(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월25일
(11) 등록번호 10-2710151
(24) 등록일자 2024년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/36 (2014.01) *C09D 11/38* (2014.01)
C09D 11/50 (2014.01) *C09D 11/52* (2014.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H10K 50/00* (2023.01)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/36 (2013.01)
C09D 11/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7027516
(22) 출원일자(국제) 2019년02월25일
심사청구일자 2022년02월18일
(85) 번역문제출일자 2020년09월23일
(65) 공개번호 10-2020-0125660
(43) 공개일자 2020년11월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/054520
(87) 국제공개번호 WO 2019/162483
국제공개일자 2019년08월29일
(30) 우선권주장
18158524.1 2018년02월26일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008192669 A*
KR1020160039644 A
JP2017040760 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
야치 안야
독일 60489 프랑크푸르트 암 마인 하트슈타이너 슈트라쎄 20
클루게 에드가르
독일 64521 그로쓰-게라우 마인처 슈트라쎄 29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 권오은

(54) 발명의 명칭 **유기 기능성 재료의 포뮬레이션**

(57) 요 약

본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 제 1 및 제 2 유기 용매를 함유하는 포뮬레이션 및 이들 포뮬레이션을 사용함으로써 제조된 전자 디바이스에 관한 것으로, 상기 제 1 유기 용매는 아다만탄 유도체이다.

대 표 도

100 nm	Al 캐소드
40 nm	ETL
10 nm	HBL
60 nm	EML (실시예 1 내지 12)
20 nm	HTL
40 nm	HIL
50 nm	ITO 애노드
	기판

(52) CPC특허분류
C09D 11/50 (2013.01)
C09D 11/52 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
H10K 50/17 (2023.02)
H10K 71/135 (2023.02)
H10K 71/15 (2023.02)
(72) 발명자
청 신-롱
독일 65197 비스바덴 홈부르거 슈트라쎄 15
마르티노바 이리나
독일 64347 그리샤임 풍슈테터 슈트라쎄 7 아
크니펠 자비네
독일 64289 다름슈타트 보르스도르프슈트라쎄 2아

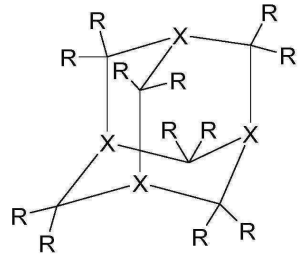
명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 제 1 및 제 2 유기 용매를 함유하는 포뮬레이션 (formulation) 으로서,

상기 제 1 유기 용매는 일반 화학식 (I) 에 따른 아다만탄 유도체이고,



(I)

여기서

X 는 CR 이고;

R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, H, D, F, CN, NO_2, $N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알케닐 또는 알키닐기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알케닐 또는 알키닐기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 -O-, -S-, $-NR^1-$, $-CONR^1-$, $-S(O)_2-O-$, $-Si(R^1)_2-$, -CO-O-, -C=O-, $-CR^1=CR^1-$ 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 D, F, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 5 내지 40 개의 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 5 내지 40 개의 고리 원자를 갖는 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬기 (이들은 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이고, 그리고 동일한 고리 상의 2 개의 치환기 R 은 차례로 함께 단환 또는 다환의 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고, 이들은 복수의 치환기 R^1 에 의해 치환될 수 있음); 그리고

R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이고,

상기 포뮬레이션은 상기 제 1 유기 용매와는 상이한 적어도 하나의 제 2 유기 용매를 포함하고,

상기 제 1 유기 용매의 함량은 상기 포뮬레이션 중 용매의 총량을 기준으로 0.5 내지 25 중량% 범위이고,

상기 제 2 유기 용매의 함량은 상기 포뮬레이션 중 용매의 총량을 기준으로 75 내지 99.5 중량% 범위인, 포뮬레이션.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

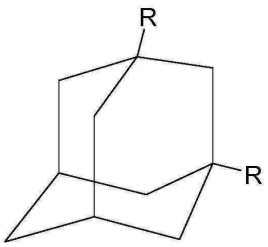
청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 일반 화학식 (II) 에 따른 아다만탄 유도체이고,



(II)

여기서 R 및 R^1 은 제 1 항에 정의된 바와 같은, 포뮬레이션.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 표면 장력이 ≥ 20 mN/m 인, 포뮬레이션.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 비등점이 100 내지 400 ℃ 범위인, 포뮬레이션.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 용매는 비등점이 100 내지 400 ℃ 범위인, 포뮬레이션.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료는 제 1 유기 용매는 물론 제 2 유기 용매 중에서의 용해도가 1 내지 250 g/l 범위인, 포뮬레이션.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 포뮬레이션은 표면 장력이 10 내지 50 mN/m 범위인, 포뮬레이션.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 포뮬레이션은 점도가 1 내지 50 mPa·s 범위인, 포뮬레이션.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 포뮬레이션 중의 상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 함량은 상기 포뮬레이션의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량% 범위인, 포뮬레이션.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료는 유기 전도체, 유기 반도체, 유기 형광 화합물, 유기 인광 화합물, 유기 광흡수성 화합물, 유기 감광성 화합물, 유기 광감작제 (organic photosensitisation agent), 및 기타 유기 광활성 화합물, 예컨대 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속성 착물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 포뮬레이션.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료는 형광 에미터, 인광 에미터, 호스트 재료, 매트릭스 재료, 여기자 차단 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료, 정공 수송 재료, 정공 주입 재료, n-도펀트, p-도펀트, 와이드 밴드 갭 재료, 전자 차단 재료 및 정공 차단 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 포뮬레이션.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료는 정공 주입, 정공 수송, 방출, 전자 수송 및 전자 주입 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체인, 포뮬레이션.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 반도체는 정공 주입 및 정공 수송 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는, 포뮬레이션.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 정공 주입 및 정공 수송 재료는 중합체성 화합물 또는 중합체성 화합물과 비(非)중합체성 화합물의 블렌드인, 포뮬레이션.

청구항 20

제 1 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 8 항 및 제 10 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 포뮬레이션의 제조 방법으로서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 상기 적어도 제 1 및 제 2 유기 용매가 혼합되는, 포뮬레이션의 제조 방법.

청구항 21

전계발광 디바이스의 제조 방법으로서,

제 1 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 8 항 및 제 10 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 포뮬레이션이 표면 상에 침착되거나, 또는 프린팅되고, 그리고 후속 건조되는 방식으로 상기 전계발광 디바이스의 적어도 하나의 층이

제조되는, 전계발광 디바이스의 제조 방법.

청구항 22

제 1 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 8 항 및 제 10 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 포뮬레이션이 표면 상에 침착되거나, 또는 프린팅되고 그리고 후속 건조되는 방식으로 적어도 하나의 층이 제조되는, 전계발광 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 제 1 및 제 2 유기 용매를 함유하는 포뮬레이션 및 이들 포뮬레이션을 사용함으로써 제조된 전계발광 디바이스에 관한 것으로, 상기 제 1 유기 용매는 아다만탄 유도체이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 발광 디바이스 (OLED) 는 오랫동안 진공 증착 프로세스 (vacuum deposition process) 에 의해 제작되어 왔다. 잉크젯 프린팅과 같은 다른 기술이, 비용 절약 및 스케일업 (scale-up) 가능성과 같은 그 이점들로 인해 최근 철저히 조사되고 있다. 다층 프린팅에 있어서의 주요 어려움 중 하나는 관련 파라미터를 식별하여 기판 상의 잉크의 균일한 침착을 수득하는 것이다. 표면 장력, 점도 또는 비등점과 같은 이러한 파라미터를 트리거 (trigger) 하기 위하여, 일부 첨가제가 포뮬레이션에 첨가될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 유기 전자 디바이스에서 잉크젯 프린팅을 위한 많은 용매가 제안되고 있다. 하지만, 침착 및 건조 프로세스 동안 역할을 하는 중요한 파라미터의 수는, 용매의 선택을 매우 어렵게 만든다. 따라서, 잉크젯 프린팅에 의한 침착에 사용되는 유기 반도체를 함유하는 포뮬레이션은, 여전히 개선이 필요하다. 본 발명의 하나의 목적은, 양호한 층 특성 및 효율 성능을 갖는 유기 반도체 층을 형성하기 위해 제어된 침착을 가능하게 하는 유기 반도체의 포뮬레이션을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은, 예를 들어, 잉크젯 프린팅 방법에 사용될 때, 기판 상에의 잉크 액적의 균일한 도포를 가능하게 함으로써, 양호한 층 특성 및 효율 성능을 제공하는 유기 반도체의 포뮬레이션을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 상기 목적은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 제 1 및 제 2 유기 용매를 함유하는 포뮬레이션을 제공하는 것에 의해 해결되며, 상기 제 1 용매는 아다만탄 유도체이다.

발명의 효과

[0005] 본 발명자들은 놀랍게도, 제 1 용매로서 아다만타 유도체인 유기 용매의 사용이 표면 장력의 완전한 제어를 가능하게 하고 양호한 층 특성 및 성능을 갖는 기능성 재료들의 균일하고 잘 정의된 (well-defined) 유기 층들을 형성하기 위한 효과적인 잉크 침착을 유도한다는 것을 알아냈다.

도면의 간단한 설명

[0006] 도 1 은, 기판, ITO 애노드, 정공 주입층 (HIL), 정공 수송층 (HTL), 녹색 방출층 (G-EML), 정공 차단층 (HBL), 전자 수송층 (ETL) 및 Al 캐소드를 함유하는 디바이스의 전형적인 층 구조를 나타낸다.

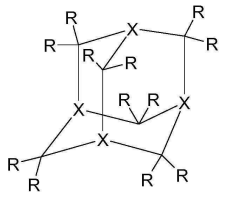
도 2 내지 도 10 은 비교예 1 및 실시예 1 내지 8 의 막 프로파일을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 제 1 및 제 2 유기 용매를 함유하는 포뮬레이션에 관한 것으로서, 상기 제 1 유기 용매는 아다만탄 유도체이다.

[0008] 바람직한 실시형태

[0009] 제 1 바람직한 실시형태에서, 제 1 유기 용매는 일반 화학식 (I) 에 따른 아다만탄 유도체이며,



(I)

[0010]

[0011] 여기서

[0012] X 는 CR 또는 N, 바람직하게는 CR 이고;

[0013] R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, H, D, F, CN, NO_2, $N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알케닐 또는 알키닐기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알케닐 또는 알키닐기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 -O-, -S-, $-NR^1-$, $-CONR^1-$, $-S(O)_2-O-$, $-Si(R^1)_2-$, -CO-O-, -C=O-, $-CR^1=CR^1-$ 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 D, F, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 5 내지 40 개의 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 5 내지 40 개의 고리 원자를 갖는 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬기 (이들은 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이고, 그리고 동일한 고리 상의 2 개의 치환기 R 은 차례로 함께 단환 또는 다환의 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고, 이들은 복수의 치환기 R^1 에 의해 치환될 수 있으며; 그리고

[0014] R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수도 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수도 있음), 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수도 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이다.

[0015] 제 1 의 보다 바람직한 실시형태에서, 제 1 유기 용매는 일반 화학식 (I) 에 따른 아다만탄 유도체이고,

[0016] X 는 CR 이고

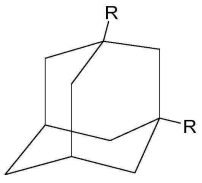
[0017] R 뿐만 아니라 R^1 은 위에 정의된 대로이다.

[0018] 제 2 의 보다 바람직한 실시형태에서, 제 1 유기 용매는 일반 화학식 (I) 에 따른 아다만탄 유도체이고,

[0019] X 는 N 이고, 그리고

[0020] R 뿐만 아니라 R^1 은 위에 정의된 대로이다.

[0021] 제 1 의 가장 바람직한 실시형태에서, 제 1 유기 용매는 일반 화학식 (I) 에 따른 아다만탄 유도체이며,



(II)

[0022]

[0023] 여기서

[0024] R 뿐만 아니라 R^1 은 위에 정의된 대로이다.

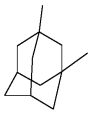
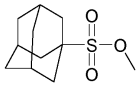
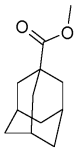
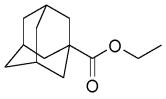
[0025] 바람직하게는, 일반 화학식 (II) 에서:

[0026] R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, H, D, F, CN, NO_2, $N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알케닐 또는 알키닐기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알케닐 또는 알키닐기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 -O-, -S-, $-NR^1-$, $-CONR^1-$, $-S(O)_2-O-$, $-Si(R^1)_2-$, -CO-O-, -C=O-, $-CR^1=CR^1-$ 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 D, F, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있고, 그리고

[0027] R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기이며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 대체될 수도 있고, 그리고 하나 이상의 수소 원자는 F 에 의해 대체될 수도 있다.

[0028] 바람직한 아다만탄 유도체 및 이들의 비등점 (BP) 의 예는 아래 표 1 에 나타나있다.

[0029]

물질	BP (°C)
 CAS: 281-23-2 아다만탄	고체 @RT m.p. 266-268°C
 CAS: 702-79-4 1,3-디메틸-아다만탄	b.p. 201°C
 CAS: 100-97-0 1,3,5,7-테트라아자-트리시클로[3.3.1.13,7]데칸	고체 @RT m.p. 280°C
 CAS: 21280-40-0 아다만탄-1-술폰산 메틸에스테르	b.p. 365°C
 CAS: 711-01-3 아다만탄-1-카르복실산 메틸 에스테르	고체 @RT m.p. 37°C
 CAS: 2094-73-7 에틸 아다만탄-1-카르복실레이트	b.p. 313-315°C

[0030] 표 1: 바람직한 아다만탄 유도체 및 이들의 비등점 (BP).

[0031] 바람직하게는, 제 1 유기 용매는 ≥ 20 mN/m 의 표면 장력을 갖는다. 보다 바람직하게는, 제 1 유기 용매의

표면 장력은 25 내지 40 mN/m 범위이고, 그리고 가장 바람직하게는 28 내지 37.5 mN/m 범위이다.

[0032] 제 1 유기 용매의 함량은, 포뮬레이션 중 용매의 총량을 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 30 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 25 중량% 범위, 그리고 가장 바람직하게는 1 내지 20 중량% 범위이다.

[0033] 결과적으로, 제 2 유기 용매의 함량은, 포뮬레이션 중 용매의 총량을 기준으로, 바람직하게는 70 내지 99.9 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 75 내지 99.5 중량% 범위, 그리고 가장 바람직하게는 88 내지 99 중량% 범위이다.

[0034] 바람직하게는, 제 1 유기 용매의 비등점은 100 내지 400℃ 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 350℃ 범위이다.

[0035] 본 발명에 따른 포뮬레이션은, 하나의 바람직한 실시형태에서, 적어도 제 1 유기 용매와는 상이한 제 2 유기 용매를 포함한다. 제 2 유기 용매는 제 1 유기 용매와 함께 채용된다.

[0036] 일 실시형태에서, 제 2 유기 용매는, 제 1 유기 용매와는 상이한, 아다만탄 유도체일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 바람직하게는, 제 2 유기 용매는 아다만탄 유도체가 아니다.

[0037] 적합한 제 2 유기 용매는, 바람직하게는 특히, 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아미드, 예컨대 디-C_{1-2}-알킬포름아미드, 황 화합물, 니트로 화합물, 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 (예를 들어 염소화 탄화수소), 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소, 및 할로겐화 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소를 포함하는 유기 용매이다.

[0038] 바람직하게는, 제 2 유기 용매는 다음 군 중 하나로부터 선택될 수 있다: 치환 및 비치환된 방향족 또는 선형 에스테르, 예컨대 에틸 벤조에이트, 부틸 벤조에이트; 치환 및 비치환된 방향족 또는 선형 에테르, 예컨대 3-페녹시톨루엔 또는 아니솔; 치환 또는 비치환된 아렌 유도체, 예컨대 자일렌; 인단 유도체, 예컨대 헥사메틸인단; 치환 및 비치환된 방향족 또는 선형 케톤; 치환 및 비치환된 헤테로환, 예컨대 피롤리디논, 피리딘, 피라진; 기타 플루오르화 또는 염소화 방향족 탄화수소.

