例的那种组分。相应地, 在包括基质材料和掺杂剂的体系中的基质材料是指在混合物中具有较大比例的那种组分。相应地, 术语磷光发光体也可以理解为例如磷光掺杂剂。

[0109] 能够发射光的化合物尤其包括荧光发光体和磷光发光体。这些尤其包括含有二苯乙烯、二苯乙烯胺、苯乙烯胺、香豆素、红荧烯、罗丹明、噻唑、噻二唑、青色素、噻吩、对苯亚基、花、酞菁、卟啉、酮、喹啉、亚胺、蒽和/或蒽结构的化合物。特别优选如下化合物, 即使在室温下也能够以高效率从三重态发光, 即表现出电致磷光而非电致荧光的化合物, 所述化合物通常引起能量效率增加。适合于这种目的的首选是含有原子序数大于36的重原子的化合物。优选的是满足上述条件的含有d或f-过渡金属的化合物。在这里特别优选的是含有第8-10族元素 (Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt) 的相应化合物。在这里适合的功能化合物是例如多种络合物, 如描述在例如WO 02/068435 A1、WO 02/081488 A1、EP 1239526 A2和WO 2004/026886 A2中。

[0110] 可以起到荧光发光体作用的优选化合物通过以下实例描述。优选的荧光发光体选自单苯乙烯胺、二苯乙烯胺、三苯乙烯胺、四苯乙烯胺、苯乙烯膦、苯乙烯基醚和芳基胺。

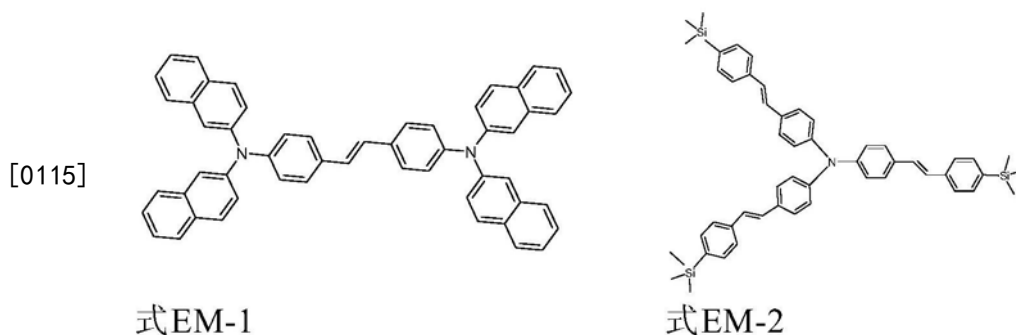
[0111] 单苯乙烯胺是指含有一个取代的或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳

族胺的化合物。二苯乙烯胺是指含有二个取代的或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳族胺的化合物。三苯乙烯胺是指含有三个取代的或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳族胺的化合物。四苯乙烯胺是指含有四个取代的或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺、优选芳族胺的化合物。苯乙烯基基团特别优选地是二苯乙烯,其还可以被进一步取代。相应膦和醚以与胺类似的方式定义。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺是指含有三个直接键合于氮的取代的或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选是稠环体系,优选具有至少14个芳族环原子的稠环体系。其优选的实例是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族苝胺、或芳族苝二胺。芳族蒽胺是指其中一个二芳基氨基基团直接键合于、优选在9-位直接键合于蒽基团的化合物。芳族蒽二胺是指其中两个二芳基氨基基团直接键合于、优选在2,6-位或9,10-位直接键合于蒽基团的化合物。芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族苝胺和芳族苝二胺与之类似地定义,其中二芳基氨基基团优选地键合于芘的1位或1,6-位。

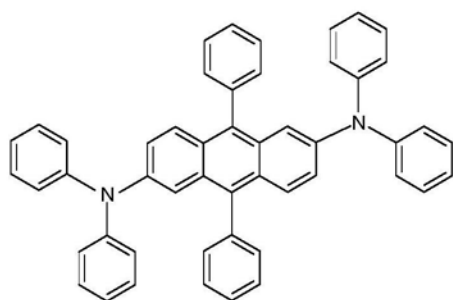
[0112] 其它优选的荧光发光体选自茚并芴胺或茚并芴二胺,其尤其描述在W0 2006/122630中;苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺,其尤其描述在W0 2008/006449中;和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺,其尤其描述在W0 2007/140847中。

[0113] 可以用作荧光发光体的苯乙烯胺类别的化合物的实例是在W0 2006/000388、W0 2006/058737、W0 2006/000389、W0 2007/065549和W0 2007/115610中描述的取代的或未取代的三(二苯乙烯)胺或掺杂剂。二(苯乙烯基)苯和二(苯乙烯基)联苯衍生物描述在US 5121029中。另外的苯乙烯胺可以在US 2007/0122656 A1中找到。

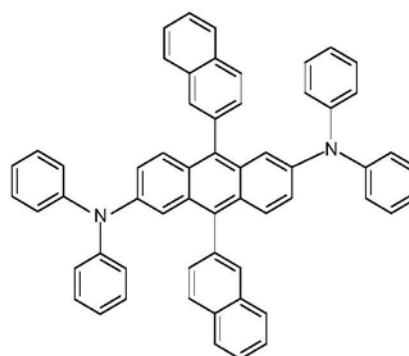
[0114] 特别优选的苯乙烯胺化合物是在US 7250532 B2中描述的式EM-1的化合物以及在DE 10 2005 058557 A1中描述的式EM-2的化合物:



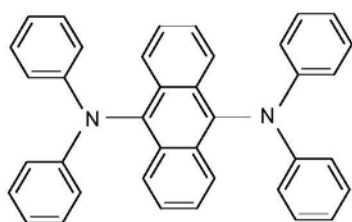
[0116] 特别优选的三芳基胺化合物是在CN 1583691 A、JP 08/053397 A和US 6251531 B1、EP 1957606 A1、US 2008/0113101 A1、US 2006/210830 A、W0 2008/006449和DE 102008035413中公开的式EM-3至式EM-15化合物及其衍生物:



式EM-3

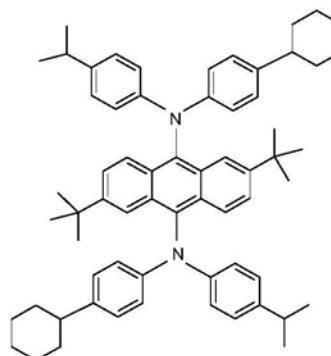


式EM-4

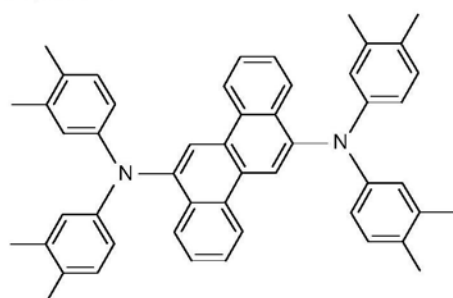


[0117]

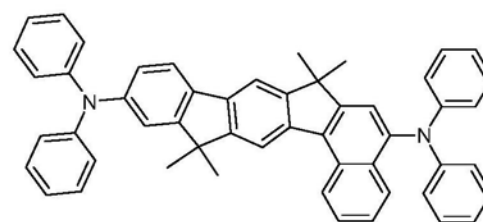
式EM-5



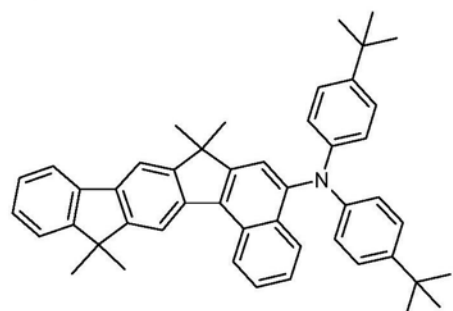
式EM-6



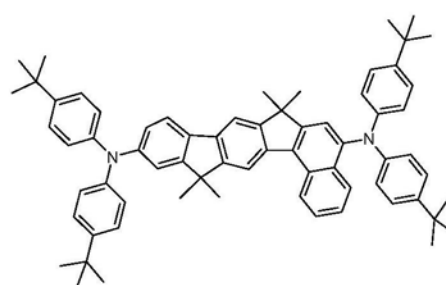
式EM-7



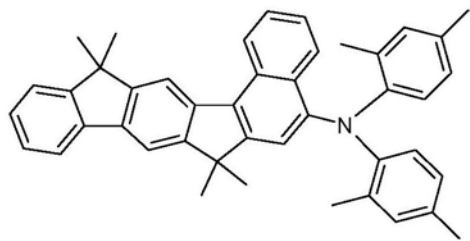
式EM-8



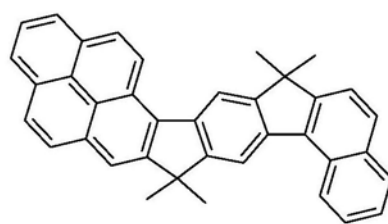
式EM-9



式EM-10

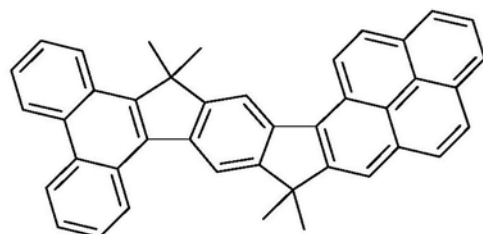


式EM-11

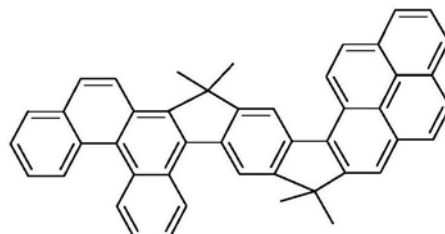


式EM-12

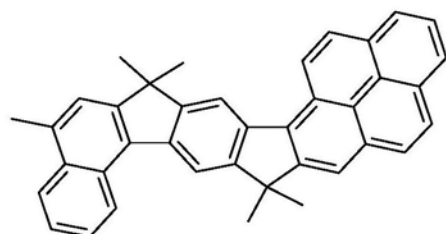
[0118]



式EM-13



式EM-14



式EM-15

[0119] 可以用作荧光发光体的其它优选的化合物选自萘衍生物、蒽衍生物、并四苯衍生物、苯并蒽衍生物、苯并菲衍生物(US 102009005746)、茚衍生物、荧蒽衍生物、二茚并茚衍生物、茚并茚衍生物、菲衍生物、茚衍生物(US 2007/0252517 A1)、芘衍生物、苝衍生物、十环烯衍生物、晕苯衍生物、四苯基环戊二烯衍生物、五苯基环戊二烯衍生物、茚衍生物、螺茚衍生物、红荧烯衍生物、香豆素衍生物(US4769292、US6020078、US 2007/0252517A1)、吡喃衍生物、噻唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、吡嗪衍生物、肉桂酸酯衍生物、二酮吡咯并吡咯衍生物、吡啶酮衍生物和喹吡啶酮衍生物(US2007/0252517A1)。

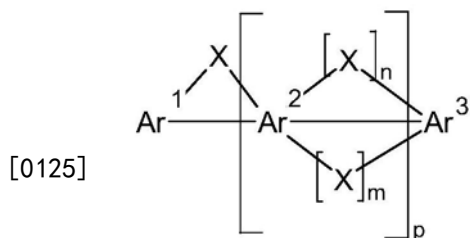
[0120] 在蒽化合物中,特别优选的是9,10-取代的蒽,例如,9,10-二苯基蒽和9,10-双(苯基乙炔基)蒽。1,4-双(9'-乙炔基蒽基)苯也是优选的掺杂剂。

[0121] 同样优选的是红荧烯衍生物、香豆素衍生物、罗丹明衍生物、喹吡啶酮衍生物如DMQA(=N,N'-二甲基喹吡啶酮)、二氰基甲亚基吡喃衍生物如DCM(=4-(二氰基乙亚基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃)、噻喃衍生物、聚甲炔衍生物、吡喃鎓和噻喃鎓盐衍生物、二茚并茚衍生物和茚并茚衍生物。

[0122] 蓝色荧光发光体优选为多环芳族化合物,如9,10-二(2-萘基蒽)和其它蒽衍生物,并四苯的衍生物,氧杂蒽的衍生物,茚的衍生物(如2,5,8,11-四-叔丁基茚),苯亚基的衍生物,例如4,4'-双(9-乙基-3-呋唑乙烯亚基)-1,1'-联苯,茚的衍生物,荧蒽的衍生物,芳基芘的衍生物(US 2006/0222886 A1),芳亚基乙烯亚基的衍生物(US 5121029,US 5130603),双(吡嗪基)亚胺-硼化合物的衍生物(US 2007/0092753 A1),双(吡嗪基)甲亚基化合物的衍生物和噻啉-2-酮化合物的衍生物。

[0123] 其它优选的蓝色荧光发光体描述于C.H.Chen等人:“Recent developments in organic electroluminescent materials (有机电致发光材料的最新发展)” Macromol.Symp. (大分子研讨会) 125, (1997) 1-48和“Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices (分子有机电致发光材料和器件的最新进展)” Mat.Sci.and Eng.R (材料科学与工程报告), 39 (2002), 143-222中。

[0124] 其它优选的蓝色荧光发光体是W0 2010/012328A1中公开的以下式(1)的烃类。



式(1)

[0126] 其中以下适用于所用的符号和标记:

[0127] Ar、Ar²、Ar³在每种情况中相同或不同,为具有5-30个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团可以被一个或多个基团R¹取代,条件是Ar²不表示蒽、并四苯或并五苯;

[0128] X在每种情况中相同或不同,为选自以下的基团:BR²、C(R²)₂、Si(R²)₂、C=O、C=NR²、C=C(R²)₂、O、S、S=O、SO₂、NR²、PR²、P(=O)R²和P(=S)R²;

[0129] R¹、R²在每种情况中相同或不同,为H、D、F、Cl、Br、I、N(Ar⁴)₂、C(=O)Ar⁴、P(=O)(Ar⁴)₂、S(=O)Ar⁴、S(=O)₂Ar⁴、CR²=CR²Ar⁴、CHO、CR³=C(R³)₂、CN、NO₂、Si(R³)₃、B(OR³)₂、B(R³)₂、B(N(R³)₂)₂、OSO₂R³、具有1-40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团、或具有2-40个碳原子的直链烯基或炔基基团或具有3-40个碳原子的支链的或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R³取代,其中在每种情况中,一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R³C=CR³、C≡C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、P(=O)R³、SO、SO₂、NR³、O、S或CONR³代替,且其中一个或多个H原子可以被F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,或具有5-60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在各情况中可以被一个或多个基团R³取代,或这些体系的组合;两个或更多个取代基R¹或R²在这里还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族的环系;

[0130] R³在每种情况中相同或不同,为H、D或具有1-20个C原子的脂族或芳族烃基团;

[0131] Ar⁴在每种情况中相同或不同,为具有5-30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系可以被一个或多个非芳族基团R¹取代;同一氮或磷原子上的两个基团Ar可以通过单键或桥连基X而彼此连接;

[0132] m、n为0或1,条件是m+n=1;

[0133] p为1、2、3、4、5或6;

