



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월04일
(11) 등록번호 10-2643183
(24) 등록일자 2024년02월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) H10K 10/00 (2024.01)
H10K 30/00 (2023.01) H10K 50/00 (2023.01)
H10K 71/00 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
H10K 85/623 (2023.02)
H10K 10/462 (2023.02)
- (21) 출원번호 10-2018-7004531
- (22) 출원일자(국제) 2016년06월21일
심사청구일자 2021년06월15일
- (85) 번역문제출일자 2018년02월13일
- (65) 공개번호 10-2018-0021215
- (43) 공개일자 2018년02월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/001057
- (87) 국제공개번호 WO 2017/008883
국제공개일자 2017년01월19일
- (30) 우선권주장
15002097.2 2015년07월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2015050095 A*
KR1020080007617 A*
KR1020120036268 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
메이 필립 에드워드
영국 디에이15 9에이에스 시드컵 캔터베리 애비뉴 58
워커 다니엘
영국 에스오16 3티제트 사우샘프턴 글렌 에어 로드 웰우드 게이트 플랫 11
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

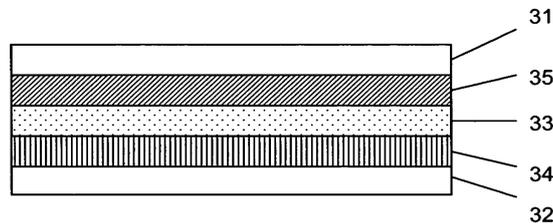
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기 반도체성 화합물들을 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 유기 반도체 (OSC) 및 유기 용매를 포함하는 신규 조성물에 관한 것이다. 조성물은 적어도 2 종의 유기 용매를 포함한다. 더욱이, 본 발명은 유기 전자 (OE) 디바이스, 특히 유기 광발전 (OPV) 전지 및 OLED 디바이스의 제조용 잉크로서의 이들 조성물의 용도, 신규 제형을 사용하여 OE 디바이스를 제조하는 방법, 및 이러한 방법 및 조성물로부터 제조된 OE 디바이스, OLED 디바이스 및 OPV 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H10K 30/00 (2023.02)

H10K 50/11 (2023.02)

H10K 50/14 (2023.02)

H10K 71/00 (2023.02)

H10K 85/342 (2023.02)

H10K 85/346 (2023.02)

H10K 85/40 (2023.02)

Y02E 10/549 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

1 종 이상의 유기 반도체성 화합물들 (organic semiconducting compound; OSC) 및 유기 용매들을 포함하는 조성물로서,

상기 조성물은 적어도 2 종의 상이한 용매들의 혼합물을 포함하고, 제 1 유기 용매는 비점이 235 내지 320 °C 범위이고 상대 증발 속도 (RER (relative evaporation rate); 부틸 아세테이트 = 100 기준) 가 최대 0.60 이고 제 2 유기 용매는 상대 증발 속도 (RER; 부틸 아세테이트 = 100 기준) 가 0.65 내지 10.0 범위이며, 그리고 용매 혼합물은 적어도 50 중량%의 상기 제 1 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하고,

상기 제 1 유기 용매는 방향족 에테르 용매이고, 상기 제 2 유기 용매는 방향족 에스테르 화합물인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 반도체성 화합물들 중 적어도 하나는 분자량이 최대 5,000 g/mol 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

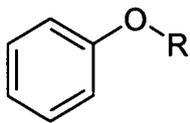
제 1 항에 있어서,

상기 유기 반도체성 화합물들 중 적어도 하나는 분자량이 10,000 내지 1,000,000 g/mol 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 하기 식에 따른 구조를 포함하고:

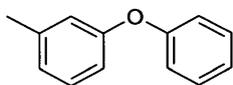


식 중, R은 1 내지 12 개의 탄소 원자들을 갖는 직쇄형 알킬 또는 알케닐기들, 3 내지 12 개의 탄소 원자들을 갖는 분지쇄 알킬 또는 알케닐기들 및 3 내지 12 개의 탄소 원자들을 갖는 환형 알킬 또는 알케닐기들 (여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 -O-, -(C=O)- 또는 -(C=O)-O- 에 의해 선택적으로 대체될 수도 있음), 및 4 내지 6 개의 탄소 원자들을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기들 (여기서 하나 이상의 수소 원자들은 1 내지 12 개의 탄소 원자들을 갖는 직쇄형 알킬기 또는 3 내지 12 개의 탄소 원자들을 갖는 분지쇄 알킬기에 의해 임의로 대체될 수도 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 3-페녹시 톨루엔:



인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 용매는 점도가 최대 5 mPas, 또는 최대 4 mPas, 또는 최대 3 mPas 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 용매는 비점이 170 내지 300 °C 범위, 또는 180 내지 270 °C 범위, 또는 200 내지 250 °C 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매의 비점은 상기 제 2 유기 용매의 비점보다 적어도 10 °C 더 높은 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 용매의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100 기준) 는 적어도 0.65, 또는 0.7 내지 10 범위, 또는 1 내지 7 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 용매의 25 °C에서의 증기압은 0.07 내지 1.00 mmHg 범위, 또는 0.06 내지 0.30 mmHg 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 1 내지 40 중량%, 또는 3 내지 30 중량%, 또는 10 내지 25 중량% 의 상기 제 2 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 용매는 메틸 벤조에이트 및 에틸 벤조에이트로 이루어진 리스트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 25 °C 에서의 점도가 최대 6 mPas, 또는 최대 5 mPas 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 0.01 내지 10 중량%, 또는 0.5 내지 7 중량% 의 상기 유기 반도체성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

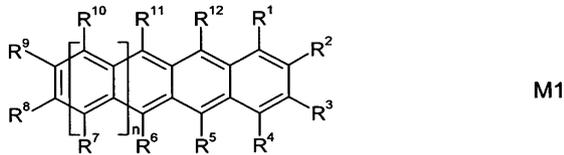
제 1 항에 있어서,

상기 유기 반도체성 화합물은 유기 발광 재료 및/또는 전하 수송 재료인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 유기 반도체성 화합물 중 적어도 하나는 식 M1로부터 선택되고,



식 중, 동일 또는 상이할 수 있는, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ 및 R¹² 의 각각은 독립적으로 수소; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드록카르빌기; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시기; 임의 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 임의 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카르바모일기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀기 (-C(=O)-X, 여기서 X 는 할로젠 원자를 나타냄); 포르밀기 (-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기; 임의 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃ 기; 할로기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환된 실릴 또는 알킬닐 실릴기를 나타내고;

독립적으로 각각의 쌍 R¹ 및 R², R² 및 R³, R³ 및 R⁴, R⁷ 및 R⁸, R⁸ 및 R⁹, R⁹ 및 R¹⁰ 은 임의로 가교되어 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 이 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 식 -N(R^a)- (여기서 R^a 는 수소 원자 또는 임의 치환된 탄화수소기임) 의 기에 의해 삽입될 수 있거나, 또는 임의 치환될 수 있고;

폴리아센 골격의 탄소 원자들의 하나 이상은 N, P, As, O, S, Se 및 Te 로부터 선택된 헤테로원자에 의해 임의 치환될 수 있으며;

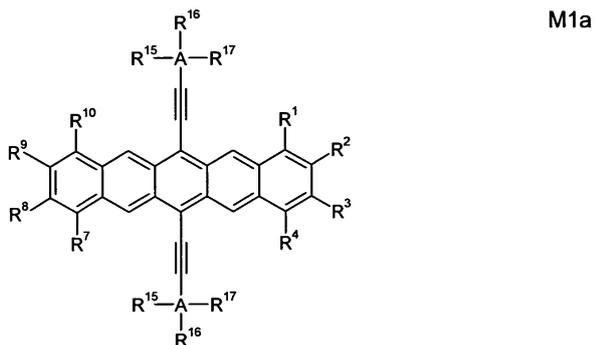
폴리아센의 인접하는 고리 위치들 상에 위치한 치환기들 R¹-R¹² 중 임의의 2 이상은 독립적으로, O, S 또는 -N(R^a) (여기서 R^a 는 상기에서 정의된 바와 같음) 에 의해 임의 삽입된 추가 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리, 또는 폴리아센에 융합된 방향족 고리계를 함께 임의로 구성할 수 있으며; 그리고

n 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 또는 n 은 0, 1 또는 2 이고, 또는 n 은 0 또는 2 이고, 이는 폴리아센 화합물이 펜타센 화합물 (n = 2 인 경우) 또는 "유사 (pseudo) 펜타센" 화합물 (n = 0 인 경우) 인 것을 의미하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 유기 반도체성 화합물은 하기 식의 화합물이고,



식 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ 은 각각 독립적으로 동일 또는 상이하고, 각각은 독립적으로 H; 임의 치환된 C_1-C_{40} 카르빌 또는 히드록카르빌기; 임의 치환된 C_1-C_{40} 알콕시기; 임의 치환된 C_6-C_{40} 아릴옥시기; 임의 치환된 C_7-C_{40} 알킬아릴옥시기; 임의 치환된 C_2-C_{40} 알콕시카르보닐기; 임의 치환된 C_7-C_{40} 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카르바모일기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀기 (-C(=O)-X, 여기서 X 는 할로젠 원자를 나타냄); 포르밀기 (-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기; 임의 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃ 기; 할로기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환된 실릴기를 나타내고; A 는 규소 또는 게르마늄을 나타내고;

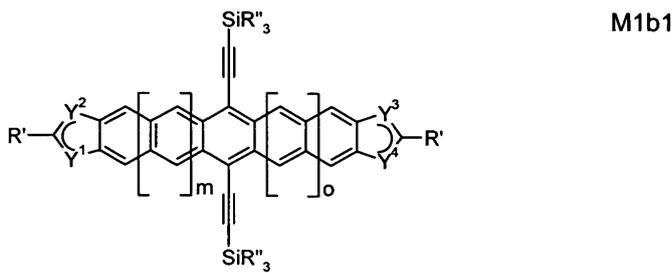
독립적으로 각각의 쌍 R^1 및 R^2, R^2 및 R^3, R^3 및 R^4, R^7 및 R^8, R^8 및 R^9, R^9 및 R^{10}, R^{15} 및 $R^{16},$ 및 R^{16} 및 R^{17} 은 임의로 서로 가교되어 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 이 포화 또는 불포화 고리는 임의로 산소 원자, 황 원자 또는 식 -N(R^a)- (여기서 R^a 는 수소 원자 또는 탄화수소기임) 의 기에 의해 삽입되거나 또는 임의 치환되고; 그리고

폴리아센 골격의 탄소 원자들의 하나 이상은 N, P, As, O, S, Se 및 Te 로부터 선택되는 헤테로원자에 의해 임의 치환되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 유기 반도체성 화합물은 하기 식의 화합물이고,



식 중,

Y^1 및 Y^2 중 하나는 -CH= 또는 =CH- 를 나타내고 다른 하나는 -X- 를 나타내고,

Y^3 및 Y^4 중 하나는 -CH= 또는 =CH- 를 나타내고 다른 하나는 -X- 를 나타내고,

X 는 -O-, -S-, -Se- 또는 -NR'''- 이고,

R' 는 H, F, Cl, Br, I, CN, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖고 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화되는 직쇄형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시, 6 내지 30 개의 C 원자를 갖는 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 아릴, 또는 CO₂R''' (R''' 은 H 임), 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 임의로 플루오르화된 알킬, 또는 2 내지 30 개의 C 원자를 갖는 임의로 플루오르화된 아릴이고,

R'' 은 서로 독립적으로 다수가 발생하는 경우, 1 내지 20 개, 또는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 환형, 직쇄형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시, 또는 2 내지 30 개의 C 원자를 갖는 아릴이고, 이들 모두는 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화되고,

R''' 은 H 또는 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 환형, 직쇄형 또는 분지형 알킬이고,

m 은 0 또는 1 이고, 그리고

o 는 0 또는 1 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

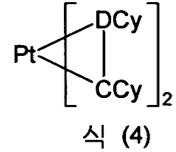
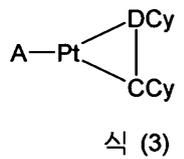
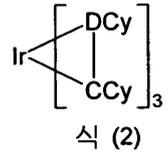
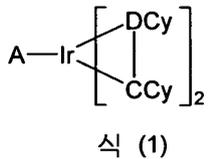
제 1 항에 있어서,

최대 5000 g/mol 의 분자량을 갖는 보다 많은 유기 발광 재료들 및/또는 전하 수송 재료들은, 발광하고 부가하여 원자 번호가 38 초과하는 적어도 하나의 원자를 포함하는 유기 인광 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

인광 화합물이 식 (1) 내지 (4) 의 화합물이고,



식 중,

DCy 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 적어도 하나의 공여체 원자 (이를 통해 시클릭기는 금속에 결합됨) 을 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R¹⁸ 을 가질 수 있는 시클릭기이고; 기 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해서로 연결되고;

CCy 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 탄소 원자 (이를 통해 시클릭기가 금속에 결합됨) 를 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R¹⁸ 을 가질 수 있는 시클릭기이고;

A 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 단일음이온성, 이좌 킬레이트 리간드이고;

R¹⁸ 은 각 경우에 동일 또는 상이하고, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -S-, -NR¹⁹-, -CONR¹⁹-, -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 R¹⁸ 라디칼로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R¹⁸ 은 결국 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 함께 형성할 수 있고; 그리고

R¹⁹ 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH₂ 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 R¹⁸ 라디칼에 의해 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 전자 (OE) 디바이스들의 제조를 위한 코팅 또는 인쇄 잉크로서 사용되는, 조성물.

청구항 22

유기 OE 디바이스의 제조 방법으로서,

a) 막 또는 층을 형성하기 위해 기판 상에 제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 증착하는

단계, 및

b) 용매(들)를 제거하는 단계를 포함하는, 유기 OE 디바이스의 제조 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

기관이 23 μ m 이하 (≥ 300 ppi) 의 채널 및 10 μ m 이하의 बैं크 폭을 갖는 बैं크 구조를 가져 픽셀화되는 것을 특징으로 하는 유기 OE 디바이스의 제조 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 반도체성 화합물 (OSC) 및 유기 용매를 포함하는 신규 조성물, 유기 전자 (OE) 디바이스, 특히 유기 광발전 (OPV) 전지 및 OLED 디바이스의 제조용 전도성 잉크로서 그 용도, 신규 제형을 사용하여 OE 디바이스를 제조하는 방법, 및 이러한 방법 및 조성물로부터 제조된 OE 디바이스 및 OPV 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분해능을 갖는 OLED, OFET 또는 OPV 전지와 같은 OE 디바이스를 제조할 때, 일반적으로 증기 기술이 OSC 층을 도포하는데 사용된다. 그러나, 이들 기술은 비싸고, OSC를 낭비하고, 생산량이 제한되어, 이들 디바이스의 대량 생산을 쉽고 저렴하게 방지한다.

[0003] 고분해능을 갖는 기관 상에 층을 도포하기 위한 종래의 잉크젯 인쇄 기술을 사용하면 최종 제품의 품질이 낮아진다. OE 디바이스를 얻기 위한 잉크젯 인쇄를 개시하는 많은 문헌이 있지만, 본 발명자들의 지식에서, 종래 기술은 10 pI 미만의 액적 크기를 사용하는 잉크젯 인쇄에 관한 것이 아니다.

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은 전술한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하는 것이다.

[0005] 고분해능 (1인치당 높은 화소 수) 으로 잉크젯 인쇄용 조성물을 제공하는 것이 목적이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 고분해능 매트릭스, 특히 경제적인 방식으로 고분해능 발광층을 갖는 OE 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것이다. 더욱이, 산화 또는 물에 대한 효율, 수명 및 감도와 같은 OE 디바이스, 특히 OLED 층의 성능을 개선하는 것이 영구적인 요구이다.

[0007] 이에 추가로, 제형은 저비용 및 용이한 인쇄 공정을 가능하게 해야 한다. 인쇄 공정은 고속으로의 고품질 인쇄를 허용해야 한다.

[0008] 제형은 고분해능 디스플레이 디바이스를 달성하기 위한 인쇄 공정을 가능하게 하기 위해, 특히 연속적이고 재현 가능한 방식으로 피코 리터 범위의 작은 액적을 생성하는데 유용해야 한다.

[0009] 따라서, 고성능, 긴 수명 및 물 또는 산화에 대한 낮은 민감성을 갖는 고효율 OE 디바이스의 제조를 허용하는 OE 디바이스, 특히 박막 트랜지스터, 다이오드, OLED 디스플레이 및 OPV 전지의 제조에 적합한 OSC 를 포함하는 개선된 제형을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 한 목적은 상기 개선된 제형을 제공하는 것이다. 또다른 목적은 상기 제형으로부터 OE 디바이스를 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이다. 또다른 목적은 상기 제형 및 방법으로부터 수득된 개선된 OE 디바이스를 제공하는 것이다. 추가 목적은 하기 상세한 설명으로부터 당업자에게 즉시 명백하다.

[0010] 놀랍게도, 본 발명에 청구된 방법, 재료 및 디바이스를 제공함으로써, 특히 본 발명의 제형을 사용하여 OE 디바이스를 제조하는 방법을 제공함으로써 이러한 목적이 달성될 수 있고, 상기 언급된 문제가 해결될 수 있음이 밝혀졌다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은 1 종 이상의 유기 반도체성 화합물 (OSC) 및 유기 용매를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 적어도 2 종의 상이한 용매의 혼합물을 포함하고, 제 1 유기 용매는 비점이 235 내지 320 °C 범위이고 상대 증발 속도 (RER; 부틸 아세테이트 = 100 기준) 가 최대 0.6 이고 제 2 유기 용매는 상대 증발 속도 (RER; 부틸 아세테이트 = 100 기준) 가 0.65 내지 10.0 범위이고 용매 혼합물은 적어도 50 중량% 의 제 1 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명은 또한 OLED 디바이스, 특히 강성 및 가요성 OLED 디바이스의 제조를 위한 코팅 또는 인쇄 잉크로서의 상기 및 하기에 기재된 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0013] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는, 유기 전자 (OE) 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다:

[0014] a) 바람직하게는 코팅 또는 인쇄, 매우 바람직하게는 잉크젯 인쇄에 의해, 기판 상에 상기 및 하기 기재되는 바와 같은 조성물을 증착시켜 막 또는 층을 형성하는 단계, 및

[0015] b) 용매(들)의 제거 단계.

[0016] 본 발명은 또한 상기 및 하기 기재된 방법에 의해 및/또는 제형으로부터 제조되는 OE 디바이스에 관한 것이다.

[0017] OE 디바이스는 제한 없이, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 집적 회로 (IC), 박막 트랜지스터 (TFT), 무선 주파수 식별 (RFID) 태그, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 전계발광 디스플레이, 유기 광발전 (OPV) 전지, 유기 태양 전지 (O-SC), 가요성 OPV 및 O-SC, 유기 레이저다이오드 (O-레이저), 유기 집적 회로 (O-IC), 조명 디바이스, 센서 디바이스, 전극 재료, 광전도체, 광검출기, 전자사진 기록 디바이스, 축전기, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 평탄화층, 대전방지 막, 전도성 기판, 전도성 패턴, 광전도체, 전자 사진 디바이스, 유기 기억 디바이스, 바이오센서 및 바이오칩을 포함한다.

[0018] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 유기 발광 다이오드 (OLED) 를 제공한다. OLED 디바이스는 예를 들어 조명을 위해, 의료 조명 목적을 위해, 신호 디바이스로서, 신호체계 디바이스로서, 및 디스플레이에서 사용될 수 있다. 디스플레이는 수동적 매트릭스 구동, 능동 매트릭스 어드레싱 (addressing) 또는 활성 매트릭스 드라이빙을 사용하여 어드레싱될 수 있다. 투명 OLED 는 광학적 투명 전극을 사용하여 제조될 수 있다. 가요성 OLED 는 가요성 기판의 사용을 통해 접근가능하다.

[0019] 놀랍게도, 본 조성물은 고분해능 디스플레이를 제조하기 위한 잉크를 제공한다. 조성물은 최대 5 pL (피코리터), 보다 바람직하게 최대 2 pL, 특히 바람직하게 최대 1 pL 의 체적을 갖는 액적으로 인쇄하는 것을 가능하게 한다.

[0020] 본 발명의 제형, 방법 및 디바이스는 OE 디바이스의 효율 및 이의 제조에 있어서 놀라운 개선을 제공한다. 예상치 못하게, OE 디바이스의 성능, 수명 및 효율은 이러한 디바이스가 본 발명의 조성물을 사용하여 달성되는 경우에 개선될 수 있다. 또한 놀랍게도, 이러한 제형이 인쇄 기술, 특히 잉크젯 인쇄에 적합하다는 것이 밝혀졌다. 또한, 본 발명의 조성물은 막 형성의 놀라운 정도로 높은 수준을 제공한다. 특히, 막의 동질성 및 품질이 개선될 수 있다.

[0021] 이에 추가로, 제형은 저비용 및 용이한 인쇄 공정을 가능하게 한다. 인쇄 공정은 고속으로의 고품질 인쇄를 허용해야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 조성물은 적어도 2 종의 상이한 용매의 혼합물을 포함하고, 제 1 유기 용매는 비점이 235 내지 320 °C 범위이고 상대 증발 속도 (RER; 부틸 아세테이트 = 100 기준) 가 최대 0.6 이고 제 2 유기 용매는 상대 증발 속도 (RER; 부틸 아세테이트 = 100 기준) 가 0.65 내지 10.0 범위이고 용매 혼합물은 적어도 50 중량% 의 제 1 유기 용매를 포함한다.

[0023] 본 발명의 일 실시형태에서, 제 1 유기 용매의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100 기준) 는 바람직하게는

최대 0.6 이고, 보다 바람직하게는 최대 0.4 이고, 특히 바람직하게는 0.0001 내지 0.4 범위이고, 특히 바람직하게는 0.0005 내지 0.1 범위이다. 상대 증발 속도는 DIN 53170:2009-08 에 따라 측정될 수 있다. 어림 견적을 낼 목적을 위하여, 상대 증발 속도는 상기 및 하기 언급되는 바와 같은 HSPiP 프로그램과 함께 한센 용해도 파라미터를 사용하여 계산될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시형태에서, 제 1 유기 용매의 25 °C에서의 증기압은 바람직하게는 0.0001 내지 0.07 mmHg 범위이고, 바람직하게는 0.0005 내지 0.050 mmHg 범위이다. 증기압 (VP)은 OECD 가이드라인 (104) 에서 제안된 Knudsen-Cell을 사용하여 결정될 수 있다. 어림 견적을 낼 목적을 위하여, 상대 증발 속도는 상기 및 하기 언급되는 바와 같은 HSPiP 프로그램 버전 4와 함께 한센 용해도 파라미터를 사용하여 계산될 수 있다.

[0025] 바람직한 제 1 유기 용매는 16.0 내지 23.2 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 0.0 내지 12.5 MPa^{0.5} 범위의 H_p 및 0.0 내지 14.2 MPa^{0.5} 범위의 H_n의 한센 용해도 파라미터를 나타낼 수 있다. 보다 바람직한 제 1 유기 용매는 H_d가 16.5 내지 21.0 MPa^{0.5}의 범위이고 H_p가 0.0 내지 6.0 MPa^{0.5}의 범위이고 H_n가 0.0 내지 6.0 MPa^{0.5}의 범위인 한센 용해도 파라미터를 나타낸다.

[0026] 바람직하게는, 제 1 유기 용매는 사용 압력에서, 매우 바람직하게는 대기압 (1013 hPa) 에서 235 내지 320 °C, 바람직하게는 260 내지 300 °C, 보다 바람직하게는 270 내지 290 °C 범위의 비점을 갖는다. 증발은 또한 예를 들어 열 및/또는 감압을 적용함으로써 가속화될 수 있다.

[0027] 바람직하게, 제 1 유기 용매는 25 °C에서의 점도가 0.9 내지 10 mPas, 특히 1.0 내지 8 mPas, 보다 바람직하게는 1.1 내지 7 mPas, 가장 바람직하게는 1.2 내지 6 mPas이다. 추가의 실시형태에서, 제 1 유기 용매는 25 °C에서의 점도가 최대 7 mPas, 바람직하게는 최대 6 mPas 이다. 점도는 TA Instruments 에 의해 제조된 AR-G2 유량계에서의 측정에 의해 25 °C 의 온도에서 측정된다. 이 측정은 40mm 평행판 지오메트리를 사용하여 10 내지 1000 s⁻¹의 전단 범위에서 수행될 수 있다. 점도는 200s⁻¹ - 800s⁻¹ 사이의 평균 관독 값으로 취해진다.

[0028] 제 1 유기 용매의 유형은 중요하지 않다. 그러나, 방향족 화합물을 제 1 유기 용매로서 사용함으로써 놀랄 만한 개선이 달성될 수 있다. 방향족 탄화수소, 방향족 에스테르, 방향족 케톤 및 방향족 에테르가 바람직하다.

[0029] 이들 화합물의 바람직한 예는 하기 표에 제공된다.

[0030]

용매 (제 1 용매)	Bpt (°C)	25°C에서의 VP (mm Hg)	RER
비시클로헥실	239	0.068	0.592
시클로헥실 벤젠	240	0.066	0.516

용매 (제 1 용매)	Bpt (°C)	25°C에서의 VP (mm Hg)	RER
1,1,3,3,5- 펜타메틸인단	257	0.037	0.353
디시클로헥실메탄	264	0.036	0.342
1,2,3,5- 테트라에틸벤젠	256	0.032	0.318
부틸 벤조에이트	250	0.006	0.3
1-에틸나프탈렌	253	0.023	0.166
2,2,5,7- 테트라메틸테트라린	274	0.017	0.159
이소펜틸 벤조에이트	252	0.013	0.121
1-부틸-[1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌]	267	0.01	0.094
옥틸벤젠	265	0.007	0.076
1-프로필나프탈렌	273	0.009	0.069
아밀 벤조에이트	260	0.007	0.066
3-벤질-4-헵타논	282	0.007	0.066
1,2- 디메틸나프탈렌	262	0.006	0.046
이소프로필 신나메이트	265	0.004	0.037
1-Sec- 부틸나프탈렌	286	0.004	0.036
벤질 발레레이트	254	0.004	0.035
1-부틸나프탈렌	292	0.003	0.025
노닐벤젠	280	0.002	0.023
에틸 신나메이트	271	0.002	0.019
벤질 헥사노에이트	269	0.001	0.01
펜타에틸벤젠	293	0.001	0.01
데실벤젠	294	0.001	0.009
2,6- 디에틸나프탈렌	299	0.001	0.008
3- 페녹시톨루엔	273	0.001	0.001
벤질 헵타노에이트	284	0.001	0.004
벤질 옥타노에이트	299	0.001	0.001
옥틸 벤조에이트	312	0.001	0.003

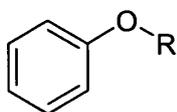
[0031]

[0032]

본 발명의 바람직한 실시형태에서, 제 1 유기 용매는 -O-, -(C=O)- 또는 -(C=O)-O-로부터 선택된 기에 의해 분리된 2 개의 아릴기를 포함한다.

[0033]

바람직하게 제 1 유기 용매는 방향족 에테르 용매이고, 보다 바람직하게 제 1 유기 용매는 하기 식에 따른 구조를 포함한다:

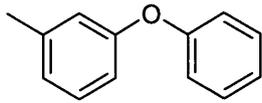


[0034]

[0035]

식 중 R은 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알케닐기, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지쇄 알킬 또는 알케닐기 및 3 내지 12 개의 탄소를 갖는 환형 알킬 또는 알케닐기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -(C=O)- 또는 -(C=O)-O- 에 의해 대체될 수 있음), 또는 아릴, 4 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (하나 이상의 수소 원자는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬기 또는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지쇄 알킬기로 임의로 대체될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 바람직하게, 바람직한 제 1 유기 용매를 나타내는 식의 R 기는 아릴 또는 헤테로아릴기, 더욱 바람직하게는 아릴기를 포함한다.

[0036] 본 발명의 매우 바람직한 실시형태에 따르면, 제 1 용매는 3-페녹시 톨루엔이고:



[0037]

[0038] 조성물은 적어도 50 중량%의 제 1 용매, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 특히 적어도 70 중량%의 제 1 용매를 포함한다.

[0039] 제 1 유기 용매는 제 1 유기 용매의 기재와 관련하여 상기 언급한 바와 같은 요건을 충족시키는 2, 3, 4 또는 그 이상의 다른 용매의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0040] 제 1 유기 용매 이외에, 본 발명의 조성물은 제 2 유기 용매를 포함한다.

[0041] 본 발명의 일 실시형태에서, 제 2 유기 용매의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100 기준)는 0.65 내지 10, 바람직하게는 0.7 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 7 범위이다. 상대 증발 속도는 DIN 53170:2009-08 에 따라 측정될 수 있다. 어림 견적을 낼 목적을 위하여, 상대 증발 속도는 상기 및 하기 언급되는 바와 같은 HSPiP 프로그램과 함께 한센 용해도 파라미터를 사용하여 계산될 수 있다.