[0039] 특히 바람직한 제 2 유기 용매는 예를 들어 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,3-트리메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,2-디히드로나프탈렌, 1,2-디메틸나프탈렌, 1,3-벤조디옥솔란, 1,3-디이소프로파일벤젠, 1,3-디메틸나프탈렌, 1,4-벤조디옥산, 1,4-디이소프로파일벤젠, 1,4-디메틸나프탈렌, 1,5-디메틸테트랄린, 1-벤조티오펜, 티아나프탈렌, 1-브로모나프탈렌, 1-클로로메틸나프탈렌, 1-에틸나프탈렌, 1-메톡시나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 1-메틸인돌, 2,3-벤조푸란, 2,3-디하이드로벤조푸란, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 2,5-디메틸아니솔, 2,6-디메틸아니솔, 2,6-디메틸나프탈렌, 2-브로모-3-브로모메틸나프탈렌, 2-브로모메틸나프탈렌, 2-브로모나프탈렌, 2-에톡시나프탈렌, 2-에틸나프탈렌, 2-이소프로파일아니솔, 2-메틸아니솔, 2-메틸인돌, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 3-브로모퀴놀린, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 5-데카놀라이드, 5-메톡시인단, 5-메톡시인돌, 5-tert-부틸-m-자일렌, 6-메틸퀴놀린, 8-메틸퀴놀린, 아세토페논, 아니솔, 벤조니트릴, 벤조티아졸, 벤질 아세테이트, 브로모벤젠, 부틸 벤조에이트, 부틸 페닐 에테르, 시클로헥실벤젠, 데카히드로나프톨, 디메톡시톨루엔, 3-페녹시톨루엔, 디페닐 에테르, 프로피오페논, 에틸벤젠, 에틸 벤조에이트, 헥실벤젠, 인단, 헥사메틸인단, 인덴, 이소크로만, 큐멘, m-시멘, 메시틸렌, 메틸 벤조에이트, o-, m-, p-자일렌, 프로파일 벤조에이트, 프로파일벤젠, o-디클로로벤젠, 펜틸벤젠, 페네톨, 에톡시벤젠, 페닐 아세테이트, p-시멘, 프로피오페논, sec-부틸벤젠, t-부틸벤젠, 티오펜, 톨루엔, 베라트롤, 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리디논, 모르폴린, 디메틸아세트-아미드, 디메틸 술폭시드, 데칼린 및/또는 이들 화합물의 혼합물이다.

[0040] 이러한 용매는 개별적으로 또는 제 2 용매를 형성하는 2 종, 3 종 또는 그 이상의 용매의 혼합물로서 이용될 수 있다.

[0041] 바람직하게는, 제 2 유기 용매의 비등점은 100 내지 400℃ 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 350℃ 범위이다.

[0042] 적어도 하나의 유기 기능성 재료는, 제 1 및 제 2 유기 용매에서 용해도가, 바람직하게는 1 내지 250 g/l 범위 및 더욱 바람직하게는 1 내지 50 g/l 범위이다.

[0043] 포뮬레이션 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 함량은 포뮬레이션의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량% 범위, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량% 범위, 더 바람직하게는 0.1 내지 5 중량% 범위, 그리고 가장 바람직하게는 0.3 내지 5 중량% 범위이다.

[0044] 본 발명에 따른 포뮬레이션은 바람직하게는 10 내지 50 mN/m 범위 및 더 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 갖는다.

[0045] 게다가, 본 발명에 따른 포뮬레이션은 바람직하게는 1 내지 50 mPa·s 범위, 더 바람직하게는 2 내지 40 mPa·s 범위, 그리고 가장 바람직하게는 2 내지 20 mPa·s 범위의 점도를 갖는다.

[0046] 바람직하게는, 유기 용매 블렌드는 15 내지 80 mN/m 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 mN/m 범위 및 가장 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 포함한다. 표면 장력은 FTA (First Ten Angstrom) 1000 접촉각 각도계를, 20 ℃에서 사용하여 측정될 수 있다. 방법에 대한 상세 내용은 Roger P. Woodward, Ph.D. 에 의해 "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method"로 출판된 First Ten Angstrom에서 이용가능하다. 바람직하게는, 펜던트 드롭 방법이 표면 장력을 결정하는데 사용될 수 있다. 이러한 측정 기법은 벌크 액상 또는 기상에서 니들로부터 드롭 (drop) 을 디스펜싱한다. 드롭의 형상은 표면 장력, 중력 및 밀도 차이 사이의 관계로부터 얻어진다. 수적법을 사용하는 경우, 표면 장력은 수적의 음영 이미지 (shadow image) 로부터 http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/drop-shape-analysis 을 사용하여 산출된다. 통상적으로 사용되고 상업적으로 이용가능한 고정밀 액적 형상 분석 도구, 즉 First Ten Ångstrom 사의 FTA1000 을 사용하여, 모든 표면 장력 측정을 수행하였다. 표면 장력은 소프트웨어 FTA1000 에 의해 결정된다. 모든 측정은 20 ℃ ~ 22 ℃ 범위의 실온에서 수행되었다. 표준 동작 절차는 후레시한 일회용 드롭 디스펜싱 시스템 (주사기와 바늘) 을 사용하여 각 포뮬레이션의 표면 장력을 결정하는 것을 포함한다. 각각의 액적은 1 분의 지속기간에 걸친 60 회 측정으로 측정되고, 이는 나중에 평균내어진다. 각각의 포뮬레이션에 대하여, 3 개의 액적이 측정된다. 최종 값은 상기 측정치들에 대하여 평균내어진다. 도구는 널리 알려진 표면 장력을 갖는 다양한 액체에 대하여 정기적으로 교차 체크된다.

[0047] 포뮬레이션 및 용매의 점도를, 40 mm 평행 플레이트 지오메트리를 사용하여 10 내지 1000 s^{-1} 범위의 전단율 범위에 걸쳐, TA 기구 ARG2 레오미터를 사용하여 측정하였다. 측정은 200 내지 800 s^{-1} 에서의 평균으로서 취해졌으며, 이때 온도 및 전단율은 정확하게 제어되었다. 각각의 용매를 3 회 측정한다. 언급된 점도 값을 상기 측정에 걸쳐 평균을 낸다.

[0048] 본 발명에 따른 포뮬레이션은 전자 디바이스의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 적어도 하나의 유기 기능성 재료를 포함한다. 기능성 재료는 일반적으로 전자 디바이스의 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 재료이다.

[0049] 용어 유기 기능성 재료는, 특히 유기 전도체, 유기 반도체, 유기 형광 화합물, 유기 인광 화합물, 유기 광흡수성 화합물, 유기 감광성 화합물, 유기 광감작제 및 기타 유기 광활성 화합물을 나타낸다. 따라서 용어 유기 기능성 재료는 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속성 착물을 포함한다.

[0050] 유기 기능성 재료는 형광 에미터, 인광 에미터, 호스트 재료, 매트릭스 재료, 여기자 차단 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료, 정공 수송 재료, 정공 주입 재료, n-도펀트, p-도펀트, 와이드 밴드 갭 재료, 전자 차단 재료 및 정공 차단 재료로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0051] 유기 기능성 재료의 바람직한 실시형태는 WO 2011/076314 A1 에 상세하게 개시되어 있으며, 이 문헌의 내용은 본원에 참조로서 원용된다.

[0052] 바람직한 실시형태에서, 유기 기능성 재료는 정공 주입, 정공 수송, 방출, 전자 수송 및 전자 주입 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체이다.

[0053] 보다 바람직하게는, 유기 기능성 재료는 정공 주입 및 정공 수송 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체이다.

[0054] 유기 기능성 재료는 저분자량을 갖는 화합물, 중합체, 올리고머 또는 덴드리머일 수 있으며, 여기서 유기 기능성 재료는 또한 혼합물의 형태일 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 포뮬레이션은 저분자량을 갖는 2 개의 상이한 화합물, 저분자량을 갖는 하나의 화합물 및 하나의 중합체 또는 2 개의 중합체 (블렌드) 를 포함할 수도 있다.

[0055] 유기 기능성 재료는 자주 프론티어 오비탈의 특성을 통해 설명되며, 이는 아래에 보다 상세하게 설명된다. 분자 오비탈, 특히 또한 최고준위 점유 분자 오비탈 (HOMO) 및 최저준위 비점유 분자 오비탈 (LUMO), 이들의 에너지 준위 및 재료의 최저 삼중항 상태 T_1 의 또는 최저 여기된 단일항 상태 S_1 의 에너지는 양자-화학 계산을 통해 결정된다. 금속이 없는 유기 물질들을 계산하기 위하여, 먼저 "바닥 상태/준 경험식/디폴트 스핀/AM1/

전하 0/스핀 단일항" 방법을 이용하여 지오메트리 최적화 (geometry optimisation) 가 수행된다. 이어서, 에너지 계산이 최적화된 지오메트리를 기반으로 수행된다. "6-31G(d)" 베이스 세트 (전하 0, 스핀 단일항) 를 가진 "TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91" 방법이 여기서 사용된다. 금속 함유 화합물의 경우, 지오메트리는 "기저 상태/Hartree-Fock/디폴트 스핀/LanL2MB/전하 0/스핀 단일항" 방법을 통해 최적화된다. 에너지 계산은 유기 물질에 대하여 위에 기재된 방법과 유사하게 수행되며, 금속 원자에 "LanL2DZ" 베이스 세트가 사용되고, 리간드에 "6-31G(d)" 베이스 세트가 사용되는 것이 상이하다. 에너지 계산은 하트리 단위로의 HOMO 에너지 수준 HEh 또는 LUMO 에너지 수준 LEh 를 제공한다. 순환 전압 전류법 측정을 참조로 하여 보정된 전자 볼트로의 HOMO 및 LUMO 에너지 수준이 하기와 같이 그로부터 결정된다:

[0056]
$$HOMO(eV) = ((HEh*27.212)-0.9899)/1.1206$$
$$LUMO(eV) = ((LEh*27.212)-2.0041)/1.385$$

[0057] 본 출원의 목적을 위하여, 이들 값은 재료 각각의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위로서 간주될 것이다.

[0058] 최저 삼중항 상태 T_1 은, 기재된 양자 화학 계산에서 기인하는 최저 에너지를 갖는 삼중항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0059] 최저 여기된 단일항 상태 S_1 은, 기재된 양자-화학적 계산에서 기인하는 최저 에너지를 갖는 여기된 단일항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0060] 여기에 설명된 방법은 사용된 소프트웨어 패키지와는 무관하며 항상 동일한 결과를 제공한다. 이 목적을 위해 자주 사용되는 프로그램의 예는 "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) 및 Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.) 이다.

[0061] 정공 주입 특성을 갖는 화합물, 또한 본원에서 소위 정공 주입 재료는, 애노드로부터 유기층으로의 정공, 즉 양전하 (positive charge) 의 운반을 간단하게 하거나 용이하게 한다. 일반적으로, 정공 주입 재료는 애노드 준위 영역 또는 그 위에 있는, 즉 일반적으로 적어도 -5.3 eV 인, HOMO 준위를 갖는다.

[0062] 정공 수송 특성을 갖는 화합물, 또한 본원에서 소위 정공 수송 재료는, 일반적으로 애노드 또는 인접한 층, 예를 들어 정공 주입 층으로부터 주입되는 정공, 즉 양전하를 수송할 수 있다. 정공 수송 재료는 일반적으로 바람직하게는 적어도 -5.4 eV 의 높은 HOMO 준위를 갖는다. 전자 디바이스의 구조에 따라, 정공 주입 재료로서 정공 수송 재료가 또한 이용될 수도 있다.

[0063] 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 갖는 바람직한 화합물에는, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체, 및 또한 높은 HOMO (HOMO = 최고준위 점유 분자 오비탈) 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로환이 포함된다.

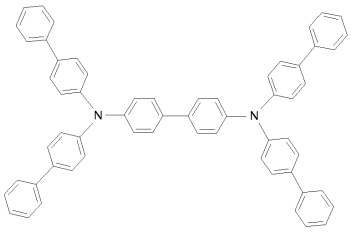
[0064] 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 갖는 화합물로서, 페닐렌디아민 유도체 (US 3615404), 아릴아민 유도체 (US 3567450), 아미노-치환된 칼콘 유도체 (US 3526501), 스티릴안트라센 유도체 (JP-A-56-46234), 다환 방향족 화합물 (EP 1009041), 폴리아릴알칸 유도체 (US 3615402), 플루오레논 유도체 (JP-A-54-110837), 히드라존 유도체 (US 3717462), 아실히드라존, 스틸벤 유도체 (JP-A-61-210363), 실라잔 유도체 (US 4950950), 폴리실란 (JP-A-2-204996), 아닐린 공중합체 (JP-A-2-282263), 티오펜 올리고머 (JP Heisei 1 (1989) 211399), 폴리티오펜, 폴리(N-비닐카르바졸) (PVK), 폴리피롤, 폴리아닐린 및 기타 전기 전도성 거대분자, 포르피린 화합물 (JP-A-63-2956965, US 4720432), 방향족 디메틸리덴 유형 화합물, 카르바졸 화합물, 이를테면 예를 들어 CDBP, CBP, mCP, 방향족 3차 아민 및 스티릴아민 화합물 (US 4127412), 이를테면 예를 들어 벤지딘 유형의 트리페닐아민, 스티릴아민 유형의 트리페닐아민 및 디아민 유형의 트리페닐아민이 특히 언급될 수도 있다. 또한, 아릴아민 덴드리머 (JP Heisei 8 (1996) 193191), 단량체성 트리아릴아민 (US 3180730), 하나 이상의 비닐 라디칼 및/또는 활성 수소를 함유하는 적어도 하나의 기능성 기를 함유하는 트리아릴아민 (US 3567450 및 US 3658520), 또는 테트라아릴디아민 (2개의 3차 아민 단위가 아릴기를 통해 연결됨) 이 사용될 수 있다. 또한, 보다 많은 트리아릴아미노기가 분자 중에 존재할 수도 있다. 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 부타디엔 유도체 및 퀴놀린 유도체, 예를 들어 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴녹살린헥사카르보니트릴이 또한 적합하다.

[0065] 적어도 2 개의 3차 아민 단위를 함유하는 방향족 3차 아민 (US 2008/0102311 A1, US 4720432 및 US 5061569), 예를 들어 NPD (α-NPD = 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐) (US 5061569), TPD 232 (= N,N'-비스-(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐) 또는 MTDATA (MTDATA 또는 m-MTDATA =

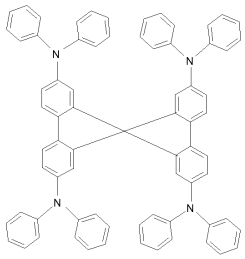
4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트리페닐아민) (JP-A-4-308688), TBDB (= N,N,N',N'-테트라(4-비페닐)디아미노비페닐렌), TAPC (= 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산), TAPPP (= 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-3-페닐프로판), BDTAPVB (= 1,4-비스[2-[4-[N,N-디(p-톨릴)아미노]페닐]비닐]벤젠), TTB (= N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐), TPD (= 4,4'-비스[N-3-메틸페닐]-N-페닐아미노)비페닐), N,N,N',N'-테트라페닐-4,4"'-디아미노-1,1',4',1",4",1"'-쿼테르페닐, 또한 카르바졸 단위를 함유하는 3차 아민, 예를 들어 TCTA (= 4-(9H-카르바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카르바졸-9-일)페닐]벤젠아민) 가 바람직하다.

US 2007/0092755 A1 에 따른 헥사아자트리페닐렌 화합물 및 프탈로시아닌 유도체 (예를 들어 H_2Pc, CuPc (= 구리 프탈로시아닌), CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl_2SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc) 가 마찬가지로 바람직하다.