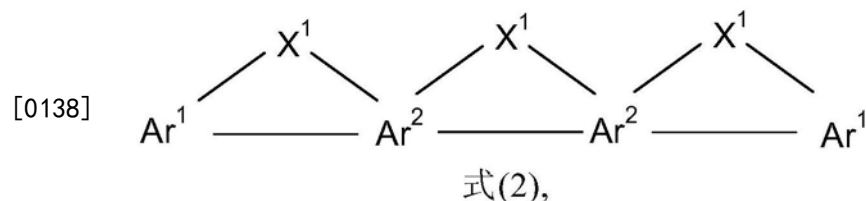
[0134] Ar¹、Ar²和X一起形成五元环或六元环,且Ar²、Ar³和X一起形成五元环或六元环,条件是,式(1)化合物中所有的符号X结合在五元环中或者式(1)化合物中所有的符号X结合在六元环中;

[0135] 其特征在于,基团Ar¹、Ar²和Ar³中所有π电子的总数,在p=1时为至少28;且在p=2

时为至少34;且在 $p=3$ 时为至少40;且在 $p=4$ 时为至少46;且在 $p=5$ 时为至少52;且在 $p=6$ 时为至少58;

[0136] $n=0$ 或 $m=0$ 在这里是指相应的基团X不存在,且氢或取代基 R^1 键合于 Ar^2 和 Ar^3 的相应位置。

[0137] 还优选的蓝色荧光发光体是W0 2014/111269A2中公开的以下式(2)的烃类。



[0139] 其中:

[0140] Ar^1 在每种情况中相同或不同,为具有6-18个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团可以被一个或多个基团 R^1 取代;

[0141] Ar^2 在每种情况中相同或不同,为具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团可以被一个或多个基团 R^2 取代;

[0142] X^1 在每种情况中相同或不同,为 BR^3 、 $C(R^3)_2$ 、 $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$ 、 $-C(R^3)_2-O-$ 、 $-C(R^3)_2-S-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-R^3C=N-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $-Si(R^3)_2-Si(R^3)_2-$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 NR^3 、 PR^3 或 $P(=O)R^3$;

[0143] R^1 、 R^2 、 R^3 在每种情况中相同或不同,为H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^4$ 、 CN 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 OR^4 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、具有1-20个C原子的直链烷基或烷氧基基团、或具有3-20个C原子的支链的或环状的烷基或烷氧基基团、或具有2-20个C原子的烯基或炔基基团,其中上述基团可以各自被一个或多个基团 R^4 取代,且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 NR^4 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或具有5-30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在各情况中可以被一个或多个基团 R^4 取代,其中两个或更多个基团 R^3 可以彼此连接并可以形成环;

[0144] R^4 在每种情况中相同或不同,为H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^5$ 、 CN 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 OR^5 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ 、具有1-20个C原子的直链烷基或烷氧基基团、或具有3-20个C原子的支链的或环状的烷基或烷氧基基团、或具有2-20个C原子的烯基或炔基基团,其中上述基团可以各自被一个或多个基团 R^5 取代,且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 NR^5 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或具有5-30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在各情况中可以被一个或多个基团 R^5 取代,其中两个或更多个基团 R^4 可以彼此连接并可以形成环;

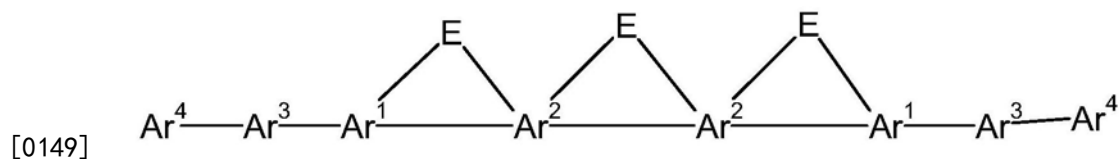
[0145] R^5 在每种情况中相同或不同,为H、D、F或具有1-20个C原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团,其中,另外,一个或多个H原子可以被D或F代替;两个或更多个取代基 R^5 在这里可以彼此连接并可以形成环;

[0146] 其中两个基团 Ar^1 中的至少一个必须包含10个或更多个芳族环原子;和

[0147] 其中,如果两个基团 Ar^1 中的一个苯基基团,则两个基团 Ar^1 中的另一个必须不能

包含超过14个芳族环原子。

[0148] 还优选的蓝色荧光发光体是PCT/EP2017/066712中公开的以下式(3)的烃。



式(3)

[0150] 其中以下适用于所用的符号和标记：

[0151] Ar^1 在每种情况中相同或不同，表示具有6-18个芳族环原子的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团在各情况中可以被一个或多个基团 R^1 取代，其中式(1)中至少一个基团 Ar^1 具有10个或更多个芳族环原子；

[0152] Ar^2 在每种情况中相同或不同，表示具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团在各情况中可以被一个或多个基团 R^1 取代；

[0153] Ar^3 、 Ar^4 在每种情况中相同或不同，表示具有5-25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述芳族或杂芳族环系在各情况中可以被一个或多个基团 R^1 取代；

[0154] E在每种情况中相同或不同，选自 $-\text{BR}^0-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^0)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^0)_2-\text{C}(\text{R}^0)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^0)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^0)_2-\text{S}-$ 、 $-\text{R}^0\text{C}=\text{CR}^0-$ 、 $-\text{R}^0\text{C}=\text{N}-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^0)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^0)_2-\text{Si}(\text{R}^0)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{NR}^0)-$ 、 $-\text{C}(=\text{C}(\text{R}^0)_2)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^0)-$ 和 $-\text{P}((=\text{O})\text{R}^0)-$ ，并且两个基团E可以相对于彼此处于顺式或反式位置；

[0155] R^0 、 R^1 在每种情况中相同或不同，表示H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $\text{N}(\text{Ar}^5)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}^5$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar}^5)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{Ar}^5$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}^5$ 、 NO_2 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 、 OSO_2R^2 、具有1-40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团、或具有3-40个碳原子的支链的或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代，其中在每种情况中，一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替，且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，具有5-60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述芳族或杂芳族环系在各情况中可以被一个或多个基团 R^2 取代，或具有5-40个芳族环原子的芳氧基基团，所述芳氧基基团可以被一个或多个基团 R^2 取代，其中两个相邻的取代基 R^0 和/或两个相邻的取代基 R^1 可以形成单环或多环的脂族环系或芳族环系，所述脂族环系或芳族环系可以被一个或多个基团 R^2 取代；

[0156] R^2 在每种情况中相同或不同，表示H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $\text{N}(\text{Ar}^5)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}^5$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar}^5)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{Ar}^5$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}^5$ 、 NO_2 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^3)_2$ 、 OSO_2R^3 、具有1-40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团、或具有3-40个碳原子的支链的或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^3 取代，其中在每种情况中，一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 CONR^3 代替，且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，具有5-60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述芳族或杂芳族环系在各情况中可以被一个或多个基团 R^3 取代，或具有5-60个芳族环原子的芳氧基基团，所述芳氧基基团可

以被一个或多个基团 R^3 取代,其中两个相邻的取代基 R^2 可以形成单环或多环的脂族环系或芳族环系,所述脂族环系或芳族环系可以被一个或多个基团 R^3 取代;

[0157] R^3 在每种情况中相同或不同,表示H、D、F、Cl、Br、I、CN、具有1-20个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团、或具有3-20个C原子的支链的或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,其中在每种情况中,一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被SO、 SO_2 、O、S代替,且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br或I代替,或具有5-24个C原子的芳族或杂芳族环系;

[0158] Ar^5 为具有5-24个芳族环原子、优选5-18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在各情况中还可以被一个或多个基团 R^3 取代;

[0159] n是1-20的整数;

[0160] 其中如果n等于1且基团 Ar^3 或 Ar^4 中的至少一个表示苯基基团,则式(1)的化合物带有至少一个基团 R^0 或 R^1 ,其表示具有2-40个碳原子的直链烷基基团或具有3-40个碳原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代。

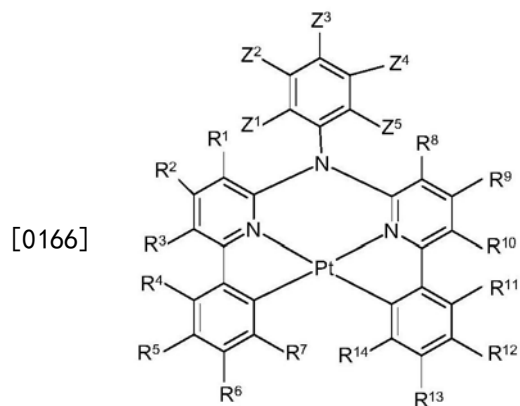
[0161] 可以起到磷光发光体作用的优选化合物通过以下实例描述。

[0162] 磷光发光体的实例在WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614和WO 2005/033244中披露。一般来说,根据现有技术用于磷光OLED的和有机电致发光领域的技术人员已知的所有磷光络合物都是适合的,并且本领域技术人员能够不付出创造性劳动就使用其它磷光络合物。

[0163] 磷光金属络合物优选含有Ir、Ru、Pd、Pt、Os或Re,更优选含有Ir。

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

[0165] 特别地,式EM-16的Pt或Pd与四齿配体的络合物是适合的。



式 EM-16

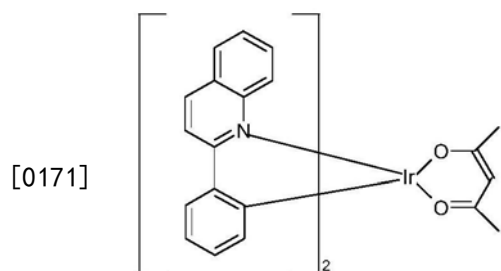
[0167] 式EM-16化合物详细描述于US 2007/0087219 A1中,为了解释上式中的取代基和标记,出于公开目的而引用该说明书。此外,具有扩大的环系的Pt-卟啉络合物(US 2009/0061681 A1)和Ir络合物,例如2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉-Pt(II),四苯基-Pt(II)四苯并卟啉(US 2009/0061681 A1),顺式-双(2-苯基吡啶根合-N, $C^{2'}$)Pt(II),顺式-双(2-(2'-噻吩基)吡啶根合-N, $C^{3'}$)Pt(II),顺式-双(2-(2'-噻吩基)喹啉根合-N, $C^{5'}$)Pt(II), (2-(4,6-二氟苯基)吡啶根合-N, $C^{2'}$)Pt(II) (乙酰丙酮化物),或三

(2-苯基吡啶根合-N,C^{2'}) Ir(III) (=Ir(ppy)₃, 绿光), 双(2-苯基吡啶根合-N,C^{2'}) Ir(III) (乙酰丙酮化物) (=Ir(ppy)₂乙酰丙酮化物, 绿光, US 2001/0053462A1, Baldo, Thompson等人, Nature(自然) 403, (2000), 750-753), 双(1-苯基异喹啉根合-N,C^{2'}) (2-苯基吡啶根合-N,C^{2'}) 铱(III), 双(2-苯基吡啶根合-N,C^{2'}) (1-苯基异喹啉根合-N,C^{2'}) 铱(III), 双(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶根合-N,C^{3'}) 铱(III) (乙酰丙酮化物), 双(2-(4',6'-二氟苯基)吡啶根合-N,C^{2'}) 铱(III) (吡啶甲酸盐) (FIrpic, 蓝光), 双(2-(4',6'-二氟苯基)吡啶根合-N,C^{2'}) Ir(III) (四(1-吡唑基)硼酸盐), 三(2-(联苯-3-基)-4-叔丁基吡啶) 铱(III), (ppz)₂Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), (45ooppz)₂Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), 2-苯基吡啶-Ir络合物的衍生物(如PQIr(=双(2-苯基喹啉基-N,C^{2'}) 乙酰丙酮铱(III)), 三(2-苯基异喹啉根合-N,C) Ir(III) (红光), 双(2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶根合-N,C^{3'}) Ir(乙酰丙酮化物) ([Btp₂Ir(acac)], 红光, Adachi等人, Appl.Phys.Lett.(应用物理快报) 78 (2001), 1622-1624)。

[0168] 以下材料也是适合的: 三价镧系元素如Tb³⁺和Eu³⁺的络合物(J.Kido等人, Appl.Phys.Lett. 65 (1994), 2124, Kido等人, Chem.Lett.(化学快报) 657, 1990, US 2007/0252517 A1), 或Pt(II)、Ir(I)、Rh(I)与马来二腈基二硫烯的磷光络合物(Johnson等人, JACS 105, 1983, 1795), Re(I)三羰基-二亚胺络合物(尤其是Wrighton, JACS 96, 1974, 998), Os(II)与氰基配体和联吡啶或菲咯啉配体的络合物(Ma等人, Synth.Metals(合成金属) 94, 1998, 245)。

[0169] 具有三齿配体的另外的磷光发光体描述在US 6824895和US 10/729238中。发红光的磷光络合物出现在US 6835469和US 6830828中。

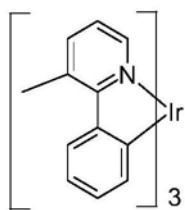
[0170] 特别优选的用作磷光掺杂剂的化合物尤其是式EM-17的化合物, 其尤其描述在US 2001/0053462 A1和Inorg.Chem.2001, 40(7), 1704-1711; JACS 2001, 123(18), 4304-4312中, 以及其衍生物。



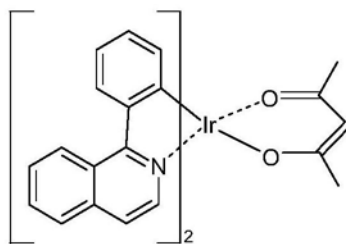
式 EM-17

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

[0173] 此外, 可以使用在US 7238437 B2、US 2009/008607 A1和EP 1348711中描述的EM-18至EM-21的化合物及其衍生物作为发光体。

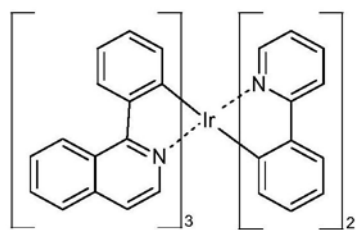


式EM-18

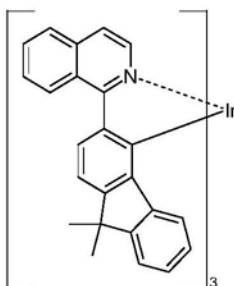


式EM-19

[0174]



式EM-20



式EM-21

[0175] 量子点同样可以用作发光体,这些材料详细地公开在W0 2011/076314A1中。

[0176] 用作主体材料、特别是与发光化合物一起用作主体材料的化合物,包括多种物质类别的材料。

[0177] 主体材料通常比所使用的发光体材料具有HOMO和LUMO之间的大的带隙。此外,优选的主体材料表现出空穴或电子传输材料的性质。此外,主体材料可以具有电子传输性质和空穴传输性质两者。