[0042] 바람직하게, 제 2 유기 용매는 사용 압력에서, 매우 바람직하게는 대기압 (1013 hPa) 에서 170 내지 300 °C, 보다 바람직하게는 180 내지 270 °C, 특히 바람직하게는 200 내지 250 °C, 가장 바람직하게는 210 내지 240 °C 범위의 비점을 갖는다. 증발은 또한 예를 들어 열 및/또는 감압을 적용함으로써 가속화될 수 있다.

[0043] 바람직하게, 제 1 유기 용매의 비점은 제 2 유기 용매의 비점보다 적어도 10 °C, 더욱 바람직하게는 적어도 20 °C, 특히 바람직하게는 적어도 30 °C 더 높다.

[0044] 본 발명의 일 실시형태에서, 제 2 유기 용매의 25 °C에서의 증기압은 바람직하게는 0.07 내지 1.00 mmHg, 바람직하게는 0.07 내지 0.40 mmHg의 범위이다. 증기압 (VP) 은 OECD 가이드라인 104 에서 제안된 Knudsen-Cell을 사용하여 결정될 수 있다. 어림 견적을 낼 목적을 위하여, 상대 증발 속도는 상기 및 하기 언급되는 바와 같은 HSPiP 프로그램과 함께 한센 용해도 파라미터를 사용하여 계산될 수 있다.

[0045] 바람직하게, 조성물은 제 2 유기 용매를 1 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 25 중량%로 포함한다.

[0046] 바람직한 제 2 유기 용매는 14.0 내지 23.2 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 0.0 내지 12.5 MPa^{0.5} 범위의 H_b 및 0.0 내지 14.2 MPa^{0.5} 범위의 H_n의 한센 용해도 파라미터를 나타낼 수 있다. 더 바람직한 제 2 유기 용매는 15.0 내지 23.0 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 0.0 내지 8.0 MPa^{0.5} 범위의 H_b 및 0.0 내지 8.0 MPa^{0.5} 범위의 H_n의 한센 용해도 파라미터를 나타낸다.

[0047] 바람직하게, 제 2 유기 용매의 25 °C에서의 점도는 0.9 내지 10 mPas, 특히 1.0 내지 5 mPas, 보다 바람직하게는 1.1 내지 4 mPas, 가장 바람직하게는 1.2 내지 3 mPas이다. 추가의 실시형태에서, 제 2 유기 용매의 25 °C에서의 점도는 최대 6 mPas, 보다 바람직하게는 최대 5 mPas, 보다 더 바람직하게는 최대 4 mPas, 특히 바람직하게는 최대 3 mPas 이다. 점도는 TA Instruments 에 의해 제조된 AR-G2 유량계에서의 측정에 의해 25 °C 의 온도에서 측정된다. 이 측정은 40mm 평행판 지오메트리를 사용하여 10 내지 1000 s⁻¹의 전단 범위에서 수행될 수 있다.

[0048] 제 2 유기 용매의 유형은 중요하지 않다. 그러나, 방향족 화합물을 제 2 유기 용매로서 사용함으로써 놀랄 만한 개선이 달성될 수 있다. 방향족 탄화수소, 방향족 에스테르, 방향족 케톤 및 방향족 에테르가 바람직하다.

[0049] 이들 화합물의 바람직한 예는 하기 표에 제공된다.

용매 (제 2 용매)	Bpt (°C)	25°C에서의 VP (mm Hg)	RER
1,2,3-트리메틸-4-에틸벤젠	208	0.378	2.926
1-에틸-2-이소부틸벤젠	201	0.33	2.645
1-에틸-3-프로필벤젠	204	0.35	2.433
1,2-디메틸-3-프로필벤젠	204	0.302	2.381
펜틸벤젠	204	0.264	2.1
메틸 벤조에이트	200	0.353	2.036
부틸 페닐 에테르	209	0.213	1.604
p-n-부틸톨루엔	207	0.177	1.409
1,2,3-트리에틸벤젠	220	0.136	1.174
에틸 벤조에이트	213	0.168	1.117
헥실벤젠	224	0.087	0.756
벤질아세톤	234	0.106	0.741

[0050]

[0051] 본 발명의 일 실시형태에서, 제 2 유기 용매는 방향족 에스테르 화합물이다. 보다 바람직하게, 제 2 유기 용매는 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 부틸 페닐 에테르로 이루어진 리스트로부터 선택된다.

[0052] 제 2 유기 용매는 제 2 유기 용매의 기재와 관련하여 상기 언급한 바와 같은 요건을 충족시키는 2, 3, 4 또는 그 이상의 다른 용매의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0053] 본 발명의 특별한 실시형태에 따르면, 제 1 용매는 바람직하게 방향족 에테르 화합물이고, 제 2 용매는 방향족 에스테르 화합물이다. 추가 실시형태에서, 제 1 용매는 바람직하게 방향족 에테르 화합물이고 제 2 용매는 방향족 에테르 화합물이다.

[0054] 놀랍게도, 본 발명자들은 상이한 RER 값을 갖는 2 가지 용매의 조합이 상기 및 아래에서 언급된 바와 같이 고도로 한정된 구조의 잉크젯 인쇄를 가능하게 한다는 것을 발견했다. 상기 언급된 제 1 용매, 바람직하게 3-페녹시 톨루엔은 양호한 잉크젯 용매인 것으로 공지되어 있지만, 통상적으로 높은 점도 (~5 mPas) 를 가지므로 이들 용매는 단일 용매로서 양호한 잉크젯 인쇄 결과를 제공할 수 없다. 아니솔과 같이 점도가 낮은 용매를 첨가해도 문제가 해결되지 않는다. 본 발명자들은 3-페녹시 톨루엔에 비해 아니솔의 높은 휘발성은 증기압을 노즐 플레이트에 매우 가깝게 증가시키고 이것이 분사 성능에 영향을 미친다고 가정한다. 놀랍게도, 본 발명자들은 0.65 내지 10.0 범위의 RER 값 (부틸 아세테이트 = 100 기준) 을 갖는 제 2 용매를 사용하는 것이 놀라울 정도로 우수한 인쇄 결과를 제공한다는 것을 발견했다.

[0055] 비교 목적을 위해

용매 (제 2 용매)	Bpt (°C)	25°C에서의 VP (mm HG)	RER
아니솔	154	3.4	17.1

[0056]

[0057] 보통, 유기 용매 블렌드는 15 내지 80 mN/m 범위, 특히 20 내지 60 mN/m 범위, 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 포함할 수 있다. 표면 장력은 25 °C에서 FTA (First Ten Angstrom) 1000 접촉각 각도계를 사용하여 측정될 수 있다. 방법의 상세한 사항은 Roger P. Woodward, Ph.D. 에 의해 간행된 "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method" 와 같이 First Ten Angstrom 로부터 이용가능하다. 바람직하게는, 펜던트 드롭 방법이 표면 장력을 측정하는데 사용될 수 있다.

[0058] 본 발명의 조성물은 특히 유기 용매의 적어도 70 중량%, 특히 적어도 80 중량%, 바람직하게 적어도 90 중량% 을 포함할 수 있다.

[0059] 본 발명의 제형은 적어도 하나의 유기 반도체성 화합물 (OSC) 을 포함한다. OSC 화합물은 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재된 표준 재료로부터 선택될 수 있다.

[0060] OSC는 단량체성 화합물 (중합체 또는 거대분자와 비교하여 "저분자"라고도 함), 또는 단량체성 화합물로부터 선

택된 하나 이상의 화합물을 함유하는 혼합물, 분산액 또는 블렌드일 수 있다. 더욱이, OSC는 하기에 언급된 바와 같이 중합체 재료일 수 있다. 이에 더하여, OSC는 중합체성 화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 함유하는 혼합물, 분산액 또는 블렌드일 수 있다. 더욱이, OSC는 적어도 하나의 단량체성 OSC 화합물 및 적어도 하나의 중합체성 화합물을 함유하는 혼합물, 분산액 또는 블렌드일 수 있다.

[0061] 본 발명의 양태에 따르면, OSC는 바람직하게는 공액 방향족 분자이고, 바람직하게는 융합 또는 비융합된 3 개 이상의 방향족 고리를 함유한다. 비융합 고리는 예를 들어 연결기, 단일 결합 또는 스피로-연결을 통해 연결된다. 바람직한 단량체성 OSC 화합물은 5-, 6- 또는 7-원 방향족 고리로 이루어지고, 더 바람직하게는 5- 또는 6-원 방향족 고리만을 함유하는 기로부터 선택되는 하나 이상의 고리를 함유한다.

[0062] 방향족 고리 각각은 임의로 Se, Te, P, Si, B, As, N, O 또는 S, 바람직하게는 N, O 또는 S 로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다.

[0063] 방향족 고리는 알킬, 알콕시, 폴리알콕시, 티오알킬, 아실, 아릴 또는 치환된 아릴기, 할로젠, 특히 불소, 시아노, 니트로 또는 $-N(R^x)(R^y)$ (식 중, R^x 및 R^y 는 서로 독립적으로, H, 임의 치환된 알킬, 임의 치환된 아릴, 알콕시 또는 폴리알콕시 기를 나타냄)로 나타내어지는 임의 치환된 2차 또는 3차 알킬아민 또는 아릴아민으로 임의 치환될 수 있다. R^x 및/또는 R^y 가 알킬 또는 아릴을 나타내는 경우, 이는 임의로 플루오르화될 수 있다.

[0064] 바람직한 고리는 임의로 융합되거나, $-C(T^1)=C(T^2)-$, $-C\equiv C-$, $-N(R^z)-$, $-N=N-$, $-(R^z)C=N-$, $-N=C(R^z)-$ (식 중, T^1 및 T^2 는 서로 독립적으로 H, Cl, F, $-C\equiv N-$ 또는 저급 알킬기, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기를 나타내고, R^z 는 H, 임의 치환된 알킬 또는 임의 치환된 아릴을 나타냄)와 같은 공액 연결기에 의해 임의 연결된다. R^z 가 알킬 또는 아릴인 경우, 이는 임의로 플루오르화될 수 있다.

[0065] 바람직한 OSC 화합물은 축합 방향족 탄화수소 예컨대 테트라센, 크리센, 펜타센, 피렌, 페릴렌, 코로넨 또는 상기 언급된 가용성 치환 유도체; 올리고머성 파라 치환 페닐렌 예컨대 p-쿼터페닐 (p-4P), p-퀸키페닐 (p-5P), p-섹시페닐 (p-6P), 또는 상기 언급된 가용성 치환 유도체; 피라졸린 화합물; 벤지딘 화합물; 스틸벤 화합물; 트리아진; 치환 메탈로- 또는 메탈-프리 포르핀, 프탈로시아닌, 플루오로프탈로시아닌, 나프탈로시아닌 또는 플루오로나프탈로시아닌; C_{60} 및 C_{70} 풀러렌 또는 이의 유도체; N,N'-디알킬, 치환 디알킬, 디아릴 또는 치환 디아릴-1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실 디이미드 및 플루오로 유도체; N,N'-디알킬, 치환 디알킬, 디아릴 또는 치환 디아릴 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실 디이미드; 바토페난트롤린; 디페노퀸논; 1,3,4-옥사디아졸; 11,11,12,12-테트라시아노나프토-2,6-퀴노디메탄; α, α' -비스(디티에노[3,2-b:2',3'-d]티오펜); 2,8-디알킬, 치환 디알킬, 디아릴 또는 치환 디아릴 안트라디티오펜; 2,2'-비벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜으로부터 선택되는 소분자 (즉, 단량체성 화합물)를 포함한다. 바람직한 화합물은 상기 목록으로부터의 것 및 가용성인 이의 유도체이다.

[0066] 특히 바람직한 OSC 재료는 치환 폴리아센, 예컨대 6,13-비스(트리알킬실릴에틸)펜타센 또는 이의 유도체, 예컨대 5,11-비스(트리알킬실릴에틸)안트라디티오펜이고, 이는 US 6,690,029, WO 2005/055248 A1 또는 WO 2008/107089 A1의 실시예에 기재되어 있다. 또한 바람직한 OSC 재료는 폴리(3-치환 티오펜), 매우 바람직하게는 폴리(3-알킬티오펜) (P3AT) (식 중, 알킬기는 바람직하게는 직쇄형이고 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 가장 바람직하게는 4 내지 10 임, 예를 들어 폴리(3-헥실티오펜))이다.

[0067] 상기 및 하기에 언급된 본 발명을 수행하는데 유용한 OSC 재료는 경화성기를 포함할 수 있다. 경화성기는 불용성인 가교 결합된 재료를 형성하기 위해 비가역적으로 반응할 수 있는 관능기를 의미한다. 가교 결합은 가열 또는 UV-, 마이크로파, X-선 또는 전자 방출 조사에 의해 유지될 수 있다. 바람직하게, 단지 소량의 부산물만이 형성된다. 더욱이, 경화성기는 용이한 가교를 가능하게 하여, 가교 결합 (예를 들어, 열 가교 결합을 위한 $200\text{ }^\circ\text{C}$)을 수득하기 위해 소량의 에너지만이 필요하다.

[0068] 경화성기의 예는 이중 결합, 삼중 결합, 이중 및/또는 삼중 결합을 형성하기 위한 전구체, 부가 중합이 가능한 헤테로시클릭 잔기를 포함하는 단위이다.

[0069] 경화성기는 예를 들어 비닐, 알케닐, 바람직하게는 에테닐 및 프로페닐, C_{4-20} -시클로 알케닐, 아지드, 옥시란, 옥세탄, 디(히드로카르빌)아미노, 시아네이트 에스테르, 히드록시, 글리시딜에테르, C_{1-10} -알킬아크릴레이트, C_{1-10} -알킬메트 아크릴레이트, 알케닐옥시, 바람직하게는 에틸옥시, 퍼플루오로 알케닐옥시, 바람직하게는 퍼플루

오로에티닐옥시, 알킬닐, 바람직하게 에티닐, 말레산 이미드, 트리(C₁₋₄)-알킬실록시 및 트리(C₁₋₄)-알킬실릴을 포함한다. 특히 바람직한 것은 비닐 알케닐이다.

- [0070] 본 발명에 따른 조성물은 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.2 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 7 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 6 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 5 중량%의 유기 반도체성 화합물(바람직하게 분자량은 최대 5000 g/mol)을 포함할 수 있다. 백분율 데이터는 100%의 용매 또는 용매 혼합물에 관한 것이다. 조성물은 하나 이상, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 3개 초과 OSC 화합물을 포함할 수 있다.
- [0071] 더욱이, 본 발명의 조성물은 바람직하게 최대 5,000 g/mol의 분자량을 갖는 유기 반도체성 화합물을 바람직하게 적어도 1.0, 바람직하게 2.5, 보다 바람직하게 적어도 3.0, 가장 바람직하게 적어도 4.0 중량% 포함할 수 있다.
- [0072] 본원에서 사용된 유기 반도체 화합물은 순수한 성분 또는 둘 이상의 성분의 혼합물이고, 이중 하나 이상은 반도체성 특성을 가져야만 한다. 그러나, 혼합물의 사용의 경우, 각 성분이 반도체성 특성을 가질 필요는 없다. 따라서, 예를 들어 불활성 저분자량 화합물이 반도체성 저분자량 화합물과 함께 사용될 수 있다. 저분자량 화합물 또는 반도체성 특성을 갖는 중합체와 함께, 불활성 매트릭스 또는 결합체로서 역할하는 비전도성 중합체를 또한 사용할 수 있다. 본 출원의 목적의 경우, 잠재적으로 혼합된 비전도성 성분은 전자-광학적 비활성, 불활성, 수동 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다.
- [0073] 본 발명의 유기 반도체성 화합물은 바람직하게는 5,000 g/mol 이하, 더욱 바람직하게는 4,000 g/mol 이하의 분자량, 특히 바람직하게는 2,000 g/mol 이하의 분자량을 갖는다.
- [0074] 본 발명의 특별한 양태에 따르면, 유기 반도체성 화합물은 바람직하게는 적어도 550 g/mol, 특히 적어도 800 g/mol, 특히 적어도 900 g/mol, 보다 바람직하게는 적어도 950 g/mol의 분자량을 가질 수 있다.
- [0075] 추가의 실시형태에 따르면, 유기 반도체성 화합물은 바람직하게는 적어도 10,000 g/mol, 바람직하게는 적어도 20,000 g/mol, 보다 바람직하게는 적어도 50,000 g/mol, 가장 바람직하게는 적어도 100,000 g/mol의 분자량을 가질 수 있다. 적어도 5,000, 바람직하게는 적어도 10,000 g/mol의 분자량을 갖는 유기 반도체성 화합물은 중합체성 유기 반도체 화합물로 간주된다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 중합체성 유기 반도체성 화합물은 바람직하게 최대 20,000,000 g/mol, 바람직하게 최대 10,000,000 g/mol, 특히 바람직하게 최대 5,000,000 g/mol의 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게, 중합체성 유기 반도체성 화합물은 최대 1,000,000 g/mol, 보다 바람직하게 최대 500,000 g/mol, 특히 바람직하게 최대 300,000 g/mol의 분자량을 가질 수 있다. 놀라운 효과는 분자량이 10,000 내지 1,000,000 g/mol 범위, 바람직하게 20,000 내지 500,000 g/mol 범위, 보다 바람직하게 50,000 내지 300,000 g/mol 범위, 가장 바람직하게 100,000 내지 300,000 g/mol 범위인 유기 반도체성 화합물로 달성될 수 있다. 유기 반도체성 화합물의 분자량은 중량 평균에 관한 것이다. 중량 평균 분자량 M_w 는 폴리스틸렌 표준에 대해 겔 투과 크로마토그래피(GPC)와 같은 표준 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0076] 본 출원에서, 용어 "중합체"는 중합체성 화합물 및 덴드리머 모두를 의미한다. 본 발명에 따른 중합체성 화합물은 바람직하게는 10 내지 10,000, 더 바람직하게는 20 내지 5,000, 가장 바람직하게는 50 내지 2,000 구조 단위를 갖는다. 중합체의 분지 지수는 여기서 0(선형 중합체, 분지 부분 없음) 내지 1(완전 분지형 덴드리머)이다.
- [0077] 유기 재료로서 중합체를 포함하는 OLED는 흔히 또한 PLED(PLED = 중합체성 발광 다이오드)로서 공지된다. 이의 단순한 제조는 상응하는 전계발광 디바이스의 저렴한 제조를 보장한다.
- [0078] PLED는 그 자체에 OLED의 가능한 한, 모든 기능(전하 주입, 전하 수송, 재결합)을 조합할 수 있는 하나의 층으로만 이루어지거나, 이는 개별적으로 또는 부분적으로 조합된 각각의 기능을 포함하는 다수의 층으로 이루어진다. 상응하는 특성을 갖는 중합체의 제조를 위해, 중합은 상응하는 기능을 취하는 상이한 단량체를 사용하여 수행된다.
- [0079] 놀라운 개선은 높은 용해도를 갖는 하나 이상의 유기 반도체성 화합물로 달성될 수 있다. 바람직한 유기 반도체성 화합물은 17.0 내지 20.0 MPa^{0.5} 범위의 H_d , 2 내지 10.0 MPa^{0.5} 범위의 H_p 및 0.0 내지 15.0 MPa^{0.5} 범위의 H_0 의 한센 용해도 파라미터를 포함할 수 있다. 보다 바람직한 유기 반도체성 화합물은 17.5 내지 19.0

MPa^{0.5} 범위의 H_d, 3.5 내지 8.0 MPa^{0.5} 범위의 H_p 및 3.0 내지 10.0 MPa^{0.5} 범위의 H_n의 한센 용해도 파라미터를 포함한다.

[0080] 놀라운 효과는 한센 용해도 파라미터에 따라 결정된, 적어도 3.0 MPa^{0.5}, 바람직하게 적어도 4.5 MPa^{0.5}, 더욱 바람직하게 적어도 5.0 MPa^{0.5}의 반경을 갖는 유기 반도체성 화합물로 달성될 수 있다.

[0081] 한센 용해도 파라미터는 Hanson 및 Abbot 등에 의해 제공된 Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, C. M. Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC 을 참조로 하여 Hansen Solubility Parameters in Practice HSPiP 4th edition, (Software version 4.0.7) 에 따라 결정될 수 있다.

[0082] 위치 H_d, H_p 및 H_n 는 반지름이 용해도가 신장되는 거리를 산출할 때 유기 반도체성 화합물의 중심에 대한 3차원 공간에서의 좌표인데, 즉 반지름이 크면 이는 재료를 용해시킬 용매를 더 많이 포함할 것이고 반대로 반지름이 작으면 제한된 수의 용매가 유기 반도체성 화합물을 용해시킬 것이다.

[0083] 본 발명의 특수 양태에 따르면, 유기 반도체성 화합물은 높은 유리 전이 온도를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 유기 반도체성 화합물은 적어도 70°C, 특히 적어도 100°C 및 보다 바람직하게 적어도 125°C의 DIN 51005 (Version 2005-08) 에 따라 결정된 유리 전이 온도를 가질 수 있다.

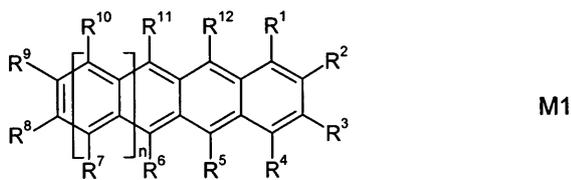
[0084] 본 발명의 특수 구현예에 따르면, OSC 는 OFET 의 반도체성 채널에서 활성 채널 재료로서, 또는 유기 정류 다이오드의 층 엘리먼트로서 사용될 수 있다.

[0085] OFET 층이 활성 채널 재료로서 OSC 를 함유하는 OFET 디바이스의 경우, 이는 n- 또는 p-형 OSC 일 수 있다. 반도체성 채널은 또한 동일한 유형, 즉 n- 또는 p-형의 2 이상의 OSC 화합물의 복합물일 수 있다. 또한, p-형 채널 OSC 화합물은 예를 들어 OSC 층의 도핑의 효과를 위해 n-형 OSC 화합물과 혼합될 수 있다. 다층 반도체가 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, OSC 는 절연체 계면 근처의 진성 (intrinsic) 일 수 있고, 고도로 도핑된 영역은 추가로 진성 층 (intrinsic layer) 다음에 코팅될 수 있다.

[0086] 바람직한 OSC 화합물은 1x10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹ 초과, 매우 바람직하게는 1x10⁻² cm²V⁻¹s⁻¹ 초과의 FET 이동성을 갖는다.

[0087] 특히 바람직한 단량체성 OSC 화합물은 US 6,690,029, WO 2005/055248 A1 또는 US 7,385,221 의 실시예에 개시된 바와 같은, 치환 올리고아센 예컨대 펜타센, 테트라센 또는 안트라센, 또는 이의 헤테로시클릭 유도체, 예컨대 비스(트리알킬실릴에틸닐) 올리고아센 또는 비스(트리알킬실릴에틸닐) 헤테로아센으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0088] 특히 바람직한 단량체성 OSC 화합물은 하기 식 M1 (폴리아센) 로부터 선택된다:



[0089]

[0090] 식 중, 동일 또는 상이할 수 있는 각각의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ 및 R¹² 은 독립적으로 수소; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드록카르빌기; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시기; 임의 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 임의 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카르바모일기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀기 (-C(=O)-X, 식 중, X 는 할로겐 원자를 나타냄); 포르밀기 (-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기; 임의 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃ 기; 할로기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환된 실릴 또는 알킬실릴기를 나타내고;

[0091] 독립적으로 각각의 쌍 R¹ 및 R², R² 및 R³, R³ 및 R⁴, R⁷ 및 R⁸, R⁸ 및 R⁹, R⁹ 및 R¹⁰ 은 임의로 가교되어 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 식 -N(R^a)- (식 중, R^a 는 수소 원자 또는 임의 치환된 탄화수소기임) 의 기에 의해 삽입될 수 있거나 임의로 치환될 수 있고;

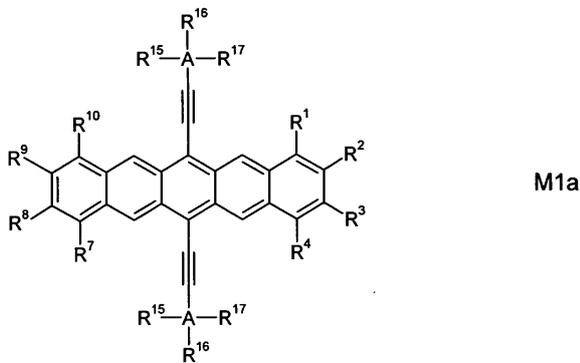
[0092] 폴리아센 골격의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te 로부터 선택되는 헤테로 원자에 의해 임의로 치환될 수 있고;

[0093] 독립적으로 폴리아센의 인접 고리 지점에 위치한 치환기 R¹-R¹² 중 임의의 둘 이상은 함께 O, S 또는 -N(R^a) (식 중 R^a 는 상기 정의된 바와 같음) 에 의해 임의로 삽입된 추가적인 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리 또는 폴리아센에 융합된 방향족 고리계를 임의로 구성할 수 있고;

[0094] n 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 바람직하게는 n 은 0, 1 또는 2 이고, 가장 바람직하게는 n 은 0 또는 2 이고, 이는 폴리아센 화합물이 펜타센 화합물 (n=2 인 경우) 또는 "유사 펜타센 (pseudo pentacene)" 화합물 (n=0 인 경우) 인 것을 의미한다.

[0095] 바람직하게, 식 M1에 따른 화합물은 예를 들어 식 (L-I), (L-II) 및 (L-III) 을 각각 언급한 문헌 WO 2011/076325에 기재된 용해성 구조 엘리먼트를 포함할 수 있다. 문헌 WO 2011/076325는 이들을 언급함으로써 본 발명에 포함된다.

[0096] 매우 바람직한 것은 하기 식 M1a (치환된 펜타센) 의 화합물이다:



[0097]

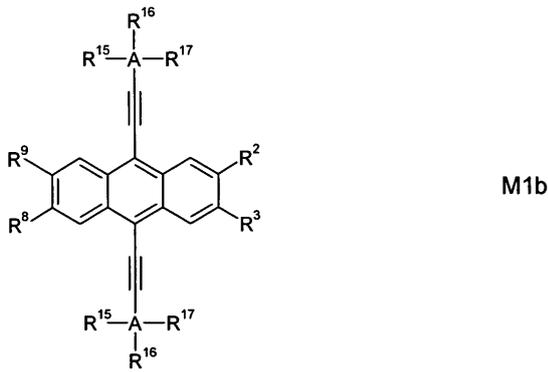
[0098] 식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ 은 각각 독립적으로 동일 또는 상이하고, 각각은 독립적으로 H; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드로카르빌기; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시기; 임의 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 임의 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카르바모일기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀기 (-C(=O)-X, 여기서 X 는 할로젠 원자를 나타냄); 포르밀기 (-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기; 임의 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃ 기; 할로기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환된 실릴기를 나타내고; A 는 규소 또는 게르마늄을 나타내고;

[0099] 독립적으로 각각의 쌍 R¹ 및 R², R² 및 R³, R³ 및 R⁴, R⁷ 및 R⁸, R⁸ 및 R⁹, R⁹ 및 R¹⁰, R¹⁵ 및 R¹⁶, 및 R¹⁶ 및 R¹⁷ 은 임의로 서로 가교되어 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 이 포화 또는 불포화 고리는 임의로 산소 원자, 황 원자 또는 식 -N(R^a)- (식 중, R^a 는 수소 원자 또는 탄화수소기임) 의 기에 의해 삽입되거나 또는 임의 치환되고;

[0100] 폴리아센 골격의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te 로부터 선택되는 헤테로 원자에 의해 임의로 치환된다.

[0101] 바람직하게, 식 M1a 에 따른 화합물은 예를 들어 식 (L-I), (L-II) 및 (L-III) 을 각각 언급한 문헌 WO 2011/076325에 기재된 용해성 구조 엘리먼트를 포함할 수 있다. 문헌 WO 2011/076325는 이들을 언급함으로써 본 발명에 포함된다.

[0102] 또한 바람직한 것은 하기 식 M1b (치환된 헥테로아센) 의 화합물이다:



[0103]

[0104] 식 중, R², R³, R⁸, R⁹, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ 은 각각 독립적으로 동일 또는 상이하고 각각은 독립적으로 H; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드록카르빌기; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시기; 임의 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 임의 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카르바모일기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀기 (-C(=O)-X, 식 중 X 는 할로겐 원자를 나타냄); 포르밀기 (-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기; 임의 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃ 기; 할로기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환된 실릴기를 나타내고; A 는 규소 또는 게르마늄을 나타내고;

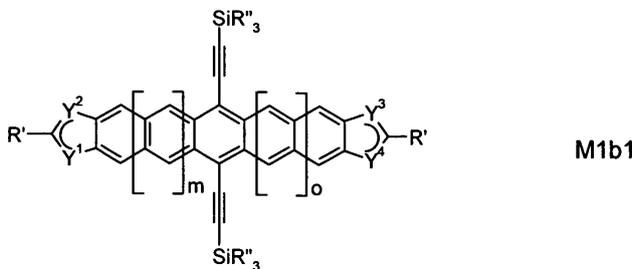
[0105] 독립적으로 각각의 쌍 R² 및 R³, R⁸ 및 R⁹, R¹⁵ 및 R¹⁶, 및 R¹⁶ 및 R¹⁷ 은 임의로 가교되어 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 이 포화 또는 불포화 고리는 임의로 산소 원자, 황 원자 또는 식 -N(R^a)- (여기서 R^a 는 수소 원자 또는 탄화수소기임) 의 기에 의해 삽입되고, 임의 치환되고;

[0106] 폴리아센 골격의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te 로부터 선택되는 헥테로 원자에 의해 임의 치환된다.