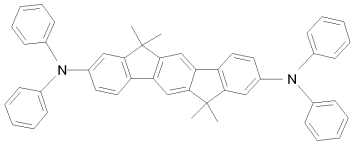
[0066] 화학식 (TA-1) 내지 (TA-12) 의 하기 트리아릴아민 화합물이 특히 바람직하며, 이들은 EP 1162193 B1, EP 650 955 B1, *Synth.Metals* **1997**, 91(1-3), 209, DE 19646119 A1, WO 2006/122630 A1, EP 1 860 097 A1, EP 1834945 A1, JP 08053397 A, US 6251531 B1, US 2005/0221124, JP 08292586 A, US 7399537 B2, US 2006/0061265 A1, EP 1 661 888 및 WO 2009/041635 에 개시되어 있다. 화학식 (TA-1) 내지 (TA-12) 의 상기 화합물은 또한 치환될 수도 있다:



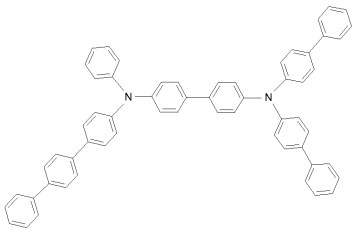
화학식 TA-1



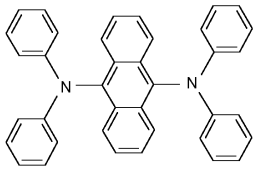
화학식 TA-2



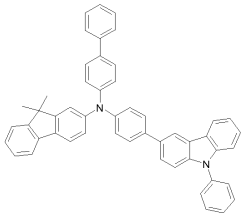
화학식 TA-3



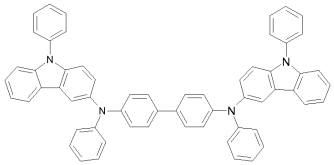
화학식 TA-4



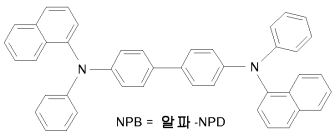
화학식 TA-5



화학식 TA-6

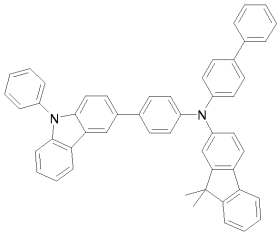


화학식 TA-7

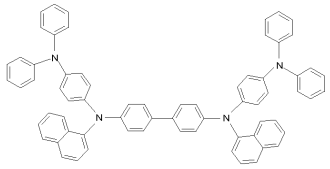


화학식 TA-8

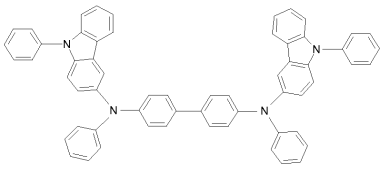
[0067]



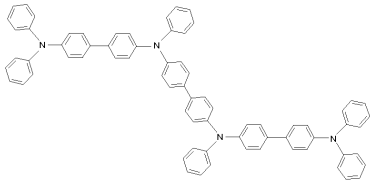
화학식 TA-9



화학식 TA-10



화학식 TA-11



화학식 TA-12

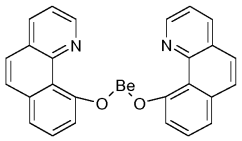
[0068]

[0069] 정공 주입 재료로서 이용될 수 있는 추가의 화합물은 EP 0891121 A1 및 EP 1029909 A1 에, 주입층은 일반적으로 US 2004/0174116 A1 에 기재되어 있다.

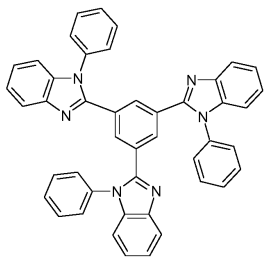
[0070] 일반적으로 정공 주입 및/또는 정공 수송 재료로서 이용되는 이러한 아릴아민 및 헤테로환은, 중합체에서 바람직하게는 (진공 수준에 대해) -5.8 eV 초과, 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과의 HOMO 를 야기한다.

[0071] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는 화합물은, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페릴렌, 벤즈이미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 산화물 및 페나진 유도체 뿐 아니라, 트리아릴보란 및 낮은 LUMO (LUMO = 최저준위 비점유 분자 오비탈) 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로환이다.

[0072] 전자 수송 및 전자 주입층에 특히 적합한 화합물은, 8-히드록시퀴놀린의 금속 킬레이트 (예를 들어 LiQ, AlQ_3, GaQ_3, MgQ_2, ZnQ_2, InQ_3, ZrQ_4), BAlQ, Ga 옥시노이드 착물, 4-아자페난트렌-5-올-Be 착물 (US 5529853 A, 화학식 ET-1 참조), 부타디엔 유도체 (US 4356429), 헤테로환 광학 증백제 (optical brightener) (US 4539507), 벤즈이미다졸 유도체 (US 2007/0273272 A1), 이를테면 예를 들어 TPBI (US 5766779, 화학식 ET-2 참조), 1,3,5-트리아진, 예를 들어 스피로비플루오레닐트리아진 유도체 (예를 들어 DE 102008064200 에 따름), 피렌, 안트라센, 테트라센, 플루오렌, 스피로플루오렌, 덴드리머, 테트라센 (예를 들어 루브렌 유도체), 1,10-페난트롤린 유도체 (JP 2003-115387, JP 2004-311184, JP 2001-267080, WO 02/043449), 실라시클로펜타디엔 유도체 (EP 1480280, EP 1478032, EP 1469533), 보란 유도체, 이를테면 예를 들어 Si 함유 트리아릴보란 유도체 (US 2007/0087219 A1, 화학식 ET-3 참조), 피리딘 유도체 (JP 2004-200162), 페난트롤린, 특히 1,10-페난트롤린 유도체, 이를테면 예를 들어 BCP 및 Bphen, 또한 비페닐 또는 기타 방향족기를 통해 연결된 수 개의 페난트롤린 (US 2007-0252517 A1) 또는 안트라센에 연결된 페난트롤린 (US 2007-0122656 A1, 화학식 ET-4 및 ET-5 참조) 이다.



화학식 ET-1

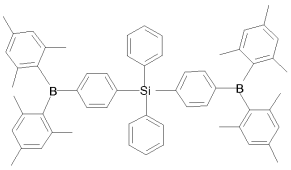


TPBI

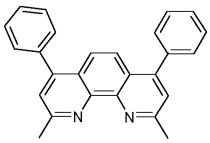
2,2',2"-(1,3,5-벤젠트리일)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)

화학식 ET-2

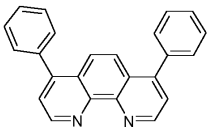
[0073]



화학식 ET-3



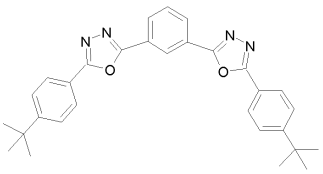
화학식 ET-4



화학식 ET-5

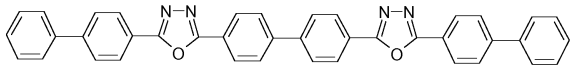
[0074]

[0075] 헤테로환 유기 화합물, 이를테면 예를 들어 티오피란 디옥사이드, 옥사졸, 트리아졸, 이미다졸 또는 옥사디아졸이 마찬가지로 적합하다. N 을 함유하는 5-원 고리, 예컨대, 예를 들어, 옥사졸, 바람직하게는 1,3,4-옥사디아졸, 예를 들어 특히, US 2007/0273272 A1 에 기재된 화학식 ET-6, ET-7, ET-8 및 ET-9 의 화합물; 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 트리아졸의 사용예는, 특히, US 2008/0102311 A1 및 Y.A. Levin, M.S. Skorobogatova, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967 (2), 339-341 를 참조한다 (바람직하게는 화학식 ET-10 의 화합물, 실라시클로펜타디엔 유도체). 바람직한 화합물은 하기 화학식 (ET-6) 내지 (ET-10) 이다:

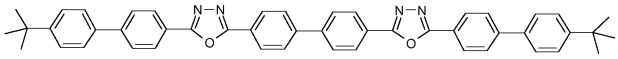


화학식 ET-6

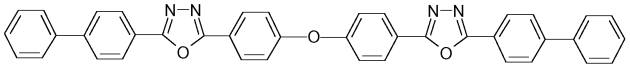
[0076]



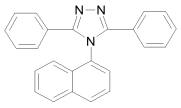
화학식 ET-7



화학식 ET-8



화학식 ET-9

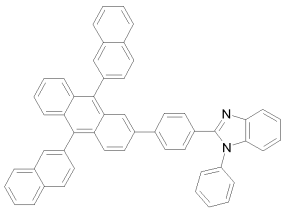


화학식 ET-10

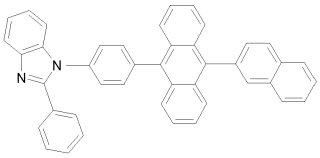
[0077]

[0078] 또한, 유기 화합물, 예컨대 플루오레논, 플루오레닐리덴메탄, 페릴렌테트라카본산, 안트라퀴논디메탄, 디페노퀴논, 안트론 및 안트라퀴논디에틸렌디아민의 유도체가 이용될 수 있다.

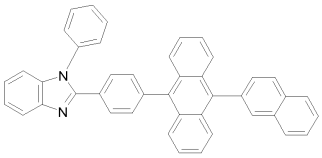
[0079] (1- 또는 2-나프틸, 및 4- 또는 3-비페닐로) 2,9,10-치환된 안트라센 또는 2 개의 안트라센 단위를 함유하는 분자 (US 2008/0193796 A1, 화학식 ET-11 참조) 가 바람직하다. 9,10-치환된 안트라센 단위가 벤즈이미다졸 유도체에 연결된 것 (US 2006/147747 A 및 EP 1551206 A1, 화학식 ET-12 및 ET-13 참조) 이 또한 매우 유리하다.



화학식 ET-11



화학식 ET-12



화학식 ET-13

[0080]

[0081] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 화합물은, 바람직하게는 (진공 수준에 대해) -2.5 eV 미만, 특히 바람직하게는 -2.7 eV 미만의 LUMO 를 야기한다.

[0082] 본 발명의 포뮬레이션은 에미터를 포함할 수도 있다. 용어 에미터는, 임의의 유형의 에너지 전달에 의해 일어날 수 있는, 여기 후, 광의 방출과 함께 바닥 상태로의 방사성 천이를 가능하게 하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 2 가지 부류의 에미터, 즉 형광 및 인광 에미터가 알려져 있다. 용어 형광 에미터는, 여기된 단일항 상태에서 바닥 상태로의 방사성 천이가 일어나는 재료 또는 화합물을 나타낸다. 용어 인광 에미터는, 바람직하게는 전이 금속을 함유하는 발광 재료 또는 화합물을 나타낸다.

[0083] 에미터는, 도펀트가 시스템에서 위에 기재된 특성을 야기하는 경우, 흔히 도펀트로 불린다. 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 시스템에서 도펀트는 혼합물에서의 비율이 더 작은 성분을 의미하는 것으로 받아들여진다. 대응하여, 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 시스템에서 매트릭스 재료는, 혼합물 중 그 비율이 보다 큰 성분을 의미하는 것으로 받아들여진다. 따라서, 용어 인광 에미터는 또한, 예를 들어 인광 도펀트를 의미하는 것으로 받아들여질 수 있다.

[0084] 발광할 수 있는 화합물은, 특히 형광 에미터 및 인광 에미터를 포함한다. 이들에는, 특히 스틸벤, 스틸벤아민, 스티릴아민, 쿠마린, 루브렌, 로다민, 티아졸, 티아디아졸, 시아닌, 티오펜, 파라페닐렌, 페릴렌, 프탈로시아닌, 포르피린, 케톤, 퀴놀린, 이민, 안트라센 및/또는 피렌 구조를 함유하는 화합물이 포함된다. 심지어 실온에서 삼중항 상태로부터 높은 효율로 발광할 수 있는, 즉 흔히 에너지 효율의 증가를 야기하는, 전계형광 (electrofluorescence) 대신 전계인광 (electrophosphorescence) 을 나타내는 화합물이 특히 바람직하다. 본 목적을 위해 적합한 것은 첫번째로 36 초과의 원자 번호를 갖는 중원자 (heavy atom) 를 함유하는 화합물이다. 위에 언급된 조건을 충족하는 d- 또는 f-전이 금속을 함유하는 화합물이 바람직하다. 여기서, 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 대응하는 화합물이 특히 바람직하다. 여기서 적합한 기능성 화합물은, 예를 들어 WO 02/068435 A1, WO 02/081488 A1, EP 1239526 A2 및 WO 2004/026886 A2 에 기재된 바와 같은 각종 착물이다.

[0085] 형광 에미터의 역할을 할 수 있는 바람직한 화합물은, 아래에 예로서 기재된다. 바람직한 형광 에미터는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다.

[0086] 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 비치환 스티릴 기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족의, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 디스티릴아민은 2개의 치환 또는 비치환된 스티릴 기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족의, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 트리스티릴아민은 3개의 치환 또는 비치환된 스티릴 기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족의, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 테트라스티릴아민은 4개의 치환 또는 비치환된 스티릴 기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족의, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 스티릴 기는 특히 바람직하게는 스틸벤 (이것은 또한 추가로 치환될 수 있음) 이다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다.

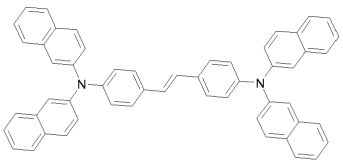
본 발명의 의미에서 아릴아민 또는 방향족 아민은, 질소에 직접 결합된 3 개의 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 방향족 또는 헤테로

방향족 고리계 중 하나 이상은 바람직하게는 융합된 고리계, 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는, 융합된 고리계이다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 1 개의 디아릴아미노기가 바람직하게는 9-위치에서 안트라센 기에 직접적으로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노 기가 안트라센 기에, 바람직하게는 2,6- 또는 9,10-위치에서 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되며, 여기서 디아릴아미노기는 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합된다.

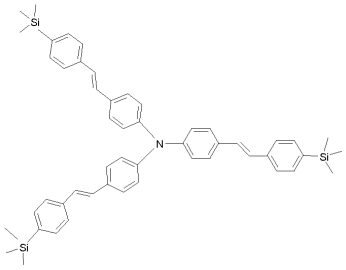
[0087] 추가로 바람직한 형광 에미터는 특히 WO 2006/122630 에 기술된 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민; 특히 WO 2008/006449 에 기술된 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민; 및 특히 WO 2007/140847 에 기술된 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민으로부터 선택된다.

[0088] 형광 에미터로서 이용될 수 있는 스티릴아민 부류로부터의 화합물의 예는, 치환 또는 비치환된 트리스틸벤아민, 또는 WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 및 WO 2007/115610 에 기재된 도펀트이다. 디스티릴벤젠 및 디스티릴비페닐 유도체는 US 5121029 에 기재되어 있다. 추가의 스티릴아민은 US 2007/0122656 A1 에서 찾아볼 수 있다.