[0178] 主体材料在一些情况中也称为基质材料,特别是在将主体材料与磷光发光体组合用于OLED中时。

[0179] 特别是与荧光掺杂剂一起使用的优选的主体材料或共主体材料选自以下类别:低聚芳亚基(例如,根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是包含稠合芳族基团的低聚芳亚基,例如蒽、苯并蒽、苯并菲(DE 10 2009 005746、W0 2009/069566)、菲、并四苯、晕苯、苣、芴、螺芴、花、酞并花、萘并花、十环烯、红荧烯,低聚芳亚基乙烯亚基(例如DPVBi=4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯或螺DPVBi,根据EP 676461),多足金属络合物(例如,根据W004/081017),特别是8-羟基喹啉的金属络合物,例如AlQ₃(=三(8-羟基喹啉)铝(III))或双(2-甲基-8-羟基喹啉)-(4-苯基苯氧基)铝,以及与咪唑的螯合物(US 2007/0092753A1)和喹啉-金属络合物,氨基喹啉-金属络合物,苯并喹啉-金属络合物,空穴传导性化合物(例如,根据W0 2004/058911),电子传导性化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如,根据W0 2005/084081和W0 2005/084082),阻转异构体(例如,根据W0 2006/048268)、硼酸衍生物(例如,根据W0 2006/117052)或苯并蒽(例如,根据W0 2008/145239)。

[0180] 可以充当主体材料或共主体材料的特别优选的化合物选自包含蒽、苯并蒽和/或苣的低聚芳亚基的类别,或这些化合物的阻转异构体。在本发明的意义上,低聚芳亚基意指如下化合物,其中至少三个芳基或芳亚基基团彼此键合。

[0181] 优选的主体材料特别选自式(H-1)的化合物

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

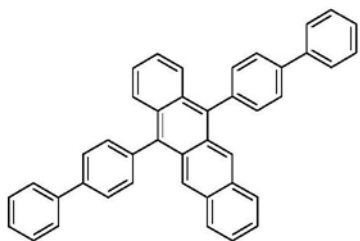
[0183] 其中 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 在每种情况中相同或不同,为具有5-30个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,其可以任选地被取代,且 p 表示1-5的整数; Ar^4 、 Ar^5 和 Ar^6 中的 π 电子的总数,如果 $p=1$ 至少为30,且如果 $p=2$ 至少为36,且如果 $p=3$ 至少为42。

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

[0185] 还优选的化合物是如下结构的衍生物:芳基胺、苯乙烯胺、荧光素、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、环戊二烯、四苯基环戊二烯、五苯基环戊二烯、香豆素、**噻**二唑、双苯并**噻**唑、**噻**唑、吡啶、吡嗪、亚胺、苯并噻唑、苯并**噻**唑、苯并咪唑(US 2007/0092753 A1),例如2,2',2''-(1,3,5-苯亚基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]、醛连氮、二苯乙烯、苯乙烯基芳亚基衍生物,例如9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽和二(苯乙烯基)芳亚基衍生物(US 5121029)、二苯基乙烯、乙烯基蒽、二氨基呋唑、吡喃、噻喃、二酮吡咯并吡咯、聚甲炔、肉桂酸酯和荧光染料。

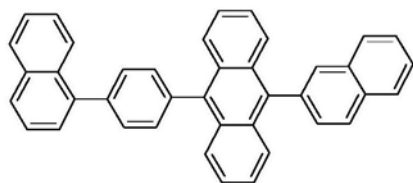
[0186] 特别优选的是芳基胺和苯乙烯胺的衍生物,例如TNB(=4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯)。也可以使用金属羟基喹啉络合物,例如LiQ或AlQ₃作为共主体。

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

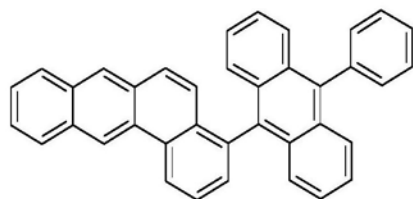


式H-2

[0188]

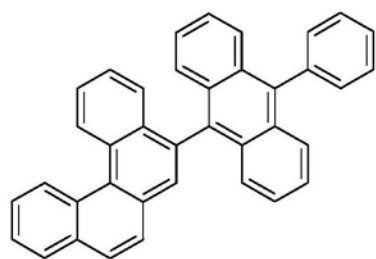


式H-4

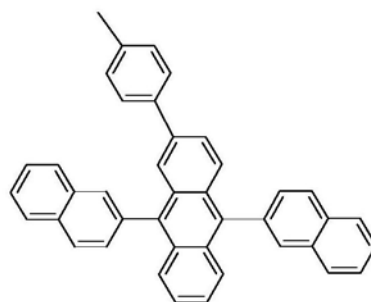


[0189]

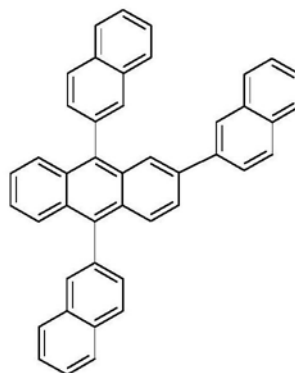
式H-6



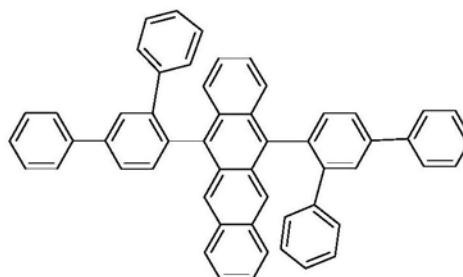
式H-8



式H-3



式H-5



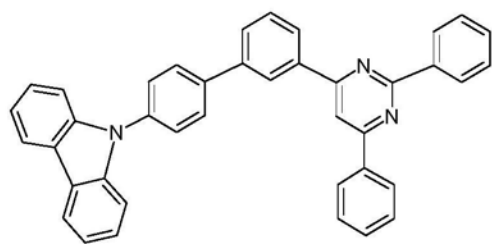
式H-7

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

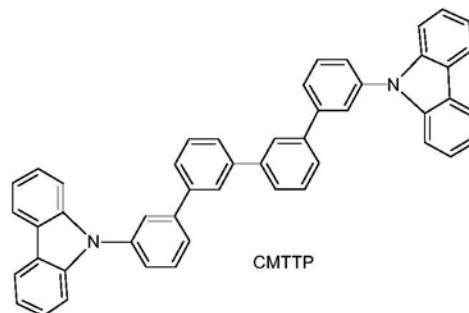
[0191] 也可以用作聚合物中的结构元素的这些化合物包括CBP (N,N-双咔唑基联苯), 咔唑衍生物 (例如根据WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851), 氮杂咔唑 (例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584或JP 2005/347160), 酮 (例如根据WO 2004/093207根据DE 102008033943), 氧化磷, 亚砷和砷 (例如根据WO 2005/003253), 低聚苯亚基, 芳族胺 (例如根据US 2005/0069729), 双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

(例如根据WO 2007/137725), 硅烷(例如根据WO 2005/111172), 9,9-二芳基茚衍生物(例如根据DE 102008017591), 氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯(例如根据WO 2006/117052), 三嗪衍生物(例如根据DE 102008036982), 吡啶并咪唑衍生物(例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746), 茚并咪唑衍生物(例如根据DE 102009023155和DE 102009031021), 二氮杂磷杂环戊二烯衍生物(例如根据DE 102009022858), 三唑衍生物, 咪唑和咪唑衍生物, 咪唑衍生物, 多环芳基烷烃衍生物, 吡啶啉衍生物, 吡啶啉酮衍生物, 二苯乙烯基吡啶衍生物, 噻喃二氧化物衍生物, 苯二胺衍生物, 芳族叔胺, 苯乙烯胺, 氨基取代的查耳酮衍生物, 吡啶, 脲衍生物, 茛衍生物, 硅氮烷衍生物, 芳族二甲亚基化合物, 碳化二亚胺衍生物, 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物如 AlQ_3 , 其还可以含有三芳基氨基苯酚配体(US 2007/0134514 A1), 金属络合物/聚硅烷化合物和噻吩, 苯并噻吩和二苯并噻吩衍生物。

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

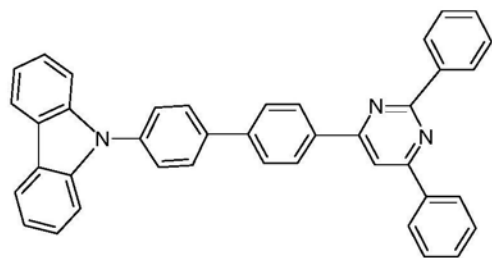


式H-9

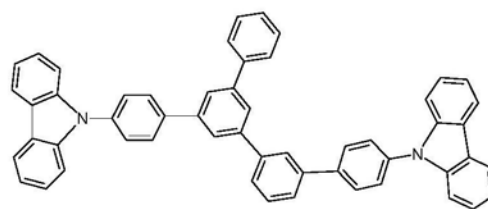


式H-10

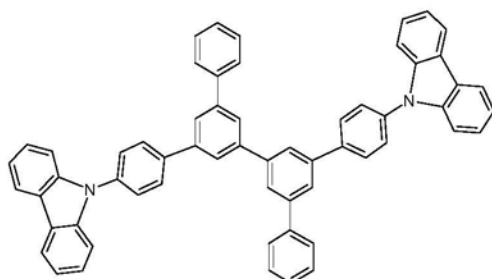
[0193]



式H-11



式H-12

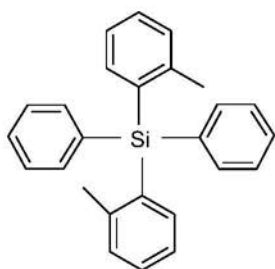


式H-13

[0194] 优选的四芳基-Si化合物公开在如下文献中: 例如US 2004/0209115、US2004/0209116、US 2007/0087219A1以及H.Gilman,E.A.Zuech,Chemistry&Industry(London,

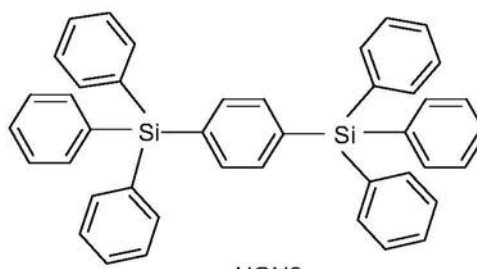
United Kingdom), 1960, 120。

[0195] 特别优选的四芳基-Si化合物由式H-14到H-21表示。



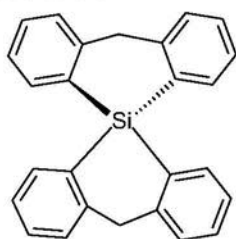
UGH1

式H-14



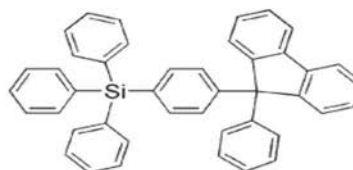
UGH2

式H-15



UGH4

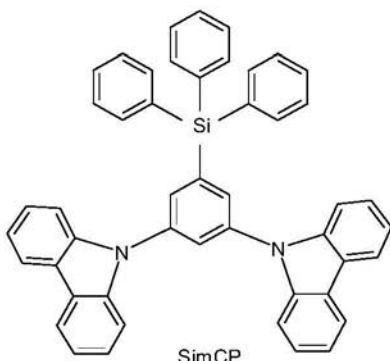
式H-16



TPSi-F

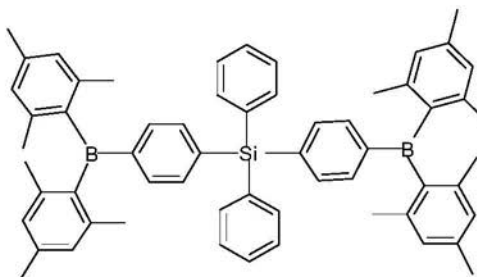
式H-17

[0196]

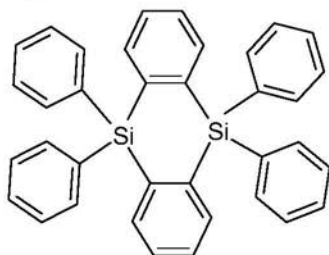


SimCP

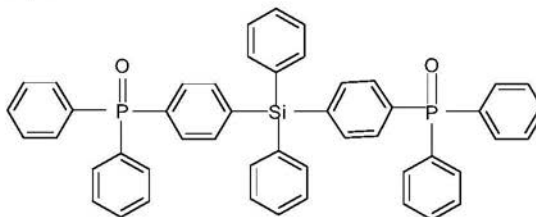
式H-18



式H-19

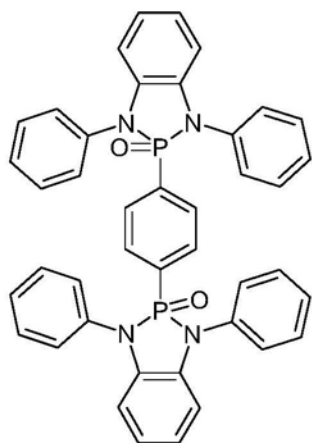


式H-20



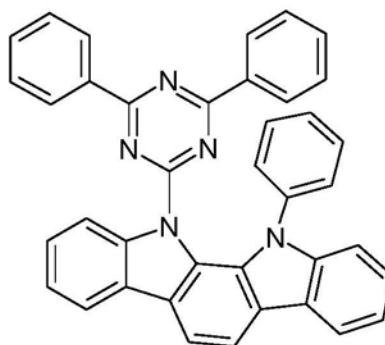
式H-21

[0197] 用于制备磷光掺杂剂的基质的特别优选的第4类化合物尤其公开在DE102009022858、DE 102009023155、EP 652273B1、W0 2007/063754和W0 2008/056746中，其中特别优选的化合物由式H-22至H-25表示。

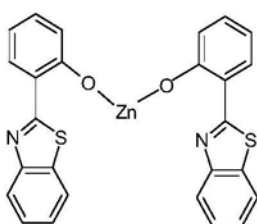


[0198]

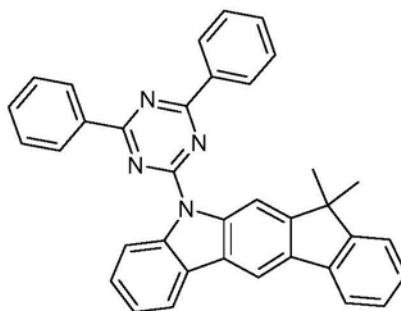
式H-22



式H-23



式H-24



式H-25

[0199] 对于可以用于本发明且起到主体材料作用的功能化合物,特别优选的是含有至少一个氮原子的物质。这些优选地包括芳族胺、三嗪衍生物和咪唑衍生物。因此,咪唑衍生物尤其表现出令人惊讶的高效率。三嗪衍生物导致电子器件的出乎意料的长使用寿命。

[0200] 优选还可以使用混合物形式的多种不同基质材料,特别是至少一种电子传导基质材料与至少一种空穴传导基质材料的混合物。如例如W0 2010/108579中所述的,还优选使用电荷传输基质材料与电中性基质材料的混合物,所述电中性基质材料即使参与电荷传输,也不会很大程度上参与电荷传输。

[0201] 还可以使用如下化合物,所述化合物改善从单重态向三重态的跃迁,并且用于承载具有发光体性质的功能化合物,改善这些化合物的磷光性质。特别地,如例如W0 2004/070772 A2和W0 2004/113468 A1中所述的,咪唑和桥连咪唑二聚体单元适用于这个目的。如例如W0 2005/040302 A1中所述的,酮、氧化膦、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似化合物也适用于这个目的。