[0107] 특히 바람직한 것은 R² 및 R³, 그리고 R⁸ 및 R⁹ 중 적어도 한 쌍이 서로 가교되어, 산소 원자, 황 원자 또는 식 -N(R^a)- (여기서 R^a 는 수소 원자 또는 탄화수소 기임) 의 기에 의해 삽입되고 임의로 치환되는 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 하위 식 M1b 의 화합물이다.

[0108] 바람직하게, 식 M1b에 따른 화합물은 예를 들어 식 (L-I), (L-II) 및 (L-III) 을 각각 언급한 문헌 WO 2011/076325에 기재된 용해성 구조 엘리먼트를 포함할 수 있다. 문헌 WO 2011/076325는 이들을 언급함으로써 본 발명에 포함된다.

[0109] 특히 바람직한 것은 하위 식 M1b1 (실릴에틸화된 헥테로아센) 의 화합물이다:

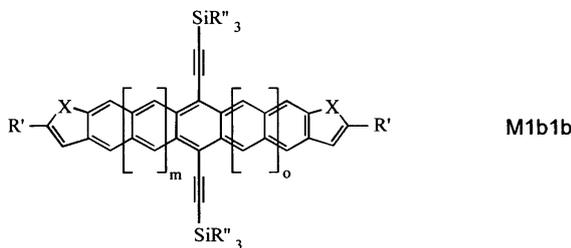
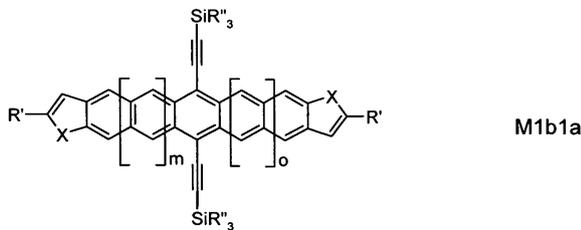


[0110]

[0111] 식 중,

[0112] Y¹ 및 Y² 중 하나는 -CH= 또는 =CH- 를 나타내고 다른 하나는 -X- 를 나타내고, Y³ 및 Y⁴ 중 하나는 -CH= 또는 =CH- 를 나타내고 다른 하나는 -X- 를 나타내고,

- [0113] X 는 -O-, -S-, -Se- 또는 -NR^m- 이고,
- [0114] R' 는 H, F, Cl, Br, I, CN, 1 내지 20 개, 바람직하게는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖고 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화되는 직쇄형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시, 탄소수 6 내지 30 개의 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 아릴, 바람직하게는 C₆F₅, 또는 CO₂R^m (R^m 은 H, 탄소수 1 내지 20 개의 임의로 플루오르화된 알킬, 또는 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 탄소수 5 내지 20 개의 임의로 플루오르화된 아릴임) 이고,
- [0115] R^m 은 다수가 서로 독립적으로 존재하는 경우, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8 개의 환형, 직쇄형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시, 또는 탄소수 2 내지 30 개의 아릴이고, 이들 모두는 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화되고, SiR^m₃ 은 바람직하게는 트리알킬실릴이고,
- [0116] R^m 은 H 또는 탄소수 1 내지 10 개의 환형, 직쇄형 또는 분지형 알킬, 바람직하게는 H 이고,
- [0117] m 은 0 또는 1 이고,
- [0118] o 는 0 또는 1 이다.
- [0119] 특히 바람직한 것은 식 M1b1 (식 중, m 및 o 는 0 이고/이거나 X 는 S 이고/이거나 R' 은 F 임) 의 화합물이다.
- [0120] 바람직한 실시형태에서, 하위 식 M1b1 의 화합물이 제공되고, 하기 식의 안티- 및 신-이성질체의 혼합물로서 사용된다.



- [0121] .
- [0122] 식 중,
- [0123] X, R, R', R'', m 및 o 는 서로 독립적으로 식 M1b1 에 주어진 의미 중 하나 또는 상기 및 하기에 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고, X 는 바람직하게는 S 이고, m 및 o 는 바람직하게는 0 이다.
- [0124] 상기 및 하기에 사용되는 용어 "카르빌기" 는 (예를 들어 -C≡C- 와 같은) 임의의 비탄소 원자 없이 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하거나, N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 비탄소 원자와 임의로 조합되는 (예를 들어 카르보닐 등) 임의의 1가 또는 다가 유기 라디칼 부분을 나타낸다. 용어 "히드로카르빌기" 는, 하나 이상의 H 원자를 추가로 함유하고 예를 들어 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 카르빌기를 나타낸다.
- [0125] 3 개 이상의 C 원자의 사슬을 포함하는 카르빌 또는 히드로카르빌기는 또한 직쇄형, 분지형 및/또는 환형일 수 있고, 스피로 및/또는 융합 고리를 포함할 수 있다.
- [0126] 바람직한 카르빌 및 히드로카르빌기는 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 및 알콕시카르보닐옥시를 포함하고, 이들 각각은 임의로 치환되고 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 더 바람직하게는 1 내지 18 개의 C 원자를 갖고, 또한 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 탄소수 6 내지 25 개의 임의 치환된 아릴 또는 아릴옥시, 또한 알킬아릴옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시를 포함하고, 이들 각각은 임의 치환되고 6 내지 40, 바람직하게는 7 내지 40 개의 C 원자를 갖고, 이들 모든 기는 임의로 하나 이상의 헤테로 원자, 특히 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 및 Ge 로부터 선택된 헤테로

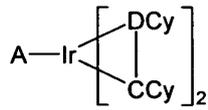
원자를 함유한다.

- [0127] 카르빌 또는 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화 비시클릭 (acyclic) 기, 또는 포화 또는 불포화 시클릭기일 수 있다. 불포화 비시클릭 또는 시클릭기, 특히 아릴, 알케닐 및 알킬닐기 (특히 에틸닐) 가 바람직하다. C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드로카르빌기가 비시클릭인 경우, 그 기는 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드로카르빌기는 예를 들어 C₁-C₄₀ 알킬기, C₂-C₄₀ 알케닐기, C₂-C₄₀ 알킬닐기, C₃-C₄₀ 알릴기, C₄-C₄₀ 알킬디에닐기, C₄-C₄₀ 폴리에닐기, C₆-C₁₈ 아릴기, C₆-C₄₀ 알킬아릴기, C₆-C₄₀ 아릴알킬기, C₄-C₄₀ 시클로알킬기, C₄-C₄₀ 시클로알케닐기 등을 포함한다. 상기 기 중에서 바람직한 것은 각각 C₁-C₂₀ 알킬기, C₂-C₂₀ 알케닐기, C₂-C₂₀ 알킬닐기, C₃-C₂₀ 알릴기, C₄-C₂₀ 알킬디에닐기, C₆-C₁₂ 아릴기 및 C₄-C₂₀ 폴리에닐기이다. 또한, 예를 들어 실릴기, 바람직하게 트리알킬실릴기에 의해 치환되는 알킬닐기, 바람직하게는 에틸닐과 같은 헤테로 원자를 가지는 기 및 탄소 원자를 가지는 기의 조합물이 포함된다.
- [0128] 아릴 및 헤테로아릴은 바람직하게는, 축합 고리를 또한 포함할 수 있고 하나 이상의 기 L 에 의해 임의 치환되는, 25 개 이하의 C 원자를 가지는 모노-, 비- 또는 트리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고, 여기서 L 은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 12 개의 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐 또는 알콕시카르보닐기이고, 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl로 대체될 수 있다.
- [0129] 특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴기는 페닐이고, 여기서 또한 하나 이상의 CH 기는 N, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 디티에노티오펜, 플루오렌 및 옥사졸로 대체될 수 있고, 이들 모두는 비치환되거나, 상에서 정의된 L 에 의해 단일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0130] 상기 식 및 하위 식에서 특히 바람직한 치환기 R, R^S 및 R¹⁻¹⁷ 은 탄소수 1 내지 20 개의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 (이는 비치환되거나 F, Cl, Br 또는 I 로 단일치환 또는 다치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 각각의 경우 서로 독립적으로 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR^b-, -SiRR^c-, -CX¹=CX²- 또는 -C≡C- 에 의해 임의로 대체됨) 로부터 선택되거나, 1 내지 30 개의 탄소 원자를 바람직하게는 갖는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내며, 이때 R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12 개의 알킬이고, X¹ 및 X² 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 이다.
- [0131] R¹⁵⁻¹⁷ 및 R" 은 바람직하게는 C₁-C₄₀-알킬기, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필, C₆-C₄₀-아릴기, 바람직하게는 페닐, C₆-C₄₀-아릴알킬기, C₁-C₄₀-알콕시기 또는 C₆-C₄₀-아릴알킬옥시로부터 선택되는 동일 또는 상이한 기이고, 여기서 이들 기 모두는 예를 들어 하나 이상의 할로젠 원자에 의해 임의 치환된다. 바람직하게는, R¹⁵⁻¹⁷ 및 R" 은 각각 독립적으로 임의 치환된 C₁₋₁₂-알킬, 더 바람직하게는 C₁₋₄-알킬, 가장 바람직하게는 C₁₋₃-알킬, 예를 들어 이소프로필, 및 임의 치환된 C₆₋₁₀-아릴, 바람직하게는 페닐로부터 선택된다. 또한 바람직한 것은 식 -SiR¹⁵R¹⁶ (식 중, R¹⁵ 는 상기 정의된 바와 같고, R¹⁶ 은 Si 원자와 함께 시클릭 실릴 알킬기를 형성하고, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 8 임) 의 실릴기이다.
- [0132] 한 바람직한 구현예에서, 모든 R¹⁵⁻¹⁷ 또는 모든 R" 은 동일한 기, 예를 들어 트리이소프로필실릴에서와 같은 동일한, 임의 치환된 알킬기이다. 더 바람직하게는, 모든 R¹⁵⁻¹⁷ 또는 모든 R" 은 동일한, 임의 치환된 C₁₋₁₀, 더 바람직하게는 C₁₋₄, 가장 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬기이다. 이러한 경우에 바람직한 알킬기는 이소프로필이다.
- [0133] 바람직한 기 -SiR¹⁵R¹⁶R¹⁷ 및 SiR³ 은 제한 없이, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴, 디메틸프로필실릴, 디메틸이소프로필실릴, 디프로필메틸실릴, 디이소프로필메틸실릴, 디프로필에틸실릴, 디이소프로필에틸실릴, 디에틸이소프로필실릴, 트리이소프로필실릴, 트리메톡시실릴, 트리에톡시실릴, 트리페닐실릴, 디페닐이소프로필실릴, 디이소프로필페닐실릴, 디페닐에틸실릴, 디에틸페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 트리페톡시실릴, 디메틸메톡시실릴, 디메틸페톡시실릴, 메틸메톡시페닐실릴 등을 포함하고, 여기서 알킬, 아릴 또는 알콕시기는 임의 치환된다.

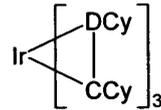
[0134] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, OSC 재료는 유기 발광 재료 및/또는 전하 수송 재료이다. 유기 발광 재료 및 전하 수송 재료는 당업자에게 공지되고 문헌에 기재된 표준 재료로부터 선택될 수 있다. 본 출원에 따른 유기 발광 재료는 400 내지 700 nm 범위의 λ_{max} 를 갖는 빛을 방출하는 재료를 의미한다.

[0135] 적합한 인광 화합물은 특히 적합한 여기시에 바람직하게는 가시 영역의 빛을 방출하고 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과 및 84 미만, 더 바람직하게는 56 초과 및 80 미만의 원자 번호를 갖는 하나 이상의 원자를 함유한다. 사용된 인광 방출체는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 플래티늄, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐 또는 플래티늄을 함유하는 화합물이다.

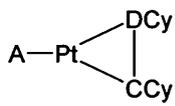
[0136] 특히 바람직한 유기 인광 화합물은 하기 식 (1) 내지 (4) 의 화합물이다:



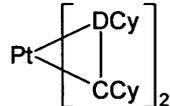
식 (1)



식 (2)



식 (3)



식 (4)

[0137]

[0138] 식 중,

[0139] DCy 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 공여체 원자, 바람직하게는 질소, 카르벤 형태의 탄소 또는 인 (이를 통해 시클릭기는 금속에 결합됨) 을 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R^{18} 을 가질 수 있는 시클릭기이고; 기 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해 서로 연결되고;

[0140] CCy 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 탄소 원자 (이를 통해 시클릭기가 금속에 결합됨) 를 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R^{18} 을 가질 수 있는 시클릭기이고;

[0141] A 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 단일음이온성, 2좌 킬레이트 리간드, 바람직하게는 디케토네이트 리간드이고;

[0142] R^{18} 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 탄소수 1 내지 20 개의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-NR^{19}-$, $-CONR^{19}-$, $-CO-O-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 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^{18} 라디칼로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R^{18} 은 결국 함께 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0143] R^{19} 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20 개의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 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^{18} 라디칼에 의해 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이다.

[0144] 다수의 라디칼 R^{18} 사이의 고리계의 형성은 가교가 DCy 및 CCy 기 사이에 또한 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

[0145] 또한, 다수의 라디칼 R^{18} 사이의 고리계의 형성은 가교가 또한 2 또는 3 개의 리간드 CCy-DCy 사이 또는 1 또는 2 개의 리간드 CCy-DCy 사이 및 리간드 A 에 존재하여, 다좌 (polydentate) 또는 폴리포달 리간드 계를 산출할 수 있다는 것을 의미한다.

[0146] 본 발명의 목적의 경우, 아릴기는 적어도 6 개의 탄소 원자들을 포함하고; 본 발명의 목적의 경우, 헤테로아릴

기는 적어도 2 개의 탄소 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하며, 단 C 원자들 및 헤테로 원자들의 합은 적어도 5 이다. 헤테로원자들은 바람직하게 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴기 또는 헤테로아릴기는 여기서 단순 (simple) 방향족 고리, 즉, 벤젠 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 의미하는 것으로 의도된다.

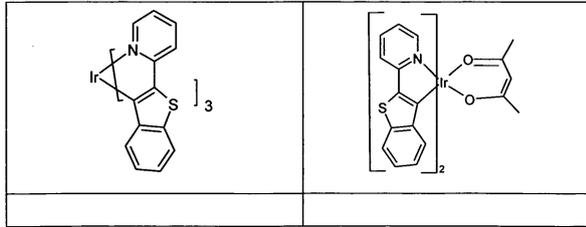
[0147] 본 발명의 목적의 경우, 방향족 고리계는 고리계 내에 적어도 6 개의 C 원자들을 함유한다. 본 발명의 목적의 경우 헤테로방향족 고리계는 고리계 내에 적어도 2 개의 C 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하고, 단 C 원자들 및 헤테로원자들의 합은 적어도 5 이다. 헤테로원자들은 N, O 및/또는 S 로부터 선택되는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적의 경우, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기만을 포함할 필요는 없으며, 그 대신에 부가하여 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 짧은 비방향족 단위 (바람직하게 H 이외의 원자들의 10% 미만), 예컨대, sp³-혼성화된 C, N 또는 O 원자 또는 카르보닐기에 의해 인터럽트될 수도 있는, 계를 의미하는 것으로 의도된다. 이로써, 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤, 벤조페논 등과 같은 계들이 또한 본 발명의 목적의 경우 방향족 고리계인 것으로 여겨지는 것으로 의도된다. 마찬가지로 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 단일 결합들, 예를 들어 비페닐, 테르페닐 또는 비피리딘에 의해 서로 연결되는 계를 의미하는 것으로 의도된다.

[0148] 본 발명의 목적의 경우, 부가하여 개별 H 원자들 또는 CH₂ 기들이 상기 언급된 기들에 의해 치환될 수도 있는, C₁- 내지 C₄₀-알킬기는, 특히 바람직하게 라디칼들 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, t-펜틸, 2-펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, s-헥실, t-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 네오헥실, 시클로헥실, 2-메틸페닐, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 시클로헵틸, 1-메틸시클로헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 시클로옥틸, 1-비시클로[2.2.2]옥틸, 2-비시클로[2.2.2]옥틸, 2(2,6-디메틸)옥틸, 3(3,7-디메틸)옥틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸 및 2,2,2-트리플루오로에틸을 의미하는 것으로 의도된다. C₂- 내지 C₄₀-알킬기는 바람직하게 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸을 의미하는 것으로 의도된다. C₁- 내지 C₄₀-알콕시기는 바람직하게 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하는 것으로 의도된다. 각각의 경우에 상기 언급된 라디칼들 R에 의해 치환될 수도 있고 임의의 원하는 위치들을 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수도 있는, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 벤조플루오렌, 디벤조플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, cis- 또는 trans-인덴노플루오렌, cis- 또는 trans-모노벤조인덴노플루오렌, cis- 또는 trans-디벤조인덴노플루오렌, 트루센, 이소트루센, 스피로트루센, 스피로이소트루센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프트이미다졸, 페난트림이다졸, 피리디מיד아졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프트옥사졸, 안트로옥사졸, 페난트로옥사졸, 이소옥사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기들을 의미하는 것으로 의도된다.

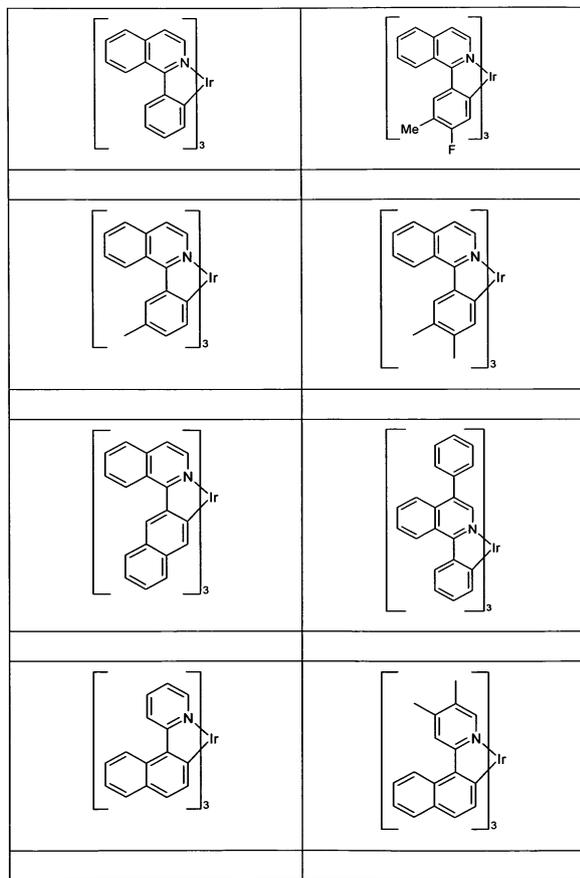
[0149] 바람직하게, 식 (1), (2), (3) 및 (4)에 따른 반도체성 화합물은 예를 들어 식 (L-I), (L-II) 및 (L-III) 을 각각 언급한 문헌 WO 2011/076325에 기재된 용해성 구조 엘리먼트를 포함할 수 있다. 문헌 WO 2011/076325는 이들을 언급함으로써 본 발명에 포함된다.

[0150] 상기에 기재된 방출체의 예는 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 04/081017, WO 05/033244, WO 05/042550, WO 05/113563, WO 06/008069, WO 06/061182, WO 06/081973 및 DE 102008027005 에 의해 드러난다. 일반적으로, 인광 OLED 에 관해 선행기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 공지된 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하고, 당업자는 발명 단계 없이 추가적인 인광 화합물을 사용할 수 있을 것이다. 특히, 어느 인광 착물이 어느 방출 색채를 방출하는지는 당업자에게 공지되어 있다.

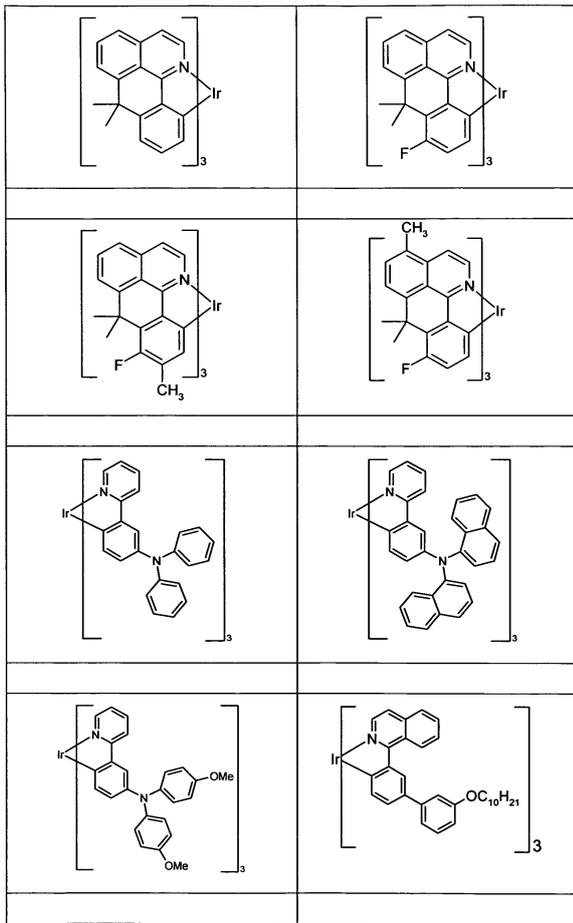
[0151] 바람직한 인광 화합물의 예가 아래 표에 나타나 있다.



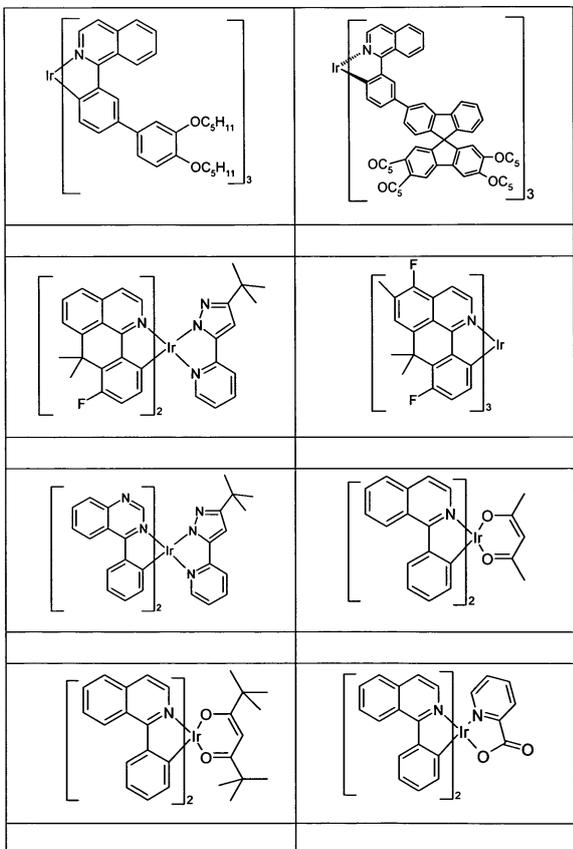
[0152]



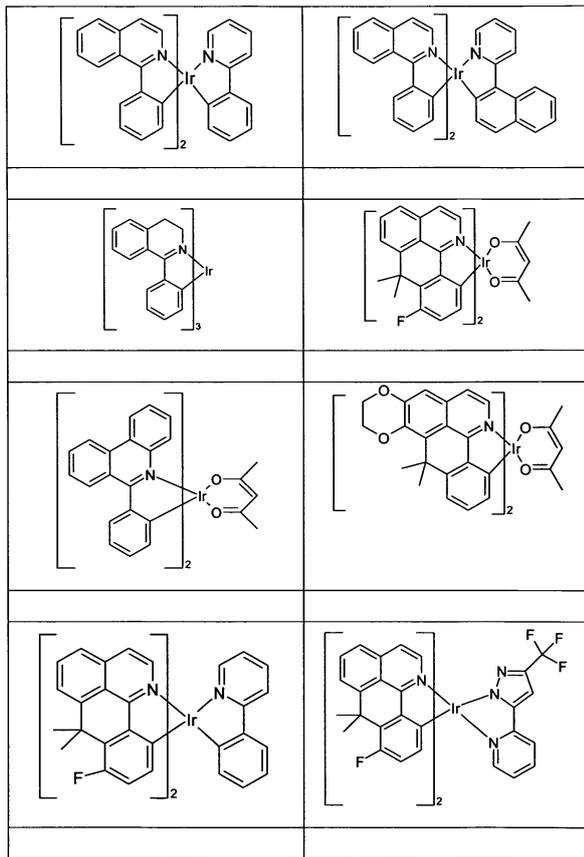
[0153]



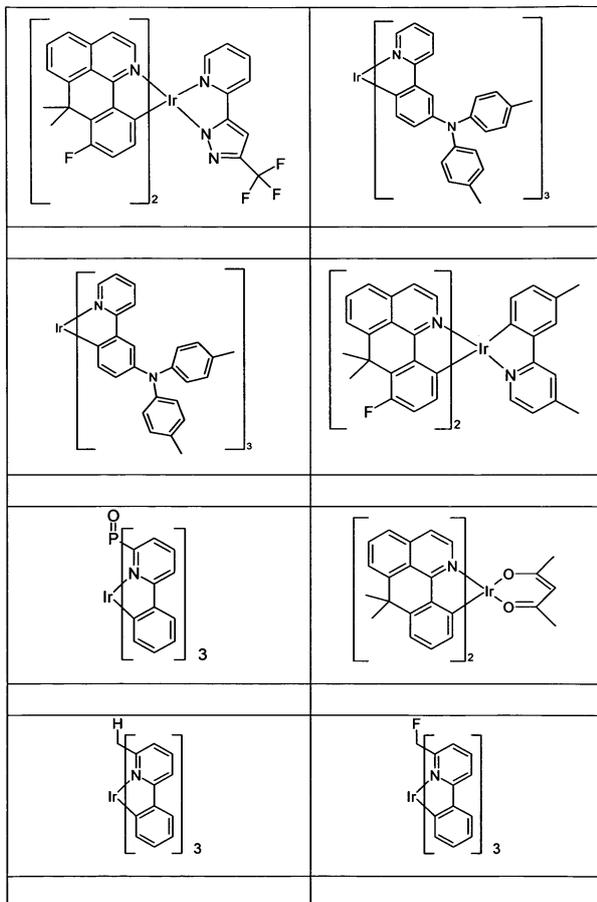
[0154]



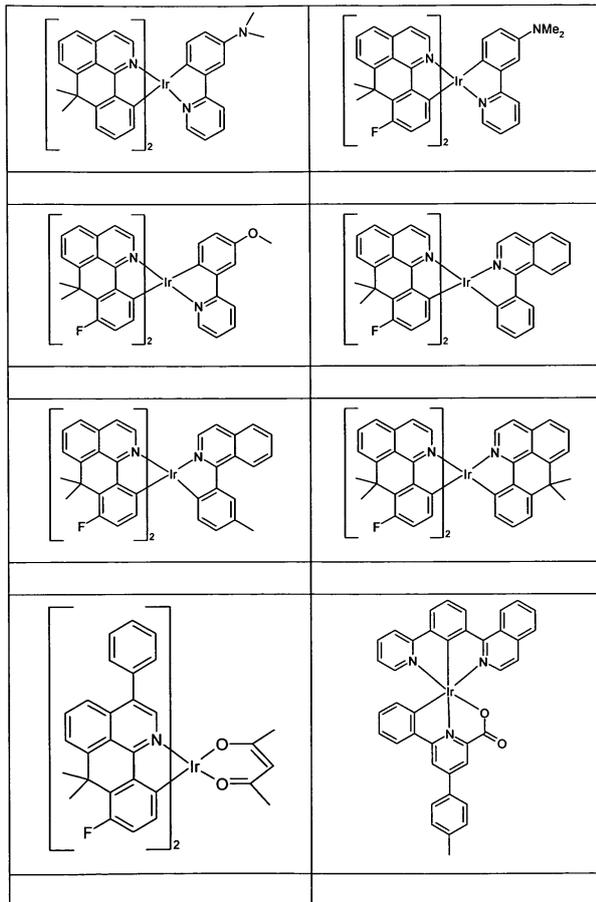
[0155]



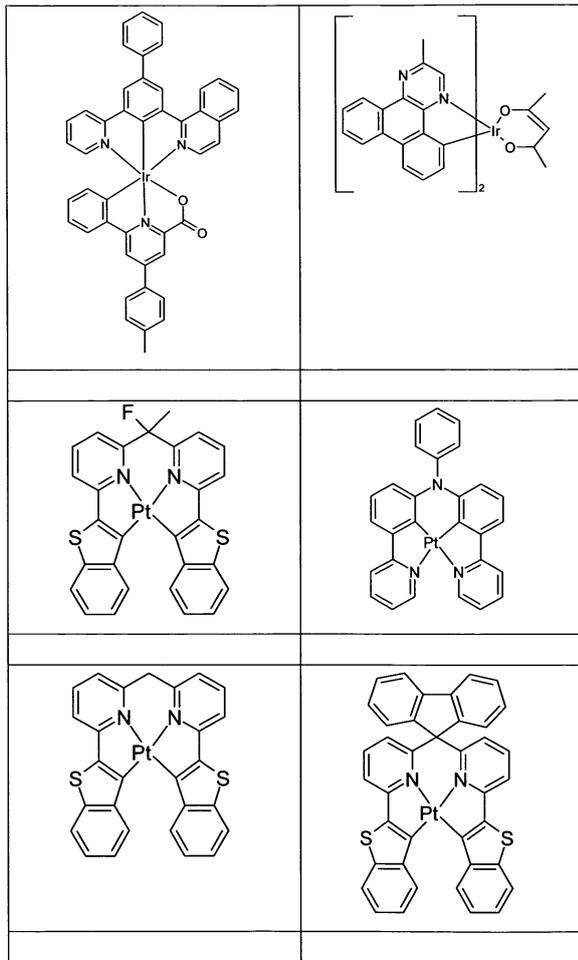
[0156]