[0089] 특히 바람직한 스티릴아민 화합물은, US 7250532 B2 에 기재된 화학식 EM-1 의 화합물 및 DE 10 2005 058557 A1 에 기재된 화학식 EM-2 의 화합물이다:



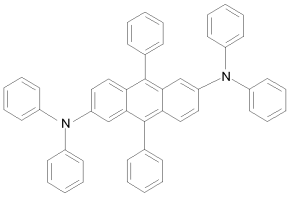
화학식 EM-1



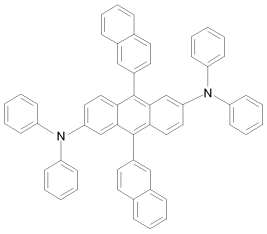
화학식 EM-2

[0090]

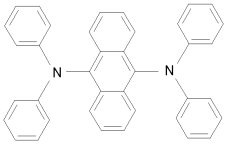
[0091] 특히 바람직한 트리아릴아민 화합물은, CN 1583691 A, JP 08/053397 A 및 US 6251531 B1, EP 1957606 A1, US 2008/0113101 A1, US 2006/210830 A, WO 2008/006449 및 DE 102008035413 에 개시된 화학식 EM-3 내지 EM-15 의 화합물, 및 이들의 유도체이다:



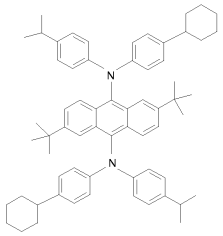
화학식 EM-3



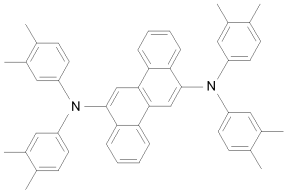
화학식 EM-4



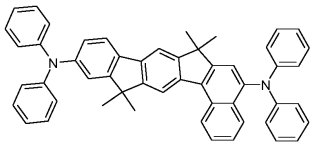
화학식 EM-5



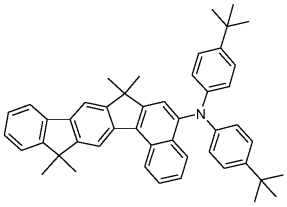
화학식 EM-6



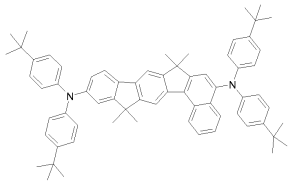
화학식 EM-7



화학식 EM-8

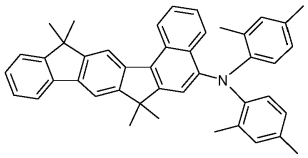


화학식 EM-9

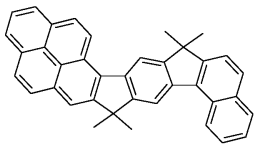


화학식 EM-10

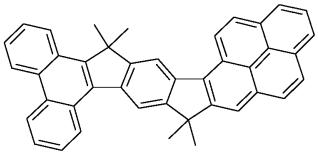
[0092]



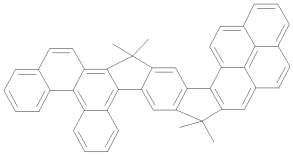
화학식 EM-11



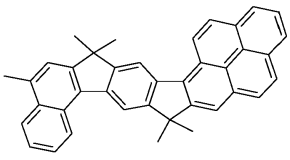
화학식 EM-12



화학식 EM-13



화학식 EM-14



화학식 EM-15

[0093]

[0094] 형광 에미터로서 이용될 수 있는 추가의 바람직한 화합물은, 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 (DE 10 2009 005746), 플루오렌, 플루오란텐, 페리플란텐, 인데노페릴렌, 페난트렌, 페릴렌 (US 2007/0252517 A1), 피렌, 크리센, 데카시클렌, 코로넨, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 플

루오렌, 스피로플루오렌, 루브렌, 쿠마린 (US 4769292, US 6020078, US 2007/0252517 A1), 피란, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 벤조티아졸, 벤즈이미다졸, 피라진, 신남산 에스테르, 디케토피롤로피롤, 아크리돈 및 퀴나크리돈 (US 2007/0252517 A1) 의 유도체로부터 선택된다.

[0095] 안트라센 화합물 중에서, 9,10-치환된 안트라센, 이를테면 예를 들어 9,10-디페닐안트라센 및 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센이 특히 바람직하다. 1,4-비스(9'-에티닐안트라세닐)벤젠이 또한 바람직한 도펀트이다.

[0096] 루브렌, 쿠마린, 로다민, 퀴나크리돈, 이를테면 예를 들어 DMQA (= N,N'-디메틸퀴나크리돈), 디시아노메틸렌피란, 이를테면 예를 들어 DCM (= 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란), 티오피란, 폴리메틴, 피릴륨 및 티아피릴륨 염, 페리플란텐 및 인데노페릴렌의 유도체가 마찬가지로 바람직하다.

[0097] 청색 형광 에미터는, 바람직하게는 폴리방향족 화합물, 이를테면 예를 들어 9,10-디(2-나프틸안트라센) 및 다른 안트라센 유도체, 테트라센, 크산텐, 페릴렌의 유도체, 이를테면 예를 들어 2,5,8,11-*테트라*-t-부틸페릴렌, 페닐렌, 예를 들어 4,4'-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-1,1'-비페닐, 플루오렌, 플루오란텐, 아릴피렌 (US 2006/0222886 A1), 아릴렌비닐렌 (US 5121029, US 5130603), 비스(아지닐)이민-보론 화합물 (US 2007/0092753 A1), 비스(아지닐)메텐 화합물 및 카르보스티릴 화합물이다.

[0098] 추가의 바람직한 청색 형광 에미터는 문헌 C.H. Chen et al.: "Recent developments in organic electroluminescent materials", Macromol. Symp. 125, (1997) 1-48, 및 "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices" Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143-222 에 기재되어 있다.

[0099] 추가의 바람직한 청색 형광 에미터는 DE 102008035413 에 개시된 탄화수소이다.

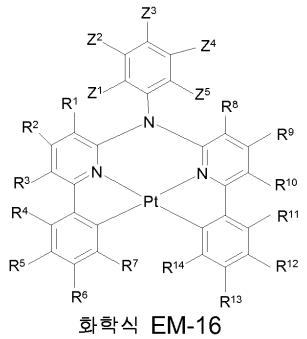
[0100] 형광 에미터의 역할을 할 수 있는 바람직한 화합물은, 예로서 아래에 기재된다.

[0101] 인광 에미터의 예는, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 및 WO 2005/033244 에 의해 드러나 있다. 일반적으로, 인광 OLED 를 위해 종래 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 알려진 모든 인광 착물이 적합하며, 당업자는 진보성 없이 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

[0102] 인광 금속 착물은 바람직하게는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 또는 Re, 더욱 바람직하게는 Ir 을 함유한다.

[0103] 바람직한 리간드는, 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티에닐)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 1-페닐이소퀴놀린 유도체, 3-페닐이소퀴놀린 유도체 또는 2-페닐퀴놀린 유도체이다. 모든 이러한 화합물은, 예를 들어 청색을 위해 플루오로, 시아노 및/또는 트리플루오로메틸 치환기로 치환될 수 있다. 보조 리간드는 바람직하게는 아세틸아세토네이트 또는 피콜린산이다.

[0104] 특히, 화학식 EM-16 의 4좌 리간드를 갖는 Pt 또는 Pd 의 착물이 적합하다.



[0105] 화학식 EM-16

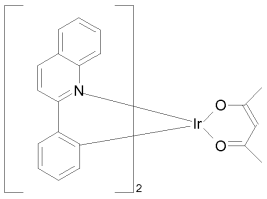
[0106] 화학식 EM-16 의 화합물은, US 2007/0087219 A1 에 보다 상세하게 기재되어 있으며, 위의 화학식에서의 치환기 및 지수의 설명을 위해, 이 명세서는 개시 목적으로 참조된다. 또한, 확대된 고리계를 갖는 Pt-포르피린 착물 (US 2009/0061681 A1) 및 Ir 착물, 예를 들어 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르피린-Pt(II), 테트라페닐-Pt(II) 테트라벤조포르피린 (US 2009/0061681 A1), 시스-비스(2-페닐피리디네이토-N,$C^{2'}$)Pt(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)피리디네이토-N,$C^{3'}$)Pt(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)퀴놀리네이토-N,$C^{5'}$)Pt(II), (2-(4,6-디플루오로페닐)-피리디네이토-N,$C^{2'}$)Pt(II) (아세틸아세토네이트), 또는 트리스(2-페닐피리디네이토-

N,$C^{2'}$)Ir(III) (= $Ir(ppy)_3$, 녹색), 비스(2-페닐피리디네이토-N,C^{2})Ir(III) (아세틸아세토네이트) (= $Ir(ppy)_2$ 아세틸아세토네이트, 녹색, US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753), 비스(1-페닐이소퀴놀리네이토-N,$C^{2'}$)(2-페닐피리디네이토-N,$C^{2'}$)이리듐(III), 비스(2-페닐피리디네이토-N,$C^{2'}$)(1-페닐이소퀴놀리네이토-N,$C^{2'}$)이리듐(III), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디네이토-N,$C^{3'}$)-이리듐(III) (아세틸아세토네이트), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디네이토-N,$C^{2'}$)-이리듐(III) (피콜리네이트) (FIrpic, 청색), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디네이토-N,$C^{2'}$)Ir(III) (테트라키스(1-피라졸릴)보레이트), 트리스(2-(비페닐-3-일)-4-tert-부틸피리딘)이리듐(III), $(ppz)_2Ir(5phdpym)$ (US 2009/0061681 A1), $(45ooppz)_2Ir(5phdpym)$ (US 2009/0061681 A1), 2-페닐피리딘-Ir 착물의 유도체, 예컨대, 예를 들어, PQIr (= 이리듐(III) 비스(2-페닐퀴놀릴-N,$C^{2'}$)아세틸아세토네이트), 트리스(2-페닐이소퀴놀리네이토-N,C)Ir(III) (적색), 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디네이토-N,C^{3})Ir (아세틸아세토네이트) ([$Btp_2Ir(acac)$], 적색, Adachi et al. *Appl. Phys.* Lett. 78 (2001), 1622-1624).

[0107] 마찬가지로 적합한 것은 3가 란탄족의 착물, 예컨대, 예를 들어, Tb^{3+} 및 Eu^{3+} (J. Kido et al. *Appl. Phys.* Lett. 65 (1994), 2124, Kido et al. Chem. Lett. 657, 1990, US 2007/0252517 A1), 또는 Pt(II), Ir(I), Rh(I) 과 말레오니트릴 디티올레이트와의 인광 착물 (Johnson et al., JACS 105, 1983, 1795), Re(I) 트리카르보닐-디이민 착물 (Wrighton, JACS 96, 1974, 998, 특히), 시아노 리간드 및 비피리딜 또는 페난트롤린 리간드와의 Os(II) 착물 (Ma et al., Synth. Metals 94, 1998, 245) 이 적합하다.

[0108] 3좌 리간드를 갖는 추가의 인광 에미터는 US 6824895 및 US 10/729238 에 기재되어 있다. 적색 방출 인광 착물은 US 6835469 및 US 6830828 에서 찾아진다.

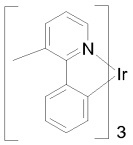
[0109] 인광 도펀트로서 사용되는 특히 바람직한 화합물은, 특히 화학식 EM-17 의 화합물 (특히 US 2001/0053462 A1 및 *Inorg. Chem.* 2001, 40(7), 1704-1711, JACS 2001, 123(18), 4304-4312 에 기재됨) 및 이의 유도체이다.

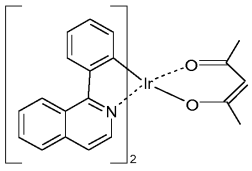


[0110] 화학식 EM-17

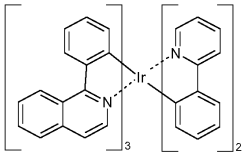
[0111] 유도체는 US 7378162 B2, US 6835469 B2 및 JP 2003/253145 A 에 기재되어 있다.

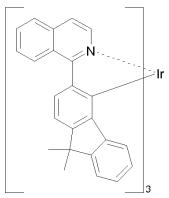
[0112] 나아가, 화학식 EM-18 내지 EM-21 의 화합물 (US 7238437 B2, US 2009/008607 A1 및 EP 1348711 에 기재됨) 및 이들의 유도체가 에미터로서 이용될 수 있다.





[0113] 화학식 EM-18 화학식 EM-19





[0114] 화학식 EM-20 화학식 EM-21

[0115] 양자점이 마찬가지로 에미터로서 이용될 수 있으며, 이러한 재료는 WO 2011/076314 A1 에 상세하게 개시되어 있다.

[0116] 특히 방출 화합물과 함께, 호스트 재료로서 이용되는 화합물은, 각종 부류의 물질로부터의 재료를 포함한다.

[0117] 호스트 재료는 일반적으로 이용되는 에미터 재료보다 HOMO 와 LUMO 사이의 밴드 갭이 더 크다. 또한, 바람직한 호스트 재료는 정공- 또는 전자-수송 재료의 특성을 나타낸다. 나아가, 호스트 재료는 전자-및 정공-수송 특성 양자 모두를 가질 수 있다.

[0118] 호스트 재료는 일부 경우에, 특히 호스트 재료가 OLED 에서 인광 에미터와 조합으로 이용되는 경우, 또한 소위 매트릭스 재료로 불린다.

[0119] 특히 형광 도펀트와 함께 이용되는, 바람직한 호스트 재료 또는 코-호스트 (co-host) 재료는, 올리고아릴렌의 부류 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 이를테면 예를 들어 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 (DE 10 2009 005746, WO 2009/069566), 페난트렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오렌, 스피로플루오렌, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 데카시클렌, 루브렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi = 4,4'-비스(2,2-디페닐에테닐)-1,1'-비페닐 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 (polypodal) 금속 착물 (예를 들어 WO 04/081017 에 따름), 특히 8-히드록시퀴놀린의 금속 착물, 예를 들어 AlQ_3 (= 알루미늄(III) 트리스(8-히드록시퀴놀린)) 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)-4-(페닐페놀리놀레이토)알루미늄, 또한 이미다졸 킬레이트 (US 2007/0092753 A1) 및 퀴놀린-금속 착물, 아미노퀴놀린-금속 착물, 벤조퀴놀린-금속 착물, 정공 전도성 화합물 (예를 들어 WO 2004/058911 에 따름), 전자 전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 산화물, 술폭사이드 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 아트로프 이성질체 (atropisomer) (예를 들어 WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 2008/145239 에 따름) 로부터 선택된다.

[0120] 호스트 재료 또는 코-호스트 재료의 역할을 할 수 있는 특히 바람직한 화합물은, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 포함하는, 올리고아릴렌, 또는 이러한 화합물의 아트로프이성질체의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 올리고아릴렌은, 적어도 3 개의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 받아들여진다.

[0121] 바람직한 호스트 재료는, 특히 화학식 (H-1) 의 화합물로부터 선택된다:

[0122] $Ar^4-(Ar^5)_p-Ar^6$ (H-1)

[0123] 여기서 Ar^4, Ar^5, Ar^6 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 선택적으로 치환될 수 있는, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, p 는 1 내지 5 범위의 정수를 나타내고; Ar^4, Ar^5 및 Ar^6 에서 π 전자의 합은, p = 1 인 경우 적어도 30 이고, p = 2 인 경우 적어도 36 이고, p = 3 인 경우 적어도 42 이다.

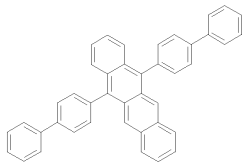
[0124] 화학식 (H-1) 의 화합물에서, 기 Ar^5 는 특히 바람직하게는 안트라센을 나타내고, 기 Ar^4 및 Ar^6 은 9- 및 10-위치에서 결합되고, 여기서 이러한 기들은 선택적으로 치환될 수도 있다. 매우 특히 바람직하게는, 기 Ar^4 및/또는 Ar^6 중 적어도 하나는 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3- 또는 9-페난트레닐, 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐로부터 선택되는 축합 아릴기이다. 안트라센계 화합물은 US 2007/0092753 A1 및 US 2007/0252517 A1 에 기재되어 있으며, 예를 들어 2-(4-메틸페닐)-9,10-디-(2-나프틸)안트라센, 9-(2-나프틸)-10-(1,1'-비페닐)안트라센 및 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]안트라센, 9,10-디페닐안트라센, 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센 및 1,4-비스(9'-에티닐안트라세닐)벤젠이다. 2 개의 안트라센 단위를 함유하는 화합물 (US 2008/0193796 A1), 예를 들어 10,10'-비스[1,1',4',1"]테르페닐-2-일-9,9'-비스안트라세닐이 바람직하다.

[0125] 추가의 바람직한 화합물은, 아릴아민, 스티릴아민, 플루오레세인, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 시클로펜타디엔, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 비스벤즈옥사졸린, 옥사졸, 피리딘, 피라진, 이민, 벤조티아졸, 벤즈옥사졸, 벤즈이미다졸의 유도체 (US 2007/0092753 A1), 예를 들어 2,2',2"-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸], 알다진, 스틸벤, 스티릴아릴렌 유도체, 예를 들

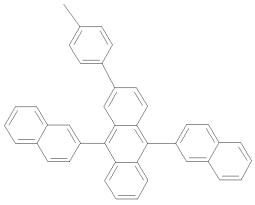
어 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]안트라센, 및 디스티릴아릴렌 유도체 (US 5121029), 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 디케토피롤로피롤, 폴리메틴, 신남산 에스테르 및 형광 염료이다.

[0126] 아릴아민 및 스티릴아민의 유도체, 예를 들어 TNB (= 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]비페닐)이 특히 바람직하다. 금속-옥시노이드 착물, 예컨대 LiQ 또는 AlQ_3 가 코-호스트로서 사용될 수 있다.