[0202] 在本文中,n型掺杂剂意指还原剂,即电子供体。n型掺杂剂的优选实例为根据W0 2005/086251 A2的W(hpp)₄和其它富电子金属络合物、P=N化合物(例如W0 2012/175535 A1、W0 2012/175219 A1)、羰基碳化二亚胺(例如W0 2012/168358 A1)、茆(例如W0 2012/031735A1)、自由基和双自由基(例如EP 1837926 A1、W0 2007/107306 A1)、吡啶(例如EP 2452946 A1、EP 2463927 A1)、N-杂环化合物(例如W0 2009/000237 A1)和吡啶以及吩嗪(例如US 2007/145355 A1)。

[0203] 此外,制剂可以包括宽带隙材料作为功能材料。宽带隙材料是指在US 7,294,849的公开内容的意义上的材料。这些体系在电致发光器件中表现出特别有利的性能数据。

[0204] 用作宽带隙材料的化合物优选可以具有2.5eV或更大、优选3.0eV或更大、特别优选3.5eV或更大的带隙。带隙的计算可以尤其是借助最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能级。

[0205] 此外,所述制剂可以包含空穴阻挡材料(HBM)作为功能材料。空穴阻挡材料表示如下材料,其阻止或最小化多层体系中空穴(正电荷)的传输,特别在这种材料以层形式相邻于发光层或空穴传导层布置时更是如此。一般来说,空穴阻挡材料的HOMO能级比相邻层中空穴传输材料的HOMO能级低。空穴阻挡层经常布置在OLED中的发光层与电子传输层之间。

[0206] 基本上可以使用任何已知的空穴阻挡材料。除了在本申请其它地方描述的其它空穴阻挡材料之外,有利的空穴阻挡材料是金属络合物(US 2003/0068528),例如双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯氧基)铝(III)(BA1Q)。面式-三(1-苯基吡唑-N,C2)铱(III)(Ir(ppz)₃)同样用于这一目(US 2003/0175553 A1)。同样可以使用菲咯啉衍生物例如,BCP;或邻苯二甲酰亚胺,例如,TMPP。

[0207] 此外,有利的空穴阻挡材料描述在WO 00/70655 A2、WO 01/41512和WO 01/93642 A1中。

[0208] 此外,所述制剂可以包含电子阻挡材料(EBM)作为功能材料。电子阻挡材料表示如下材料,其阻止或最小化多层体系中电子的传输,特别在这种材料以层形式相邻于发光层或电子传导层布置时更是如此。一般来说,电子阻挡材料的LUMO能级比相邻层中电子传输材料的LUMO能级高。

[0209] 基本上可以使用任何已知的电子阻挡材料。除了在本申请其它地方描述的其它电子阻挡材料之外,有利的电子阻挡材料是过渡金属络合物例如,Ir(ppz)₃(US 2003/0175553)。

[0210] 电子阻挡材料可以优选选自胺、三芳基胺及其衍生物。

[0211] 此外,可以用作制剂中的有机功能材料的功能化合物,在其为低分子量化合物时,分子量优选为 $\leq 3,000\text{g/mol}$,更优选 $\leq 2,000\text{g/mol}$ 并且最优选 $\leq 1,000\text{g/mol}$ 。

[0212] 此外,特别感兴趣的是具有高玻璃化转变温度的功能化合物。在这一点上,可以在制剂中用作有机功能材料的特别优选的功能化合物是如下化合物,根据DIN 51005测定,其玻璃化转变温度为 $\geq 70^\circ\text{C}$,优选 $\geq 100^\circ\text{C}$,更优选 $\geq 125^\circ\text{C}$ 并且最优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 。

[0213] 所述制剂还可以包含聚合物作为有机功能材料。还可以将上述作为有机功能材料的通常具有相对低分子量的化合物与聚合物混合。还可以将这些化合物共价引入聚合物中。这可以特别地用如下化合物实现,所述化合物被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯或反应性可聚合基团如烯炔或氧杂环丁烷取代。这些可以用作制造相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。此处,低聚或聚合优选通过卤素官能团或硼酸官能团或者通过可聚合基团进行。还可以通过此类基团将聚合物交联。根据本发明的化合物和聚合物可以用作交联或非交联层。

[0214] 可以用作有机功能材料的聚合物通常含有在上述化合物的意义下描述的单元或结构元素,尤其是WO 02/077060A1、WO 2005/014689A2和WO 2011/076314A1中公开和广泛列出的单元或结构元素。所述案以引用的方式并入本申请中。功能材料可以例如来自以下类别:

[0215] 第1类:能够产生空穴注入和/或空穴传输性质的结构元素;

[0216] 第2类:能够产生电子注入和/或电子传输性质的结构元素;

[0217] 第3类:组合关于第1类和第2类所述的性质的结构元素;

[0218] 第4类:具有发光性质、特别是磷光基团的结构元素;

[0219] 第5类:改善从所谓的单重态向三重态的跃迁的结构元素;

[0220] 第6类:影响所得聚合物的形态或发光颜色的结构元素;

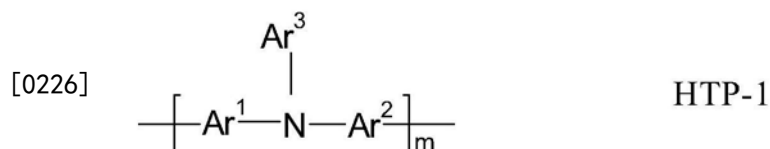
[0221] 第7类:通常用作骨架的结构元素。

[0222] 这里所述结构元素还可以具有多种功能,因此明确的归类未必是有利的。例如,第1类的结构元素也可以充当骨架。

[0223] 用作有机功能材料的含有来自第1类的结构元素的具有空穴传输或空穴注入性质的聚合物优选可以含有对应于上述空穴传输或空穴注入材料的单元。

[0224] 第1类的其它优选结构元素为例如三芳基胺、联苯胺、四芳基-对苯二胺、咔唑、萹、噻吩、吡咯和呋喃以及它们的衍生物和其它具有高HOMO的含O、S或N的杂环化合物。这些芳基胺和杂环化合物的HOMO优选为高于-5.8eV(相对于真空能级),特别优选高于-5.5eV。

[0225] 尤其优选的是包含至少一个以下式HTP-1的重复单元的、具有空穴传输或空穴注入性能的聚合物:



[0227] 其中各符号具有以下含义:

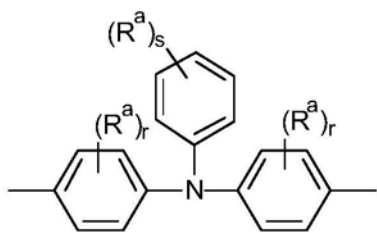
[0228] Ar^1 对于不同的重复单元在各情况下相同或不同,为单键或单环或多环的芳基基团,其可以任选地被取代;

[0229] Ar^2 对于不同的重复单元在各情况下相同或不同,为单环或多环的芳基基团,其可以任选地被取代;

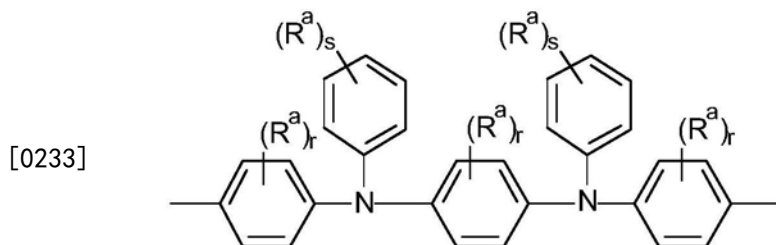
[0230] Ar^3 对于不同的重复单元在各情况下相同或不同,为单环或多环的芳基基团,其可以任选地被取代;

[0231] m 为1、2或3。

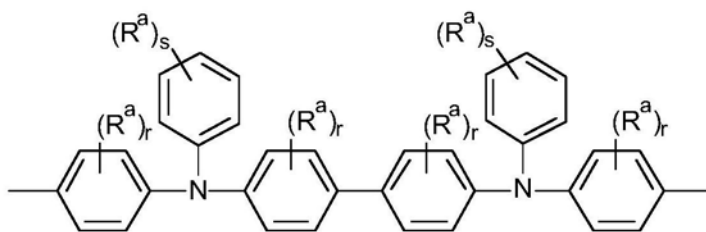
[0232] 特别优选的是选自HTP-1A至HTP-1C的单元的式HTP-1的重复单元:



HTP-1A



HTP-1B



HTP-1C

[0234] 其中各符号具有以下含义：

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

[0236] r 为0、1、2、3或4，和

[0237] s 为0、1、2、3、4或5。

[0238] 尤其优选的是包含至少一个以下式HTP-2的重复单元的、具有空穴传输或空穴注入性能的聚合物：

[0239] $-(T^1)_c-(Ar^7)_d-(T^2)_e-(Ar^8)_f-$ HTP-2

[0240] 其中各符号具有以下含义：

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

[0242] R^b 在每种情况中独立地选自卤素、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、任选被取代的具有1-40个碳原子的甲硅烷基、二价碳基或烃基基团，所述基团可以任选地被取代且可以任选地含有一个或多个杂原子；

[0243] R^0 和 R^{00} 各自独立地为H或任选被取代的具有1-40个碳原子的二价碳基或烃基基团，所述基团可以任选地被取代且可以任选地含有一个或多个杂原子；

[0244] Ar^7 和 Ar^8 彼此独立地表示单环或多环的芳基或杂芳基基团，所述基团可以任选地

被取代且可以任选地键合于一个或两个相邻的噻吩或硒吩基团的2,3-位;

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

[0246] d和f彼此独立地为0、1、2、3或4。

[0247] 优选的具有空穴传输或空穴注入性能的聚合物的实例尤其描述在WO 2007/131582A1和WO 2008/009343A1中。

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

[0249] 具有电子注入和/或电子传输性质的其它优选第2类结构元素源自例如吡啶、噻啶、哒嗪、吡嗪、**噻**二唑、喹啉、喹喔啉和吩嗪以及它们的衍生物,以及三芳基硼烷基团或具有低LUMO能级的其它含O、S或N的杂环化合物。这些第2类结构元素的LUMO优选低于-2.7eV(相对于真空能级),特别优选低于-2.8eV。

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

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

[0252] 含有改善从所谓单重态向三重态的跃迁的第5类单元的用作有机功能材料的聚合物可以优选用于承载磷光化合物、优选含有上述第4类结构元素的聚合物。此处可以使用聚合三重态基质。

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

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

[0255] 这种类型的结构单元能够影响所得聚合物的形态学和/或发光颜色。取决于所述结构单位,这些聚合物由此也可以用作发光体。

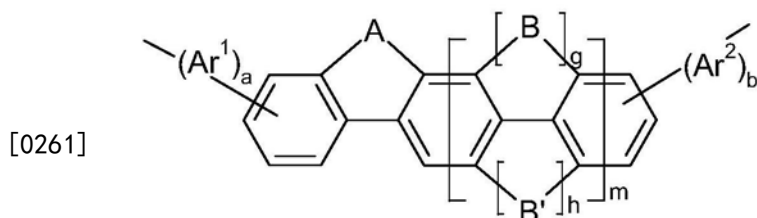
[0256] 因此,在荧光OLED的情况下,优选具有6至40个C原子的芳族结构元素或此外二苯乙炔、芪或双苯乙烯基芳亚基衍生物单元,其各自可以被一个或多个基团取代。此处特别优选使用源自以下物质的基团:1,4-苯亚基,1,4-萘亚基,1,4-或9,10-蒽亚基,1,6-、2,7-或4,9-芘亚基,3,9或3,10-花亚基,4,4'-联二苯叉,4,4''-三联苯亚基,4,4'-联-1,1'-萘亚基,4,4'-二苯乙炔亚基,4,4'-芪亚基或4,4''-双苯乙烯基芳亚基衍生物。

[0257] 用作有机功能材料的聚合物优选包含第7类的单元,其优选包含经常用作骨架的具有6-40个碳原子的芳族结构。

[0258] 这些尤其包括4,5-二氢茚衍生物,4,5,9,10-四氢茚衍生物,茚衍生物,其例如公开于US 5962631、WO 2006/052457 A2和WO 2006/118345A1中,9,9-螺二茚衍生物,其例如公开于WO 2003/020790A1中,9,10-菲衍生物,其例如公开于WO 2005/104264 A1中,9,10-二氢菲衍生物,其例如公开于WO 2005/014689 A2中,5,7-二氢二苯并氧杂环庚三烯衍生物以及顺式-和反式-茚并茚衍生物,其例如公开于WO 2004/041901 A1和WO 2004/113412 A2中,和联二萘叉衍生物,其例如公开于WO 2006/063852 A1中,和例如公开于WO 2005/056633A1、EP 1344788A1、WO 2007/043495A1、WO 2005/033174 A1、WO 2003/099901A1和DE 102006003710中的其它单元。

[0259] 特别优选的第7类结构单元选自茚衍生物,其例如公开于US 5,962,631、WO 2006/052457 A2和WO 2006/118345 A1中,螺二茚衍生物,其例如公开于WO 2003/020790 A1中,苯并茚,二苯并茚,苯并噻吩和二苯并茚基团和它们的衍生物,其例如公开于WO 2005/056633 A1、EP 1344788 A1和WO 2007/043495 A1中。

[0260] 特别优选的第7类的结构元素由通式PB-1表示:



式 PB-1

[0262] 其中各符号和指标具有以下含义:

[0263] A、B和B' 各自对于不同的重复单元相同或不同,为优选选自以下的二价基团: $-\text{CR}^c\text{R}^d-$ 、 $-\text{NR}^c-$ 、 $-\text{PR}^c-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{CSe}-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^c-$ 、 $-\text{P}(=\text{S})\text{R}^c-$ 和 $-\text{SiR}^c\text{R}^d-$;

[0264] R^c 和 R^d 在各情况中独立地选自H、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、任选被取代的具有1-40个碳原子的甲硅烷基、二价碳基或烃基基团,所述基团可以任选地被取代且可以任选地含有一个或多个杂原子,其中基团 R^c 和 R^d 可以任选地与它们所键合的茚基团形成螺基团;

[0265] X为卤素;

[0266] R^0 和 R^{00} 各自独立地为H或具有1-40个碳原子的任选被取代的二价碳基或烃基基团,所述基团可以任选地被取代且可以任选地含有一个或多个杂原子;

[0267] g在各情况中独立地为0或1,且h在各情况中独立地为0或1,其中在子单元中g和h的总和优选为1;

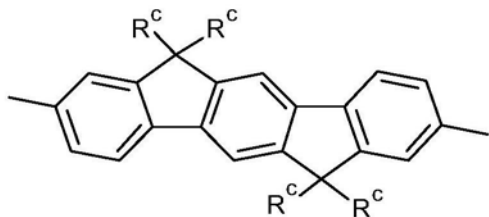
[0268] m为 ≥ 1 的整数;

[0269] Ar^1 和 Ar^2 彼此独立地表示单环或多环的芳基或杂芳基基团,所述基团可以任选地被取代且可以任选地结合于茚并茚基团的7,8-位或8,9-位;和