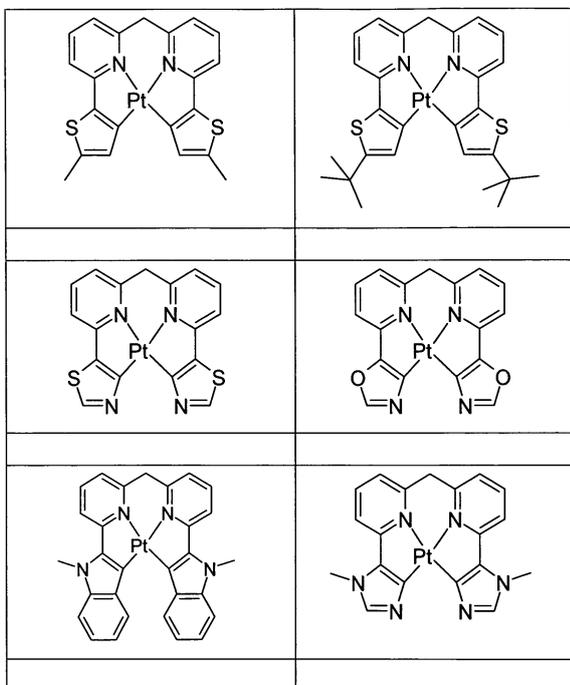
[0157]



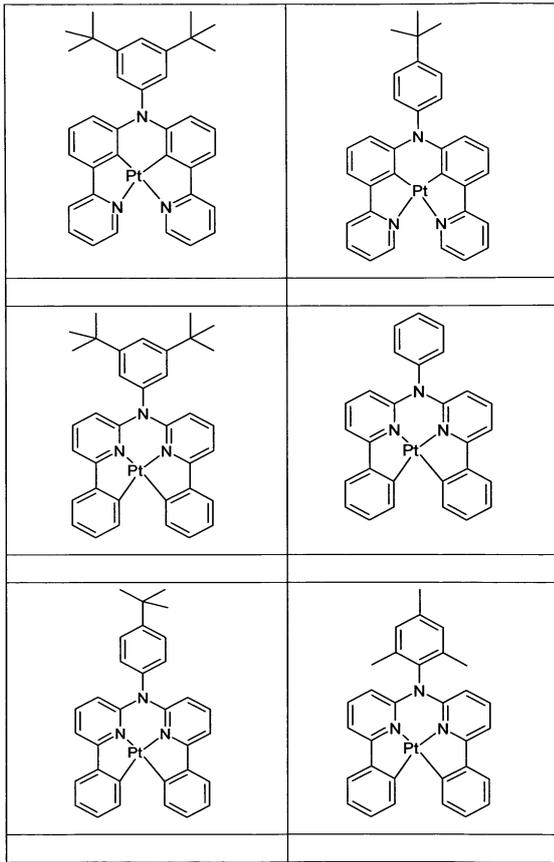
[0158]



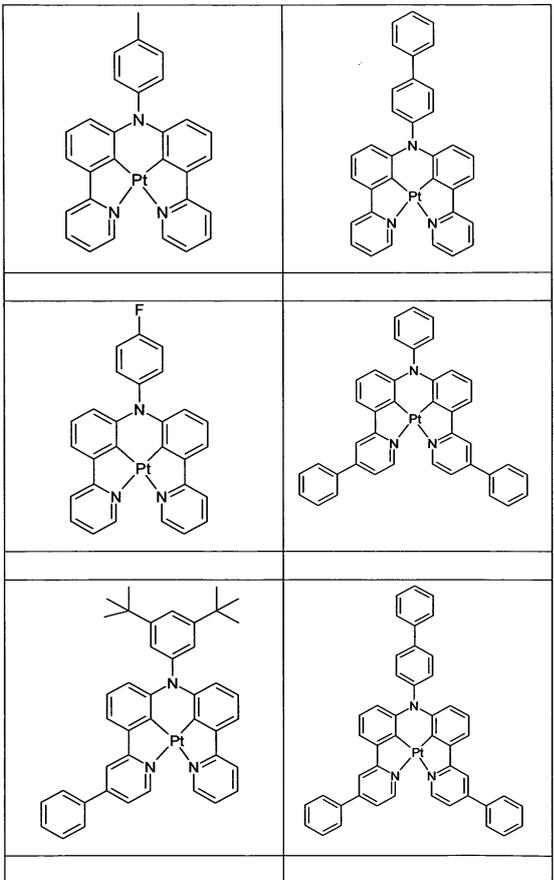
[0159]



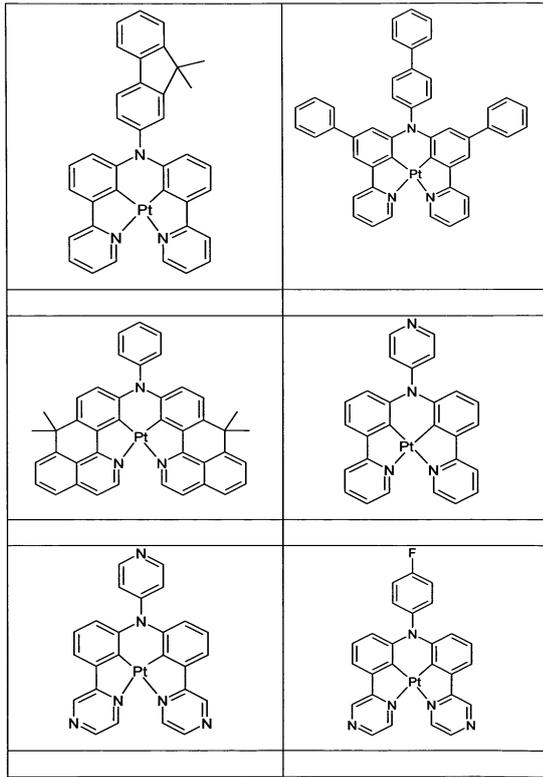
[0160]



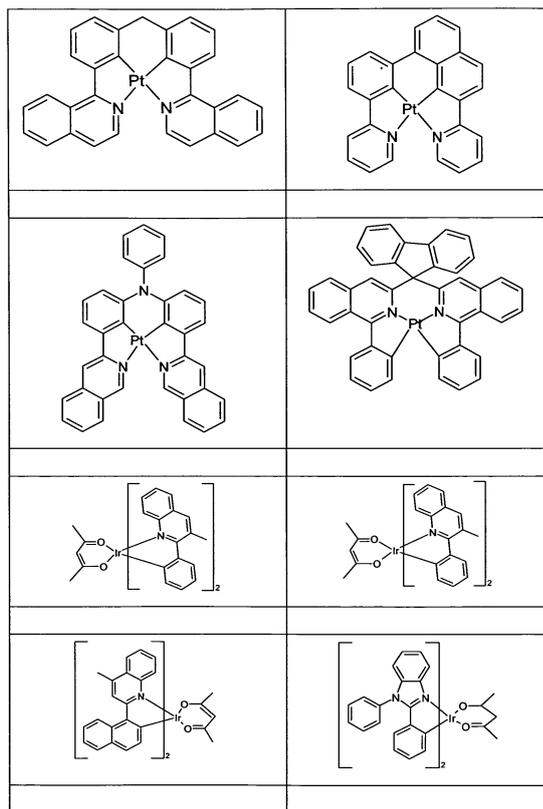
[0161]



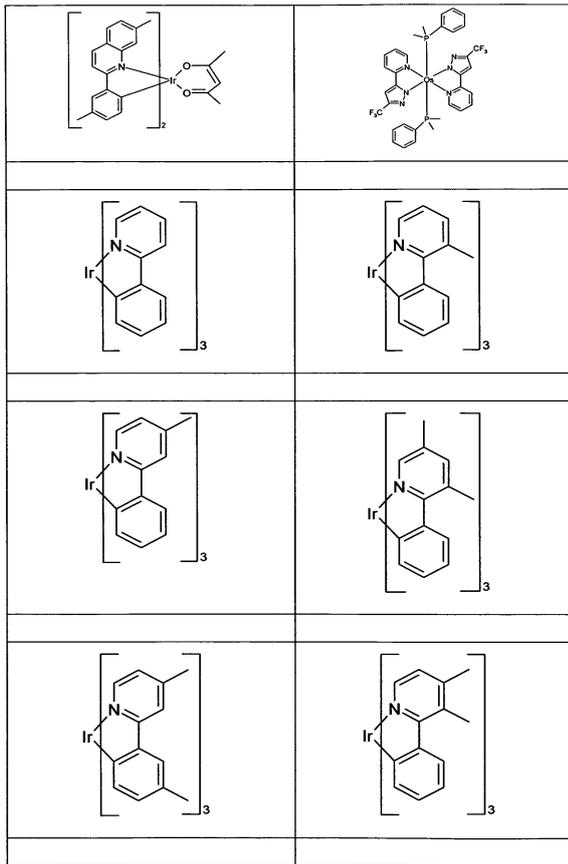
[0162]



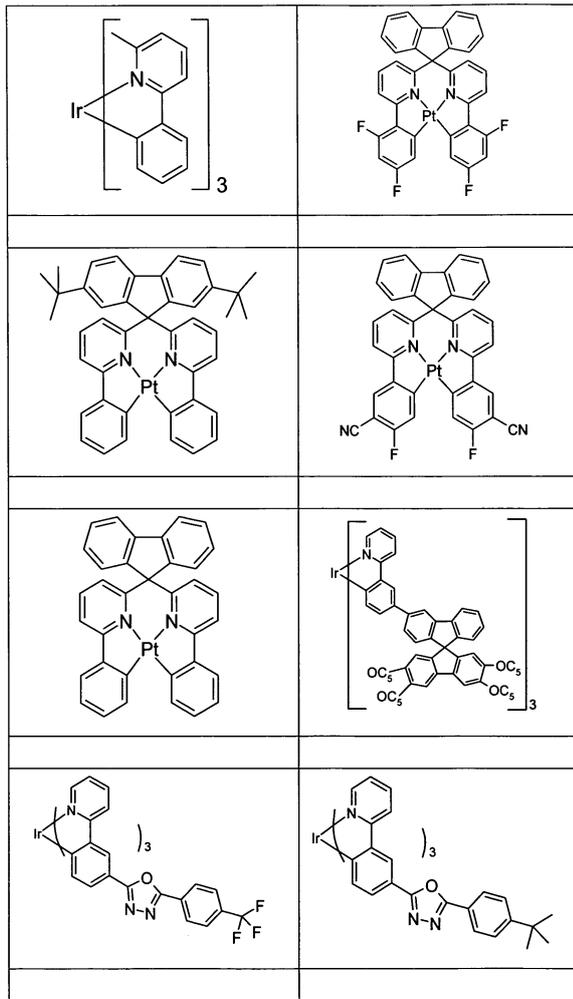
[0163]



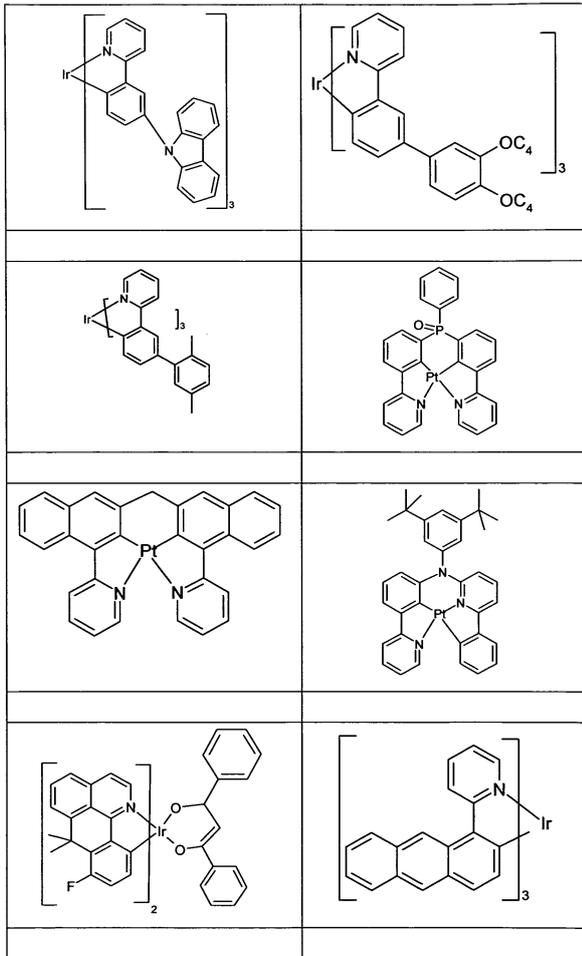
[0164]



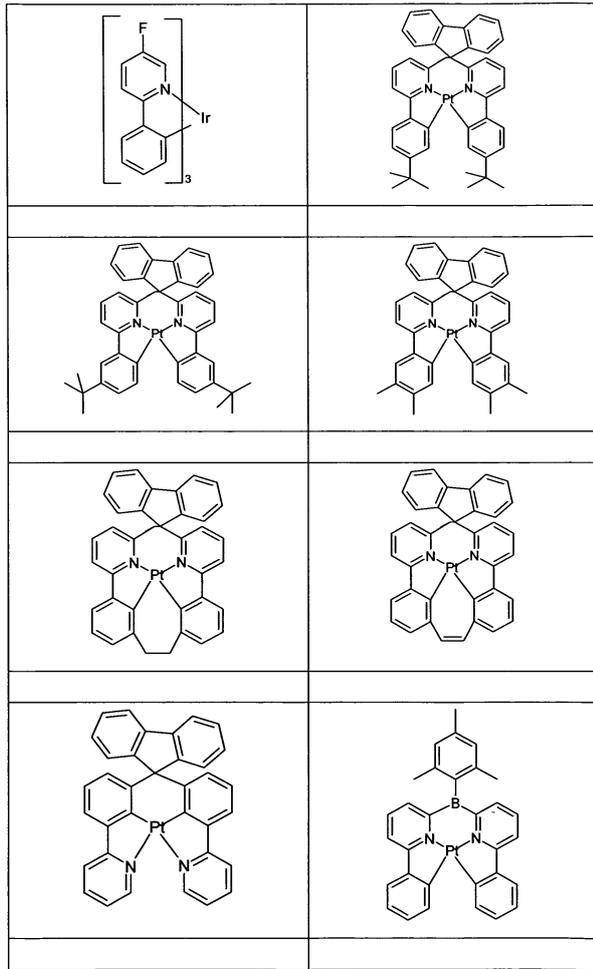
[0165]



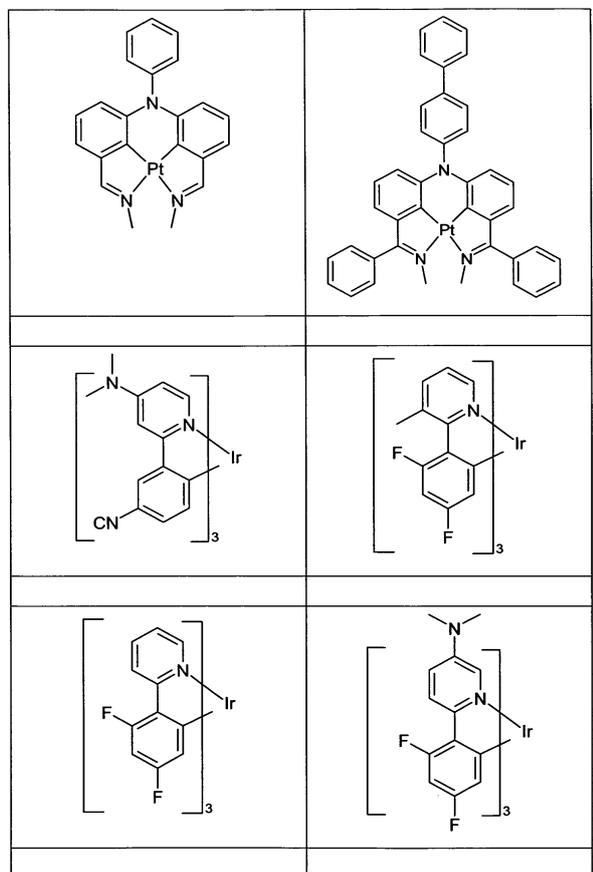
[0166]



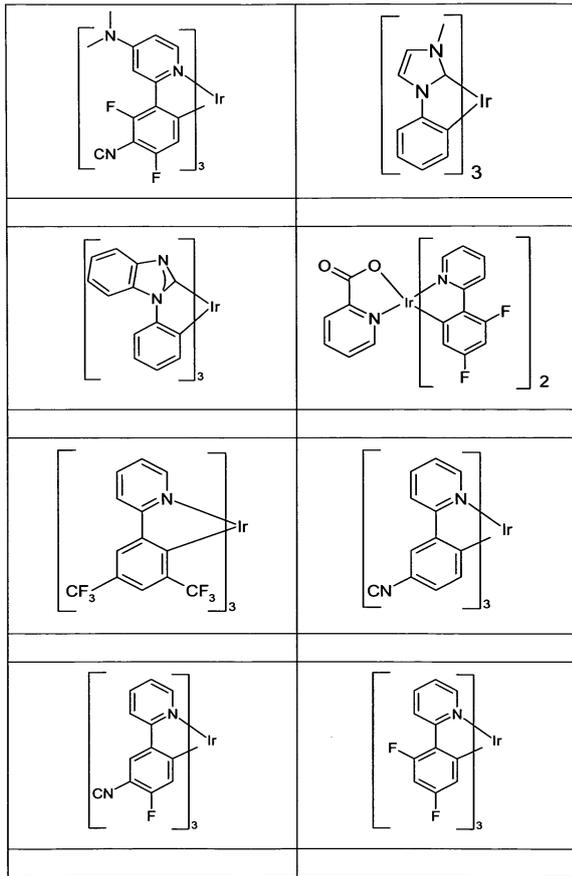
[0167]



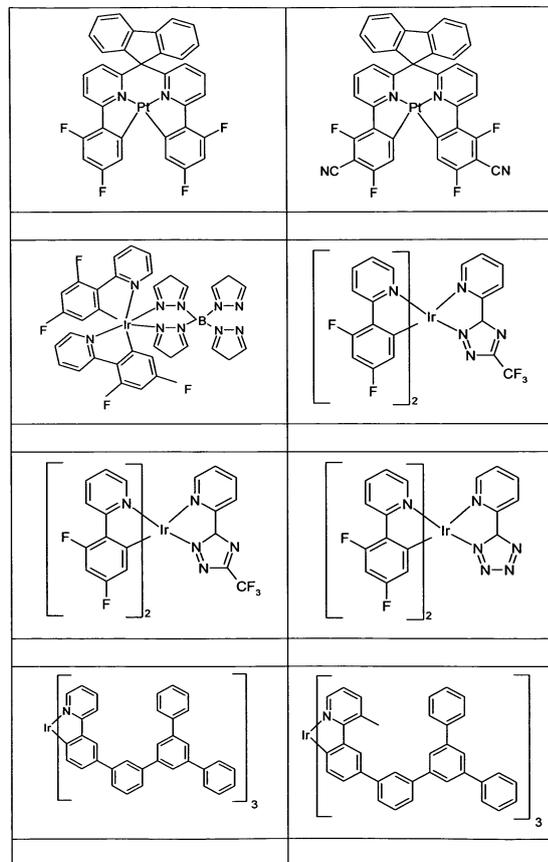
[0168]



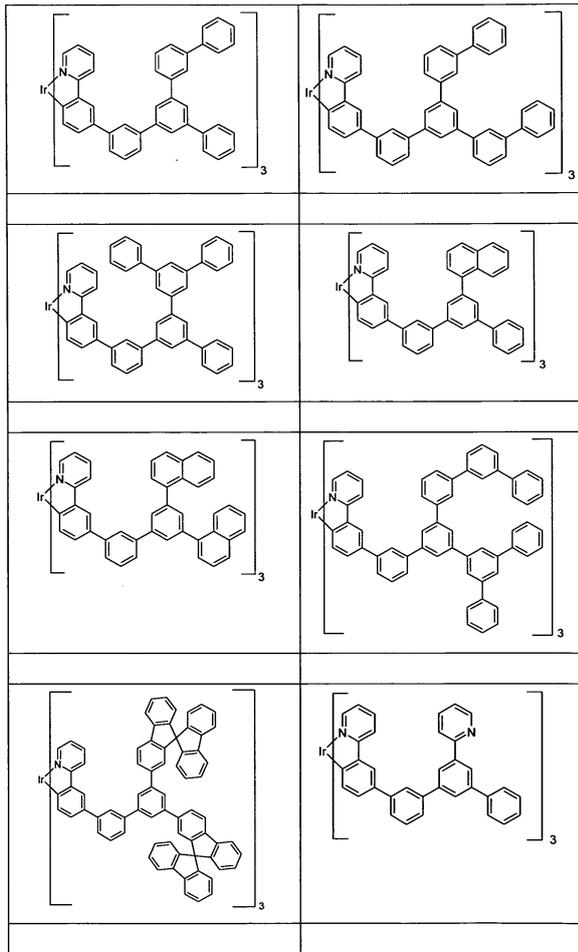
[0169]



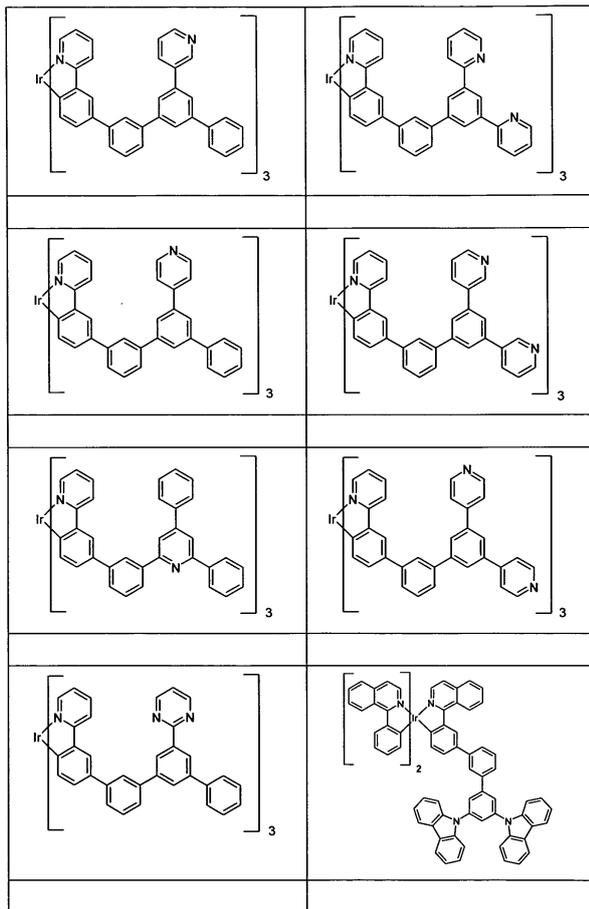
[0170]



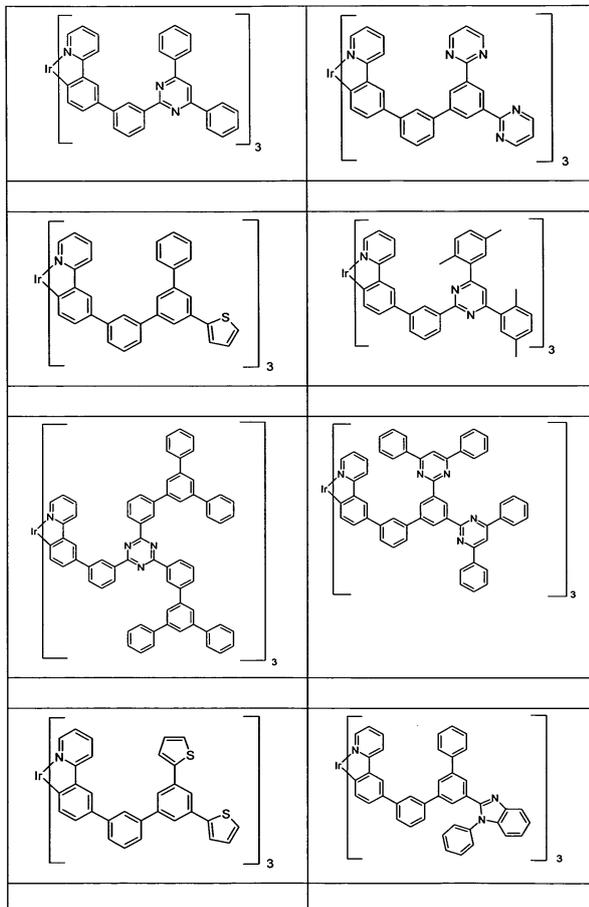
[0171]



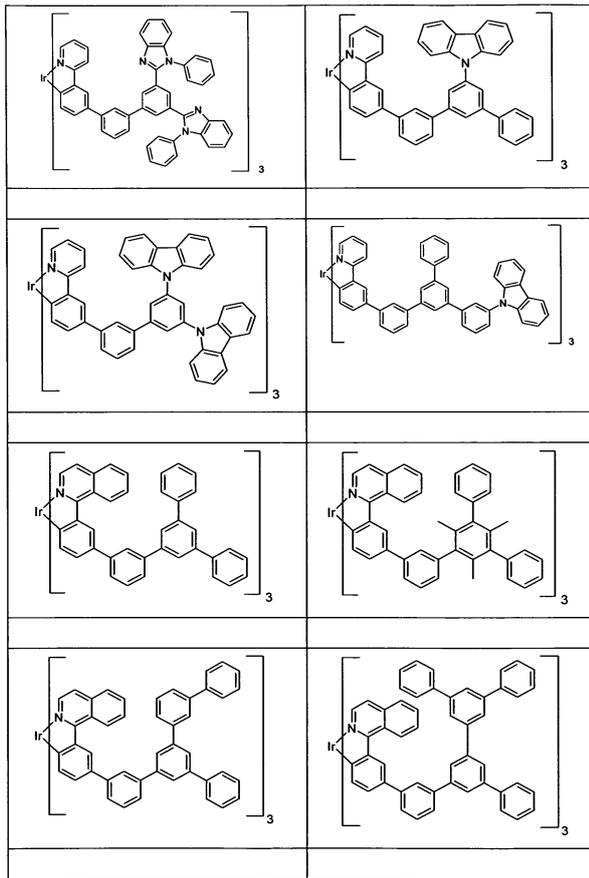
[0172]



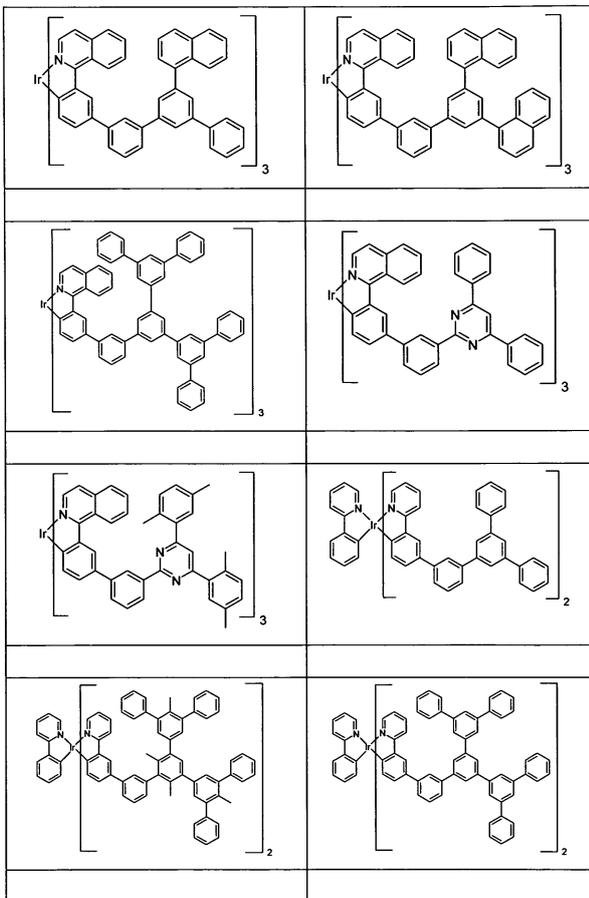
[0173]