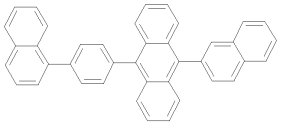
[0127] 매트릭스로서 올리고아릴렌을 갖는 바람직한 화합물은, US 2003/0027016 A1, US 7326371 B2, US 2006/043858 A, WO 2007/114358, WO 2008/145239, JP 3148176 B2, EP 1009044, US 2004/018383, WO 2005/061656 A1, EP 0681019B1, WO 2004/013073A1, US 5077142, WO 2007/065678 및 DE 102009005746 에 기재되어 있으며, 여기서 특히 바람직한 화합물은 화학식 H-2 내지 H-8 로 기재된다.



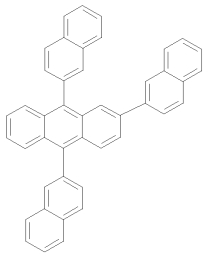
화학식 H-2



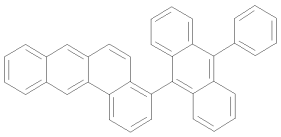
화학식 H-3



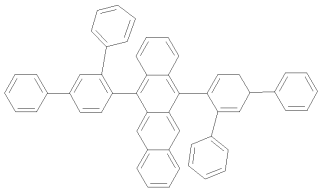
화학식 H-4



화학식 H-5

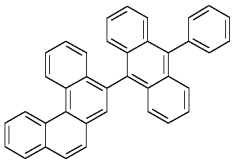


화학식 H-6



화학식 H-7

[0128]



화학식 H-8

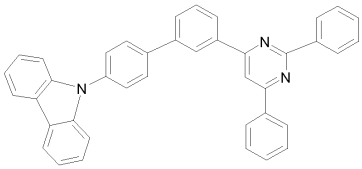
[0129]

[0130] 나아가, 호스트 또는 매트릭스로서 이용될 수 있는 화합물에는, 인광 에미터와 함께 이용되는 재료가 포함된다.

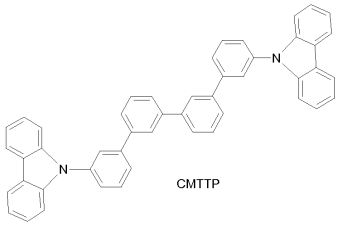
[0131] 중합체에서 구조 요소로서 또한 이용될 수 있는 이러한 화합물에는, CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐), 카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 따름), 아자카르바졸 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584 또는 JP 2005/347160 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2004/093207 또는 DE 102008033943 에 따름), 포스핀 산화물, 술폭사이드 및 술폰 (예를 들어 WO 2005/003253 에 따름), 올리고페닐렌, 방향족 아민 (예를 들어 US 2005/0069729 에 따름), 양극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 9,9-디아릴플루오렌 유도체 (예를 들어 DE 102008017591 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 DE 102008036982 에 따름), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 DE 102009023155 및 DE 102009031021 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 DE 102009022858 에 따름), 트리아졸 유도체, 옥사졸

및 옥사졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 티오피란 디옥사이드 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 3차 방향족 아민, 스티릴아민, 아미노-치환된 칼콘 유도체, 인돌, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 디메틸리덴 화합물, 카르보디이미드 유도체, 8-히드록시퀴놀린 유도체의 금속 착물, 이를테면 예를 들어 AlQ_3 (이는 또한 트리아릴아미노페놀 리간드를 함유할 수도 있음) (US 2007/0134514 A1), 금속 착물/폴리실란 화합물, 및 티오펜, 벤조티오펜 및 디벤조티오펜 유도체가 포함된다.

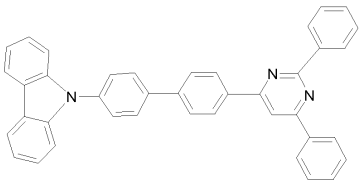
[0132] 바람직한 카르바졸 유도체의 예는, mCP (= 1,3-N,N-디카르바졸릴벤젠 (= 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카르바졸)) (화학식 H-9), CDBP (= 9,9'-(2,2'-디메틸[1,1'-비페닐]-4,4'-디일)비스-9H-카르바졸), 1,3-비스(N,N'-디카르바졸릴)벤젠 (= 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠), PVK (폴리비닐카르바졸), 3,5-디(9H-카르바졸-9-일)비페닐 및 CMTTP (화학식 H-10) 이다. 특히 바람직한 화합물은 US 2007/0128467 A1 및 US 2005/0249976 A1 에 개시되어 있다 (화학식 H-11 및 H-13).



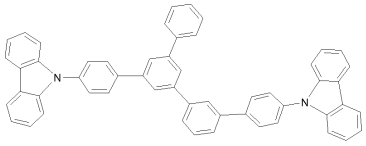
화학식 H-9



화학식 H-10

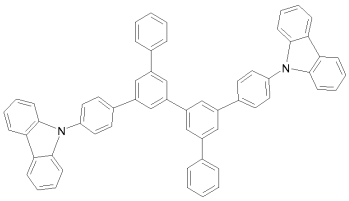


화학식 H-11



화학식 H-12

[0133]

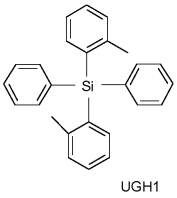


화학식 H-13

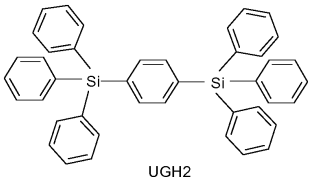
[0134]

[0135] 바람직한 테트라아릴-Si 화합물은 예를 들어, US 2004/0209115, US 2004/0209116, US 2007/0087219 A1에 및 H. Gilman, E.A. Zuech, Chemistry & Industry (런던, 영국), 1960, 120 에 개시되어 있다.

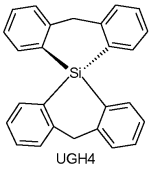
[0136] 특히 바람직한 테트라아릴-Si 화합물은 화학식 H-14 내지 H-21 로 기재된다.



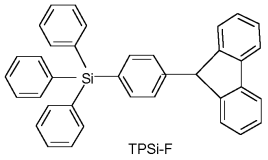
화학식 H-14



화학식 H-15



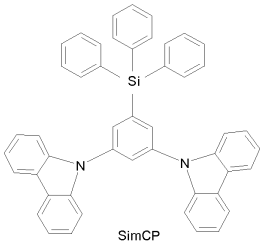
화학식 H-16



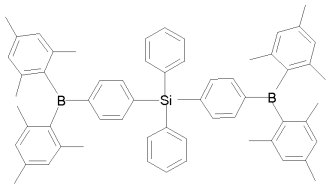
트리페닐-[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]실란

화학식 H-17

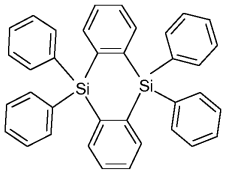
[0137]



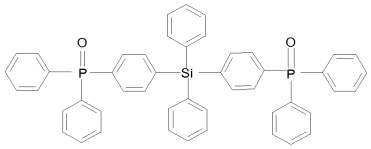
화학식 H-18



화학식 H-19



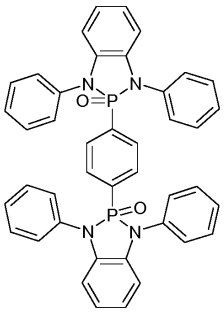
화학식 H-20



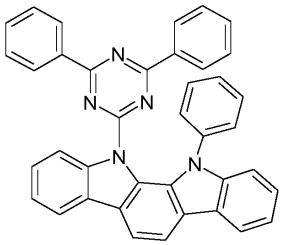
화학식 H-21

[0138]

[0139] 인광 도펀트용 매트릭스의 제조를 위한 군 4 로부터의 특히 바람직한 화합물은, 특히 DE 102009022858, DE 102009023155, EP 652273 B1, WO 2007/063754 및 WO 2008/056746 에 개시되어 있으며, 여기서 특히 바람직한 화합물은 화학식 H-22 내지 H-25 로 기재된다.

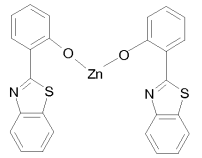


화학식 H-22

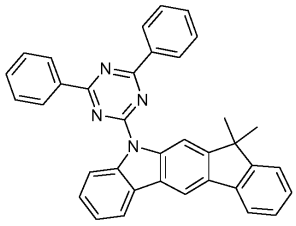


화학식 H-23

[0140]



화학식 H-24



화학식 H-25

[0141]

[0142] 본 발명에 따라 이용될 수 있고 호스트 재료의 역할을 할 수 있는 기능성 화합물에 대하여, 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는 물질이 특히 바람직하다. 이에는, 바람직하게는 방향족 아민, 트리아진 유도체 및 카르바졸 유도체가 포함된다. 따라서, 카르바졸 유도체는 특히 놀랍게도 높은 효율을 나타낸다. 트리아진 유도체는 전자 디바이스의 수명을 예기치 않게 길게 한다.

[0143] 또한, 복수의 상이한 매트릭스 재료를 혼합물로서, 특히 적어도 하나의 전자 전도 매트릭스 재료 및 적어도 하나의 정공 전도 매트릭스 재료를 이용하는 것이 바람직할 수도 있다. 예를 들어 WO 2010/108579 에 기재된 바와 같이, 전하 수송 매트릭스 재료, 및 있다하더라도, 전하 수송에 유의한 정도로 관여하지 않는 전기적 비활성 매트릭스 재료의 혼합물을 사용하는 것이 마찬가지로 바람직하다.

[0144] 나아가, 단일항 상태로부터 삼중항 상태로의 천이를 개선시키고, 에미터 특성을 갖는 기능성 화합물의 지지체에 이용되어 이러한 화합물의 인광 특성을 개선시키는 화합물이 이용될 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 특히 카르바졸 및 브릿지된 카르바졸 이량체 단위 (예를 들어 WO 2004/070772 A2 및 WO 2004/113468 A1 에 기재됨) 가 적합하다. 이러한 목적을 위하여, 케톤, 포스핀 산화물, 술폭사이드, 술폰, 실란 유도체 및 유사한 화합물 (예를 들어 WO 2005/040302 A1 에 기재됨) 이 또한 적합하다.

[0145] 본원에서 n-도펀트는 환원제, 즉 전자 공여체를 의미하는 것으로 받아들여진다. n-도펀트의 바람직한 예는, $W(hpp)_4$ 및 다른 전자-풍부 금속 착물 (WO 2005/086251 A2 에 따름), P=N 화합물 (예를 들어 WO 2012/175535 A1, WO 2012/175219 A1), 나프틸렌카르보디이미드 (예를 들어 WO 2012/168358 A1), 플루오렌 (예를 들어 WO 2012/031735 A1), 자유 라디칼 및 디라디칼 (예를 들어 EP 1837926 A1, WO 2007/107306 A1), 피리딘 (예를 들어 EP 2452946 A1, EP 2463927 A1), N-헤테로환 화합물 (예를 들어 WO 2009/000237 A1) 및 아크리딘 뿐 아니라, 페나진 (예를 들어 US 2007/145355 A1) 이다.

[0146] 나아가, 포뮬레이션들은 기능성 재료로서 와이드 밴드 갭 재료를 포함할 수도 있다. 와이드 밴드 갭 재료는 US 7,294,849 의 개시 내용의 의미에서의 재료를 의미하는 것으로 받아들여진다. 이들 시스템들은 전계발광 (electroluminescent) 디바이스들에서 특히 유리한 성능 데이터를 나타낸다.

[0147] 와이드 밴드 갭 재료로서 이용되는 화합물은 2.5 eV 이상, 바람직하게는 3.0 eV 이상, 특히 바람직하게는 3.5 eV 이상의 밴드 갭을 가질 수 있다. 밴드 갭은, 특히 최고준위 점유 분자 오비탈 (HOMO) 및 최저준위 비등 점유 분자 오비탈 (LUMO) 의 에너지 준위를 이용하여 계산될 수 있다.

[0148] 나아가, 포뮬레이션은 기능성 재료로서 정공 차단 재료 (HBM) 를 포함할 수도 있다. 정공 차단 재료는, 특히 이러한 재료가 방출층 또는 정공 전도층에 인접한 층의 형태로 배치되는 경우, 다층 시스템에서 정공 (양전하) 의 전달을 방지 또는 최소화하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 정공 차단 재료는 인접한 층에서의 정공 수송 재료보다 낮은 HOMO 준위를 갖는다. 정공 차단층은 흔히 OLED 에서 발광 층과 전자 수송층 사이에 배치된다.

[0149] 기본적으로 임의의 공지된 정공 차단 재료가 이용될 수 있다. 본 출원의 다른 곳에 기재된 기타 정공 차단 재료 이외에, 유리한 정공 차단 재료는 금속 착물 (US 2003/0068528), 이를테면 예를 들어 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(4-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (BAlQ) 이다. 이러한 목적을 위하여, Fac-트리스(1-페닐피라졸레이토-N,C2)이리듐(III) ($Ir(ppz)_3$) (US 2003/0175553 A1) 이 마찬가지로 이용된다. 페난트롤린 유도체, 이를테면 예를 들어 BCP, 또는 프탈이미드, 이를테면 예를 들어 TMPP 가 마찬가지로 이용될 수 있다.

[0150] 나아가, 유리한 정공 차단 재료는 WO 00/70655 A2, WO 01/41512 및 WO 01/93642 A1 에 기재되어 있다.

[0151] 나아가, 포뮬레이션은 기능성 재료로서 전자 차단 재료 (EBM) 를 포함할 수도 있다. 전자 차단 재료는, 특히 이러한 재료가 방출 층 또는 전자 전도층에 인접한 층의 형태로 배치되는 경우, 다층 시스템에서 전자의 전

달을 방지 또는 최소화하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 전자 차단 재료는 인접한 층에서의 전자 수송 재료보다 높은 LUMO 준위를 갖는다.

[0152] 기본적으로 임의의 공지된 정공 차단 재료가 이용될 수 있다. 본 출원의 다른 곳에 기재된 기타 전자 차단 재료 이외에, 유리한 전자 차단 재료는 전이-금속 착물, 예를 들어 $Ir(ppz)_3$ (US 2003/0175553) 이다.

[0153] 전자 차단 재료는 바람직하게는 아민, 트리아릴아민 및 이들의 유도체로부터 선택될 수 있다.

[0154] 나아가, 포뮬레이션에서 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 기능성 화합물은 바람직하게는, 이들이 저분자량 화합물인 경우, 분자량이 ≤ 3,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 ≤ 2,000 g/mol 그리고 가장 바람직하게는 ≤ 1,000 g/mol 이다.

[0155] 또한, 높은 유리 전이 온도로 구별되는 기능성 화합물이 특히 중요하다. 이와 관련하여, 포뮬레이션에서 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 특히 바람직한 기능성 화합물은, DIN 51005 에 따라 결정되는, 유리 전이 온도가 ≥ 70℃, 바람직하게는 ≥ 100℃, 더욱 바람직하게는 ≥ 125℃, 그리고 가장 바람직하게는 ≥ 150℃ 인 것들이다.

[0156] 포뮬레이션은 또한 유기 기능성 재료로서 중합체를 포함할 수 있다. 흔히 비교적 저분자량을 갖는, 유기 기능성 재료로서 위에 기재된 화합물은, 또한 중합체와 혼합될 수 있다. 마찬가지로, 이들 화합물을 공유결합에 의해 중합체에 포함시킬 수 있다. 이는, 특히, 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해, 또는 반응성 중합 가능한 기, 예컨대 올레핀 또는 옥세탄으로 치환된 화합물로, 가능하다. 이들은 대응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위한 단량체로서 이용될 수 있다. 여기서 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 작용기 또는 보론산 작용기를 통해, 또는 중합 가능한 기를 통해 일어난다. 또한 이러한 유형의 기를 통해 중합체를 가교시킬 수 있다. 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 가교 또는 비(非)가교된 층으로서 이용될 수 있다.