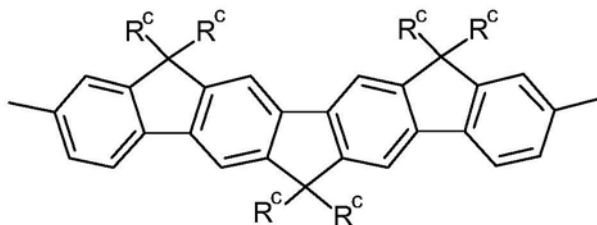
[0270] a和b彼此独立地为0或1。

[0271] 如果基团 R^c 和 R^d 与这些基团所键合的茚基团形成螺基团,则这个基团优选为螺二茚。

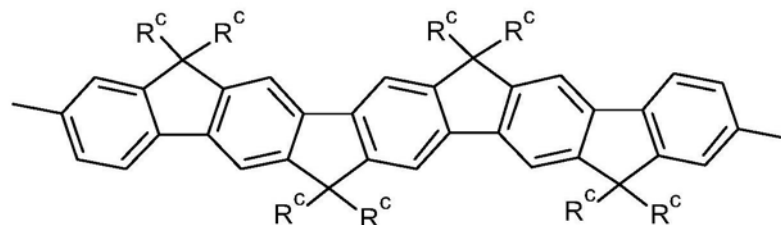
[0272] 特别优选的是选自PB-1A至PB-1E的单元的式PB-1的重复单元:



式 PB-1A

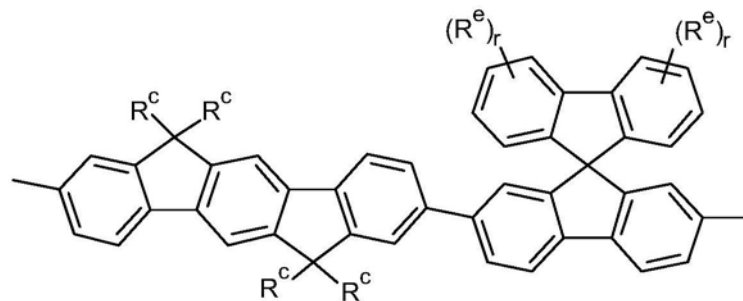


式 PB-1B

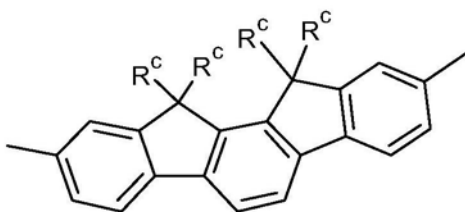


[0273]

式 PB-1C



式 PB-1D



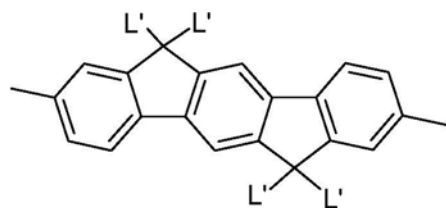
式 PB-1E

[0274] 其中 R^c 具有上述对于式PB-1所述的含义, r 为0、1、2、3或4,且 R^e 具有与基团 R^c 相同的含义。

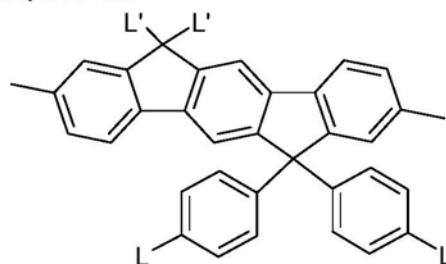
[0275] R^e 优选为 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、任选被取代的具有4-40个、优选6-20个C原子的甲硅烷基、芳基或

杂芳基基团、或具有1-20个、优选1-12个C原子的直链、支链的或环状的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基基团,其中一个或多个氢原子可以任选地被F或Cl取代,且基团 R^0 、 R^{00} 和X具有上述对于式PB-1所述的相同含义。

[0276] 特别优选的式PB-1的重复单元,其选自式PB-1F至PB-1I的单元:

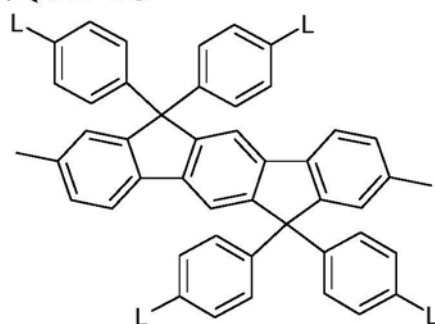


式 PB-1F

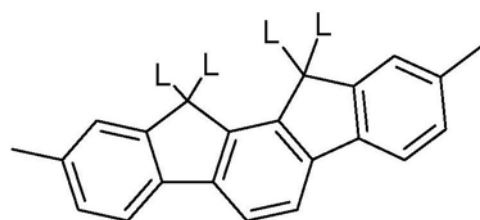


[0277]

式 PB-1G



式 PB-1H



[0278]

式 PB-1I

[0279] 其中各符号具有以下含义:

[0280] L为H、卤素或具有1-12个C原子的任选氟化的、直链或支链的烷基或烷氧基基团,且优选表示H、F、甲基、异丙基、叔丁基、正戊氧基或三氟甲基;和

[0281] L' 为具有1-12个C原子的任选氟化的、直链或支链的烷基或烷氧基基团,且优选表示正辛基或正辛基氧基。

[0282] 为了实施本发明,优选的是包含超过一种上述第1类至第7类所述结构元素的聚合物。此外所述聚合物可以优选包含超过一种的来自上述一个类别中的结构元素,即包括选自一个类别的结构元素的混合物。

[0283] 特别地,特别优选如下聚合物,所述聚合物除至少一种具有发光性质的结构元素

(第4类)、优选至少一种磷光基团以外,另外含有上述第1类至第3类、第5类或第6类的至少一种其它结构元素,其中所述结构元素优选选自第1类至第3类。

[0284] 如果存在于聚合物中,则多种类别的基团的比例可以在宽的范围内,其中这为本领域技术人员所已知。如果存在于聚合物中的一个类别的比例优选在每种情况下 $\geq 5\text{mol}\%$ 、特别优选在每种情况下 $\geq 10\text{mol}\%$,那么可以获得令人惊讶的优势,所述一个类别在每种情况下选自上述第1至7类的结构元素。

[0285] 发白光的共聚物的制备详细描述在尤其是DE 10343606A1中。

[0286] 为了改善可溶性,聚合物可以含有相应基团。可优选提供的是,聚合物含有取代基,使得每个重复单元中存在平均至少2个非芳族碳原子、特别优选至少4个非芳族碳原子、并且尤其优选至少8个非芳族碳原子,其中平均值指数量平均值。此处的个别碳原子可以例如被O或S代替。然而,特定比例的、任选所有的重复单元可以不含含有非芳族碳原子的取代基。此处,短链取代基为优选的,因为长链取代基可能对可以使用有机功能材料获得的层具有不利影响。取代基优选在直链中含有至多12个碳原子、优选至多8个碳原子并且特别优选至多6个碳原子。

[0287] 根据本发明用作有机功能材料的聚合物可以为无规、交替或区域规则共聚物、嵌段共聚物或这些共聚物形式的组合。

[0288] 在另一个实施方式中,用作有机功能材料的聚合物可以为具有侧链的非共轭聚合物,其中这个实施方式对于基于聚合物的磷光OLED特别重要。一般来说,磷光聚合物可以通过乙烯基化合物的自由基共聚获得,其中这些乙烯基化合物含有至少一个具有磷光发光体的单元和/或至少一个电荷传输单元,如尤其在US 7250226B2中公开的。其它磷光聚合物尤其描述于JP 2007/211243A2、JP 2007/197574A2、US7250226B2和JP 2007/059939A中。

[0289] 在另一个优选实施方式中,非共轭聚合物含有骨架单元,其通过间隔单元彼此连接。基于非共轭聚合物的这些三重态发光体的实例公开于例如DE 102009023154中,其中所述非共轭聚合物基于骨架单元。

[0290] 在另一个优选实施方式中,可以将非共轭聚合物设计为荧光发光体。基于具有侧链的非共轭聚合物的优选荧光发光体在侧链中含有蒽或苯并蒽基团或这些基团的衍生物,其中这些聚合物公开于例如JP2005/108556、JP 2005/285661和JP 2003/338375中。

[0291] 这些聚合物可以经常用作电子传输材料或空穴传输材料,其中优选将这些聚合物设计为非共轭聚合物。

[0292] 此外,在制剂中用作有机功能材料的功能化合物,在聚合化合物的情况下,优选具有 $\geq 10,000\text{g/mol}$ 、特别优选 $\geq 20,000\text{g/mol}$ 、且尤其优选 $\geq 40,000\text{g/mol}$ 的分子量 M_w 。

[0293] 这里的聚合物的分子量 M_w 优选为 $10,000\text{--}2,000,000\text{g/mol}$,特别优选为 $20,000\text{--}1,000,000\text{g/mol}$,非常特别优选为 $40,000\text{--}300,000\text{g/mol}$ 。分子量 M_w 通过GPC(=凝胶渗透色谱法)相对于内标聚苯乙烯来测定。

[0294] 上文引用的来描述功能化合物的出版物,出于公开目的而以引用的方式并入本申请中。

[0295] 根据本发明的制剂可以包含制造电子器件的相应功能层所必需的所有有机功能材料。例如,如果空穴传输、空穴注入、电子传输或电子注入层正好由一种功能化合物构建,则所述制剂正好包含这种化合物作为有机功能材料。如果发光层包含例如发光体与基质或

主体材料的组合,则如本申请别处更详细描述,所述制剂正好包含发光体与基质或主体材料的混合物作为有机功能材料。

[0296] 除所述组分以外,根据本发明的制剂可以包含其它添加剂和加工助剂。这些尤其包括表面活性物质(表面活性剂)、润滑剂和油脂、调节粘度的添加剂、提高传导性的添加剂、分散剂、疏水剂、助粘剂、流动改善剂、消泡剂、脱气剂、反应性或非反应性的稀释剂、填充剂、助剂、加工助剂、染料、颜料、稳定剂、敏化剂、纳米粒子和抑制剂。

[0297] 本发明另外涉及制备本发明的制剂的方法,其中将至少一种可以用于生产电子器件的功能层的有机功能材料与至少两种不同的有机溶剂A和B混合。

[0298] 根据本发明的制剂可以用于制造层或多层结构,其中有机功能材料如用于制造优选的电子或光电子组件(如OLED)所需的存在于层中。

[0299] 本发明制剂可以优选地用于在基底上或在施加于基底的层之一上形成功能层。所述基底可具有或不具有堤岸结构。

[0300] 本发明也涉及一种制造电子器件的方法,其中将根据本发明的制剂施加至基底并且干燥。

[0301] 功能层可以例如通过在基底上或在施加于基底的层之一上溢涂、浸涂、喷涂、旋涂、丝网印刷、凸版印刷、凹版印刷、轮转印刷、辊涂、柔性版印刷、胶版印刷或喷嘴印刷、优选喷墨印刷来制造。

[0302] 向基底或已经施加的功能层施加根据本发明的制剂后,可以进行干燥步骤以便从上述连续相去除溶剂。干燥可以优选在相对低温下进行相对长时间以避免气泡形成,并且获得均匀涂层。干燥可以优选在80℃至300℃、更优选150℃至250℃并且最优选160℃至200℃范围内的温度下进行。此处,干燥优选可以在 10^{-6} 毫巴至2巴范围内、更优选在 10^{-2} 毫巴至1巴范围内并且最优选在 10^{-1} 毫巴至100毫巴范围内的压力下进行。在干燥工序期间,基底的温度可以从-15℃到250℃变动。干燥持续时间取决于欲实现的干燥程度,其中少量水可以任选地在相对高温下结合烧结去除,烧结是优选进行的。

[0303] 可将该工艺重复多次来形成不同或相同的多个功能层。此处可以进行所形成功能层的交联以防止其溶解,如例如EP 0 637 899A1中所公开的。

[0304] 本发明还涉及一种电子器件,其可通过制造电子器件的方法获得。

[0305] 本发明还涉及一种电子器件,所述电子器件具有至少一个包含至少一种有机功能材料的功能层,所述电子器件可通过上述用于制造电子器件的方法获得。

[0306] 电子器件是指包括阳极、阴极和至少一个位于两者之间的功能层的器件,其中所述功能层包括至少一种有机的或有机金属的化合物。

[0307] 有机电子器件优选为有机电致发光器件(OLED)、聚合物电致发光器件(PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光伏(OPV)电池、有机光检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、有机电传感器、发光电化学电池(LEC)或有机激光二极管(O-laser),更优选地是有机电致发光器件(OLED)或聚合物电致发光器件(PLED)。

[0308] 有源组分通常为引入阳极与阴极之间的有机或无机材料,其中这些有源组分实现、维持和/或改善电子器件的性质,例如其性能和/或其寿命,有源组分例如为电荷注入、电荷传输或电荷阻挡材料,但特别是发光材料和基质材料。因此,可以用于制造电子器件的

功能层的有机功能材料优选包含电子器件的有源组分。

[0309] 有机电致发光器件为本发明的一个优选实施方式。有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。

[0310] 此外,优选使用两种或更多种三重态发光体与基质的混合物。具有较短波发光光谱的三重态发光体在此处充当具有较长波发光光谱的三重态发光体的共基质。

[0311] 在这种情况下,发光层中基质材料的比例,对于荧光发光层优选为50体积%至99.9体积%,更优选为80体积%至99.5体积%并且最优选为92体积%至99.5体积%,并且对于磷光发光层为85体积%至97体积%。

[0312] 相应地,掺杂剂的比例对于荧光发光层优选为0.1体积%至50体积%,更优选为0.5体积%至20体积%并且最优选为0.5体积%至8体积%,并且对于磷光发光层为3体积%至15体积%。

[0313] 有机电致发光器件的发光层还可以包括包含多种基质材料(混合基质体系)和/或多种掺杂剂的体系。此外,在这种情况下,掺杂剂通常为在体系中的比例较小的材料,并且基质材料为在体系中的比例较大的材料。然而,在个别情况下,个别基质材料在体系中的比例可以小于个别掺杂剂的比例。

[0314] 混合基质体系优选包含两种或三种不同基质材料,更优选两种不同基质材料。此处,所述两种材料之一优选为具有空穴传输性质的材料,并且另一种材料为具有电子传输性质的材料。然而,混合基质组分的期望电子传输和空穴传输性质还可以主要或完全合并并在单一混合基质组分中,其中其它的一种或多种混合基质组分满足其它功能。此处,所述两种不同基质材料可以以1:50至1:1、优选1:20至1:1、更优选1:10至1:1并且最优选1:4至1:1的比存在。混合基质体系优选用于磷光有机电致发光器件中。关于混合基质体系的其它细节可以见于例如WO 2010/108579中。

[0315] 除这些层以外,有机电致发光器件还可以包含其它层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层、电荷产生层(IDMC 2003,台湾;Session 210LED(5),T.Matsumoto,T.Nakada,J.Endo,K.Mori,N.Kawamura,A.Yokoi,J.Kido,Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer(具有电荷产生层的多光子有机EL器件))和/或有机或无机p/n结。此处,一个或多个空穴传输层可用例如金属氧化物(如MoO₃或WO₃)或用(全)氟化缺电子芳族化合物进行p型掺杂,和/或一个或多个电子传输层可被n型掺杂。也可将中间层引入两个发光层之间,所述中间层具有例如激子阻挡功能和/或控制电致发光器件中的电荷平衡。然而,应该指出这些层中的每个不必都存在。如上文所定义,这些层也可以在使用根据本发明的制剂时存在。