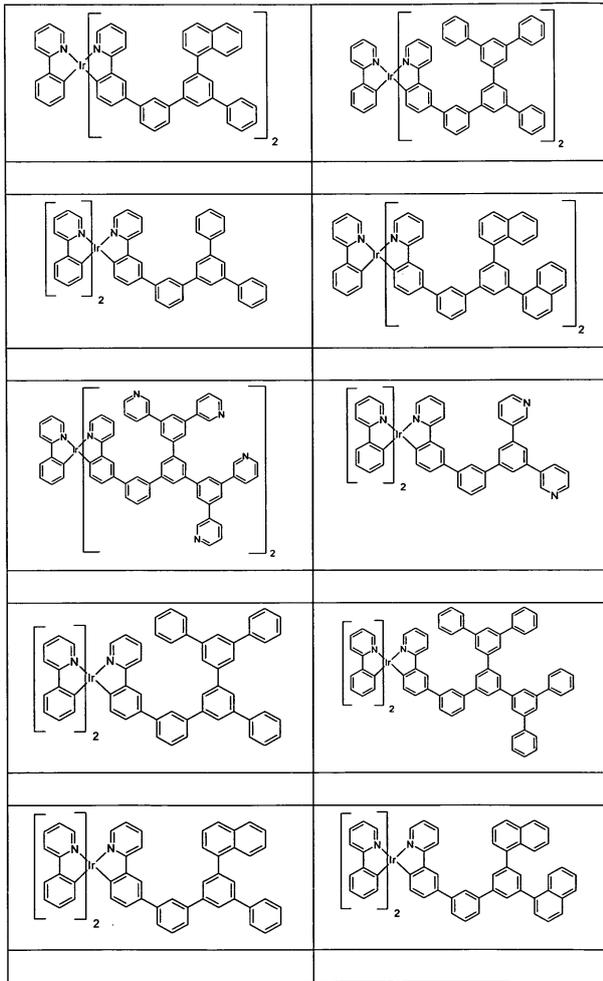
[0174]



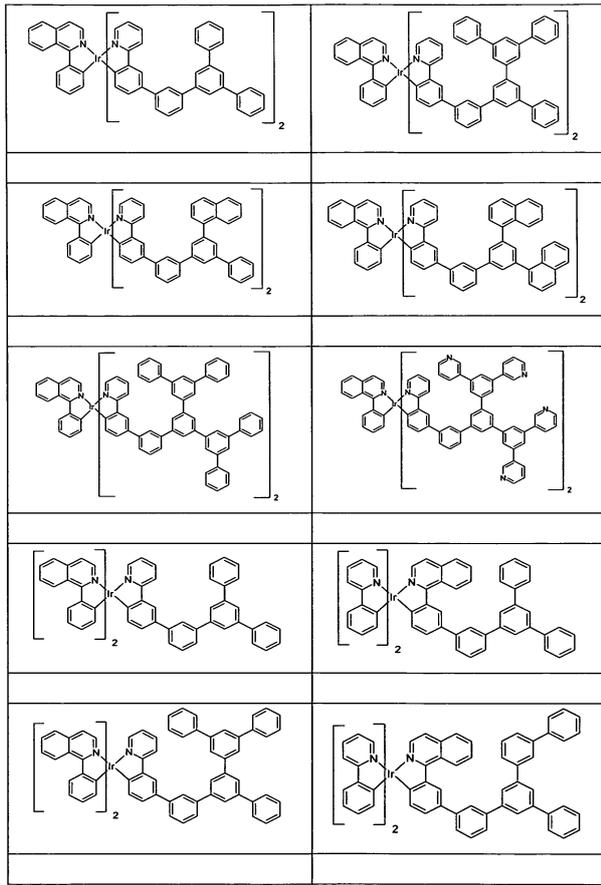
[0175]



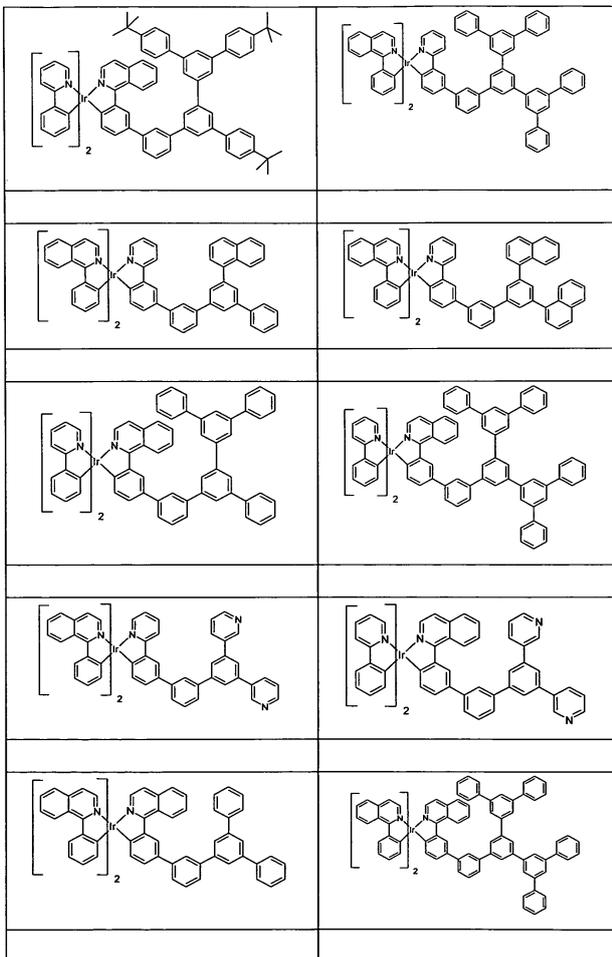
[0176]



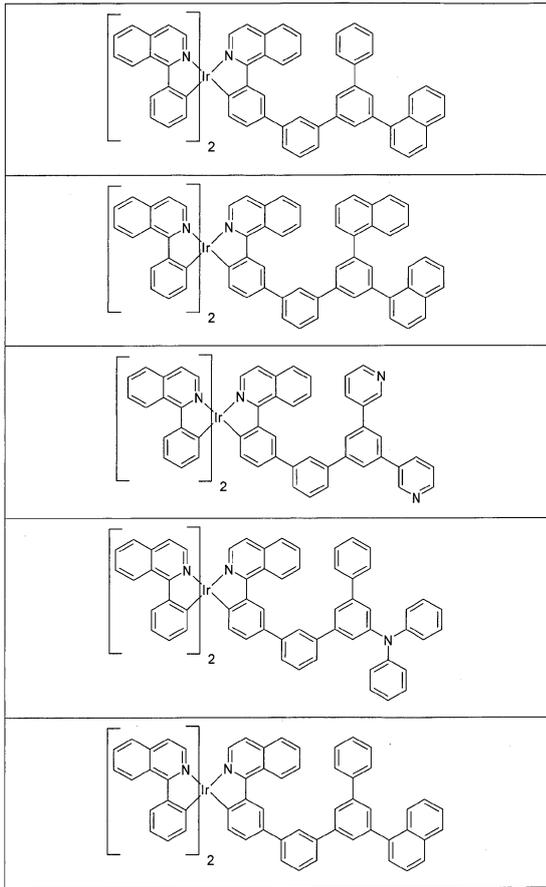
[0177]



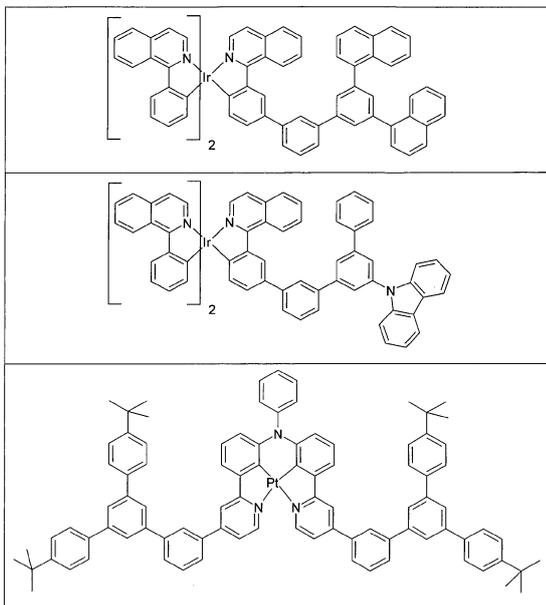
[0178]



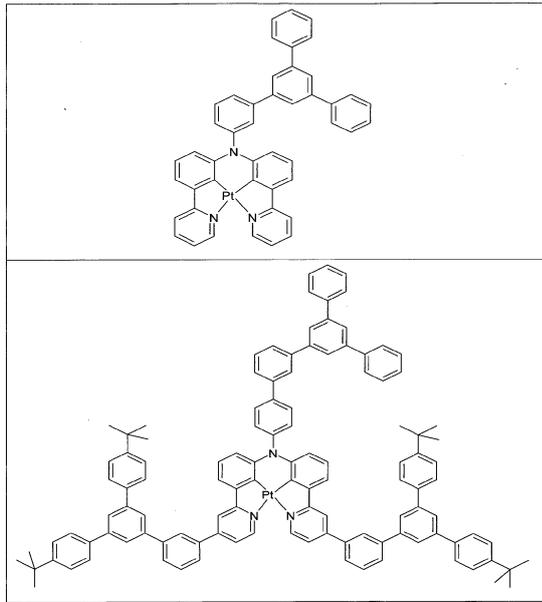
[0179]



[0180]



[0181]



[0182]

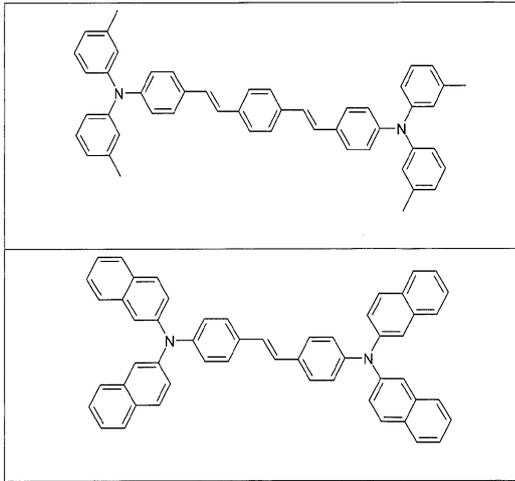
[0183]

바람직한 도펀트는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 디스티릴아민은 2 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다.

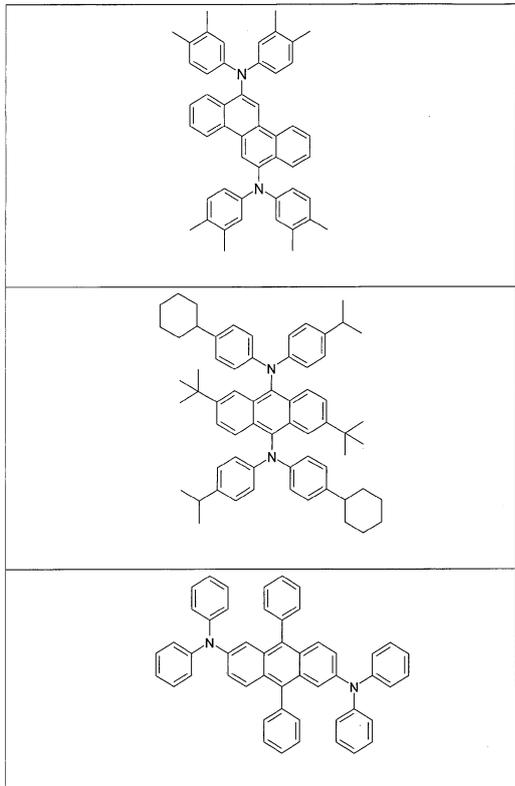
트리스티릴아민은 3 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 테트라스티릴아민은 4 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 스티릴기는 특히 바람직하게는 또한 추가로 치환될 수 있는 스티벤이다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 목적의 경우, 아릴아민 또는 방향족 아민은 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 질소에 직접 결합된 헤테로방향족 고리계를 함유하는 화합물을 의미한다. 이러한 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나 이상은 바람직하게는 축합 고리계이고, 특히 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 하나의 디아릴아미노기가 안트라센기, 바람직하게는 9-위치에 직접 결합되는 화합물을 의미하도록 선택된다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가 안트라센기, 바람직하게는 9,10-위치에 직접 연결되는 화합물을 의미한다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 디아릴아미노기가 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합되는 경우 이와 유사하게 정의된다. 또한 바람직한 도펀트는 예를 들어 WO 06/122630 에 따른 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민, 예를 들어 WO 08/006449 에 따른 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민, 및 예를 들어 WO 07/140847 에 따른 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민으로부터 선택된다. 스티릴아민의 부류로부터의 도펀트의 예는 치환 또는 비치환 트리스틸벤아민 또는 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610 에 기재된 도펀트이다. DE 102008035413 에 개시된 축합 탄화수소가 또한 바람직하다.

[0184]

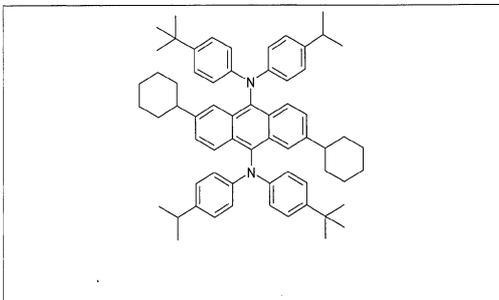
적합한 도펀트는 또한 아래 표에 도시된 구조이고, 이러한 구조의 유도체는 JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 및 WO 04/092111 에 개시되어 있다.



[0185]



[0186]



[0187]

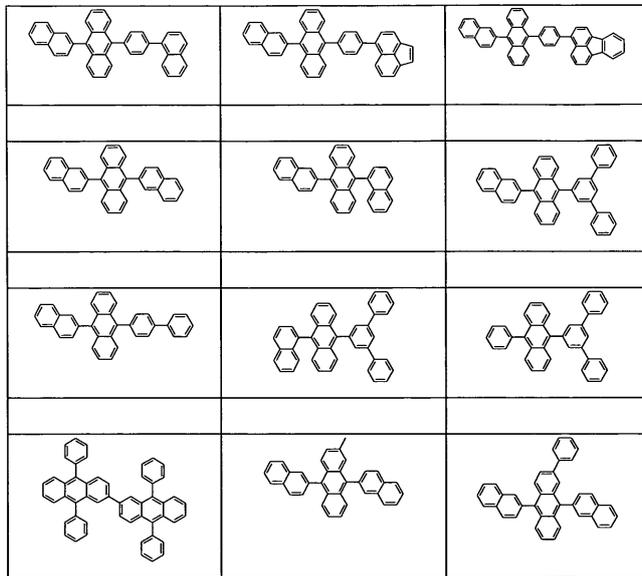
[0188] 방출층의 혼합물 중 도펀트의 비율은 0.1 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 중량%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 10.0 중량% 이다. 상응하여, 호스트 재료의 비율은 50.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 중량%, 특히 바람직하게는 90.0 내지 99.0 중량% 이다.

[0189] 이러한 목적에 적합한 호스트 재료는 재료의 다양한 부류로부터의 재료이다. 바람직한 호스트 재료는 올리고아릴렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히

축합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들어, WO 04/081017 에 따름), 정공-전도성 화합물 (예를 들어 WO 04/058911 에 따름), 전자-전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 산화물, 술폭시드 등 (예를 들어 WO 05/084081 및 WO 05/084082 에 따름), 아트로프 이성질체 (예를 들어 WO 06/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어, WO 06/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 08/145239 에 따름) 의 부류로부터 선택된다.

또한 적합한 호스트 재료는 또한 상기 기재된 본 발명에 따른 벤조[c]페난트렌 화합물이다. 본 발명에 따른 화합물과 별도로, 특히 바람직한 호스트 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 함유하는 올리고아릴렌 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 산화물 및 술폭시드의 부류로부터 선택된다. 본 발명에 따른 벤조[c]페난트렌 화합물과 별도로, 매우 특히 바람직한 호스트 재료는 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 함유하는 올리고아릴렌 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성질체의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 목적의 경우, 올리고아릴렌은 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합되는 화합물을 의미하도록 선택되는 것으로 의도된다.

[0190] 적합한 호스트 재료는 또한 예를 들어 아래 표에 도시된 재료, 및 WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 및 US 2005/0211958 에 개시된 바와 같은 이러한 재료의 유도체이다.

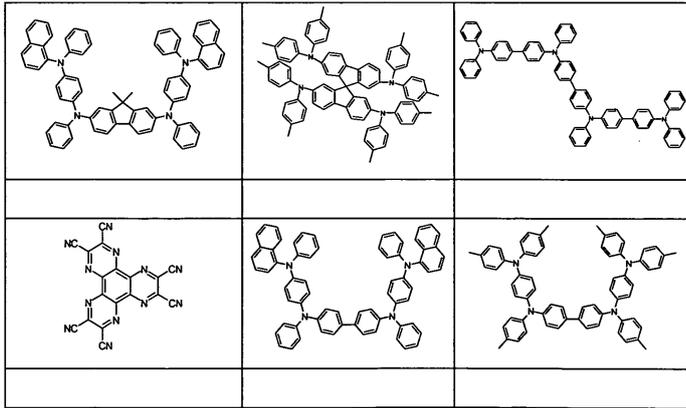


[0191] 본 발명의 목적의 경우, 정공-주입 층은 애노드에 직접적으로 인접한 층이다. 본 발명의 목적의 경우, 정공-수송 층은 정공-주입 층과 방출 층 사이에 위치한 층이다. 이는 전자-수용체 화합물, 예를 들어 F₄-TCNQ 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445 에 기재된 화합물로 도핑되는 것이 바람직할 수 있다.

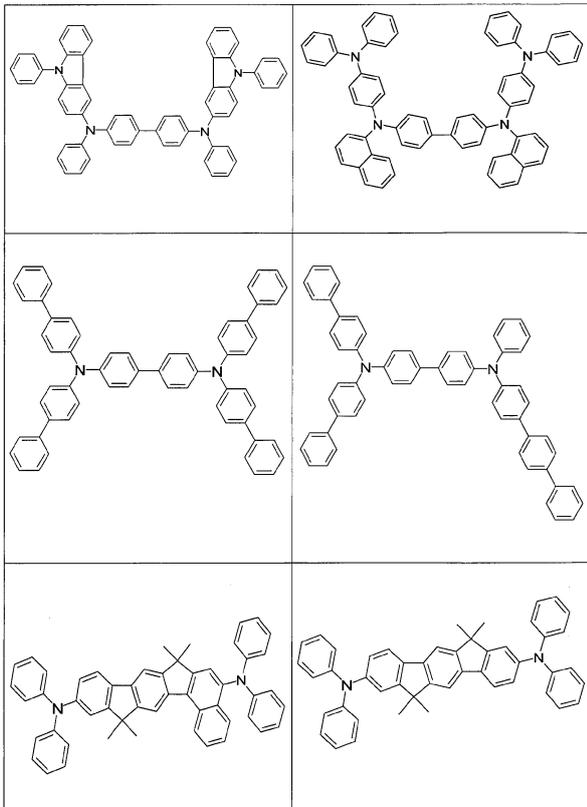
[0193] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스의 정공-주입 또는 정공-수송 층 또는 전자-주입 또는 전자-수송 층에 사용될 수 있는 적합한 전하-수송 재료는 예를 들어 Y. Shirota *et al.*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*(4), 953-1010 에 개시된 화합물, 또는 선행 기술에 따라 이러한 층에서 사용되는 다른 재료이다.

[0194] 본 발명에 따른 전계발광 디바이스의 정공-수송 또는 정공-주입 층에 사용될 수 있는 바람직한 정공-수송 재료의 예는 인데노플루오렌아민 및 유도체 (예를 들어 WO 06/122630 또는 WO 06/100896 에 따름), EP 1661888 에 개시된 아민 유도체, 헥사아자트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 01/049806 에 따름), 축합 방향족을 갖는 아민 유도체 (예를 들어 US 5,061,569 에 따름), WO 95/09147 에 개시된 아민 유도체, 모노벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어 WO 08/006449 에 따름) 또는 디벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어 WO 07/140847 에 따름) 이다. 적합한 정공-수송 및 정공-주입 재료는 또한 JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054 및 US 5061569 에 개시된 바와 같은, 상기 도시된 화합물의 유도체이다.

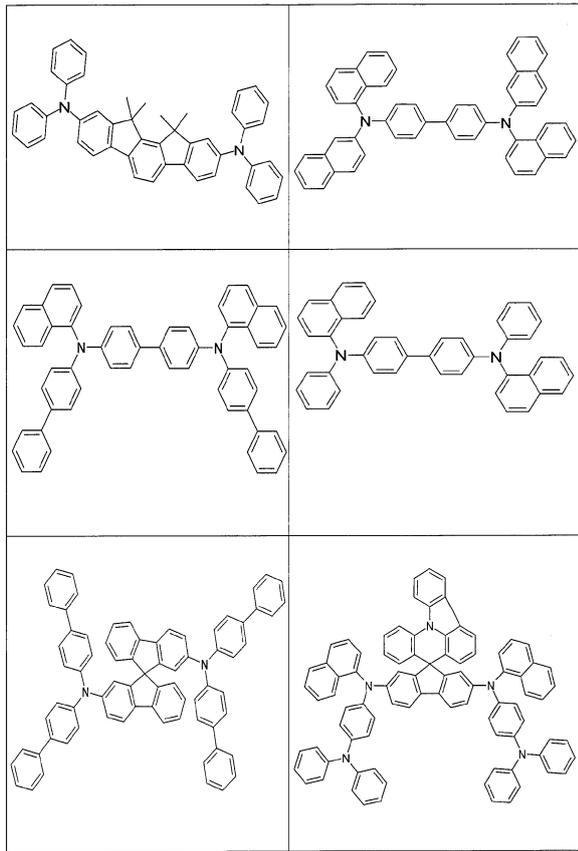
[0195] 적합한 정공-수송 또는 정공-주입 재료는 또한 예를 들어 아래 표에 나타난 재료이다.



[0196]



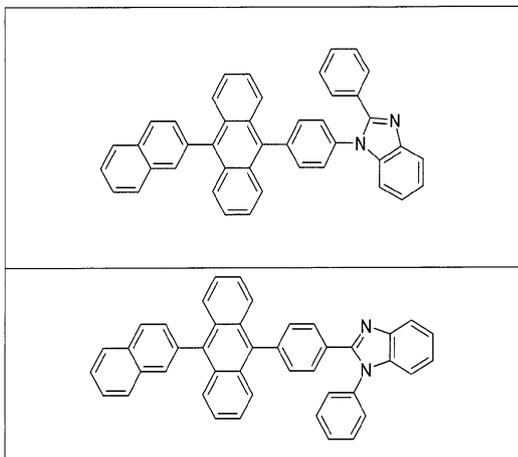
[0197]



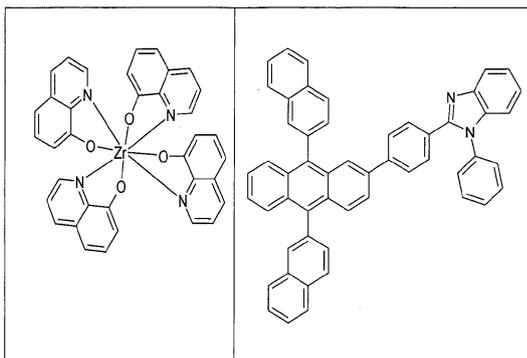
[0198]

[0199]

본 발명에 따른 전계발광 디바이스에 사용될 수 있는 적합한 전자-수송 또는 전자-주입 재료는 예를 들어 아래 표에 나타난 재료이다. 적합한 전자-수송 및 전자-주입 재료는 또한 JP 2000/053957, WO 03/060956, WO 04/028217 및 WO 04/080975 에 개시된 바와 같은, 상기 도시된 화합물의 유도체이다.



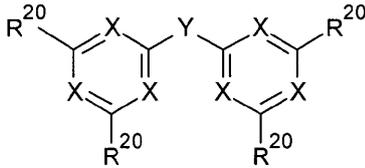
[0200]



[0201]

[0202] 본 발명에 따른 화합물에 적합한 매트릭스 재료는 WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 또는 DE 102008033943 에 따른 케톤, 포스핀 산화물, 술폰사이드 및 술폰, 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 08/086851 에 개시된 CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 카르바졸 유도체, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 인돌로카르바졸 유도체, 예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따른 아자카르바졸, 예를 들어 WO 07/137725 에 따른 쌍극성 매트릭스 재료, 예를 들어 WO 05/111172 에 따른 실란, 예를 들어 WO 06/117052 에 따른 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 예를 들어 DE 102008036982, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 트리아진 유도체, 또는 예를 들어 DE 102007053771 에 따른 아연 착물이다.

[0203] 특히 바람직한 호스트 재료, 호스트 수송 재료, 전자 또는 여기 차단 재료, 형광 또는 인광 화합물용 매트릭스 재료, 정공 차단 재료 또는 전자 수송 재료는 식 (H1) 에 따른 하나 이상의 화합물을 포함한다.



식 (H1)

[0204]

[0205] 식중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 대해서는 하기가 적용된다:

[0206] Y 는 C=O 또는 C(R²¹)₂ 이고;

[0207] X 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, CR²² 또는 N 이고;

[0208] R²⁰ 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 라디칼 R²³ 에 의해 치환될 수도 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 N(Ar)₂, Si(Ar)₃, C(=O)Ar, OAr, ArSO, ArSO₂, P(Ar)₂, P(O)(Ar)₂ 또는 B(Ar)₂ 기이고;

[0209] Ar 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 비방향족 라디칼 R²³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고; 여기서 동일한 질소, 인 또는 붕소 원자에 결합되는 2 개의 라디칼 Ar 은 단일 결합 또는 B(R²⁴), C(R²⁴)₂, Si(R²⁴)₂, C=O, C=N R²⁴, C=C(R²⁴)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R²⁴), P(R²⁴) 및 P(=O) R²⁴ 로부터 선택된 브릿지에 의해 서로 연결될 수 있고;

[0210] R²¹ 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 선형 알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기이고; 복수의 라디칼 R²¹ 은 여기서 서로 고리계를 형성할 수 있고;

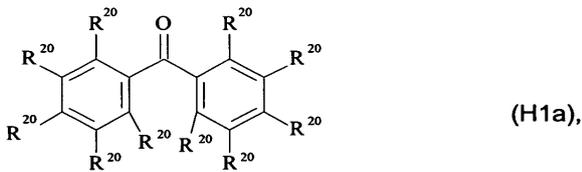
[0211] R²² 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D, F, CN, 1 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 3 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 이고, 그 각각은 하나 이상의 라디칼 R²⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 R²⁴C=C R²⁴, C≡C, O 또는 S 에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자들은 F 에 의해 대체될 수 있고;

[0212] R²³ 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, CR²²=CR²²Ar, CN, NO₂, Si(R²⁴)₃, B(O R²⁴)₂, B(R²⁴)₂, B(N(R²⁴)₂)₂, OSO₂ R²⁴, 1 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 3 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 그 각각은 하나 이상의 라디칼 R²⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 R²⁴C=C R²⁴, C≡C, Si(R²⁴)₂, Ge(R²⁴)₂, Sn(R²⁴)₂, C=O, C=S, C=Se, C=N R²⁴, P(=O)(R²⁴), SO,

SO₂, R²⁴, O, S 또는 CON R²⁴에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자들은 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R²⁴에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼 R²⁴에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이들 계의 조합이고; 2 개 이상의 인접한 치환기들 R²³은 여기서 또한 서로와 함께 단환 또는 다환, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0213] R²⁴는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D 또는 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이며, 여기서 부가하여 H 원자들은 F에 의해 대체될 수 있고; 2 이상의 인접하는 치환기들 R²⁴는 여기서 또한 서로와 함께 단환 또는 다환, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있다.

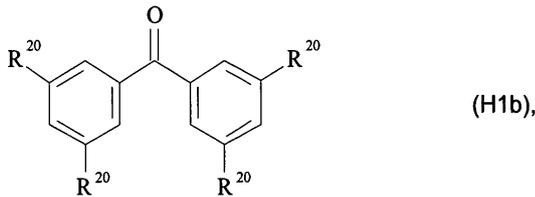
[0214] 보다 바람직하게, 식 (H1a)에 따른 화합물이 사용될 수 있다.



[0215]

[0216] 식 중, 잔기 R²⁰은 식 (H1)과 동일한 의미를 갖는다.

[0217] 보다 바람직하게, 식 (H1b)에 따른 화합물이 사용될 수 있다.

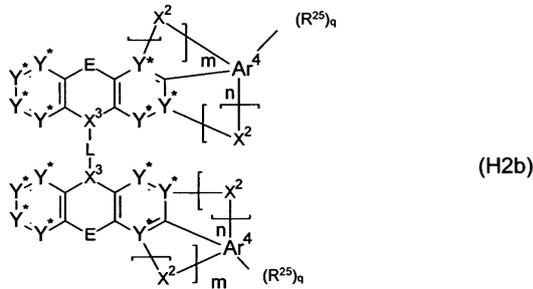
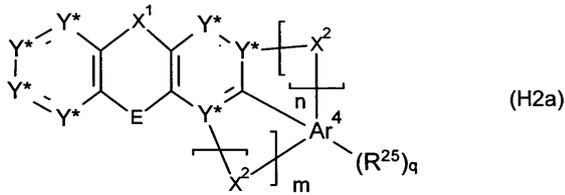


[0218]

[0219] 식 중, 잔기 R²⁰은 식 (H1)과 동일한 의미를 갖는다.