[0157] 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 중합체는 흔히 위에 기재된 화합물의 맥락에서 설명된 단위 또는 구조 요소, 특히 WO 02/077060 A1, WO 2005/014689 A2 및 WO 2011/076314 A1 에 개시되고 광범위하게 열거된 것들을 함유한다. 이들은 참조에 의해 본원에 원용된다. 기능성 재료는, 예를 들어 하기 부류로부터 유래될 수 있다:

[0158] 군 1: 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;

[0159] 군 2: 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;

[0160] 군 3: 군 1 및 군 2 와 관련하여 기재된 특성을 조합한 구조 요소;

[0161] 군 4: 발광 특성을 갖는 구조 요소, 특히 인광기;

[0162] 군 5: 소위 단일항 상태로부터 삼중항 상태로의 천이를 개선시키는 구조 요소;

[0163] 군 6: 결과적인 중합체의 모르폴로지 (morphology) 또는 또한 방출 색상에 영향을 미치는 구조 요소;

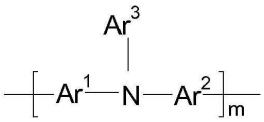
[0164] 군 7: 전형적으로 백본 (backbone) 으로서 사용되는 구조 요소.

[0165] 여기서 구조 요소는 또한 다양한 기능을 가질 수도 있기 때문에, 명확한 지정이 유리할 필요는 없다. 예를 들어, 군 1 의 구조 요소는 백본으로서 또한 작용할 수 있다.

[0166] 군 1 의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체는, 바람직하게는 위에 기재된 정공 수송 또는 정공 주입 재료에 대응하는 단위를 함유할 수도 있다.

[0167] 군 1 의 추가의 바람직한 구조 요소는, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체, 및 높은 HOMO 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로환이다. 이러한 아릴아민 및 헤테로환은 바람직하게는 HOMO 가 (진공 수준에 대해) -5.8 eV 초과, 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과이다.

[0168] 특히, 하기 화학식 HTP-1 의 반복 단위 중 적어도 하나를 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체가 바람직하다:



HTP-1

[0169]

[0170] 여기서 기호는 하기의 의미를 갖는다:

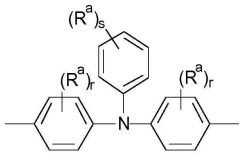
[0171] Ar^1 은, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일 또는 상이하게, 단일 결합 또는 단환 또는 다환 아릴기이며, 이는 임의로 치환될 수 있고;

[0172] Ar^2 는, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일 또는 상이하게, 단환 또는 다환 아릴기이며, 이는 선택적으로 치환될 수 있고;

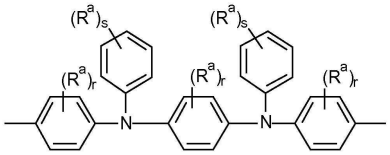
[0173] Ar^3 은, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 단환 또는 다환 아릴기이며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고;

[0174] m 은 1, 2 또는 3 이다.

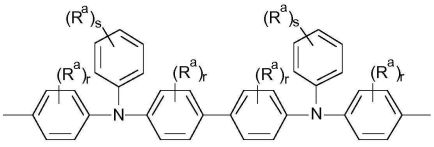
[0175] 화학식 HTP-1A 내지 HTP-1C 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 HTP-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



HTP-1A



HTP-1B



HTP-1C

[0176]

[0177] 여기서 기호는 하기의 의미를 갖는다:

[0178] R^a 는 각각의 경우, 동일 또는 상이하게, H, 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족기, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아르알킬, 아릴옥시, 아릴티오, 알콕시카르보닐, 실릴 또는 카르복실기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기 또는 히드록실기이고;

[0179] r 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 그리고

[0180] s 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 이다.

[0181] 특히, 하기 화학식 HTP-2 의 하기 반복 단위 중 적어도 하나를 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체가 바람직하다:

[0182] $$-(T^1)_c-(Ar^7)_d-(T^2)_e-(Ar^8)_f-$$ HTP-2

[0183] 여기서 기호는 하기의 의미를 갖는다:

[0184] T^1 및 T^2 는 티오펜, 셀레노펜, 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 디티에노티오펜, 피롤 및 아닐린 (이들 기는 하나 이상의 라디칼 R^b 로 치환될 수 있음) 으로부터 독립적으로 선택되고;

[0185] R^b 는 각각의 경우에 독립적으로 할로겐,-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, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 실릴, 카르빌 또는 히드로카르빌기로부터 선택되며, 이는 선택적으로 치환될 수 있고 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있고;

[0186] R^0 및 R^{00} 는 각각 독립적으로 H, 또는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 카르빌 또는 히드로카르빌기이며, 이는 선택적으로 치환될 수도 있고 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있고;

[0187] Ar^7 및 Ar^8 은, 서로 독립적으로, 단환 또는 다환 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고, 선택적으로 인접한 티오펜 또는 셀레노펜기 중 하나 또는 둘 모두의 2,3-위치에 결합될 수도 있다;

[0188] c 및 e 는, 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 여기서 $1 < c + e \leq 6$ 이고;

[0189] d 및 f 는, 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4 이다.

[0190] 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체의 바람직한 예는 특히, WO 2007/131582 A1 및 WO 2008/009343 A1 에 기재되어 있다.

[0191] 군 2 로부터의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는 중합체는, 바람직하게는 위에 기재된 전자 주입 및/또는 전자 수송 재료에 대응하는 단위를 함유할 수도 있다.

[0192] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는, 군 2 의 추가의 바람직한 구조 요소는, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린 및 페나진기 뿐만 아니라, 트리아릴보란기 또는 낮은 LUMO 준위를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로환으로부터 유도된다. 군 2 의 이들 구조 요소는 바람직하게는 (진공 수준에 대해) -2.7 eV 미만, 특히 바람직하게는 -2.8 eV 미만의 LUMO 를 갖는다.

[0193] 유기 기능성 재료는 바람직하게는 정공 및 전자 이동도를 개선시키는 구조 요소 (즉 군 1 및 2 으로부터의 구조 요소) 가 서로 직접 연결된, 군 3 으로부터의 구조 요소를 함유하는 중합체일 수 있다. 이러한 구조 요소 중 일부는, 본원에서 에미터의 역할을 할 수 있으며, 여기서 방출 색상이, 예를 들어 녹색, 적색 또는 황색으로 쉬프트될 수도 있다. 따라서, 이들의 사용은, 예를 들어 원래 청색을 방출하는 중합체에 의한 다른 방출 색상 또는 브로드 밴드 방출의 생성에 유리하다.

[0194] 군 4 로부터의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 발광 특성을 갖는 중합체는, 바람직하게는 위에 기재된 에미터 재료에 대응하는 단위를 함유할 수도 있다. 인광기를 함유하는 중합체, 특히 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 대응하는 단위를 함유하는 위에 기재된 방출 금속 착물이 바람직하다.

[0195] 소위 단일항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 개선시키는 군 5 의 단위를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는, 바람직하게는 인광 화합물, 바람직하게는 상기 기재된 군 4 의 구조 요소를 함유하는 중합체를 지지하는데 이용될 수 있다. 여기에 중합체성 삼중항 매트릭스가 사용될 수 있다.

[0196] 이러한 목적을 위하여, 특히 카르바졸 및 연결된 카르바졸 이량체 단위 (예를 들어 DE 10304819 A1 및 DE 10328627 A1 에 기재됨) 가 적합하다. 이러한 목적을 위하여, 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폭사이드, 술폰 및 실란 유도체 및 유사한 화합물 (예를 들어 DE 10349033 A1 에 기재됨) 이 또한 적합하다. 나아가, 바람직한 구조 단위는 인광 화합물과 함께 이용되는 매트릭스 재료와 관련하여 위에 기재된 화합물에서 유도될 수 있다.

[0197] 추가의 유기 기능성 재료는 바람직하게는 중합체의 모르폴로지 및/또는 방출 색상에 영향을 미치는 군 6 의 단

위를 함유하는 중합체이다. 이들은, 위에 언급된 중합체 이외에, 위에 언급된 기들 중에서 고려되지 않은 적어도 하나의 추가의 방향족 또는 또 다른 공액된 구조를 갖는 것들이다. 따라서, 이들 기는 전하-캐리어 이동도, 비(非)유기금속 착물 또는 단일항-삼중항 천이에 거의 영향을 미치지 않거나 전혀 영향을 미치지 않는다.

[0198] 이러한 유형의 구조 단위는 결과적인 중합체의 모르폴로지 및/또는 방출 색상에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 구조 단위에 따라, 이들 중합체는 또한 에미터로서 사용될 수 있다.

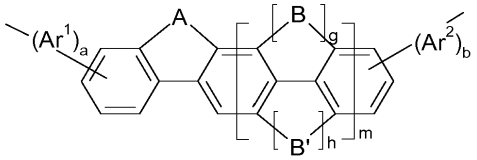
[0199] 따라서, 형광 OLED 의 경우, 6 내지 40 개의 C 원자를 갖는 방향족 구조 요소 또는 또한 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체 단위가 바람직하며, 이들의 각각은 하나 이상의 라디칼로 치환될 수도 있다. 여기서, 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6-, 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-비페닐렌, 4,4"-테르페닐릴렌, 4,4'-바이-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스틸베닐렌 또는 4,4"-비스스티릴아릴렌 유도체에서 유도된 기를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0200] 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는, 바람직하게는 흔히 백본으로서 사용되는 6 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 구조를 함유하는, 군 7 의 단위를 함유한다.

[0201] 이에는, 특히 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 플루오렌 유도체 (예를 들어 US 5962631, WO 2006/052457 A2 및 WO 2006/118345A1 에 기재됨), 9,9-스피로비플루오렌 유도체 (예를 들어 WO 2003/020790 A1 에 개시됨), 9,10-페난트렌 유도체 (예를 들어 WO 2005/104264 A1 에 개시됨), 9,10-디히드로페난트렌 유도체 (예를 들어 WO 2005/014689 A2 에 개시됨), 5,7-디히드로디벤족세핀 유도체, 및 시스-및 트랜스-인데노플루오렌 유도체 (예를 들어 WO 2004/041901 A1 및 WO 2004/113412 A2 에 기재됨), 및 비나프틸렌 유도체 (예를 들어 WO 2006/063852 A1 에 기재됨), 및 추가의 단위 (예를 들어 WO 2005/056633 A1, EP 1344788 A1, WO 2007/043495 A1, WO 2005/033174 A1, WO 2003/099901 A1 및 DE 102006003710 에 개시됨) 가 포함된다.

[0202] 플루오렌 유도체 (예를 들어 US 5,962,631, WO 2006/052457 A2 및 WO 2006/118345 A1 에 개시됨), 스피로비플루오렌 유도체 (예를 들어 WO 2003/020790 A1 에 개시됨), 벤조플루오렌, 디벤조플루오렌, 벤조티오펜 및 디벤조플루오렌기, 및 이들의 유도체 (예를 들어 WO 2005/056633 A1, EP 1344788 A1 및 WO 2007/043495 A1 에 개시됨) 로부터 선택되는 군 7 의 구조 단위가 특히 바람직하다.

[0203] 특히 바람직한 군 7 의 구조 요소는 일반 화학식 PB-1 로 표현된다:



화학식 PB-1

[0204]

[0205] 여기서 기호 및 인덱스는 하기 의미를 갖는다:

[0206] A, B 및 B' 는 각각, 또한 상이한 반복 단위에 대하여, 동일하거나 상이하게, 바람직하게는 $-CR^cR^d-$, $-NR^c-$, $-PR^c-$, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, -CO-, -CS-, -CSe-, $-P(=O)R^c-$, $-P(=S)R^c-$ 및 $-SiR^cR^d-$ 로부터 선택되는 2가 기이고;

[0207] R^c 및 R^d 는 각각의 경우, 독립적으로, H, 할로겐, -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, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 선택적으로 치환될 수도 있고 1개 이상의 헤테로원자를 선택적으로 함유할 수도 있는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 실릴, 카르빌 또는 히드로카르빌 기로부터 선택되고, 여기서 기 R^c 및 R^d 는 이들이 결합되는 플루오렌 라디칼을 갖는 스피로 기를 선택적으로 형성할 수도 있고;

[0208] X 는 할로겐이고;

[0209] R^0 및 R^{00} 는 각각, 독립적으로, H, 또는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 카르빌 또는 히드

로카르빌기이고, 이는 선택적으로 치환될 수도 있고 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있다;

[0210] g 는 각각의 경우에, 독립적으로, 0 또는 1 이고, h 는 각각의 경우, 독립적으로, 0 또는 1 이고, 여기서 하위 단위에서 g 및 h 의 합은 바람직하게는 1 이다;

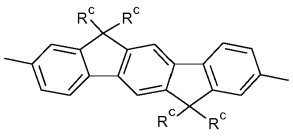
[0211] m 은 정수 ≥ 1 이다;

[0212] Ar^1 및 Ar^2 는, 서로 독립적으로, 단환 또는 다환 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고, 인데노플루오렌기의 7,8-위치 또는 8,9-위치에 선택적으로 결합될 수도 있고;

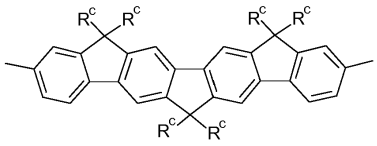
[0213] a 및 b 는, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이다.

[0214] 기 R^c 및 R^d 가 이들 기가 결합되는 플루오렌기와 함께 스피로기를 형성하는 경우, 이러한 기는 바람직하게는 스피로비플루오렌을 나타낸다.

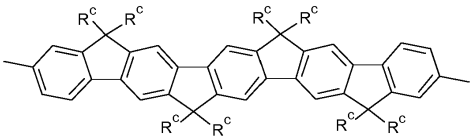
[0215] 화학식 PB-1A 내지 PB-1E 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 PB-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



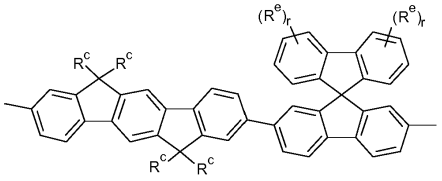
화학식 PB-1A



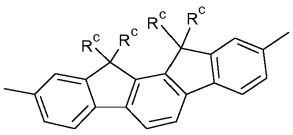
화학식 PB-1B



화학식 PB-1C



화학식 PB-1D



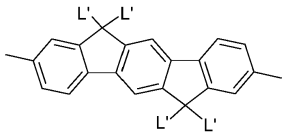
화학식 PB-1E

[0216]

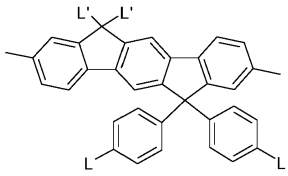
[0217] 여기서 R^c 는 화학식 PB-1 에 대하여 상기 기재된 의미를 갖고, r 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, R^e 는 라디칼 R^c 와 동일한 의미를 갖는다.

[0218] R^e 는 바람직하게는 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, $-NO_2$, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(=O)NR^0R^{00}$, $-C(=O)X$, $-C(=O)R^0$, $-NR^0R^{00}$, 4 내지 40 개, 바람직하게는 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 실릴, 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 1 내지 20 개, 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시기이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F 또는 Cl 로 선택적으로 치환될 수도 있고, 기 R^0, R^{00} 및 X 는 화학식 PB-1 에 대하여 위에 기재된 의미를 갖는다.

[0219] 화학식 PB-1F 내지 PB-1I 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 PB-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:

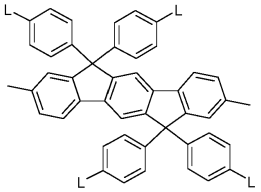


화학식 PB-1F

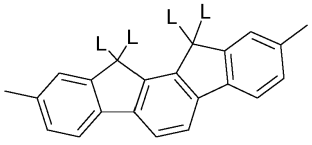


화학식 PB-1G

[0220]



화학식 PB-1H



화학식 PB-1I

[0221]

[0222] 여기서, 기호는 하기의 의미를 갖는다:

[0223] L 은 H, 할로겐 또는 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 선택적으로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시기이고, 바람직하게는 H, F, 메틸, i-프로파일, t-부틸, n-펜톡시 또는 트리플루오로메틸을 나타내고; 그리고

[0224] L' 는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시기이고, 바람직하게는 n-옥틸 또는 n-옥틸옥시를 나타낸다.