[0316] 在本发明的另一个实施方式中,所述器件包含多个层。此处,根据本发明的制剂优选可以用于制造空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层和/或发光层。

[0317] 因此,本发明还涉及一种电子器件,所述电子器件包含至少三个层,但在一个优选实施方式中,所述电子器件包含来自空穴注入、空穴传输、发光、电子传输、电子注入、电荷阻挡和/或电荷产生层中的全部的所述层,并且其中至少一个层已经通过待根据本发明使用的制剂获得。所述层例如空穴传输和/或空穴注入层的厚度可以优选在1至500nm的范围内,更优选在2至200nm的范围内。

[0318] 所述器件还可以包含由其它低分子量化合物或聚合物构建的层,所述层尚未通过使用根据本发明的制剂来施加。这些还可以通过在高真空中蒸发低分子量化合物来制造。

[0319] 另外,可以优选使用这样的化合物,其不以纯物质形式使用,而是以与任何期望类型的其它聚合物、低聚物、树枝状大分子或低分子量物质的混合物(共混物)形式使用。这些可以例如改善电子性质或其自身发光。

[0320] 在本发明的一个优选实施方式中,根据本发明的制剂包含有机功能材料,其用作发光层中的主体材料或基质材料。此处,除主体材料或基质材料以外,制剂可以包含上述发光体。此处,有机电致发光器件可以包含一个或多个发光层。如果存在多个发光层,那么这些发光层优选在380nm至750nm之间具有多个发光峰值,使整体发白光,即,能够发荧光或发磷光的多种发光化合物被用于发光层中。非常特别优选三层体系,其中所述三个层表现蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,参见例如W0 2005/011013)。白色发光的器件例如适合用作LCD显示器的背光或用于一般照明应用。

[0321] 多个OLED还可以以层叠方式布置,使得关于待实现的光输出的效率进一步提高。

[0322] 为了改善光的耦合输出,OLED中出光侧上的最终有机层例如也可以呈纳米泡沫的形式,从而引起全反射比例降低。

[0323] 还优选如下有机电致发光器件,其中一个或多个层借助于升华方法施加,其中通过在真空升华单元中在低于 10^{-5} 毫巴、优选低于 10^{-6} 毫巴、更优选低于 10^{-7} 毫巴的压力下的气相沉积来施加所述材料。

[0324] 还可以提供的是,根据本发明的电子器件的一个或多个层借助于OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来施加,其中在 10^{-5} 毫巴至1巴的压力下施加所述材料。

[0325] 还可以提供的是,从溶液例如通过旋涂或借助于任何期望印刷方法如丝网印刷、柔性版印刷或胶版印刷,但特别优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷来产生根据本发明的电子器件的一个或多个层。

[0326] 所述器件通常包含阴极和阳极(电极)。出于本发明的目的,选择电极(阴极、阳极),使得其能带能量尽可能接近地对应于相邻有机层的能带能量,以确保高效的电子或空穴注入。

[0327] 所述阴极优选包含金属络合物、具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,所述金属合金或多层结构包含多种金属,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag和Ag纳米线(Ag NW),在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Ca/Ag或Ba/Ag。还可优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于该目的是例如碱金属氟化物或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF等)。该层的层厚度优选为0.1nm至10nm,更优选0.2nm至8nm,尤其优选为0.5nm至5nm。

[0328] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。该阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的电势。一方面,适合于该目的是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,所述电极的至少一个必须是透明的,以便促进有机材料的辐射(O-SC)或光的耦合输出(OLED/PLED、O-laser)。优选的结构使用透明阳极。此处优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别

优选氧化铟锡 (ITO) 或氧化铟锌 (IZO)。此外, 优选导电的掺杂有机材料, 特别是导电的掺杂聚合物, 如聚(乙烯基二氧基噻吩) (PEDOT) 和聚苯胺 (PANI) 或这些聚合物的衍生物。此外, 优选将p型掺杂的空穴传输材料作为空穴注入层施加至阳极, 其中适合的p型掺杂剂是金属氧化物(例如MoO₃或WO₃) 或(全) 氟化缺电子芳族化合物。其它适合的p型掺杂剂为HAT-CN(六氰基六氮杂联三苯叉) 或化合物NPD9(来自Novaled)。这种类型的层简化了具有低HOMO(即具有大的值的HOMO) 的材料中的空穴注入。

[0329] 一般来说, 根据现有技术用于所述层的所有材料可以用于其它层中, 并且本领域技术人员将能够不付出创造性劳动而将这些材料中的每一种与根据本发明的材料组合于电子器件中。

[0330] 依据应用而定, 将器件以本身已知的方式相应地结构化, 设置接触点并且最后被气密密封, 这是因为这类器件的寿命在水和/或空气存在下急剧地缩短。

[0331] 根据本发明的制剂和可由其获得的电子器件、特别是有机电致发光器件, 相比于现有技术的突出之处在于以下令人惊讶的优点中的一个或多个:

[0332] 1. 与使用常规方法获得的电子器件相比, 可使用根据本发明的制剂获得的电子器件表现极高的稳定性和极长的寿命。

[0333] 2. 根据本发明的制剂可以使用常规方法处理, 从而还可以实现成本优势。

[0334] 3. 用于根据本发明的制剂中的有机功能材料不受任何特定限制, 使得本发明方法能够被全面使用。

[0335] 4. 可使用本发明的制剂获得的涂层表现优异的质量, 特别是在涂层的均匀性方面。

[0336] 这些上述优势不伴有其他电子性质的受损。

[0337] 应该指出, 本发明中描述的实施方式的变化落入本发明的范围。除非明确排除, 否则本发明中公开的各个特征可以由用于相同、等效或类似目的的替代特征代替。因此, 除非另外说明, 否则本发明中公开的各个特征应被视为通用系列的实例或视为等效或类似特征。

[0338] 本发明的所有特征可以以任何方式彼此组合, 除非某些特征和/或步骤互相排斥。这特别适用于本发明的优选特征。同样地, 非必要组合的特征可以单独使用(而不是组合使用)。

[0339] 还应该指出, 许多特征, 特别是本发明优选实施方式的特征, 本身是具备创造性的, 并且不应仅仅被视为本发明实施方式的一部分。对于这些特征, 除了目前要求保护的各发明之外, 还可以寻求独立的保护, 或寻求独立的保护以作为目前要求保护的各发明的替代方案。

[0340] 可以提炼关于本发明所公开的技术行为的教导, 并与其它实例组合。

[0341] 下文参考实施例更详细地说明本发明, 但不由此限制本发明。

[0342] 本领域技术人员将能够使用该说明书来制造根据本发明的其它电子器件, 而无需付出创造性劳动, 由此可以在要求保护的范围内实施本发明。

[0343] 实施例

[0344] A) 膜形成

[0345] 制备如表1所示的11种油墨, 用于空穴注入层(HIL), 7g/L; 空穴传输层(HTL), 7g/

L;和发光层(EML),12g/L。使用的材料在以下器件实施例中描述。将油墨喷墨印刷并在干燥之后测量膜轮廓。选择溶剂3-苯氧基甲苯作为参照,其在HIL(图2)和HTL(图4)中表现出U形膜轮廓,在EML(图8)中表现出山丘形状。通过添加包含1-苯基-萘(PNA)的溶剂,膜轮廓表现出显著的改善,并且可以获得平坦的膜。可以通过将1-苯基-萘的比例从0调整为5%而实现平坦的膜。将PNA与其它溶剂一起使用,例如己酸环己酯和异戊酸薄荷酯(参见表1)。更重要地,1-苯基-萘对于所有的功能层都有作用。此外,PNA还在溶剂混合物(超过2种共溶剂)中起作用。在实施例11中,将PNA加入到用于HTL油墨的溶剂混合物中(己酸环己酯:戊基苯70:27)。结果显示与实施例6(含PNA的己酸环己酯)一样平坦。这表明添加PNA作为一般共溶剂能够获得平坦的膜轮廓。仅需要根据所研究的层对PNA的量进行轻微调整。

[0346] 使用来自KLAKLA-Tencor Corporation的轮廓测量仪Alpha-stepD120,使用2 μ m触针测量膜轮廓。通过下式计算平坦因子并用于确定平坦度:

$$[0347] \quad \text{平坦因子} = \frac{|(H_{\text{边缘}} - H_{\text{中心}})|}{H_{\text{中心}}} \times 100\%$$

[0348] 其中

[0349] $H_{\text{边缘}}$ 是像素边缘高度, $H_{\text{中心}}$ 是像素中心的高度,横跨像素的短轴来测量。

[0350] 在平坦因子等于或小于10%时认为膜是平坦的。

[0351] 表1:使用的溶剂体系和它们的相应轮廓

[0352]

	溶剂	比例(%)	示出在以下附图中的膜轮廓	平坦因子(%)
对比例 1 (HIL)	3-苯氧基甲苯	100	2	36 (U 形)
实施例 2 (HIL)	1-乙基萘	99	3	7 (平坦)
	1-苯基-萘	1		
对比例 3 (HTL)	3-苯氧基甲苯	100	4	52 (U 形)
实施例 4 (HTL)	3-苯氧基甲苯	97	5	7 (平坦)
	1-苯基-萘	3		
实施例 5 (HTL)	己酸环己酯	97	6	9 (平坦)

[0353]

	1-苯基-萘	3		
实施例 6 (HTL)	异戊酸薄荷酯	97	7	10 (平坦)
	PNA	3		
对比例 7 (EML)	3-苯氧基甲苯	100	8	20 (山丘形)
实施例 8 (EML)	3-苯氧基甲苯	98	9	6 (平坦)
	1-苯基-萘	2		
实施例 9 (EML)	己酸环己酯	98	10	4 (平坦)
	1-苯基-萘	2		
实施例 10 (EML)	异戊酸薄荷酯	98	11	3 (平坦)
	1-苯基-萘	2		
实施例 11 (HTL)	己酸环己酯	70	12	9 (平坦)
	戊基苯	27		
	1-苯基-萘	3		

[0354] B) 器件性能

[0355] 为了进一步检查所述油墨是否适合于器件性能,制造了三个器件。器件结构示出

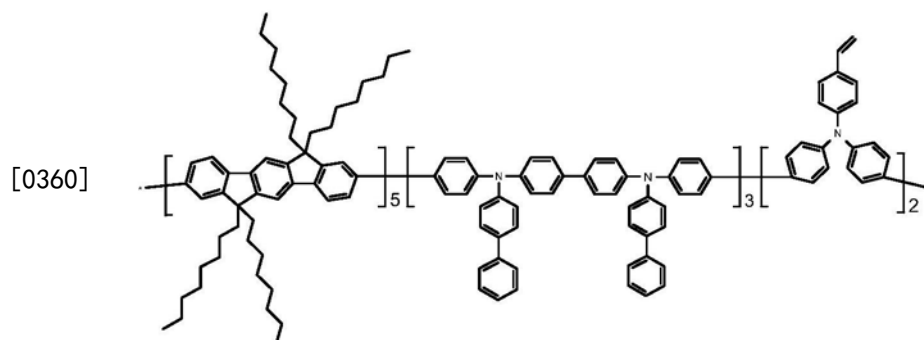
在图1中。器件实施例1是利用在3-苯氧基甲苯中印刷所有层来制备。器件实施例2是利用在3-苯氧基甲苯中印刷HIL/HTL并在3-苯氧基甲苯:1-苯基萘(98:2)的混合物中印刷EML来制备。器件实施例3是利用在1-乙基萘:1-苯基萘(99:1)中印刷HIL、在己酸环己酯:1-苯基萘(98:2)中印刷HTL、并在3-苯氧基甲苯:1-苯基萘(98:2)的混合物中印刷EML来制备。

[0356] 制造过程的描述

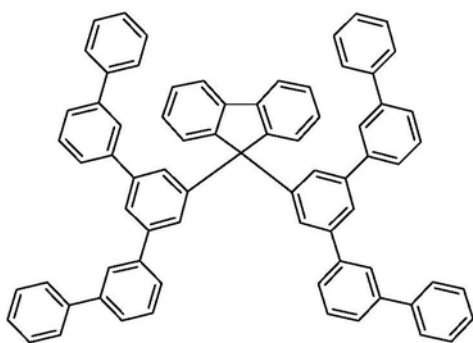
[0357] 在异丙醇中、继而在去离子水中使用超声波来清洁覆盖有预结构化的ITO和堤岸材料的玻璃基底,然后使用气枪干燥并且随后在热板上在230℃退火2小时。

[0358] 使用空穴传输、可交联聚合物和p型掺杂盐在基底上喷墨印刷空穴注入层(HIL)并真空干燥。相应的材料尤其描述在W0 2016/107668、W0 2013/081052和EP2325190中。对于各实施例以7g/L的浓度制备HIL油墨,其中在实施例1中使用溶剂3-苯氧基甲苯或者在实施例2-6中使用实施例2的溶剂共混物(即1-乙基萘:1-苯基萘(99:1))。然后将HIL在空气中在200℃退火30分钟。

[0359] 在HIL上面,喷墨印刷空穴传输层(HTL),真空干燥并在氮保护气氛中在225℃退火30分钟。作为空穴传输层的材料,使用以7g/L的浓度溶解在实施例1-3中的3-苯氧基甲苯的聚合物HTM-1或溶解在实施例4-6中的实施例4的溶剂共混物(即3-苯氧基甲苯:1-苯基萘(97:3))的聚合物HTM-1。聚合物HTM-1的结构如下:

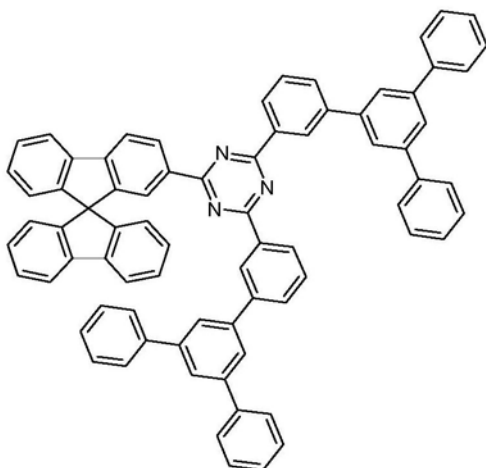


[0361] 还喷墨印刷绿色发光层(G-EML),真空干燥并在氮保护气氛中在150℃退火10分钟。在所有实施例中,绿色发光层的油墨包含两种主体材料(即,HM-1和HM-2)以及一种三重态发光体(EM-1),其在实施例1-5和器件实施例1中在3-苯氧基甲苯中、或者在实施例6和器件实施例2中在实施例6的溶剂共混物(即3-苯氧基甲苯:1-苯基萘(98:2))中以12g/L的浓度制备。所述材料以以下比例使用:HM-1:HM-2:EM-1=40:40:20。材料的结构如下:



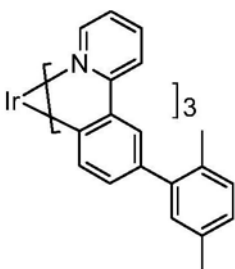
HM-1

[0362]



HM-2

[0363]