[0220] 바람직하게, 식 (H1), (H1a) 및/또는 (H1b)에 따른 화합물은 예를 들어 식 (L-I), (L-II) 및 (L-III)을 각각 언급한 문헌 WO 2011/076325에 기재된 용해성 구조 엘리먼트를 포함할 수 있다. 문헌 WO 2011/076325는 이들을 언급함으로써 본 발명에 포함된다.

[0221] 특히 바람직한 호스트 재료, 호스트 수송 재료, 전자 또는 여기 차단 재료, 형광 또는 인광 화합물용 매트릭스 재료, 정공 차단 재료 또는 전자 수송 재료는 식 (H2a) 및/또는 (H2b)에 따른 하나 이상의 화합물을 포함한다.



[0222]

[0223]

[0224]

[0225]

[0226]

[0227]

[0228]

[0229]

[0230]

[0231]

[0232]

식중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 대해서는 하기가 적용된다:

Y^* 는 기 X^2 가 기 Y 에 결합되는 경우 C 이거나, 또는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 어떠한 기 X^2 도 기 Y 에 결합되지 않는 경우 CR^{25} 또는 N 이고;

E 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 공유 단일 결합 또는 $N(R^{26})$, $B(R^{26})$, $C(R^{26})_2$, O, $Si(R^{26})_2$, $C=N R^{26}$, $C=C(R^{26})_2$, S, $S=O$, SO_2 , $P(R^{26})$ 및 $P(=O) R^{26}$ 으로부터 선택된 이가 브릿지이고,

X^1 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, $N(R^{26})$, $B(R^{26})$, $C(R^{26})_2$, O, $Si(R^{26})_2$, $C=N R^{26}$, $C=C(R^{26})_2$, S, $S=O$, SO_2 , $P(R^{26})$ 및 $P(=O) R^{26}$ 으로부터 선택된 이가 브릿지이고,

X^2 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, $N(R^{26})$, $B(R^{26})$, $C(R^{26})_2$, $Si(R^{26})_2$, $C=O$, $C=N R^{26}$, $C=C(R^{26})_2$, S, $S=O$, SO_2 , $C R^{26}-C R^{26}$, $P(R^{26})$ 및 $P(=O) R^{26}$ 로부터 선택된 이가 브릿지이고,

X^3 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, N, B, $C(R^{26})$, $Si(R^{26})$, P 및 $P(=O)$ 로부터 선택된 이가 브릿지 이고,

L 은 하나 이상의 라디칼 R^{26} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 이가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고,

n, m 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 0 또는 1 이고, 다만 $n + m = 1$ 또는 2 이고;

q 는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고;

R^{25} 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar)^2$, $C(=O) Ar^4$, $P(=O) Ar^4$, $S(=O) Ar^4$, $S(=O)_2 Ar^4$, $CR^{27}=C R^{27} Ar^4$, CN, NO_2 , $Si(R^{27})_3$, $B(O R^{27})_2$, $OSO_2 R^{27}$, 1 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄형 알킬, 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 또는 3 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시이거나 (그 각각은 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기들은 $R^{27}C=C R^{27}$, $C\equiv C$, $Si(R^{27})_2$, $Ge(R^{27})_2$, $Sn(R^{27})_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=N R^{27}$, $P(=O)(R^{27})$, SO , SO_2 , $N R^{27}$, O, S 또는 $CON R^{27}$ 에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 40 개의 고리 원자들

을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 40 개의 방향족 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 40 개의 방향족 원자들을 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기, 또는 이들 계의 조합이고; 2 이상의 치환기들 R 은 여기서 이들이 결합되는 원자들과 함께 서로, 또는 Ar^4 에 결합되는 경우에는 Ar^4 와 함께 단환 또는 다환 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고,

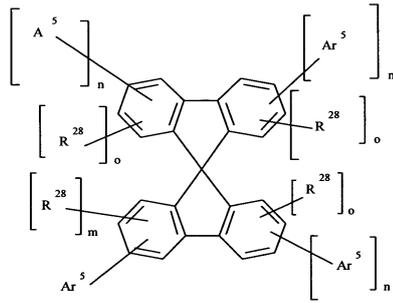
[0233] R^{26} 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , CF_3 , $B(OR^{27})_2$, $Si(R^{27})_3$, 1 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기이거나 (그 각각은 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기들은 $-R^{27}C=CR^{27}-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^{27})_2$, $Ge(R^{27})_2$, $Sn(R^{27})_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=N^{27}$, $-O-$, $-S-$, $-COO-$ 또는 $-CON R^{27}-$ 에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 아릴아민, 또는 치환 또는 비치환 카르바졸, 또는 하나 이상의 방향족, 헤테로방향족 또는 비방향족 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 40 개의 고리 원자들을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 하나 이상의 라디칼 R^{27} 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기, 또는 이들 계의 조합이고; 2 이상의 치환기들 R^{26} 은 여기서 이들이 결합되는 원자들과 함께 서로 단환 또는 다환 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고,

[0234] R^{27} 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D 또는 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족 탄화수소 라디칼 또는 5 내지 40 개의 고리 원자들을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 이들 기의 조합이고;

[0235] Ar^4 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 바람직하게 하나 이상의 라디칼 R^{26} 에 의해 치환될 수 있는, 5 내지 40 개의 고리 원자들을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이다.

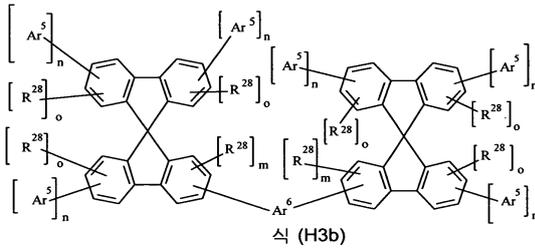
[0236] 바람직하게, 식 (H2a) 및/또는 (H2b)에 따른 화합물은 예를 들어 식 (L-I), (L-II) 및 (L-III) 을 각각 언급한 문헌 WO 2011/076325에 기재된 용해성 구조 엘리먼트를 포함할 수 있다. 문헌 WO 2011/076325 는 이들을 언급함으로써 본 발명에 포함된다.

[0237] 특히 바람직한 호스트 재료, 호스트 수송 재료, 전자 또는 여기 차단 재료, 형광 또는 인광 화합물용 매트릭스 재료, 정공 차단 재료 또는 전자 수송 재료는 식 (H3a) 및/또는 식 (H3b) 에 따른 하나 이상의 화합물을 포함한다.



및/또는

식



식 (H3b)

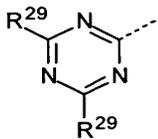
[0238]

[0239]

[0240]

사용된 심볼들 및 인덱스들에 대해서는 하기가 적용된다:

Ar^5 는 하기 식 (H3c) 의 기이고:



식 (H3c)

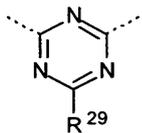
[0241]

[0242]

[0243]

식중 점선 결합은 스피로비플루오렌에 대한 결합을 나타내고;

Ar^6 은 하기 식 (H3d) 의 기이고:



식 (H3d)

[0244]

[0245]

[0246]

식중 점선 결합은 스피로비플루오렌에 대한 결합을 나타내고;

R^{28} , R^{29} 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{30})_2$, $N(Ar^7)_2$, $B(Ar^7)_2$, $C(=O)Ar^7$, $P(=O)(Ar^7)_2$, $S(=O)Ar^7$, $S(=O)_2Ar^7$, $CR^{30}=CR^{30}Ar^7$, CN, NO_2 , $Si(R^{30})_3$, $B(OR^{30})_2$, $B(R^{30})_2$, $B(N(R^{30})_2)_2$, OSO_2R^{30} , 1 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄형 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼 R^{30} 에 의해 치환될 수 있으며, 하나 이상의 비인접 CH_2 기들은 $R^{30}C=CR^{30}$, $C\equiv C$, $Si(R^{30})_2$, $Ge(R^{30})_2$, $Sn(R^{30})_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^{30}$, $P(=O)(R^{30})$, SO, SO_2 , NR^{30} , O, S 또는 $CONR^{30}$ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^{30} 에 의해 치환될 수도 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방

향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼 R^{30} 에 의해 치환될 수도 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이들 계의 조합이고; 2 이상의 인접하는 치환기들 R^{28} 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

[0247] Ar^7 는 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 라디칼 R^{30} 에 의해 치환될 수도 있는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고; 동일한 질소, 인 또는 붕소 원자에 결합되는 2개의 라디칼들 Ar^7 은 여기서 또한 단일 결합 또는 $B(R^{30})$, $C(R^{30})_2$, $Si(R^{30})_2$, $C=O$, $C=NR^{30}$, $C=C(R^{30})_2$, O , S , $S=O$, SO_2 , $N(R^{30})$, $P(R^{30})$ 및 $P(=O)R^{30}$ 으로부터 선택된 브릿지에 의해 서로 연결될 수 있고,

[0248] R^{30} 은 각각의 존재시, 동일 또는 상이하계, H, D 또는 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고, 여기서 부가적으로 H 원자들은 D 또는 F 에 의해 대체될 수도 있으며; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R^{30} 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

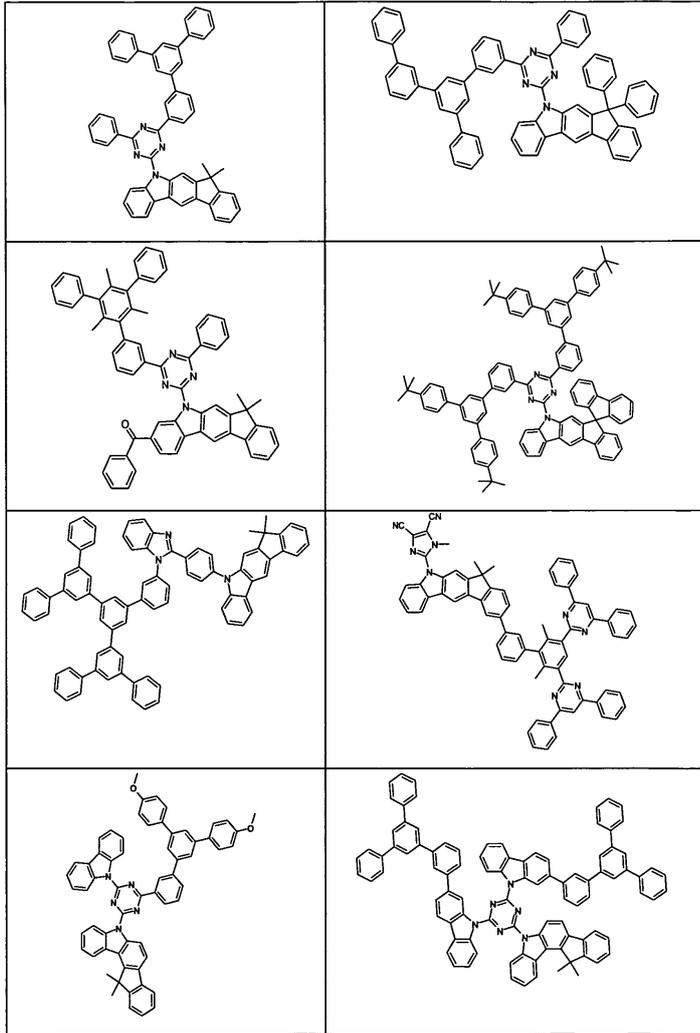
[0249] n 은 0 또는 1 이고;

[0250] m 은 0, 1, 2 또는 3 이고;

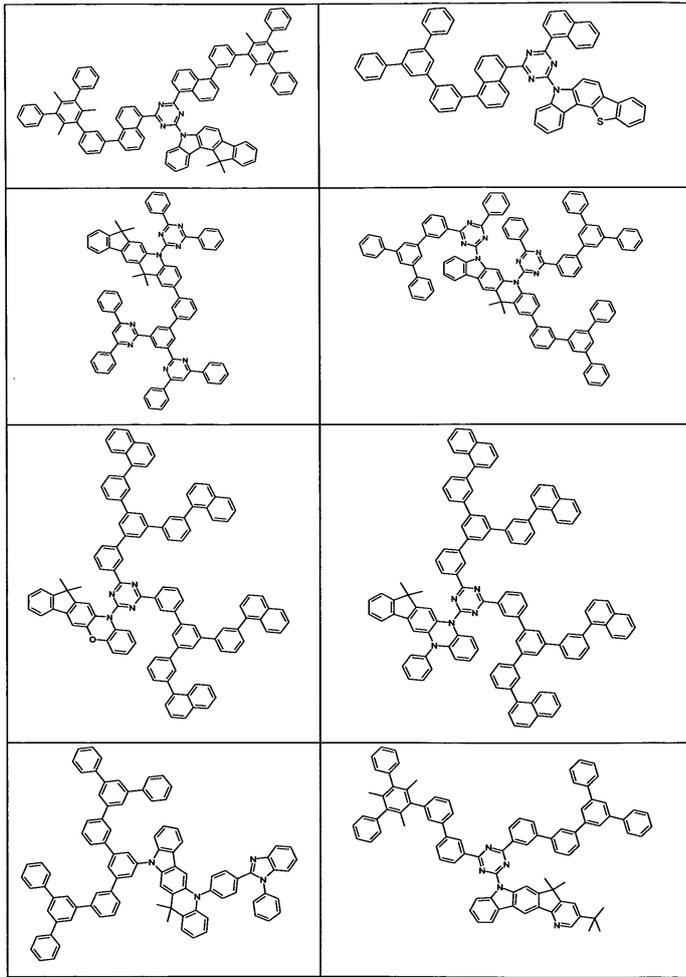
[0251] o 는 동일한 고리에서 n = 0 인 경우 0, 1, 2, 3 또는 4 이고 동일한 고리에서 n = 1 인 경우 0, 1, 2 또는 3 이다.

[0252] 바람직하게, 식 (H3a) 및/또는 (H3b)에 따른 화합물은 예를 들어 식 (L-I), (L-II) 및 (L-III) 을 각각 언급한 문헌 WO 2011/076325에 기재된 용해성 구조 엘리먼트를 포함할 수 있다. 문헌 WO 2011/076325는 이들을 언급함으로써 본 발명에 포함된다.

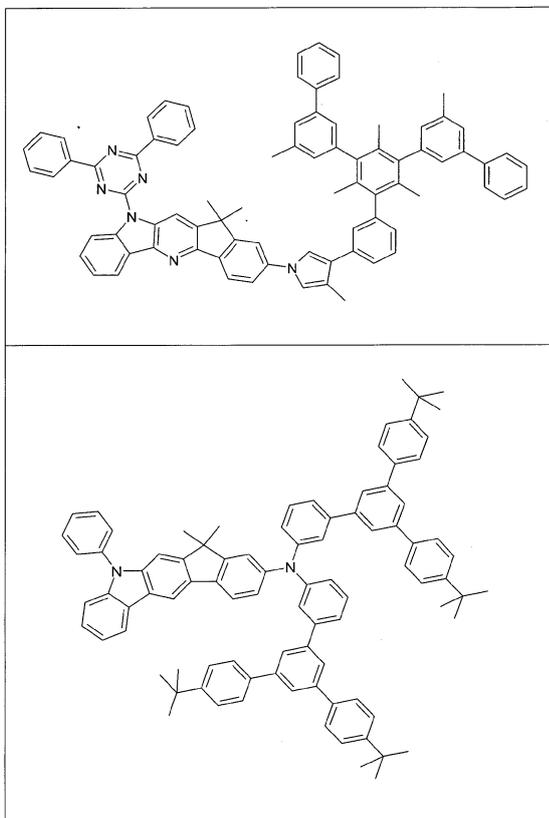
[0253] 본 발명을 수행하는데 유용한 용해성기를 갖는 바람직한 화합물은 다음을 포함한다.



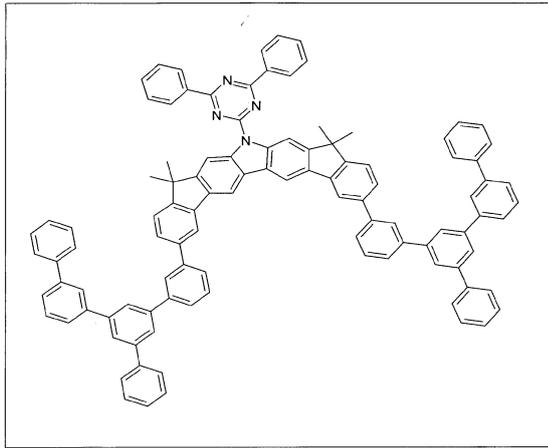
[0254]



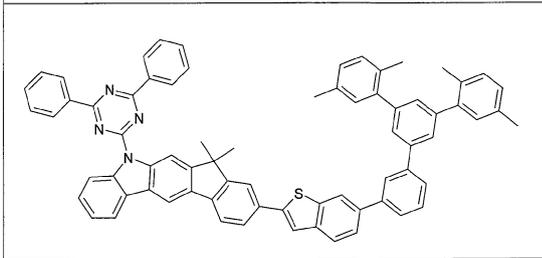
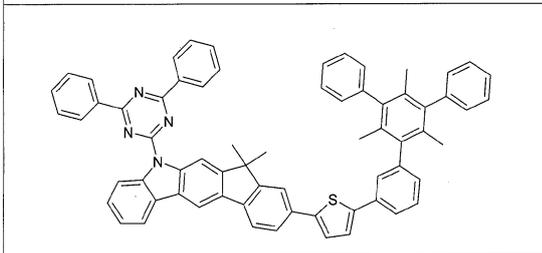
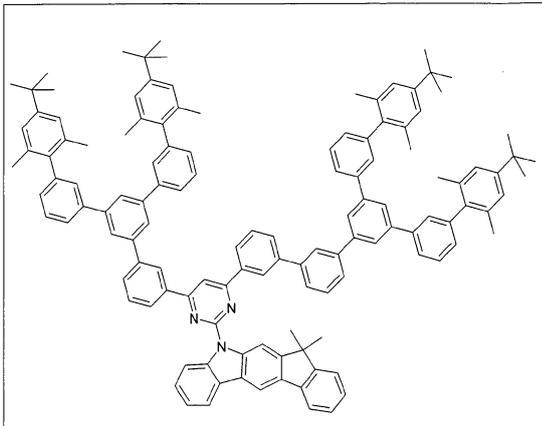
[0255]



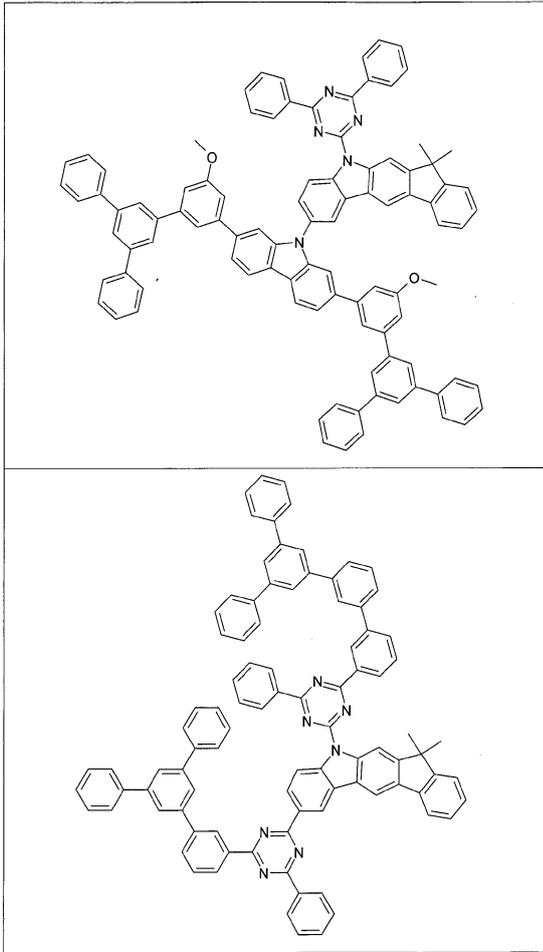
[0256]



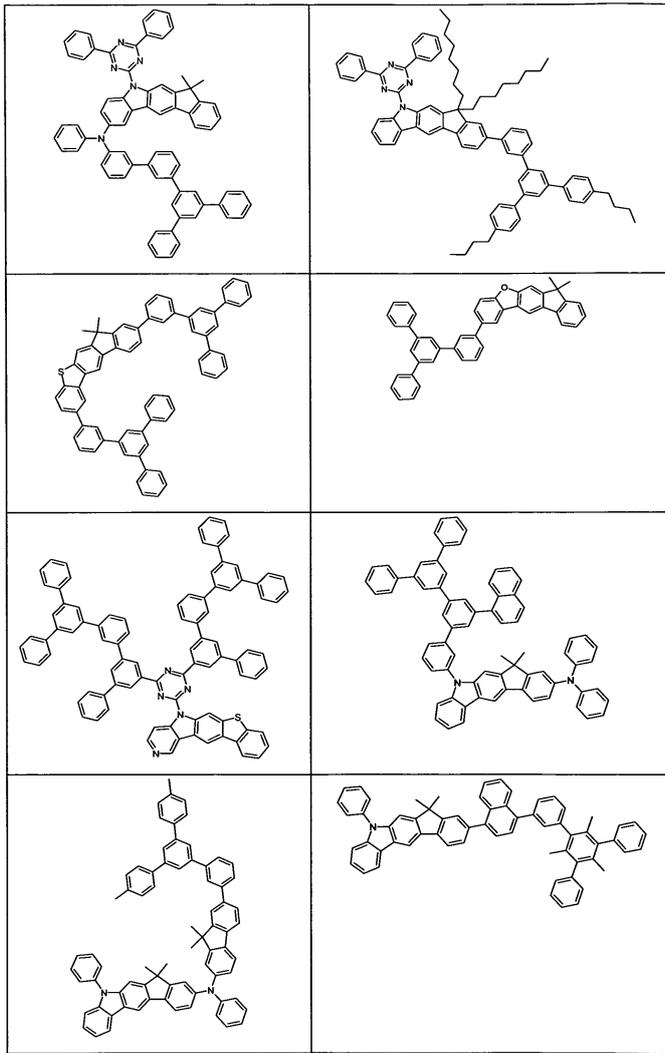
[0257]



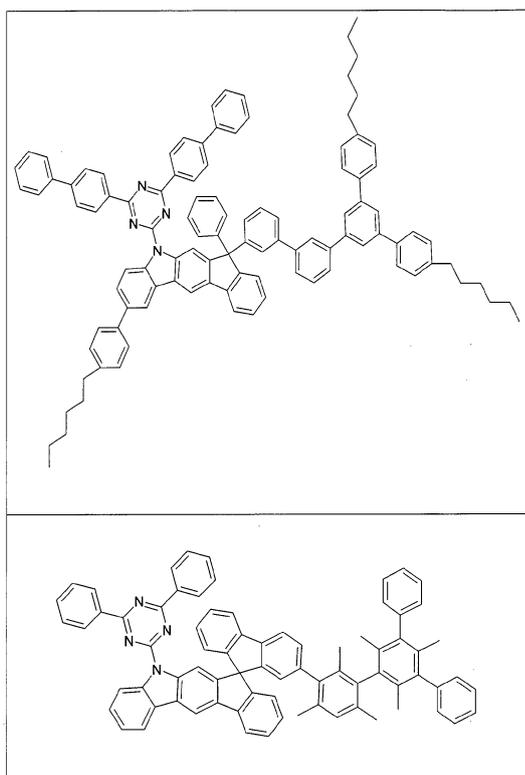
[0258]



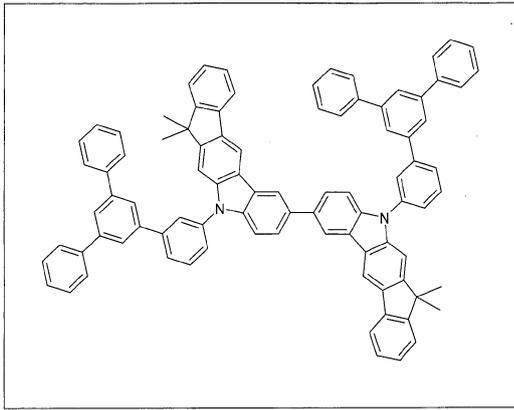
[0259]



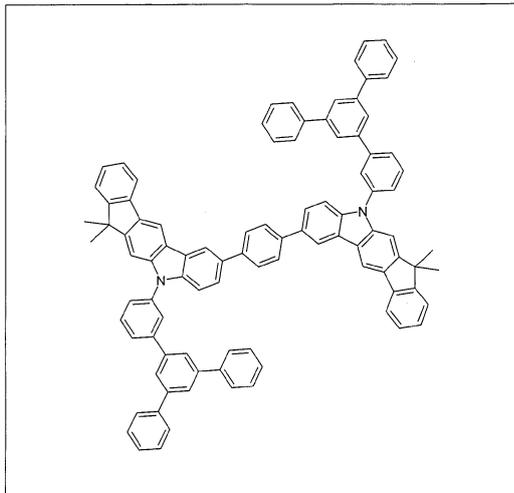
[0260]



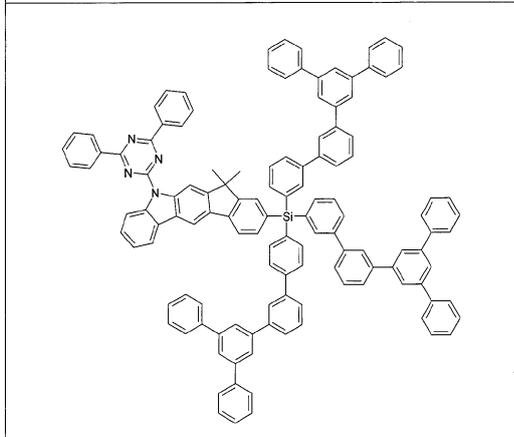
[0261]



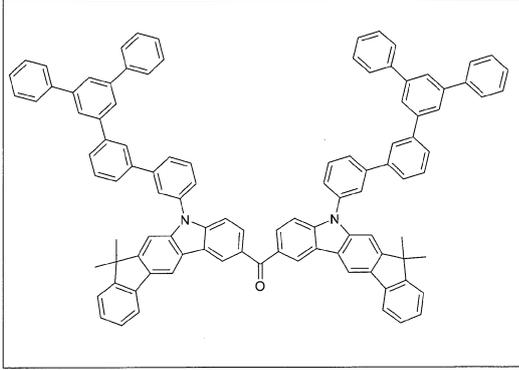
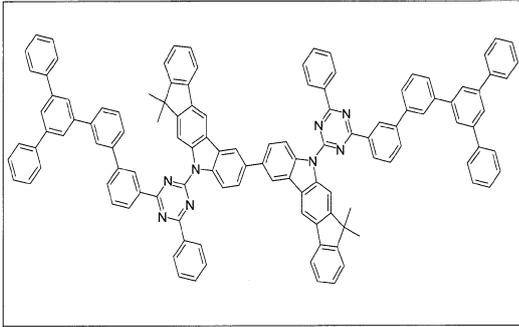
[0262]



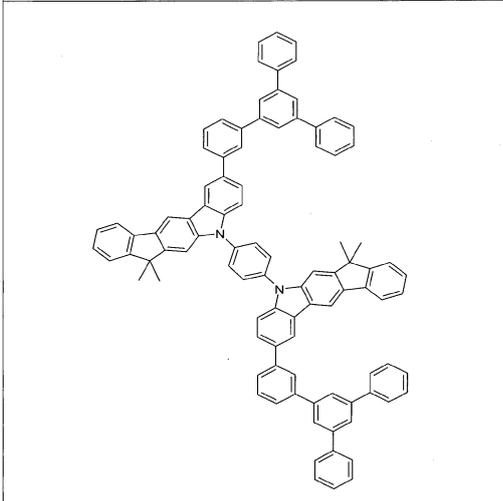
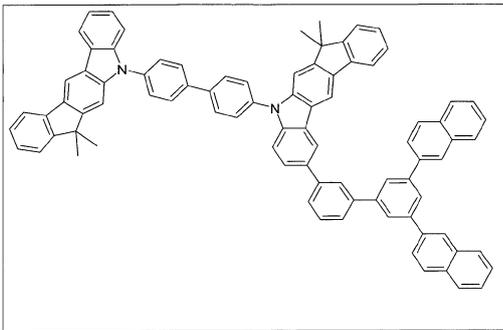
[0263]



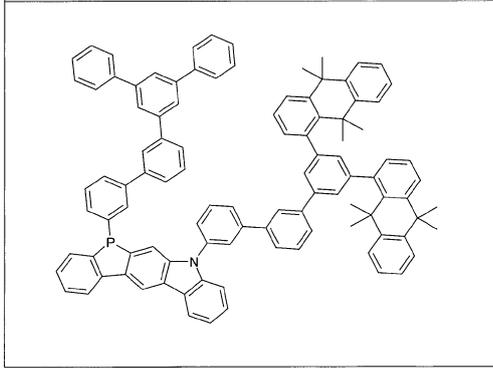
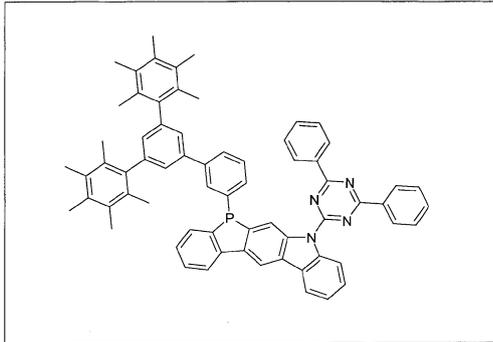
[0264]