[0225] 본 발명을 수행하기 위하여, 위에 기재된 군 1 내지 7 의 구조 요소 중에서 하나를 넘게 함유하는 중합체가 바람직하다. 나아가, 중합체가 바람직하게는, 위에 기재된 하나의 군으로부터의 구조 요소 중 하나를 넘게 함유하는, 즉 하나의 군으로부터 선택되는 구조 요소의 혼합물을 포함하는 것이 제공될 수도 있다.

[0226] 특히, 발광 특성을 갖는 적어도 하나의 구조 요소 (군 4), 바람직하게는 적어도 하나의 인광기 이외에, 부가적으로 위에 기재된 군 1 내지 3, 5 또는 6 의, 바람직하게는 군 1 내지 3 으로부터 선택되는 추가의 구조 요소를 적어도 하나 함유하는 중합체가 특히 바람직하다.

[0227] 중합체 중에 존재하는 경우, 각종 부류의 군의 비율은, 당업자에 알려져 있는 넓은 범위에 있을 수 있다. 각 경우에 위에 기재된 군 1 내지 7 의 구조 요소로부터 선택되는, 중합체 중에 존재하는 하나의 부류의 비율이, 바람직하게는 각 경우에 ≥ 5 mol%, 특히 바람직하게는 각 경우에 ≥ 10 mol% 인 경우, 놀라운 이점이 달성될 수 있다.

[0228] 백색 방출 공중합체의 제조는 특히 DE 10343606 A1 에 상세하게 기재되어 있다.

[0229] 용해성을 개선시키기 위하여, 중합체는 대응하는 기를 함유할 수도 있다. 바람직하게는, 반복 단위 당 평균 적어도 2 개의 비(非)방향족 탄소 원자, 특히 바람직하게는 적어도 4 개 및 특히 바람직하게는 적어도 8 개의 비방향족 탄소 원자가 존재하도록 중합체가 치환기를 함유하는 것이 제공될 수도 있고, 여기서 평균은 수 평균에 관한 것이다. 여기서 개별적인 탄소 원자는 예를 들어, O 또는 S 에 의해 대체될 수 있다. 그러나, 특정 비율, 선택적으로 모든 반복 단위가 비방향족 탄소 원자를 함유하는 치환기를 함유하지 않는 것이 가능하다. 여기서 장쇄 치환기는 유기 기능성 재료를 사용하여 수득될 수 있는 층에 악영향을 미칠 수 있기 때문에, 단쇄 치환기가 바람직하다. 치환기는 선형 사슬에 바람직하게는 최대 12 개의 탄소 원자, 바람직하게는 최대 8 개의 탄소 원자 및 특히 바람직하게는 최대 6 개의 탄소 원자를 함유한다.

[0230] 유기 기능성 재료로서 본 발명에 따라 이용되는 중합체는, 랜덤, 교대 또는 위치규칙적 (regioregular) 공중합체, 블록 공중합체 또는 이러한 공중합체 형태의 조합일 수 있다.

[0231] 추가의 실시형태에서, 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는 측쇄를 갖는 비(非)공액 중합체일 수 있으며, 여기서 이러한 실시형태는 중합체를 기반으로 하는 인광 OLED 에서 특히 중요하다. 일반적으로, 인광 중합체는 비닐 화합물의 자유-라디칼 공중합에 의해 수득될 수 있으며, 이러한 비닐 화합물은 인광 에미터를 갖는 적어도 하나의 단위 및/또는 적어도 하나의 전하 수송 단위를 함유하며, 이는 특히 US 7250226 B2 에 개시되어 있다. 추가의 인광 중합체는, 특히 JP 2007/211243 A2, JP 2007/197574 A2, US 7250226 B2 및 JP 2007/059939 A 에 기재되어 있다.

[0232] 추가의 바람직한 실시형태에서, 비공액 중합체는 스페이서 단위에 의해 서로 연결되는 백본 단위를 함유한다. 백본 단위 기반의 비공액 중합체를 기반으로 하는 그러한 삼중항 에미터의 예는, 예를 들어 DE 102009023154 에 개시되어 있다.

[0233] 추가의 바람직한 실시형태에서, 비공액 중합체는 형광 에미터로서 설계될 수 있다. 측쇄를 갖는 비공액 중합체를 기반으로 하는 바람직한 형광 에미터는, 측쇄에 안트라센 또는 벤즈안트라센기, 또는 이러한 기의 유도체를 함유하며, 이러한 중합체는, 예를 들어 JP 2005/108556, JP 2005/285661 및 JP 2003/338375 에 개시되어 있다.

[0234] 이러한 중합체는 흔히 전자- 또는 정공-수송 재료로서 이용될 수 있으며, 여기서 이러한 중합체는 바람직하게는 비공액 중합체로서 설계된다.

[0235] 나아가, 포뮬레이션에서 유기 기능성 재료로서 이용되는 기능성 화합물은 바람직하게는, 중합체성 화합물의 경우 분자량 M_w 이 ≥ 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 ≥ 20,000 g/mol 및 특히 바람직하게는 ≥ 50,000 g/mol 이다.

[0236] 여기서, 중합체의 분자량 M_w 은, 바람직하게는 10,000 내지 2,000,000 g/mol 범위, 특히 바람직하게는 20,000 내지 1,000,000 g/mol 범위 그리고 매우 특히 바람직하게는 50,000 내지 300,000 g/mol 범위이다. 분자량 M_w 은 내부 폴리스티렌 표준에 대하여 GPC (= 겔 투과 크로마토그래피) 를 이용하여 측정된다.

[0237] 기능성 화합물의 설명에 대하여 상기 인용된 문헌은 개시의 목적으로 본 출원에 참조로서 인용된다.

[0238] 본 발명에 따른 포뮬레이션은 전자 디바이스의 각각의 기능성 층의 제조에 필요한 모든 유기 기능성 재료를 포함할 수도 있다. 예를 들어 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송 또는 전자 주입 층이 정확하게 하나의 기능성 화합물로부터 구축되는 경우, 포뮬레이션은 정확하게 이러한 화합물을 유기 기능성 재료로서 포함한다. 방출층이, 예를 들어 매트릭스 또는 호스트 재료와 조합으로 에미터를 포함하는 경우, 포뮬레이션은, 유기 기능성 재료로서, 정확하게, 본 출원의 다른 부분에서 보다 상세하게 기재된 바와 같은, 매트릭스 또는 호스트 재료와 에미터의 혼합물을 포함한다.

[0239] 상기 성분들 이외에, 본 발명에 따른 포뮬레이션은 추가의 첨가제 및 가공 보조제를 포함할 수도 있다. 이에는, 특히, 표면-활성 물질 (계면활성제), 윤활제 및 그리스, 점도를 개질시키는 첨가제, 전도성을 증가시키는

첨가제, 분산제, 소수성화제, 접착 촉진제, 유동 개선제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비(非)반응성일 수도 있는 희석제, 충전제, 보조제, 가공 보조제, 염료, 안료, 안정화제, 증감제, 나노입자 및 억제제가 포함된다.

[0240] 본 발명은 나아가 본 발명에 따른 포뮬레이션의 제조 방법으로서, 적어도 제 1 유기 용매, 1,1-디페닐에틸렌 유도체, 및 전자 디바이스의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 적어도 하나의 유기 기능성 재료가 혼합되는 방법에 관한 것이다.

[0241] 본 발명에 따른 포뮬레이션은 바람직한 전자적 또는 광전자적 컴포넌트, 예컨대 OLED 의 제조에 요구되는 바와 같이, 유기 기능성 재료가 층에 존재하는, 층 또는 다층 구조의 제조에 이용될 수 있다.

[0242] 본 발명의 포뮬레이션은 바람직하게는 기판 상에의 또는 기판에 적용되는 층들 중 하나 상에의 기능성 층의 형성에 이용될 수 있다. 기판은 뱅크 (bank) 구조를 갖거나 갖지 않을 수 있다.

[0243] 본 발명은 마찬가지로 본 발명에 따른 포뮬레이션이 기판에 도포되고 건조되는, 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

[0244] 기능성 층은, 예를 들어 플러드 (flood) 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 스크린 인쇄, 릴리프 (relief) 인쇄, 그라비아 (gravure) 인쇄, 회전식 인쇄, 롤러 코팅, 플렉소그래피 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 노즐 인쇄, 바람직하게는 잉크젯 인쇄에 의해, 기판 상에 또는 기판에 도포되는 층들 중 하나 상에 제조될 수 있다.

[0245] 본 발명에 따른 포뮬레이션을 기판에 또는 이미 도포된 기능성 층에 도포한 후, 위에 기재된 연속상으로부터 용매를 제거하기 위하여 건조 단계가 수행될 수 있다. 건조는, 버블 형성을 방지하고, 균일한 코팅을 수득하기 위하여, 바람직하게는 비교적 저온에서 그리고 비교적 장기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 건조는 바람직하게는 80 내지 300℃, 더 바람직하게는 150 내지 250℃, 가장 바람직하게는 160 내지 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 여기서의 건조는 바람직하게는 10^{-6} mbar 내지 2 bar 의 범위, 보다 바람직하게는 10^{-2} mbar 내지 1 bar 의 범위, 그리고 가장 바람직하게는 10^{-1} mbar 내지 100 mbar 의 범위의 압력에서 실시될 수 있다. 건조 과정 동안, 기판의 온도는 -15℃ 내지 250℃ 로 달라질 수 있다. 건조의 지속시간은 달성하고자 하는 건조 정도에 따라 달라지며, 여기서 소량의 물이 선택적으로, 비교적 고온에서, 그리고 바람직하게는 수행되는 소결 (sintering) 과 조합하여 제거될 수 있다.

[0246] 나아가, 그 공정이, 상이하거나 동일한 기능성 층의 형성과 함께, 수 회 반복되는 것이 제공될 수도 있다. 여기서, 예를 들어 EP 0 637 899 A1 에 개시된 바와 같이, 형성된 기능성 층의 가교가 일어나, 이의 용해를 방지할 수 있다.

[0247] 본 발명은 또한 전자 디바이스의 제조 방법에 의해 수득 가능한 전자 디바이스에 관한 것이다.

[0248] 본 발명은 나아가 위에 언급된 전자 디바이스의 제조 방법에 의해 수득 가능한, 적어도 하나의 유기 기능성 재료를 포함하는 적어도 하나의 기능성 층을 갖는, 전자 디바이스에 관한 것이다.

[0249] 전자 디바이스는 애노드, 캐소드 및 그 사이에 적어도 하나의 기능성 층을 포함하는 디바이스로서, 여기서 이 기능성 층이 적어도 하나의 유기 또는 유기금속 화합물을 포함하는 디바이스를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0250] 유기 전자 디바이스는, 바람직하게는 유기 전계 발광 디바이스 (OLED), 중합체성 전계 발광 디바이스 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광기전(OPV) 전지, 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 필드-켄치 디바이스 (O-FQD), 유기 전기 센서, 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 더욱 바람직하게는 유기 전계 발광 디바이스 (OLED) 또는 중합체성 전계 발광 디바이스 (PLED) 이다.

[0251] 활성 성분은 일반적으로 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 또는 무기 재료 (여기서, 이러한 활성 성분은 전자 디바이스의 특성, 예를 들어 이의 성능 및/또는 이의 수명에 영향을 미치고, 이를 유지하거나 및/또는 개선시킴), 예를 들어 전하 주입, 전하 수송 또는 전하 차단 재료, 특히 방출 재료 및 매트릭스 재료이다. 따라서, 전자 디바이스의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 유기 기능성 재료는 바람직하게는 전자 디바이스의 활성 성분을 포함한다.

[0252] 유기 전계 발광 디바이스는 본 발명의 바람직한 실시형태이다. 유기 전계 발광 디바이스는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 방출 층을 포함한다.

[0253] 또한, 매트릭스와 함께 2개 이상의 삼중항 에미터들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 단파의 발

광 스펙트럼을 갖는 삼중항 에미터는 여기서 보다 장파의 방출 스펙트럼을 갖는 삼중항 에미터를 위한 코-매트릭스 (co-matrix) 로서의 역할을 한다.

[0254] 이러한 경우에서 방출층 내 매트릭스 재료의 비율은, 형광 방출층에 있어서는 바람직하게는 50 내지 99.9 부피%, 더욱 바람직하게는 80 내지 99.5 부피% 및 가장 바람직하게는 92 내지 99.5 부피% 이고, 인광 방출층에 있어서는 85 내지 97 부피% 이다.

[0255] 따라서, 도펀트의 비율은, 형광 방출층에 있어서는 바람직하게는 0.1 내지 50 부피%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 부피% 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 8 부피% 이고, 인광 방출층에 있어서는 3 내지 15 부피% 이다.

[0256] 유기 전계발광 디바이스의 방출 층은 또한 복수의 매트릭스 재료 (혼합-매트릭스 시스템) 및/또는 복수의 도펀트를 포함하는 시스템을 포함할 수도 있다. 이러한 경우에도 역시, 도펀트는 일반적으로 시스템에서 비율이 보다 작은 재료이고, 매트릭스 재료는 시스템에서 비율이 보다 큰 재료이다. 하지만, 개개의 경우에서, 시스템에서의 개개의 매트릭스 재료의 비율은 개개의 도펀트의 비율보다 더 작을 수도 있다.

[0257] 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 2 또는 3 개의 상이한 매트릭스 재료, 더욱 바람직하게는 2 개의 상이한 매트릭스 재료를 포함한다. 여기서 2 개의 재료 중 하나는 바람직하게는 정공-수송 특성을 갖는 재료이고, 다른 재료는 전자-수송 특성을 갖는 재료이다. 하지만, 혼합-매트릭스 성분의 원하는 전자 수송 및 정공 수송 특성은, 또한 주로 또는 전적으로 단일 혼합-매트릭스 성분에서 조합될 수도 있으며, 여기서 추가의 혼합-매트릭스 성분(들)이 다른 기능을 이행한다. 2 개의 상이한 매트릭스 재료는 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 1:10 내지 1:1 그리고 가장 바람직하게는 1:4 내지 1:1 의 비로 존재할 수도 있다. 혼합 매트릭스 시스템들은 바람직하게는 인광 유기 전계 발광 디바이스들에서 채용된다. 혼합-매트릭스 시스템에 대한 추가의 상세들은, 예를 들어 WO 2010/108579 에서 찾아볼 수 있다.

[0258] 이러한 층들 이외에, 유기 전계 발광 디바이스는 또한 추가의 층, 예를 들어 각 경우에 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 여기자 차단층, 전자 차단층, 전하 생성층 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합을 포함할 수도 있다. 여기서, 하나 이상의 정공 수송층이, 예를 들어 금속 산화물, 예컨대 MoO_3 또는 WO_3, 또는 (퍼)플루오르화 전자 결핍 방향족 화합물로 p-도핑되거나 및/또는, 하나 이상의 전자 수송층이 n-도핑될 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어 전계 발광 디바이스에서 여기자 차단 기능을 갖거나 및/또는 전하 균형을 조절하는 중간층이, 2 개의 방출 층 사이에 도입될 수 있다. 하지만, 이들 층들의 각각은 반드시 존재할 필요가 있는 것은 아니라는 것이 지적되야 한다. 이러한 층들은 마찬가지로 위에 정의된 바와 같은, 본 발명에 따른 포뮬레이션의 사용시 존재할 수도 있다.

[0259] 본 발명의 추가 실시형태에서, 디바이스는 복수의 층을 포함한다. 여기서, 본 발명에 따른 포뮬레이션은 바람직하게는 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송, 전자 주입 및/또는 방출 층의 제조에 이용될 수 있다.

[0260] 따라서, 본 발명은 또한 적어도 3 개의 층, 그러나 바람직한 실시형태에서는 정공 주입, 정공 수송, 방출, 전자 수송, 전자 주입, 전하 차단 및/또는 전하 생성 층으로부터의 모든 상기 층을 포함하는 전자 디바이스로서, 여기서 적어도 하나의 층이 본 발명에 따라 이용되는 포뮬레이션에 의해 수득된 것인, 전자 디바이스에 관한 것이다. 층, 예를 들어 정공 수송 및/또는 정공 주입 층의 두께는, 바람직하게는 1 내지 500 nm 범위, 더욱 바람직하게는 2 내지 200 nm 범위일 수 있다.