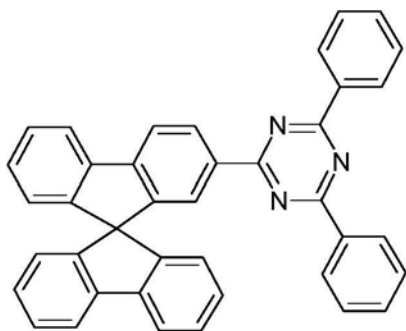
EM-1

[0364] 所有的喷墨印刷过程在黄光和环境条件下进行。

[0365] 然后将器件转移到真空沉积室中,使用热蒸发沉积共同的空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)和阴极(A1)(参见图1)。然后在手套箱中对器件进行表征。

[0366] 在空穴阻挡层(HBL)中,将ETM-1用作空穴阻挡材料。所述材料具有以下结构:

[0367]



ETM-1

[0368] 在电子传输层(ETL)中,使用ETM-1和LiQ的50:50混合物。LiQ是8-羟基喹啉锂。

[0369] 最后,蒸气沉积A1电极。然后将器件在手套箱中封装并在环境空气下进行物理表

征。图1示出了器件结构。

[0370] 所述器件由Keithley 230电压源提供的恒定电压驱动。用两个Keithley 199DMM万用表测量器件上的电压以及通过器件的电流。用SPL-025Y亮度传感器(光电二极管与光子滤波器的组合)来检测器件的亮度。用Keithley 617静电计测量光电流。对于光谱,用连接到光谱仪输入的玻璃纤维代替亮度传感器。在给定电流下利用初始亮度测量器件寿命。接着通过经校准的光电二极管随时间测量亮度。

[0371] 结果和讨论

[0372] 表2总结了在1000cd/m²时的亮度效率和外量子效率(EQE)以及在2000cd/m²的器件寿命(LT90)。实施例的器件表现出与参照几乎相同的性能。尤其是寿命表现出与参照一样高的数值。这些结果表明新的溶剂体系没有对器件造成损害,并且极大地改善了膜轮廓。电致发光图像示出在图13(山丘形EML)和图14(平坦EML)和图15(平坦EML)中。可以清楚地观察到,使用PNA使膜轮廓和电致发光变得更好。这对于其中发光颜色强烈依赖于膜厚度的顶部发光器件尤其重要。在层不平坦时,顶部发光器件的颜色在像素中不均匀。

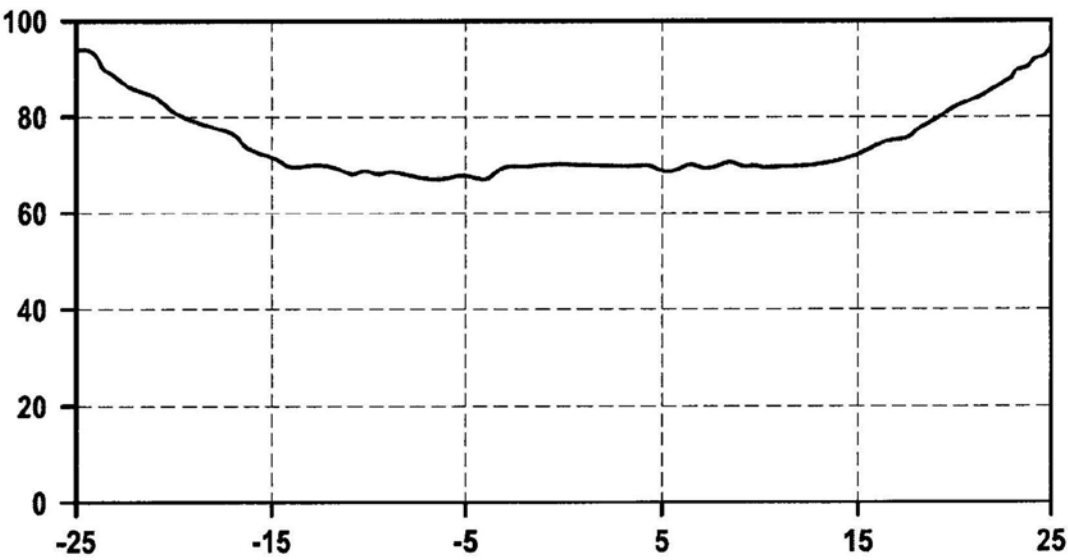
[0373] 表2:亮度效率、外量子效率、工作电压和器件寿命。

[0374]

	在 1000 cd/m ² 下的亮 度效率 (cd/A)	在 1000 cd/m ² 下的外量子效 率(%)	在 1000 cd/m ² 下的 工作电压(V)	在 2000 cd/m ² 下的 寿命(LT90)(小时)
器件 实施例 1	76	20.3	4.7	2500
器件 实施例 2	74	19.8	5.0	2400
器件 实施例 3	73	20.7	4.9	2700

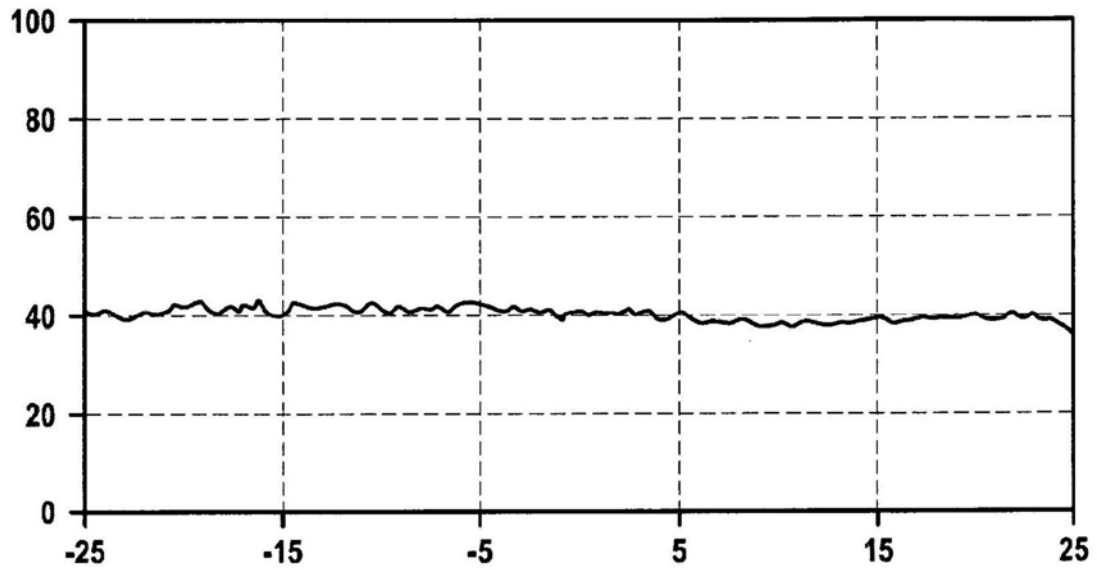
100 nm	Al 阴极
20 nm	ETL
20 nm	HBL
60 nm	G-EML
20 nm	HTL
30 nm	HIL
50 nm	ITO 阳极
	基底