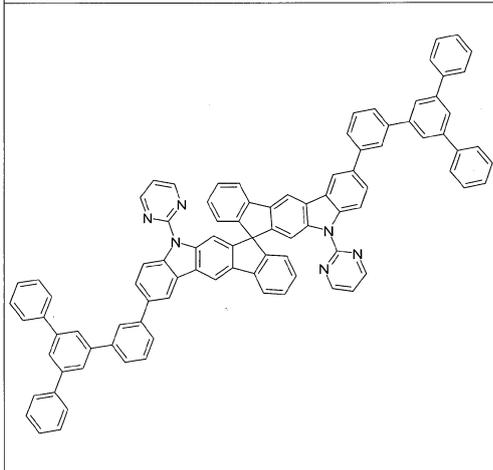
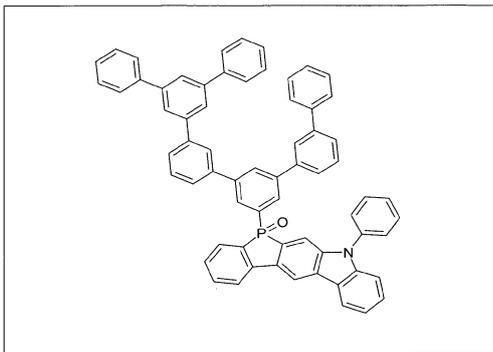
[0265]



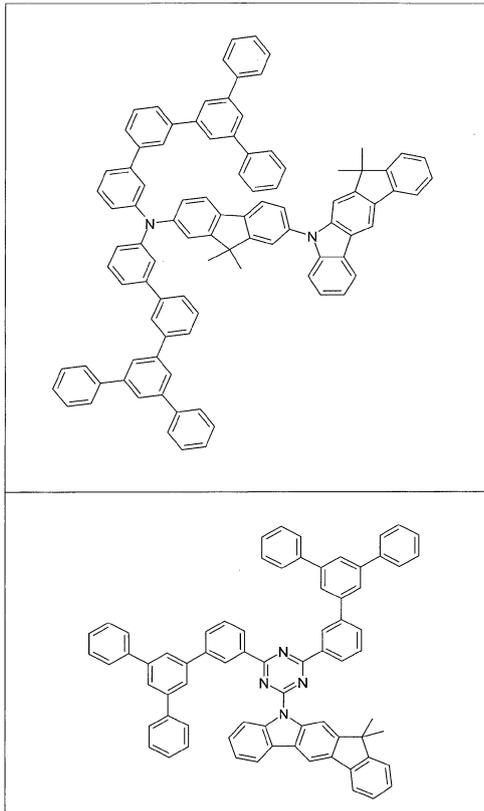
[0266]



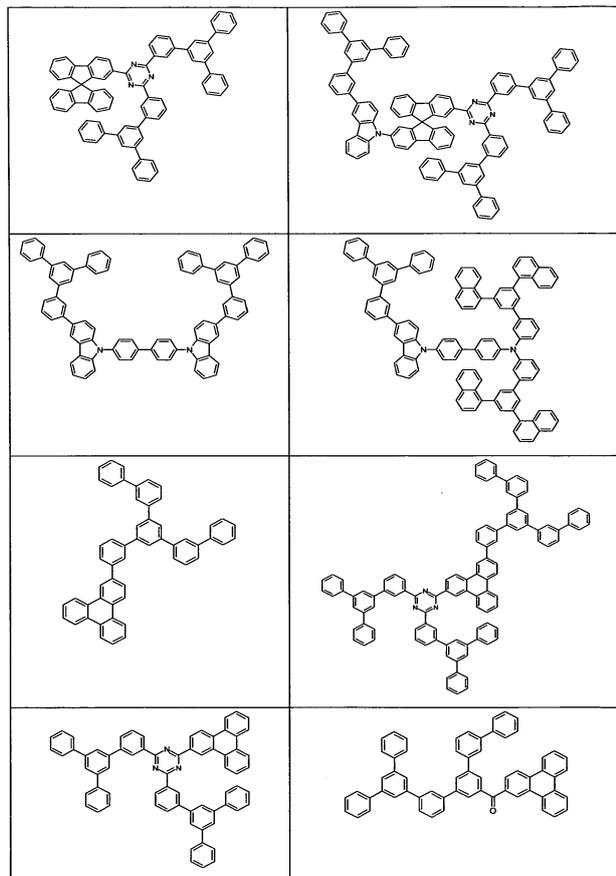
[0267]



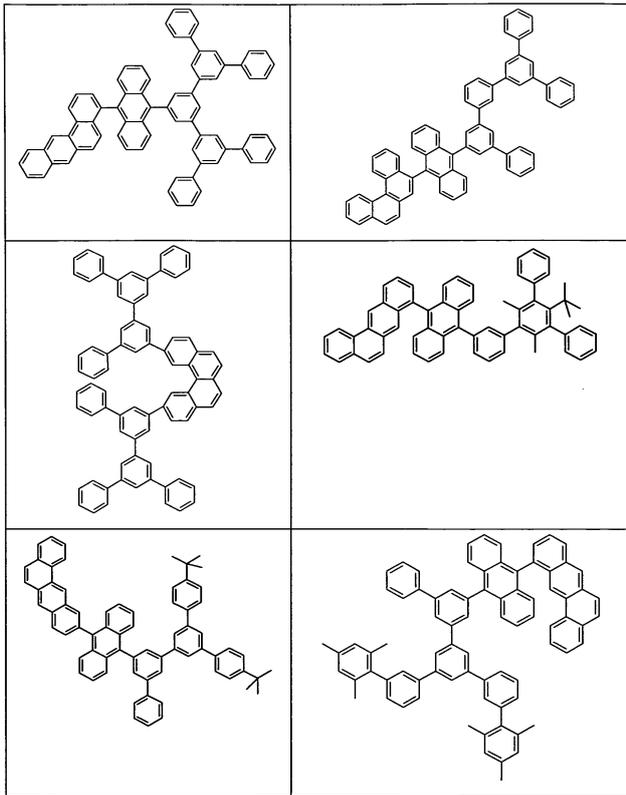
[0268]



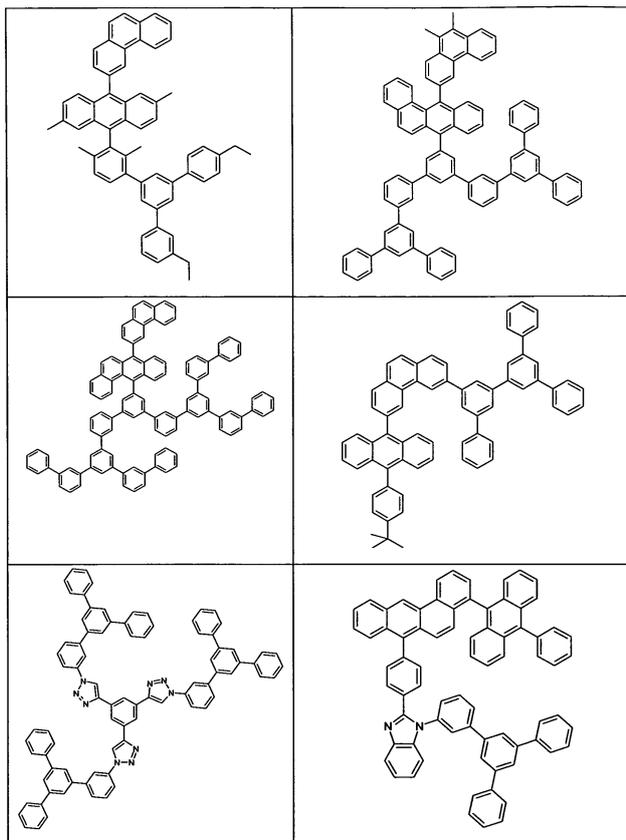
[0269]



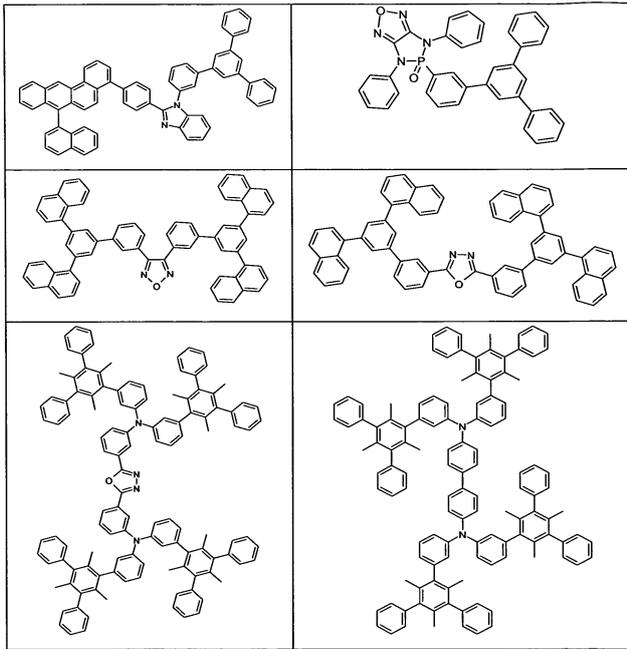
[0270]



[0271]



[0272]



[0273]

[0274]

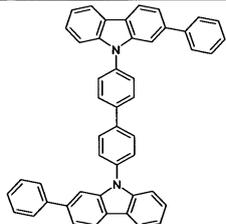
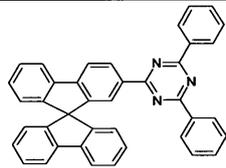
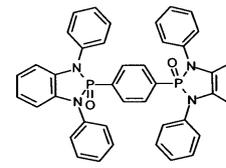
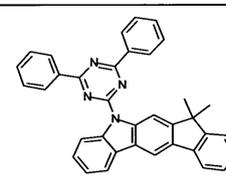
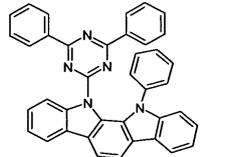
더욱 적합한 화합물, 이들의 반경을 포함한 이들의 한센 용해도 파라미터는 하기 표에 언급된다:

재료	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	반경 [MPa ^{0.5}]
	19.5	3.6	3.9	3.2

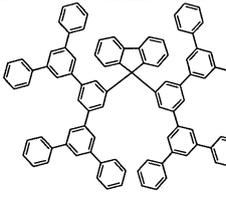
[0275]

재료	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	반경 [MPa ^{0.5}]
	18.1	6.5	4.6	6.6
	18.1	6.5	4.6	6.6
	19.1	3.0	5.2	2.7
	17.7	4.0	7.4	8.4
	17.9	7.0	6.4	3.0

[0276]

재료	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	반경 [MPa ^{0.5}]
	18.8	4.1	2.9	4.5
	18.6	3.6	5.6	5.0
	18.8	4.7	5.3	5.0
	17.6	3.7	4.3	5.3
	17.6	3.7	4.3	5.3

[0277]

재료	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	반경 [MPa ^{0.5}]
	18.5	3.1	5.0	5.5

[0278]

[0279] 바람직한 실시형태에 따르면, 유기 반도체성 화합물 (OSC) 은 최대 5,000 g/mol, 특히 최대 2,000 g/mol, 특히 최대 1,500 g/mol, 보다 바람직하게는 최대 1,000 g/mol 의 분자량을 갖는다.

[0280] 청구항 1 내지 15 중 어느 하나에 따른 조성물은 유기 반도체성 화합물의 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게 0.5 내지 7 중량% 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0281] 본 발명의 다른 실시형태에서, 중합체성 재료는 유기 반도체성 화합물로서 사용될 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 유용한 중합체는 WO 02/077060 A1, WO 2005/014689 A2 및 WO 2010/136110 A2 에서 집중적으로 개시 및 열거된 구조 단위를 함유할 수 있다. 이는 참조로써 본 출원에 인용된다. 추가 구조 단위는 예를 들어 하기 부류로부터 기원할 수 있다:

[0282] 군 1: 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성에 영향을 주는, 바람직하게는 향상시키는 단위;

[0283] 군 2: 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성에 영향을 주는, 바람직하게는 향상시키는 단위;

[0284] 군 3: 군 1 및 군 2 로부터의 개별적 단위의 조합을 갖는 단위;

- [0285] 군 4: 전계인광 (electrophosphorescence) 이 전계형광 (electrofluorescence) 대신에 수득될 수 있는 정도로 방출 특성을 변형시키는 단위;
- [0286] 군 5: 단일항 상태에서부터 삼중항 상태로의 수송을 개선하는 단위;
- [0287] 군 6: 생성된 중합체의 방출 색채에 영향을 주는 단위;
- [0288] 군 7: 전형적으로 백본으로 사용되는 단위;
- [0289] 군 8: 생성된 중합체의 막-형태학 및/또는 유동학적 특성에 영향을 주는 단위.
- [0290] 본 발명에 따른 바람직한 중합체는 하나 이상의 구조 단위가 전하-수송 특성을 갖고, 즉 군 1 및/또는 2 로부터의 단위를 함유하는 것이다.
- [0291] 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성을 갖는 군 1 로부터의 구조 단위는 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 = 최고 점유 분자 오비탈) 을 갖는 추가 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이다. 이러한 아릴아민 및 헤테로사이클은 바람직하게는 -5.8 eV 초과 (진공 수준에 대하여), 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과 중합체에서의 HOMO 를 산출한다.
- [0292] 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 갖는 군 2 로부터의 구조 단위는 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페릴렌, 벤지미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 산화물 및 페나진 유도체, 또한 트리아릴보란 및 낮은 LUMO (LUMO = 최저 비점유 분자 오비탈) 을 갖는 추가 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이다. 중합체에서 이러한 단위는 바람직하게는 -1.9 eV 미만 (진공 수준에 대해), 특히 바람직하게는 -2.5 eV 미만의 LUMO 를 산출한다.
- [0293] 본 발명에 따른 중합체는, 정공 이동성을 증가시키는 구조 및 전자 이동성을 증가시키는 구조 (즉, 군 1 및 2 로부터의 단위) 가 서로 직접 결합되는 군 3 으로부터의 단위 또는 정공 이동성 및 전자 이동성 모두를 증가시키는 구조를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 단위 중 일부는 방출체로서 역할을 하고 방출 색채를 녹색, 황색 또는 적색으로 바꿀 수 있다. 이의 사용은 이에 따라 예를 들어 청색-방출 중합체로부터 기원하는 다른 방출 색채의 생성에 적합하다.
- [0294] 군 4 로부터의 구조 단위, 소위 삼중항 방출체 단위는 심지어 실온에서도 높은 효율과 함께 삼중항 상태에서부터 빛을 방출할 수 있는, 즉 전계형광 대신 전계인광을 (이는 흔히 에너지 효율의 증가를 야기함) 나타내는 단위이다. 본 출원의 목적의 경우, 삼중항 방출체 단위는 삼중항 방출체를 포함하는 화합물을 의미한다. 본 출원의 목적을 위해, 삼중항 방출체는 삼중항 상태에서부터 에너지적으로 더 낮은 상태로의 수송을 통해 가시광 또는 NIR 영역에서 빛을 방출할 수 있는 모든 화합물을 의미한다. 이는 또한 인광으로 나타낸다. 이러한 목적에 적합한 것은 먼저 36 초과의 원자 번호를 갖는 중원자를 함유하는 화합물이다. 상기 언급된 조건을 만족시키는 d- 또는 f-전이 금속을 함유하는 화합물이 바람직하다. 특히 여기서 8 내지 10 족으로부터의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 상응하는 구조 단위가 바람직하다. 본 발명에 따른 중합체에 적합한 구조 단위는 여기서 예를 들어 WO 02/068435 A1, WO 02/081488 A1 및 EP 1239526 A2 에 기재된 바와 같은 다양한 착물이다. 상응하는 단량체는 WO 02/068435 A1 및 WO 2005/042548 A1 에 기재되어 있다.
- [0295] 본 발명에 따르면 가시광 스펙트럼 영역 (적색, 녹색 또는 청색) 에서 방출하는 삼중항 방출체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0296] 삼중항 방출체는 중합체의 백본 (즉, 중합체의 주쇄에서) 의 일부일 수 있거나, 이는 중합체의 측쇄에 위치될 수 있다.
- [0297] 군 5 로부터의 구조 단위는 단일항 상태에서부터 삼중항 상태로의 수송을 개선하고, 상기 언급된 삼중항 방출체 단위로의 지지에 사용되고 이러한 구조적 요소의 인광 특성을 개선하는 것이다. 이러한 목적에 적합한 것은 특히 WO 2004/070772 A2 및 WO 2004/113468 A1 에 기재된 바와 같은 카르바졸 및 가교 카르바졸 이량체 단위이다. 또한 이러한 목적에 적합한 것은 케톤, 포스핀 산화물, 술폭시드, 술폰, 실란 유도체 및 예를 들어 WO 2005/040302 A1 에 기재된 바와 유사한 화합물이다.
- [0298] 군 6 으로부터의 구조적 단위는, 상기 언급된 군 하에 있지 않은, 즉 전하-담체 이동성에 오로지 작은 영향만을 주고, 유기금속성 착물이 아니거나, 단일항-삼중항 수송에 영향을 주지 않는, 하나 이상의 추가 방향족 구조 또는 또다른 공액 구조를 갖는 것이다. 이러한 유형의 구조적 요소는 생성된 중합체의 방출 색채에 영향을 줄

수 있다. 단위에 따라서, 이에 따라 이는 또한 방출체로서 사용될 수 있다. 여기서 6 내지 40 개의 C 원자를 갖는 방향족 구조 및 또한 톨란, 스티벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체가 바람직하는데, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 특히 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'-바이페닐릴렌, 4,4"-터페닐릴렌, 4,4'-바이-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스티페닐렌, 4,4"-비스스티릴아릴렌, 벤조티아디아졸 및 상응하는 산소 유도체, 퀴놀살린, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 비스(티오페닐)아릴렌, 올리고(티오페닐렌), 페나진, 루브렌, 펜타센 또는 페릴렌 유도체 (이는 바람직하게는 치환됨), 또는 바람직하게는 공액 푸쉬-풀(push-pull) 시스템 (공여체 및 수용체 치환기에 의해 치환되는 시스템) 또는 시스템 예컨대 스퀘아린 또는 퀴나크리돈 (이는 바람직하게는 치환됨) 의 혼입이 바람직하다.

- [0299] 군 7 로부터의 구조 단위는 전형적으로 중합체 백본으로서 사용되는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조를 함유하는 단위이다. 이는 예를 들어 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 플루오렌 유도체, 9,9'-스피로바이플루오렌 유도체, 페난트렌 유도체, 9,10-디히드로페난트렌 유도체, 5,7-디히드로디벤족세핀 유도체 및 시스- 및 트랜스-인덴오픈플루오렌 유도체, 이론적으로 또한 모든 유사한 구조 (이는 중합 이후에 공액, 가교 또는 비가교 폴리페닐렌 또는 폴리페닐렌-비닐렌 단독중합체를 산출할 것임) 이다. 여기서 또한 상기 방향족 구조는 헤테로원자, 예컨대 O, S 또는 N 을 백본 또는 측쇄에 함유할 수 있다.
- [0300] 군 8 로부터의 구조 단위는 중합체의 막-형태학적 특성 및/또는 유동학적 특성에 영향을 주는 것, 예를 들어 실록산, 긴 알킬 사슬 오르플루오르화 기, 또한 특히 강성 또는 가요성 단위, 예를 들어 액정-형성 단위 또는 가교성 기이다.
- [0301] 군 1 내지 8 로부터의 상기 기재된 단위 및 추가 방출성 단위의 합성은 당업자에 공지되어 있고, 문헌 예를 들어 WO 2005/014689 A2, WO 2005/030827 A1, WO 2005/030828 A1 및 WO 2010/136110 A2 에 기재되어 있다. 이러한 문서 및 여기서 언급된 문헌은 본 출원에 참조 인용된다.
- [0302] 본 발명에 유용한 중합체는 군 1 내지 8 로부터 선택되는 하나 이상의 단위를 함유할 수 있다. 또한 하나의 군으로부터의 하나 초과와 구조 단위가 동시에 존재하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0303] 백색-방출성 공중합체가 합성될 수 있는 방법은 예를 들어 WO 2005/030827 A1, WO 2005/030828 A1 및 WO 2010/136110 A2 에 더 상세히 기재되어 있다.
- [0304] 본 발명의 특별한 실시형태에 따르면, 제형은 바람직하게는 최대 5000 g/mol의 분자량을 가지며, 더욱 바람직하게는 방출 재료 및/또는 전하 수송 재료를 포함하는, 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 7 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 중량% 및 가장 바람직하게는 2 내지 5 중량% 의 유기 반도체성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0305] 본 발명의 특별한 실시형태에 따르면, 제형은 바람직하게는 최대 10,000 g/mol의 분자량을 가지며, 더욱 바람직하게는 방출 재료 및/또는 전하 수송 재료를 포함하는, 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.8 중량% 의 중합체성 유기 반도체성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0306] 바람직하게, 조성물은 25 °C에서의 점도가 0.8 내지 8 mPas, 특히 1.0 내지 7 mPas, 보다 바람직하게는 1.5 내지 6 mPas, 가장 바람직하게는 2.0 내지 5 mPas이다. 추가의 실시형태에서, 조성물은 25 °C에서의 점도가 최대 8 mPas, 바람직하게는 최대 7 mPas, 바람직하게는 최대 6 mPas, 특히 바람직하게는 최대 5 mPas 이다. 점도는 TA Instruments 에 의해 제조된 AR-G2 유량계에서의 측정에 의해 25 °C 의 온도에서 측정된다. 이는 상기 언급된 바와 같은 평행판 지오메트리를 사용하여 측정된다.
- [0307] 또한, 혼합된 저분자량, 올리고머성, 수지상, 선형 또는 분지형 및/또는 중합체성 유기 및/또는 유기금속성 반도체를 포함하는 비전도성, 전기적 불활성 중합체 (매트릭스 중합체; 불활성 중합체성 결합제) 의 용액이 바람직하다. 바람직하게는, 제형은 0.1 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.25 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.3 내지 3 중량% 의 불활성 중합체성 결합제를 포함할 수 있다.
- [0308] 본 발명에 따른 제형은 또한 하나 이상의 추가 성분 예컨대 표면-활성 화합물, 윤활제, 전도성 첨가제, 분산제, 소수성제, 접착제, 흐름 개선제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비반응성일 수 있는 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료, 증감제, 안정화제, 나노입자 또는 저해제를 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 추가 성분은 산화되지 않거나 다르게는 OSC 와 화학적으로 반응할 수 없어야 하거나, OSC 에서 전기적 도핑 효과를 갖지 않아

야 한다.

- [0309] 놀라운 개선은 휘발성 습윤제를 사용하여 달성될 수 있다. 상기 및 하기에 사용된 용어 "휘발성"은 작용제가 재료 또는 OE 디바이스를 유의하게 손상시키지 않는 조건 (예컨대 온도 및/또는 감압) 하에 OE 디바이스의 기관에 이러한 재료가 증착된 후에 증발에 의해 유기 반도체성 재료로부터 제거될 수 있음을 의미한다. 바람직하게는 이는 사용된 압력, 매우 바람직하게는 대기압 (1013 hPa) 에서 350 °C 미만, 더 바람직하게는 300 °C 이하, 가장 바람직하게는 250 °C 이하의 승화 온도 또는 비점을 가짐을 의미한다. 증발은 또한 예를 들어 열 및/또는 감압을 적용함으로써 가속화될 수 있다. 바람직하게는, 습윤제는 OSC 화합물과 화학적으로 반응될 수 없다. 특히 이는 OSC 재료에서 (예를 들어 산화 또는 다르게는 OSC 재료와의 화학적 반응에 의한) 영구적인 도핑 효과를 갖지 않는 화합물로부터 선택된다. 따라서, 제형은 바람직하게는 첨가제, 예를 들어 산화제 또는 양자 또는 루이스 산 (이는 이온성 생성물을 형성함으로써 OSC 재료와 반응함) 을 함유하지 않아야 한다.
- [0310] 놀라운 효과는 유사한 비점을 갖는 휘발성 성분을 포함하는 제형에 의해 완수될 수 있다. 바람직하게는, 습윤제 및 제 1 유기 용매의 비점 차이는 -50 °C 내지 50 °C 범위, 더 바람직하게는 -30 °C 내지 30 °C 범위, 가장 바람직하게는 -20 °C 내지 20 °C 범위이다. 2 이상의 용매의 혼합물이 제 1 유기 용매의 기재와 관련하여 상술한 요건을 충족하여 사용되는 경우, 가장 저비점인 제 1 유기 용매의 비점이 결정된다.
- [0311] 바람직한 습윤제는 비방향족 화합물이다. 추가 바람직한 사항으로 습윤제는 비이온성 화합물이다. 특히 유용한 습윤제는 최대 35 mN/m, 특히 최대 30 mN/m, 보다 바람직하게는 최대 25 mN/m 의 표면 장력을 포함한다. 표면 장력은 25 °C 에서 FTA (First Ten Angstrom) 1000 접촉각 각도계를 사용하여 측정될 수 있다. 방법의 상세한 사항은 Roger P. Woodward, Ph.D. 에 의해 간행된 "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method" 와 같이 First Ten Angstrom 로부터 이용가능하다. 바람직하게는, 펜던트 드롭 방법이 표면 장력을 측정하는데 사용될 수 있다.
- [0312] 본 발명의 특수 양태에 따르면, 유기 용매 및 습윤제의 표면 장력 차이는 바람직하게는 적어도 1 mN/m, 특히 적어도 5 mN/m, 보다 바람직하게는 적어도 10 mN/m 이다.
- [0313] 예상치 못한 개선은 적어도 100 g/mol, 특히 적어도 150 g/mol, 바람직하게는 적어도 180 g/mol 이상, 보다 바람직하게는 적어도 200 g/mol 의 분자량을 포함하는 습윤제에 의해 달성될 수 있다. 산화되거나 다르게는 OSC 재료와 화학적으로 반응하지 않는 적합하고 바람직한 습윤제는 실록산, 알칸, 아민, 알켄, 알킨, 알코올 및 /또는 이러한 화합물의 할로겐화 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한, 플루오로 에테르, 플루오로 에스테르 및/또는 플루오로 케톤이 사용될 수 있다. 더 바람직하게는, 이러한 화합물은 탄소수 6 내지 20, 특히 탄소수 8 내지 16 의 메틸 실록산, C₇-C₁₄ 알칸, C₇-C₁₄ 알켄, C₇-C₁₄ 알킨, 탄소수 7 내지 14 의 알코올, 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 에테르, 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 에스테르 및 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 케톤으로부터 선택된다. 가장 바람직한 습윤제는 탄소수 8 내지 14 의 메틸 실록산이다.
- [0314] 탄소수 7 내지 14 의 유용하고 바람직한 알칸은 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 3-메틸 헵탄, 4-에틸 헵탄, 5-프로필 데칸, 트리메틸 시클로헥산 및 데칼린을 포함한다.
- [0315] 탄소수 7 내지 14 의 할로겐화 알칸은 1-클로로 헵탄, 1,2-디클로로 옥탄, 테트라플루오로 옥탄, 데카플루오로 도데칸, 퍼플루오로 노난, 1,1,1-트리플루오로메틸 데칸 및 퍼플루오로 메틸 데칼린을 포함한다.
- [0316] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14 의 알켄은 헵텐, 옥텐, 노넨, 1-데센, 4-데센, 운데센, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 3-메틸 헵텐, 4-에틸 헵텐, 5-프로필 데센 및 트리메틸 시클로헥센을 포함한다.
- [0317] 탄소수 7 내지 14 의 할로겐화 알켄은 1,2-디클로로 옥텐, 테트라플루오로 옥텐, 데카플루오로 도데센, 퍼플루오로 노넨 및 1,1,1-트리플루오로메틸 데센을 포함한다.
- [0318] 탄소수 7 내지 14 의 유용하고 바람직한 알킨은 옥틴, 노닌, 1-데신, 4-데신, 도데신, 테트라데신, 3-메틸 헵틴, 4-에틸 헵틴, 5-프로필 데신 및 트리메틸 시클로헥신을 포함한다.
- [0319] 탄소수 7 내지 14 의 할로겐화 알킨은 1,2-디클로로 옥틴, 테트라플루오로 옥틴, 데카플루오로 도데신, 퍼플루오로 노닌 및 1,1,1-트리플루오로메틸 데신을 포함한다.
- [0320] 탄소수 7 내지 14 의 유용하고 바람직한 알칸올은 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 3-메틸 헵탄올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 4-에틸 헵탄올, 5-프로필 데칸올, 트리메틸 시

클로헥산을 및 히드록실 데칼린을 포함한다.