[0261] 게다가, 디바이스는 본 발명에 따른 포뮬레이션포뮬레이션용에 의해 적용되지 않는 추가의 저분자량 화합물 또는 중합체로 구축되는 층을 포함할 수도 있다. 이들은 또한 고진공에서의 저분자량 화합물의 증발에 의해 제조될 수 있다.

[0262] 또한, 순수한 물질로서가 아니라, 대신에 임의의 원하는 유형의 추가의 중합체성, 올리고머성, 수지상 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (블렌드) 로서 이용되는 화합물을 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 이것들은, 예를 들면, 전자 특성을 향상시킬 수도 있거나 또는 그들 자신이 방출할 수도 있다.

[0263] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 포뮬레이션은 방출 층에서 호스트 재료 또는 매트릭스 재료로서 이용되는 유기 기능성 재료를 포함한다. 여기서 포뮬레이션은 호스트 재료 또는 매트릭스 재료 이외에, 위에 기재된 에미터를 포함할 수도 있다. 여기서 유기 전계 발광 디바이스는 하나 이상의 방출 층을 포함할 수도 있다. 복수의 방출 층이 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 전체적으로 백색 방출이 수득

되도록, 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 방출 최대치를 가지며, 즉 형광 또는 인광을 일으킬 수 있는 각종 방출 화합물이 방출 층에 사용된다. 3-층 시스템이 매우 특히 바람직하고, 그 3개의 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출을 나타낸다 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어, WO 2005/011013 참조). 백색 방출 디바이스는, 예를 들어 LCD 디스플레이의 백라이팅으로서 또는 일반 조명 응용에 적합하다.

[0264] 또한, 복수의 OLED 들은 하나가 다른 하나 위에 오게 배열되는 것이 가능하며, 이는 광 수율에 관하여 효율의 추가 증가가 달성될 수 있게 한다.

[0265] 광의 커플링 아웃 (coupling-out) 을 향상시키기 위하여, OLED 들에서 광 출구 측 상의 최종 유기 층은, 예를 들면, 나노폼 (nanofoam) 의 형태일 수 있고, 이는 전반사의 비율의 감소를 초래한다.

[0266] 나아가, 하나 이상의 층이 승화 프로세스에 의해 적용되며, 이때 재료가 진공 승화 장치에서, 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만, 더욱 바람직하게는 10^{-7} mbar 미만의 압력에서 증착에 의해 적용되는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하다.

[0267] 나아가, 본 발명에 따른 전자 디바이스의 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 프로세스에 의해 또는 캐리어-가스 승화의 도움으로 적용되며, 이때 재료가 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것이 제공될 수도 있다.

[0268] 나아가, 본 발명에 따른 전자 디바이스의 하나 이상의 층이 용액으로부터, 이를테면 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 원하는 프린팅 공정, 이를테면 예를 들어 스크린 프린팅, 플렉소그래피 프린팅 또는 오프셋 프린팅, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미지화 (light-induced thermal imaging), 열 전사 프린팅) 또는 잉크젯 프린팅에 의해 제조되는 것이 제공될 수도 있다.

[0269] 이들 층은 또한 화학식 (I) 또는 (II) 의 화합물을 사용하지 않는 방법에 의해 적용될 수 있다. 적용하고자 하는 층의 작용 재료를 용해하는 것이, 기능성 재료가 적용되는 층을 용해하지 않음에도 불구하고, 직교 (orthogonal) 용매가 바람직하게는 여기서 사용될 수 있다.

[0270] 디바이스는 통상 캐소드 및 애노드 (전극) 를 포함한다. 전극 (캐소드, 애노드) 은, 본 발명의 목적을 위하여, 매우 효율적인 전자 또는 정공 주입을 보장하기 위해 이들의 밴드 에너지가 인접한 유기 층의 밴드 에너지에 가능한 근접하게 대응하도록 선택된다.

[0271] 캐소드는 바람직하게는 금속 착물, 낮은 일 함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 다층 구조 (예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란타노이드 (예를 들어 Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 와 같은 각종 금속을 포함함) 를 포함한다. 다층 구조의 경우, 상기 금속 이외에, 비교적 높은 일함수를 갖는 추가의 금속, 이를테면 예를 들어 Ag 및 Ag 나노와이어 (Ag NW) 가 또한 사용될 수 있고, 이러한 경우, 금속의 조합, 이를테면 예를 들어 Ca/Ag 또는 Ba/Ag 가 일반적으로 사용된다. 또한, 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 박형 중간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 뿐 아니라, 대응하는 산화물 (예를 들어 LiF, Li_2O, BaF_2, MgO, NaF 등) 이, 이러한 목적에 적합하다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.1 내지 10 nm, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 8 nm, 그리고 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

[0272] 애노드는 바람직하게는 높은 일함수를 갖는 재료들을 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 대해 4.5 eV 보다 더 큰 포텐셜을 갖는다. 한편, 이러한 목적으로, 예를 들면 Ag, Pt 또는 Au 와 같은 높은 레독스 포텐셜 (redox potential) 을 갖는 금속들이 적합하다. 다른 한편, 금속/금속 옥사이드 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 응용에 있어서, 전극 중 적어도 하나는 유기 재료의 조사 (O-SC) 또는 광의 커플링 아웃 (OLED/PLED, O-레이저) 을 가능하게 하기 위하여 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명 애노드를 사용한다. 바람직한 애노드 재료들은 여기에서 전도성, 혼합 금속 산화물이다. ITO (indium tin oxide) 또는 IZO (indium zinc oxide) 가 특히 바람직하다. 더 나아가, 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 중합체, 이를테면 예를 들어 폴리(에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린 (PANI), 또는 이러한 중합체의 유도체가 바람직하다. 또한, p-도핑된 정공 수송 재료가 정공 주입층으로서 애노드에 적용되는 경우가 바람직하며, 여기서 적합한 p-도펀트는 금속 산화물, 예를 들어 MoO_3 또는 WO_3, 또는 (퍼)플루오르화 전자 결핍 방향족 화합물이다. 추가의 적합한 p-도펀트는 Novaled 로부터의 화합물 NPD9 또는 HAT-CN (헥사시아노헥사아자트리페닐렌) 이다. 이러한 유형의 층은 낮은 HOMO, 즉 큰 값의 HOMO 를 갖는

재료에서 정공 주입을 간단하게 한다.

[0273] 일반적으로, 종래 기술에 따라 층에 사용되는 모든 재료가 추가의 층에 사용될 수 있고, 당업자는 진보성 없이 전자 디바이스에서 각각의 이러한 재료를 본 발명에 따른 재료와 조합할 수 있을 것이다.

[0274] 그러한 디바이스의 수명은 물 및/또는 공기의 존재 하에서 극적으로 단축되기 때문에, 디바이스는 응용에 따라, 그 자체가 알려진 방식으로 대응하여 구조화되고, 접촉부가 제공되고, 최종적으로 기밀하게 실링된다.

[0275] 본 발명에 따른 포뮬레이션 및 이로부터 수득 가능한 전자 디바이스, 특히 유기 전계 발광 디바이스는, 다음의 놀라운 이점 중 하나 이상에 의해 종래 기술에 비해 구별된다:

[0276] 1. 본 발명에 따른 포뮬레이션을 사용하여 수득 가능한 전자 디바이스는, 종래의 방법을 사용하여 수득되는 전자 디바이스와 비교하여, 매우 높은 안정성 및 매우 긴 수명을 나타낸다.

[0277] 2. 본 발명에 따른 포뮬레이션은 통상의 방법을 사용하여 프로세싱될 수 있어, 이에 의해 비용 장점이 또한 달성될 수 있다.

[0278] 3. 본 발명에 따른 포뮬레이션에 이용되는 유기 기능성 재료는 어떠한 특별한 제한도 받지 않아, 본 발명의 공정이 포괄적으로 이용될 수 있도록 한다.

[0279] 4. 본 발명의 포뮬레이션을 사용하여 수득 가능한 코팅들은, 특히 코팅의 균일성과 관련하여, 탁월한 품질을 나타낸다.

[0280] 위에 언급된 이러한 이점은 다른 전자적 특성의 저하를 수반하지 않는다.

[0281] 본 발명에 설명된 실시형태들의 변형들은 본 발명의 범위내에 속한다는 것이 지적되어야 한다. 본 발명에 개시된 각 특징은, 이것이 명시적으로 배제되지 않는 한, 동일한, 동등한 또는 유사한 목적으로 이용될 수 있는 대안적인 특징으로 대체될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 각각의 특징은, 다르게 언급되지 않는 경우, 포괄적인 시리즈의 예로서 또는 동등하거나 또는 유사한 특징으로서 간주되어진다.

[0282] 본 발명의 모든 특징은 특정한 특징 및/또는 단계가 상호 배제되지 않는 경우에는, 서로 임의의 방식으로 조합될 수 있다. 이것은 특히, 본 발명의 바람직한 특징에 적용된다. 동등하게, 비-필수 조합의 특징은 개별적으로 (조합되지 않고) 사용될 수 있다.

[0283] 게다가 많은 특징, 및 특히 본 발명의 바람직한 실시형태의 특징은 그 자체가 진보성이 있고, 단지 본 발명의 실시형태의 일부로서 간주되지 않아야 한다는 점에 유의해야 한다. 이들 특징의 경우, 명시적으로 청구되는 각각의 발명에 대한 대안으로서 또는 이에 부가하여 독립적인 보호가 추구될 수 있다.

[0284] 본 발명에 개시된 기술적 작용에 관한 교시가 추출될 수 있고 다른 예들과 조합될 수 있다.

[0285] 본 발명은 작업예들을 참조하여 아래에서 보다 자세히 설명되지만, 그에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0286] 당업자는 진보성 능력을 이용할 필요 없이, 상세한 설명을 사용하여, 본 발명에 따른 추가의 전자 디바이스를 제조할 수 있을 것이며, 따라서 청구된 범위 전체에 걸쳐 본 발명을 실시할 수 있을 것이다.

[0287] 작업예

[0288] 막 형성

[0289] 표 2 에 나타낸 바와 같이 정공 주입층 (HIL) 에 대해 9 개의 잉크를 제조하였다. 잉크는 잉크젯 프린팅되었고, 막 프로파일은 건조 후에 측정되었다. 그 결과는 도 2 내지 도 10에 나타나 있다. 용매 3-페녹시톨루엔은 기준 용매 (비교예) 로 선택되었으며 균일한 막 프로파일을 보여준다. 아다만탄-유도체 (아다만탄-1-술폰산 메틸에스테르 및 에틸 아다만탄-1-카르복실레이트) 을 첨가함으로써, 막 프로파일은 비교예보다 약간 더 균일한 유기층을 보여준다. 또 다른 주요 용매인 부틸 벤조에이트는 작업 개념을 추가로 증명하기 위해 선택된다. 부틸 벤조에이트에 아다만탄 유도체 10%를 첨가하면 이 기준 용매에 비해 막 프로파일이 더 평평해진다.

[0290] 2 μm 스타일러스가 있는 KLA-Tencor Corporation 의 프로파일-측정계 알파-스텝 D120 을 사용하여 막 프로파일을 측정하였다. 편평도 인자는 다음 공식에 의해 계산되고 편평도를 결정하는데 사용된다:

[0291] $$\text{편평도 인자} = \frac{|(H_{edge} - H_{center})|}{H_{center}} \times 100\%$$

[0292] 여기서

[0293] H_{edge} 는 픽셀 에지의 높이이고, 그리고

[0294] H_{center} 는 픽셀 중심의 높이이다.

[0295] 막은, 편평도 인자가 10% 이하일 때 편평한 것으로 간주된다.

표 2: HIL 잉크용 아다만탄-유도체를 포함하는 용매 시스템

	용매(들)	아다만탄-유도체	중량비	편평도 인자 (%)	도면에 도시된 막 프로파일
비교예 1	3-페녹시 톨루엔		100	85	2
실시예 1	3-페녹시 톨루엔	ASAM	95/5	65	3
실시예 2	3-페녹시 톨루엔	ASAM	90/10	65	4
실시예 3	부틸 벤조에이트	ASAM	95/5	70	5
실시예 4	부틸 벤조에이트	ASAM	90/10	6	6
실시예 5	3-페녹시 톨루엔	EAC	90/10	85	7
실시예 6	부틸 벤조에이트	EAC	95/5	50	8
실시예 7	부틸 벤조에이트	EAC	90/10	70	9
실시예 8	3-페녹시 톨루엔 / 부틸 벤조에이트	EAC	30/60/10	70	10

ASAM = 아다만탄-1-술폰산 메틸에스테르
EAC = 에틸 아다만탄-1-카르복실레이트

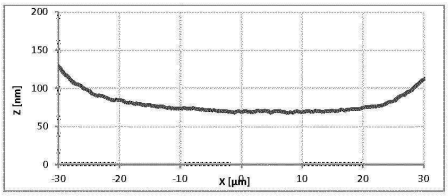
[0296]

도면

도면1

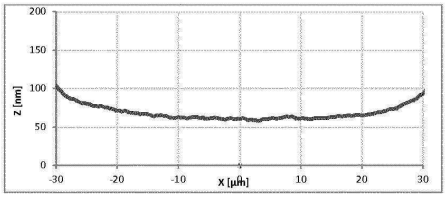
100 nm	Al 캐소드
40 nm	ETL
10 nm	HBL
60 nm	EML (실시예 1 내지 12)
20 nm	HTL
40 nm	HIL
50 nm	ITO 애노드
	기판

도면2



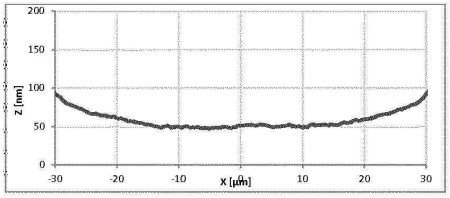
비교예 1의 막 프로파일

도면3



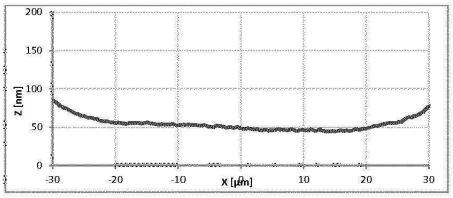
실시예 1의 막 프로파일

도면4



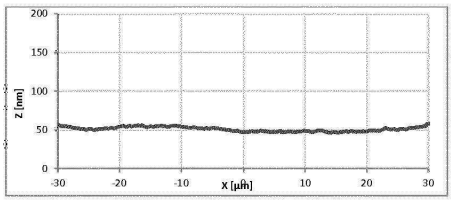
실시예 2의 막 프로파일

도면5



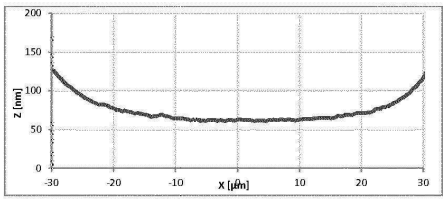
실시예 3의 막 프로파일

도면6



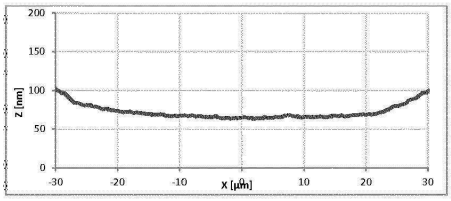
실시예 4의 막 프로파일

도면7



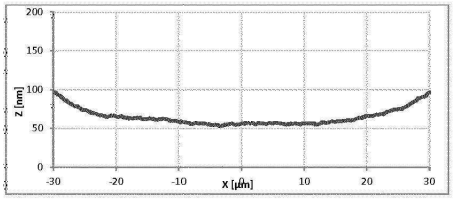
실시예 5의 막 프로파일

도면8



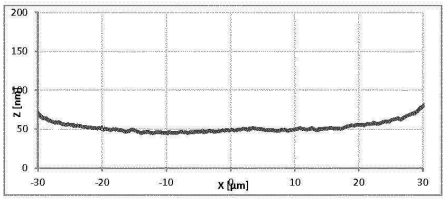
실시예 6의 막 프로파일

도면9



실시예 7의 막 프로파일

도면10



실시예 8의 막 프로파일