图1



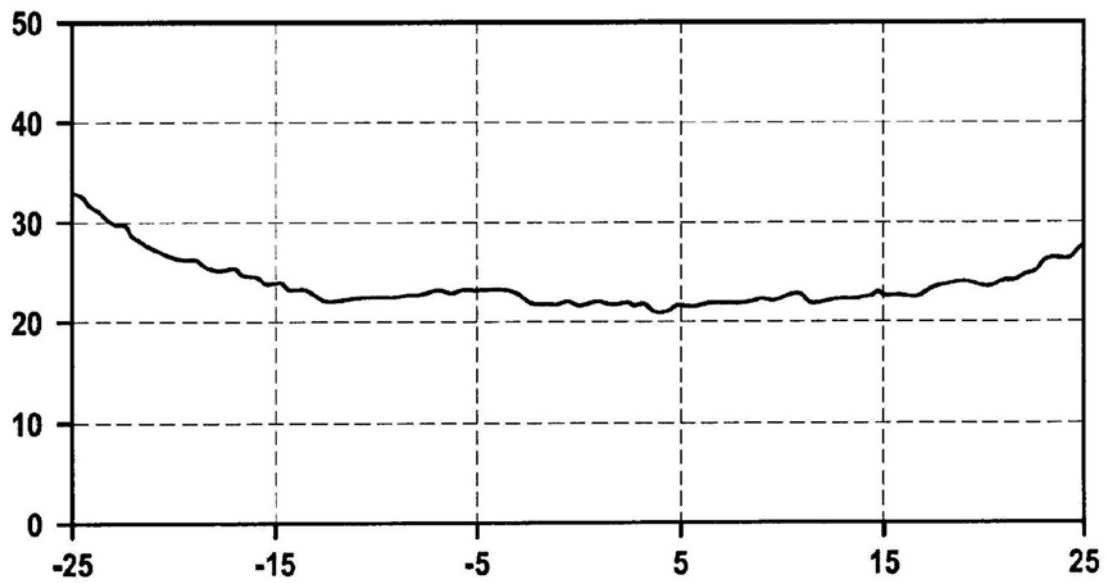
膜实施例1的膜轮廓

图2



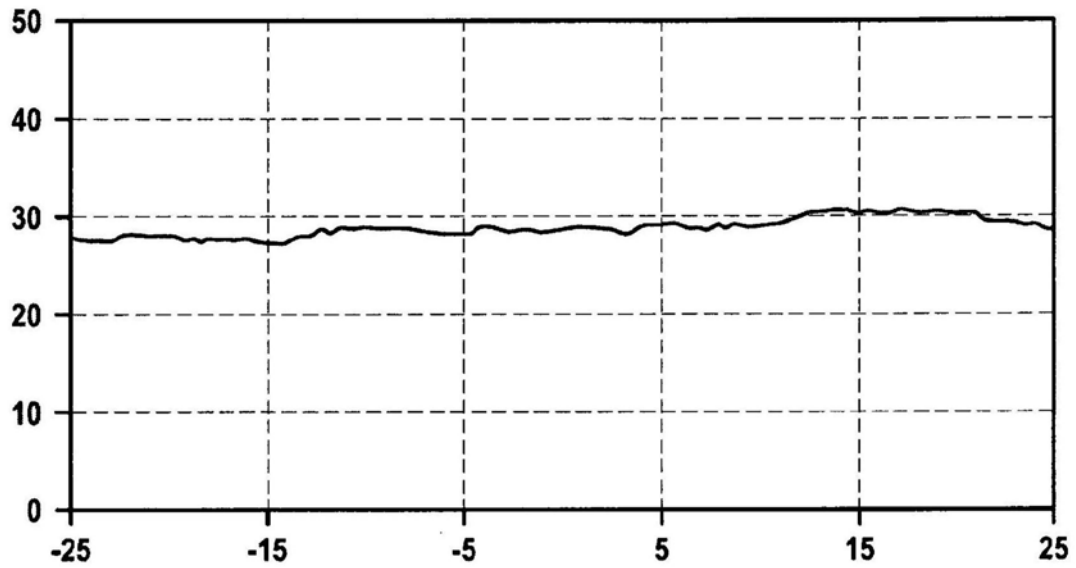
膜实施例2的膜轮廓

图3



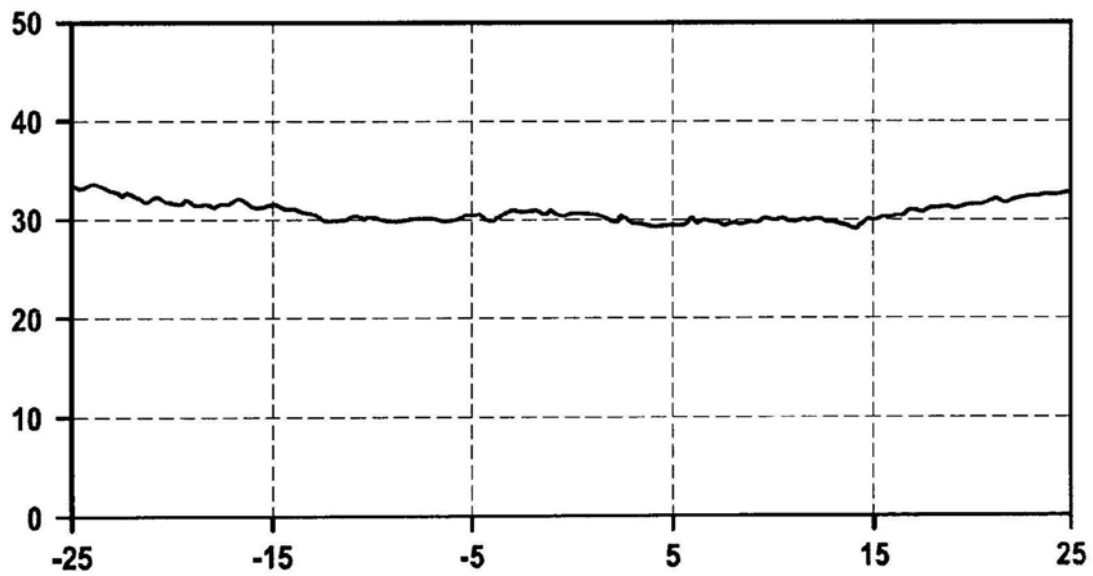
膜实施例3的膜轮廓

图4



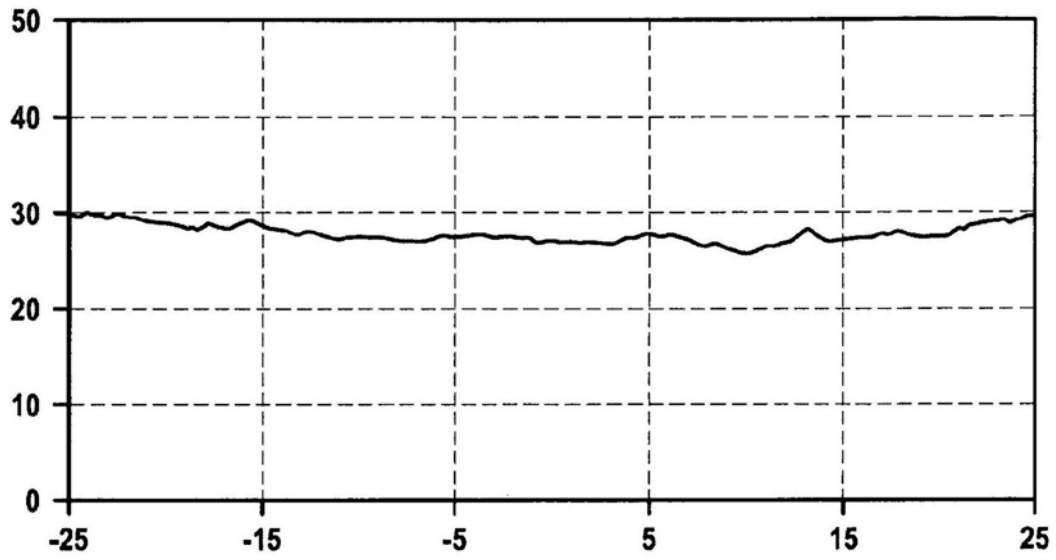
膜实施例4的膜轮廓

图5



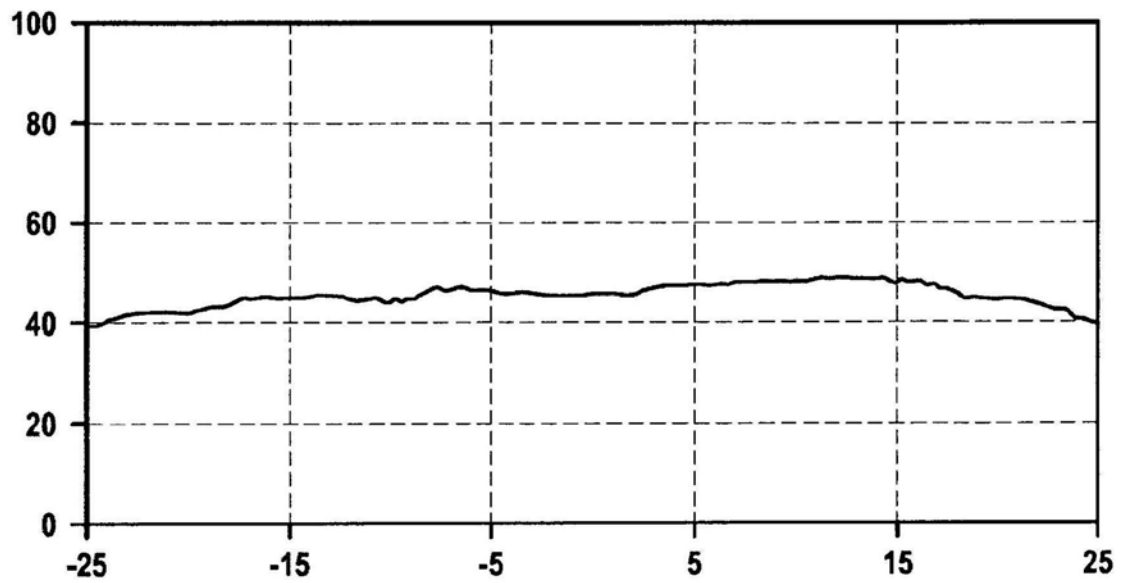
膜实施例5的膜轮廓

图6



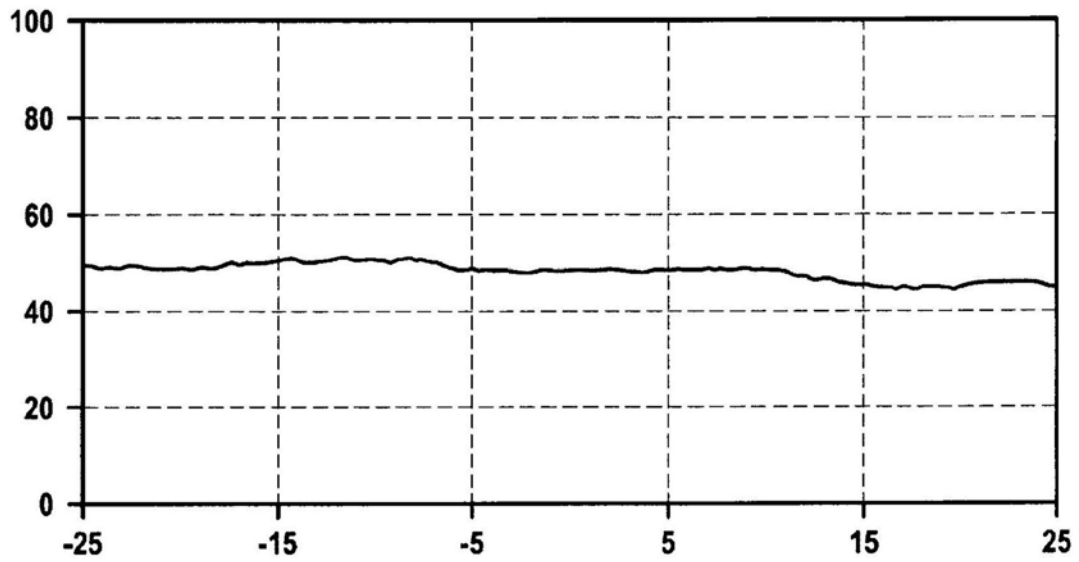
膜实施例6的膜轮廓

图7



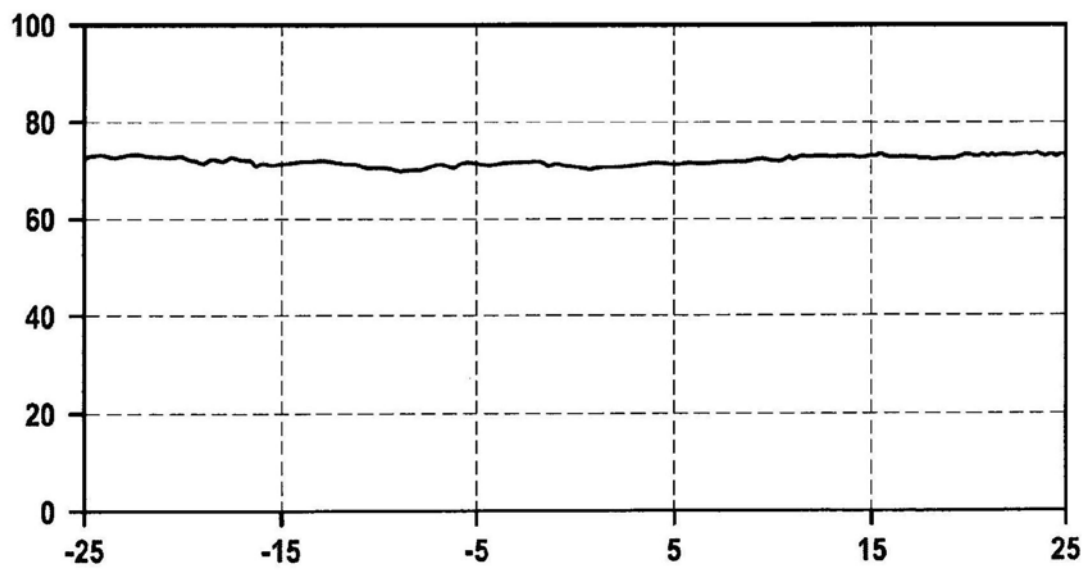
膜实施例7的膜轮廓

图8



膜实施例8的膜轮廓

图9



膜实施例9的膜轮廓

图10

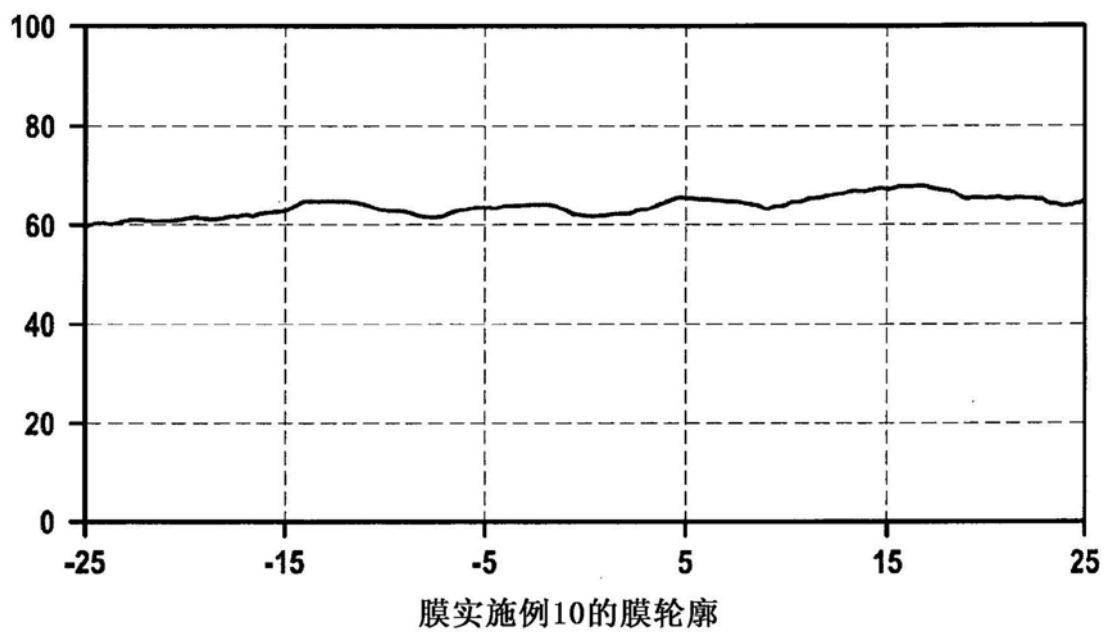


图11

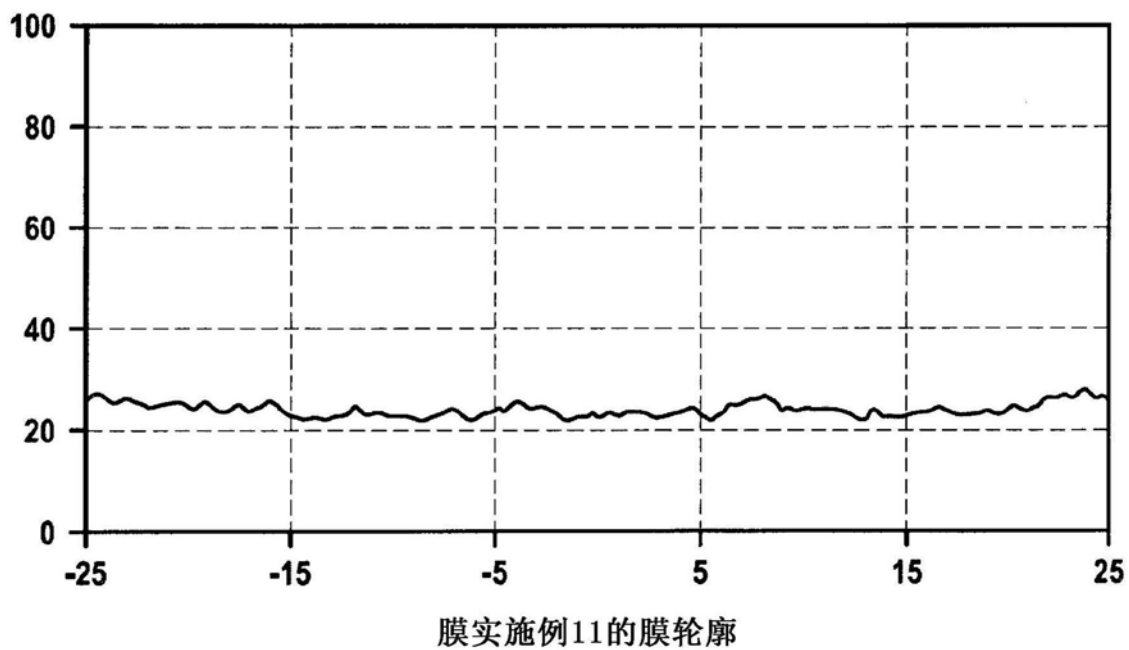
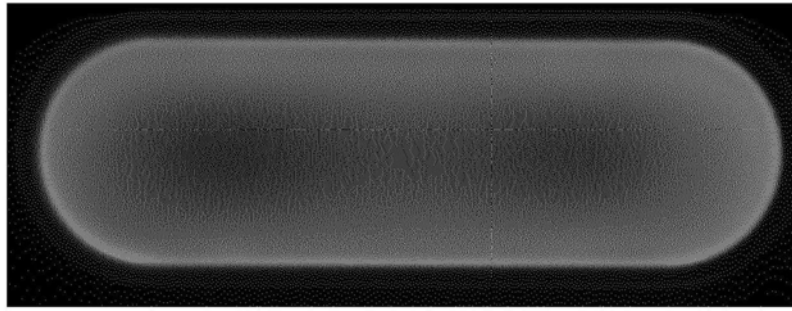
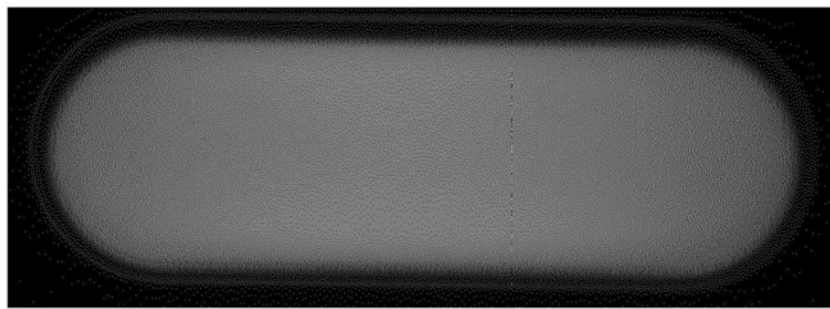


图12



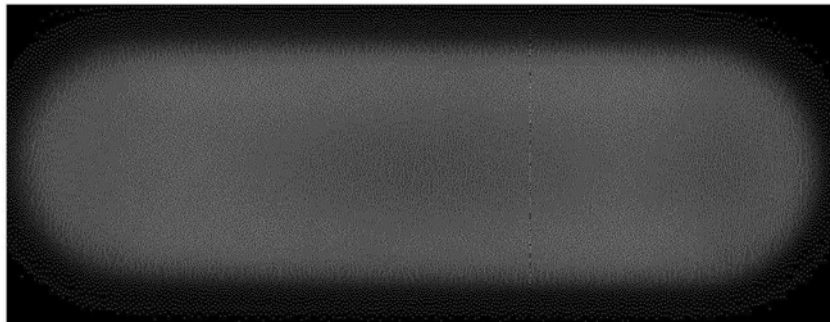
器件实施例1的电致发光

图13



器件实施例2的电致发光

图14



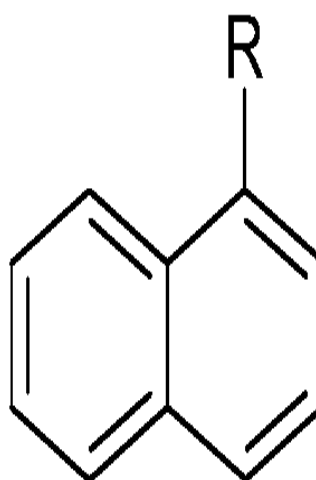
器件实施例3的电致发光

图15

专利名称(译)	有机功能材料的制剂		
公开(公告)号	CN109890939A	公开(公告)日	2019-06-14
申请号	CN201780065487.3	申请日	2017-10-17
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	格雷比雷 克里斯托夫莱昂哈德 曾信荣 曼纽尔汉布格尔 安雅雅提斯奇		
发明人	格雷·比雷 克里斯托夫·莱昂哈德 曾信荣 曼纽尔·汉布格尔 安雅·雅提斯奇		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/56 C09D11/36 C09D11/033		
CPC分类号	C09D11/033 C09D11/36 C09D11/52 C09K11/06 H01L51/0005 H01L51/0007 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5088 C09D11/50 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0028 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0052 H01L51/0056 H01L51/0067 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/56		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2016196589 2016-10-31 EP 2017152641 2017-01-23 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种制剂，所述制剂含有至少一种有机功能材料和至少两种不同的有机溶剂，即第一有机溶剂A和第二有机溶剂B制剂，其中第一有机溶剂A具有250-350°C范围内的沸点和 > 15mPas的粘度，第二有机溶剂B具有200-350°C范围内的沸点和≤10mPas的粘度，所述至少一种有机功能材料在所述第二有机溶剂B中的溶解度是≥5g/l，且第一有机溶剂A的沸点比第二有机溶剂B的沸点高至少10°C。本发明还涉及通过使用这些制剂制备的电致发光器件。



(II)