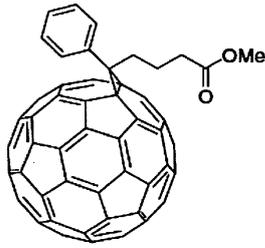
- [0321] 탄소수 7 내지 14 의 할로젠화 알칸올은 1-클로로 헵탄올, 1,2-디클로로 옥탄올, 테트라플루오로 옥탄올, 데카플루오로 도데칸올, 퍼플루오로 노난올, 1,1,1-트리플루오로메틸 데칸올, 및 2-트리플루오로 메틸-1-히드록실 데칼린을 포함한다.
- [0322] 탄소수 7 내지 14 의 유용하고 바람직한 플루오로 에테르는 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산, 3-프로폭시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산, 및 3-프로폭시-1,1,2,2,3,4,4,5,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜탄을 포함한다.
- [0323] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 에스테르는 3-(1,1,1,2, 3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥실)에타노에이트, 및 3-(1, 1,1,2,3,4,4,5,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸)프로파노에이트를 포함한다.
- [0324] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 케톤은 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥실) 에틸 케톤, 및 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 프로필 케톤을 포함한다.
- [0325] 유용하고 바람직한 실록산은 헥사메틸 디실록산, 옥타메틸 트리실록산, 데카메틸 테트라실록산, 도데카메틸 펜타실록산, 및 테트라데카메틸 헥사실록산을 포함한다.
- [0326] 바람직하게는, 제형은 최대 5 중량%, 특히 최대 3 중량%의 습윤 첨가제를 포함한다. 더 바람직하게는, 제형은 0.01 내지 4 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량% 의 습윤제를 포함한다.
- [0327] 본 발명에 따른 제형은 에멀전, 분산액 또는 용액으로서 고안될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 제형은 상당한 양의 제 2 상을 포함하지 않는 용액 (균질 혼합물) 이다.
- [0328] 본 발명에 따른 제형은 유기 전자 (OE) 디바이스, 예를 들어 트랜지스터 예컨대 OFET 또는 유기 광발전 (OPV) 디바이스 예컨대 다이오드 또는 태양 전지, 또는 유기 발광 다이오드 (OLED) 의 제조에 사용될 수 있다.
- [0329] 본 발명에 따른 적어도 하나의 제형을 사용하여 제조된 OLED가 바람직하며, 상기 제형은 상기 개시된 바와 같은 적어도 2 개의 유기 용매를 포함한다.
- [0330] OLED 및 O-SC에서 발견된 층들의 통상적인 시퀀스는 예를 들어 다음과 같다:
- [0331] - 선택적인 제 1 기관,
- [0332] - 애노드층,
- [0333] - 선택적인 정공 주입층 (HIL),
- [0334] - 선택적인 정공 수송층 (HTL) 및/또는 전자 차단층 (EBL),
- [0335] - 전기 또는 광학 여기시 여기자를 생성하는 활성층,
- [0336] - 선택적인 전자 수송층 (ETL) 및/또는 정공 차단층 (HBL),
- [0337] - 선택적인 전자 주입층 (EIL),
- [0338] - 캐소드층,
- [0339] - 선택적인 제 2 기관.
- [0340] 주어진 층 구조의 시퀀스는 예시적이다. 다른 시퀀스도 가능하다. 상술된 디바이스에서의 활성층에 의 존하여, 상이한 전자 디바이스들이 획득될 수도 있다. 제 1 바람직한 실시형태에서, 활성층은 애노드와 캐소드 사이에 전압을 인가함으로써 전기 여기시에 여기자를 생성하고, 여기자의 방사성 붕괴를 통해 광을 더욱 방출한다. 일반적으로 이것을 발광 디바이스라고 한다. 다른 바람직한 실시형태에서, 활성층은 광 흡수를 통해 여기자를 생성하고, 여기자 해리를 통해 자유 전자 캐리어를 더 생성한다. 일반적으로, 이것을 광 발전 전지 또는 태양 전지라고 한다.
- [0341] 본 명세서에서 사용되는 중간층이라는 용어는 예를 들어 WO 2004/084260 A2에 개시된 바와 같이, 전자 차단층인 정공 주입층 (또는 버퍼층) 과 폴리머 발광 다이오드 (PLED) 내의 방출층 사이의 층으로 정의된다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 전자 디바이스는 가용성 시스템 기반 OLED, 특히 예를 들어 WO 2004/084260

A2에 개시된 바와 같은 PLED이며, 애노드/HIL/EML/캐소드와 같은 다층 구조를 포함하며, 이중층 HIL/EML은 전술한 바와 같은 다층 구조를 위한 적어도 하나의 방법을 사용함으로써 만들어진다.

- [0342] HIL은 일반적으로 HIM을 포함하는 투명 전도성 고분자 박막이다. 바람직한 HIM은 위에서 언급한 것들이다. 방출 재료는 2 이상의 상이한 에미터들의 블렌드 또는 혼합물, 예를 들어 상이한 유형의 2개의 에미터들 및/또는 상이한 색의 광을 방출하는 에미터들을 더 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 디바이스는 백색광을 제공할 수 있다.
- [0343] 상술한 추가의 전자 디바이스의 디바이스 구조는 당업자에게 명백하다. 그럼에도 불구하고, 명확성을 기하기 위해, 일부 상세한 디바이스 구조에 대해 언급한다.
- [0344] 유기 발광 전기화학 전지들 (OLEC들) 은 2개의 전극들, 및 그 사이의 전해질 및 형광성 종들의 혼합물 또는 블렌드를 포함하며, 이는 Pei & Heeger in Science (1995), 269, 1086-1088에 처음 기재된 대로이다. 여기서 OLEC은 위와 아래에 기술된 공식과 방법을 사용하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0345] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제형의 사용에 의해 수득가능한 층 및 다층 구조에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 층을 포함하는 디바이스에 관한 것이다. 바람직하게, 상기 디바이스는 본 발명의 다른 곳에서 약술된 광전자 디바이스이다.
- [0346] 특히 바람직한 OE 디바이스는 OFET 이다. 본 발명에 따른 바람직한 OFET 는 하기 부품을 포함한다:
- [0347] - 임의로 기관 (1),
- [0348] - 게이트 전극 (2),
- [0349] - 유전체 재료 (dielectric material) 를 포함하는 절연층 (3),
- [0350] - OSC 층 (4),
- [0351] - 소스 및 드레인 전극 (5),
- [0352] - 임의로 하나 이상의 보호성 또는 패시베이션 층 (6).
- [0353] 도 1a 는 기관 (1), 게이트 전극 (2), 유전체 재료의 층 (3) (또한 게이트 절연 층으로 공지됨), OSC 층 (4), 및 소스 및 드레인 (S/D) 전극 (5), 및 임의의 부동화 또는 보호성 층 (6) 을 포함하는, 본 발명에 따른 전형적 하부 게이트 (BG), 탑 콘택트 (TC) OFET 디바이스를 예시적으로 및 도식적으로 도시하고 있다.
- [0354] 도 1a 의 디바이스는 기관 (1) 에 게이트 전극 (2) 를 증착시키는 단계, 게이트 전극 (2) 및 기관 (1) 의 상부에 유전체 층 (3) 을 증착시키는 단계, 유전체 층 (3) 의 상부에 OSC 층 (4) 를 증착시키는 단계, OSC 층 (4) 의 상부에 S/D 전극 (5) 를 증착시키는 단계, 및 임의로 S/D 전극 (5) 및 OSC 층 (4) 의 상부에 부동화 또는 보호성 층 (6) 을 증착시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0355] 도 1b 는 기관 (1), 게이트 전극 (2), 유전체 층 (3), S/D 전극 (5), OSC 층 (4), 및 임의의 부동화 또는 보호성 층 (6) 을 포함하는, 본 발명에 따른 전형적 하부 게이트 (BG), 하부 콘택트 (BC) OFET 디바이스를 예시적으로 및 도식적으로 도시하고 있다.
- [0356] 도 1b 의 디바이스는 기관 (1) 에 게이트 전극 (2) 를 증착시키는 단계, 게이트 전극 (2) 및 기관 (1) 의 상부에 유전체 층 (3) 을 증착시키는 단계, 유전체 층 (3) 의 상부에 S/D 전극 (5) 를 증착시키는 단계, S/D 전극 (4) 및 유전체 층 (3) 의 상부에 OSC 층 (4) 를 증착시키는 단계, 및 임의로 OSC 층 (4) 의 상부에 부동화 또는 보호성 층 (6) 을 증착시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0357] 도 2 는 기관 (1), 소스 및 드레인 전극 (5), OSC 층 (4), 유전체 층 (3), 및 게이트 전극 (2), 임의의 부동화 또는 보호성 층 (6) 을 포함하는, 본 발명에 따른 탑 게이트 (TG) OFET 디바이스를 예시적으로 및 도식적으로 도시한다.
- [0358] 도 2 의 디바이스는 기관 (1) 에 S/D 전극 (5) 를 증착시키는 단계, S/D 전극 (4) 및 기관 (1) 의 상부에 OSC 층 (4) 를 증착시키는 단계, OSC 층 (4) 의 상부에 유전체 층을 증착시키는 단계, 유전체 층 (3) 의 상부에 게이트 전극 (2) 를 증착시키는 단계, 및 임의로 게이트 전극 (2) 및 유전체 층 (3) 의 상부에 부동화 또는 보호성 층 (6) 을 증착시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0359] 도 1a, 1b 및 2 에 기재된 디바이스에서 부동화 또는 보호성 층 (6) 은 그 위에 이후 제공될 수 있는 추가 층

또는 디바이스로부터 및/또는 환경적 영향으로부터 OSC 층 및 S/D 또는 게이트 전극을 보호하는 목적을 갖는다.

- [0360] 도 1a, 1b 및 2 에 이중 화살표로 나타낸 소스 및 드레인 전극 (5) 사이의 거리는 채널 영역이다.
- [0361] OPV 전지에서 사용을 위한 제형의 경우, 제형은 p-형 반도체 및 n-형 반도체 또는 수용체 및 공여체 재료를 바람직하게는 포함 또는 함유하고, 더 바람직하게는 본질적으로 이로 이루어지고, 매우 바람직하게는 배타적으로 이로 이루어진다. 이러한 유형의 바람직한 재료는 폴리(3-치환 티오펜) 또는 P3AT 와 C₆₀ 또는 C₇₀ 풀러렌 또는 개질 C₆₀ 분자 예컨대 PCBM [(6,6)-페닐 C61-부티르산 메틸 에스테르] (예를 들어 WO 94/05045 A1 에 개시됨) 의 배합물 또는 혼합물이고, 여기서 바람직하게는 중량에 의한 P3AT 대 풀러렌의 비율은 2:1 내지 1:2, 더 바람직하게는 1.2:1 내지 1:1.2 이다.
- [0362] 도 3 및 도 4 는 본 발명에 따른 전형적이고 바람직한 OPV 디바이스를 예시적으로 및 도식적으로 도시한다 [또한 Waldauf et al., Appl. Phys. Lett. 89, 233517 (2006) 참조].
- [0363] 도 3 에 나타낸 바와 같은 OPV 디바이스는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0364] - 낮은 일 함수 전극 (31) (예를 들어 금속, 예컨대 알루미늄), 및 높은 일 함수 전극 (32) (예를 들어 ITO), 이 중 하나는 투명함,
- [0365] - 전극들 (31,32) 사이에 위치한 바람직하게는 OSC 재료로부터 선택되는 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 포함하는 층 (33) (또한 "활성층" 으로 나타냄); 활성층은 예를 들어 p 및 n 형 반도체의 2층 또는 2 개의 별개의 층 또는 배합물 또는 혼합물로서 존재할 수 있음,
- [0366] - 정공에 옴 접촉 (ohmic contact) 을 제공하기 위해 높은 일 함수 전극의 일 함수를 개질시키기 위한, 활성층 (33) 과 높은 일 함수 전극 (32) 사이에 위치한, 예를 들어 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)) 의 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층 (34),
- [0367] - 전극에 옴 접촉을 제공하기 위한, 활성층 (33) 과 마주하는 낮은 일 함수 전극 (31) 측의 임의의 코팅물 (35) (예를 들어 LIF 의 코팅물).
- [0368] 도 4 에 나타낸 역 OPV 디바이스는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0369] - 낮은 일 함수 전극 (41) (예를 들어 금속, 예컨대 금), 및 높은 일 함수 전극 (42) (예를 들어 ITO), 이 중 하나는 투명함,
- [0370] - 전극들 (41,42) 사이에 위치한 바람직하게는 OSC 재료로부터 선택되는 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 포함하는 층 (43) (또한 "활성층" 으로 나타냄); 활성층은 예를 들어 p 및 n 형 반도체의 2층 또는 2 개의 별개의 층 또는 배합물 또는 혼합물로서 존재할 수 있음,
- [0371] - 전극에 옴 접촉을 제공하기 위한, 활성층 (43) 과 낮은 일 함수 전극 (41) 사이에 위치한, 예를 들어 PEDOT:PSS 의 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층 (44),
- [0372] - 정공에 옴 접촉을 제공하기 위한, 활성 층 (43) 과 마주하는 높은 일 함수 전극 (42) 측의 임의의 코팅물 (45) (예를 들어 TiO_x 의 코팅물).
- [0373] 본 발명의 OPV 디바이스는 전형적으로 p-형 (전자 공여체) 반도체 및 n-형 (전자 수용체) 반도체를 포함할 수 있다. 바람직하게는 p-형 반도체는 예를 들어 중합체 예컨대 폴리(3-알킬-티오펜) (P3AT), 바람직하게는 폴리(3-헥실티오펜) (P3HT), 또는 대안적으로 상기 열거된 바람직한 중합체성 및 단량체성 OSC 재료의 군으로부터 선택되는 또다른 것이다. n-형 반도체는 무기 재료 예컨대 아연 산화물 또는 카드뮴 셀레나이드, 또는 유기 재료 예컨대 풀러렌 유도체, 예를 들어 (6,6)-페닐 C61-부티르산 메틸 에스테르 (또한 "PCBM" 또는 "PC₆₁BM" 으로 공지됨) (예를 들어 G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science 1995, Vol. 270, p. 1789 ff 에 개시된 바와 같고, 아래 나타낸 구조를 가짐), 또는 예를 들어 C₇₁ 풀러렌 기를 갖는 구조적 유사 화합물 (PC₇₁BM), 또는 중합체 (예를 들어 Coakley, K. M. and McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533 참조) 일 수 있다.



PC₆₁BM

[0374]

[0375]

[0376]

[0377]

[0378]

[0379]

[0380]

[0381]

[0382]

이러한 유형의 바람직한 재료는 중합체 예컨대 P3HT 또는 상기 열거된 군으로부터 선택되는 또다른 중합체와 C₆₀ 또는 C₇₀ 풀러렌 또는 개질된 C₆₀ 풀러렌 예컨대 PC₆₁BM 또는 PC₇₁BM 의 배합물 또는 혼합물이다. 바람직하게는 중량에 의한 비율 중합체:풀러렌은 2:1 내지 1:2, 더 바람직하게는 1.2:1 내지 1:1.2, 가장 바람직하게는 1:1 이다. 배합된 혼합물의 경우, 임의의 어닐링 단계는 배합 형태학 및 이에 따른 OPV 디바이스 성능을 최적화하는데 필요할 수 있다.

OE 디바이스의 제조 과정 동안, OSC 층은 기판에 증착되고, 이후 존재하는 임의의 휘발성 첨가제(들)와 함께 용매의 제거가 뒤따라, 막 또는 층을 형성한다.

다양한 기판, 예를 들어 유리, ITO 코팅 유리, PEDOT, PANI 등을 비롯한 사전 코팅 층을 갖는 ITO 유리, 또는 플라스틱, 바람직하게는 플라스틱 재료, 예를 들어 알키드 수지, 알릴 에스테르, 벤조시클로부텐, 부타디엔-스티렌, 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 에폭시드, 에폭시 중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로 에틸렌, 에틸렌-테트라-플루오로에틸렌, 섬유 유리 강화 플라스틱, 플루오로카본 중합체, 헥사플루오로프로필렌비닐리덴-플루오리드 공중합체, 고밀도 폴리에틸렌, 파릴렌, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아라미드, 폴리디메틸실록산, 폴리테트라에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리케톤, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리술폰, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 실리콘 고무, 실리콘, 및 ITO 를 갖는 가요성 필름, 또는 기타 전도성 층 및 장벽 층 예를 들어 Vitex 필름이 OE 디바이스의 제작에 사용될 수 있다.

바람직한 기판 재료는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드 및 폴리에틸렌나프탈레이트이다. 기판은 임의의 플라스틱 재료, 상기 재료로 코팅된 금속 또는 유리일 수 있다. 기판은 바람직하게는 양호한 패턴 정의를 보장하기 위해 균질해야 한다. 기판은 또한 담체 이동성을 향상시키기 위해 유기 반도체의 배향을 유도하기 위한 광화학 기술, 러빙, 연신, 또는 압출에 의해 균일하게 사전-정렬될 수 있다.

전극은 액체 코팅, 예컨대 분무-, 딥-, 웹- 또는 스핀 코팅, 또는 진공 증착 또는 증착 방법에 의해 증착될 수 있다. 적합한 전극 재료 및 증착 방법은 당업자에 공지되어 있다. 적합한 전극 재료는 제한 없이 무기 또는 유기 재료 또는 상기 둘의 복합물을 포함한다. 적합한 전도체 또는 전극 재료의 예는 폴리아닐린, 폴리피롤, PEDOT 또는 도핑 공액 중합체, 흑연 또는 금속 예컨대 Au, Ag, Cu, Al, Ni 또는 이의 혼합물 및 스퍼터 코팅 또는 증발된 금속 예컨대 Cu, Cr, Pt/Pd 또는 금속 산화물 예컨대 인듐 주석 산화물 (ITO) 의 입자의 추가 분산액 또는 페이스트를 포함한다. 유기금속성 전구체는 또한 액체 상으로부터 증착되어 사용될 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 제형이 적용되는 표면 상의 기판은 100 내지 35 mN m⁻¹, 더 바람직하게는 80 내지 40 mN m⁻¹ 범위의, 적어도 2 개의 용매, 예를 들어 물 및 메틸렌 요오다이드 (그러나 다른 용매가 사용될 수 있음) 의 접촉각을 측정함으로써 측정된 표면 에너지를 포함한다. 이는 전형적으로 20 내지 25 °C 의 온도 (실온 및 정상 대기압) 에서 FTA 1000 와 같은 접촉각 각도계를 사용하여 측정되고, 2 개의 용매의 접촉각은 이때 수학적 모델, 전형적으로 오웬-웬트 (Owens-Wendt) 기하 평균 또는 우 조화 평균 (Wu's harmonic mean) 의 변형을 사용하여 조합된다. 바람직하게는 오웬-웬트 방법이 사용된다.

오웬-웬트 식:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{LV} = 2 \sqrt{(\gamma^D SV \gamma^P LV)} + 2 \sqrt{(\gamma^P SV \gamma^P LV)}$$

[0383] 우 조화 평균 식:

$$(1 + \cos \theta) \gamma LV = 4 \{ \gamma^D SV \gamma^D LV / (\gamma^D SV + \gamma^D LV) + \gamma^P SV \gamma^P LV / (\gamma^P SV + \gamma^P LV) \}$$

[0384]

[0385] 인쇄는 최대 5 pl (피코 리터), 보다 바람직하게 최대 2 pl, 특히 바람직하게 최대 1 pl 의 체적을 갖는 액적으로 수행될 수 있다. 액적은 광학 방법과 같은 종래의 방법에 의해 결정될 수 있는 수 평균에 관한 것이다.

드롭 직경은 측정되고 체적은 계산되거나, 또는 체적은 공지된 수의 액적을 췌팅하고 이들을 측량함으로써 계산될 수 있다.

[0386]

상기 및 하기에서 언급한 바와 같이, 본 조성물은 고분해능을 갖는 구조의 인쇄를 가능하게 한다. 따라서, 본 조성물은 23 μ m 이하 (≥ 300 ppi) 의 채널 및 10 μ m 이하의 बैं크 폭을 갖는 बैं크 구조를 갖지만 전체 폭이 (बैं크 + 채널이 28 μ m 이하) 인 기관이 픽셀화되는 공정에 사용될 수 있다. बैं크는 오목면으로 간주될 수 있는 여러 채널들을 구분하는 고도이다. 이들 기관의 बैं크 구조는 잘 공지되어 있으며, 예를 들어, 미국 특허 제 7,160,633 호에 보다 상세히 기재되어 있다. 또한, 이러한 기관은 시판된다.

[0387]

가교성 유전체가 사용되는 경우, 이는 증착 이후 바람직하게는 예를 들어 X-선, UV 또는 가시광 방사선과 같은 전자 빔 또는 전자기 (화학선) 방사선에 대한 노출에 의해 가교된다. 예를 들어, 50 nm 내지 700 nm, 바람직하게는 200 nm 내지 450 nm, 가장 바람직하게는 300 nm 내지 400 nm 의 파장을 갖는 화학선 방사선이 사용될 수 있다. 적합한 방사선량은 전형적으로 25 내지 3,000 mJ/cm² 범위이다. 적합한 방사선 공급원은

수은/제논, 수은/할로겐 및 제논 램프, 아르곤 또는 제논 레이저 공급원, x-선, 또는 e-빔을 포함한다.

화학선 방사선에 대한 노출은 노출 영역에서 유전체 재료의 가교성 기에서의 가교 반응을 유도할 것이다.

예를 들어 가교성 기의 흡수 밴드 외부의 파장을 갖는 광 공급원을 사용하고, 가교성 재료에 방사선 민감성 감광제를 첨가하는 것이 또한 가능하다.

[0388]

임의로 유전체 재료 층은 예를 들어 1 내지 30 분, 바람직하게는 1 내지 10 분의 기간 동안, 예를 들어 70 °C 내지 130 °C 의 온도에서, 방사선에 대한 노출 후에 어닐링된다. 상승된 온도에서 어닐링 단계는 광방사에 대한 유전체 재료의 가교성 기의 노출에 의해 유도되는 가교 반응을 완료하는데 사용될 수 있다.

[0389]

용매 및 임의의 휘발성 첨가제(들)의 제거는 바람직하게는 증발에 의해, 예를 들어 높은 온도 및/또는 감압, 바람직하게는 -50 °C 내지 300 °C, 더 바람직하게는 20 °C 내지 250 °C 에 대한 증착층의 노출에 의해 달성된다.

본 발명의 특수 양태에 따르면, 용매(들) 및 임의의 휘발성 첨가제는 감압 하에 증발될 수 있다. 바람직하게는 대기압 또는 감압 어느쪽이든, 용매 증발을 위한 압력은 10⁻⁴ mbar 내지 1 bar, 특히 10⁻³ mbar 내지 100 mbar, 보다 바람직하게는 10⁻² mbar 내지 1 mbar 범위이다. 또한, 용매의 증발은 바람직하게는 용매의 비점 미만에서 달성될 수 있다.

[0390]

건조된 OSC 층의 두께는 바람직하게는 1nm 내지 50 μ m, 특히 2 내지 1000 nm, 보다 바람직하게는 3 내지 500 nm 이다. 유기 발광 재료 및/또는 전하 수송 재료를 포함하는 바람직한 층은 2 내지 150 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0391]

상기 및 하기 기재된 재료 및 방법에 추가로, OE 디바이스 및 이의 부품은 당업자에 공지되고 문헌에 기재된 표준 재료 및 표준 방법으로부터 제조될 수 있다.

[0392]

본 발명의 상기 구현예에 대한 변형이 본 발명의 범주 이내에 여전히 있으면서 이루어질 수 있음이 이해될 것이다. 본 명세서에서 개시된 각 피쳐는, 다른 언급이 없는 한, 동일하거나, 등가이거나 또는 유사한 목적을 제공하는 대안의 피쳐들에 의해 대체될 수도 있다. 즉, 다른 언급이 없는 한, 개시된 각 피쳐는 등가이거나 또는 유사한 피쳐들의 일반적인 시리즈의 단지 일 예이다.

[0393]

본 명세서에 개시된 모든 피쳐들은, 이러한 피쳐들 및/또는 단계들의 적어도 일부가 상호 배타적인 조합들을 제외하고, 임의의 조합으로 조합될 수도 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 피쳐들은 발명의 모든 양태들에 적용가능하며, 임의의 조합으로 사용될 수도 있다. 마찬가지로, 비필수적인 조합들로 기재된 피쳐들은 별도로 (조합되지 않고) 사용될 수도 있다.

[0394]

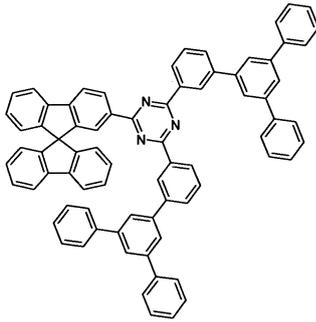
특히 바람직한 구현예의 상기 기재된 특징 중 대다수는 그 자체로 진보적이고 단지 본 발명의 구현예의 일부로서가 아님이 이해될 것이다. 독립적 보호는 현재 청구되는 임의의 본 발명에 대한 대안으로 또는 이에 추가

로 이러한 특징에 대해 강구될 수 있다.

- [0395] 문맥이 명백하게 달리 언급이 없는 한, 본원에서 사용된 용어의 복수 형태는 본원에서 단수 형태를 포함하는 것으로 여겨지고, 그 반대도 마찬가지이다.
- [0396] 본 명세서의 상세한 설명 및 청구항 전반에서, 단어 "포함한다" 및 "함유한다" 및 상기 단어의 변형, 예를 들어 "포함하는" 및 "포함" 은 "제한 없이 포함함" 을 의미하고, 다른 성분을 배제하도록 의도되지 않는다 (배제하지 않음).
- [0397] 용어 "중합체" 는 단독중합체 및 공중합체, 예를 들어 분산, 교대 또는 블록형 공중합체를 포함한다. 또한, 이하 사용되는 용어 "중합체" 는 올리고머 및 덴드리머를 포함한다. 덴드리머는 예를 들어 [M. Fischer and F. Vogtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 885] 에 기재된 바와 같이, 전형적으로 그 위에 추가 분지형 단량체가 일반적 방식으로 첨가되어 나무형 구조를 산출하는 다관능성 코어 기로 이루어진다.
- [0398] 용어 "공액 중합체" 는 sp^2 -혼성화, 또는 임의로 sp -혼성화와 함께 주로 C 원자를 그 백본 (또는 주쇄) 에 함유하는 중합체를 의미하고, 이는 또한 헤테로원자로 대체되어 하나의 π -오비탈과 삼입 σ -결합을 가로지르는 또 다른 것과의 상호작용을 가능하게 할 수 있다. 가장 단순한 경우에 이는 예를 들어 교대 탄소-탄소 (또는 탄소-헤테로원자) 단일 및 다중 (예를 들어 이중 또는 삼중) 결합을 갖는 백본이지만, 또한 1,3-페닐렌과 같은 단위를 갖는 중합체를 포함한다. "주로" 는 이러한 맥락에서, 공액의 삼입을 야기할 수 있는 자연적 (자발적) 발생 결합을 갖는 중합체가 여전히 공액 중합체로서 고려됨을 의미한다. 또한 이러한 의미에 포함되는 것은 백본이 예를 들어 아릴 아민, 아릴 포스핀 및/또는 특정 헤테로사이클 (즉 N-, O-, P- 또는 S-원자를 통한 공액) 및/또는 금속 유기 착물 (즉, 금속 원자를 통한 공액) 과 같은 단위를 포함하는 중합체이다. 용어 "공액 연결 기" 는 sp^2 -혼성화 또는 sp -혼성화를 갖는 C 원자 또는 헤테로원자로 이루어지는 2 개의 고리 (일반적으로 방향족 고리) 를 연결하는 기를 의미한다. 또한 "IUPAC Compendium of Chemical terminology, Electronic version" 을 참조한다.
- [0399] 달리 언급이 없는 한, 분자량은 달리 언급이 없는 한 폴리스티렌 표준에 대한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정되는, 수 평균 분자량 M_n 또는 중량 평균 분자량 M_w 로 주어진다.
- [0400] 중합도 (n) 는 달리 언급이 없는 한 $n = M_w/M_n$ 로 주어지는 수 평균 중합도를 의미하고, 여기서 M_n 는 단일 반복 단위의 분자량이다.
- [0401] 용어 "소분자" 는 단량체성, 즉 비중합체성 화합물을 의미한다.
- [0402] 달리 언급이 없는 한, 고체의 백분율은 중량 백분율 ("중량%") 이고, (예를 들어 용매 혼합물 중에서) 액체의 백분율 또는 비율은 체적 백분율 ("체적%") 이고, 모든 온도는 섭씨 도 (°C) 로 주어진다.
- [0403] 달리 언급이 없는 한, 백분율 또는 ppm 으로 주어진 혼합물 성분의 농도 또는 비율은 용매를 포함한 전체 제형에 관련된다.
- [0404] 이하, 본 발명은 하기 예들을 참조하여 보다 상세히 기재될 것이고, 이것은 단지 예시이며 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0405] 상기 및 하기 기재된 모든 공정 단계는 선행 기술에 기재되어 있고 당업자에 익히 공지되어 있는 공지 기술 및 표준 장비를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0406] 비교예 1
- [0407] 아래에 언급된 바와 같이 화합물 H-1, 화합물 H-2 및 화합물 E-1을 혼합함으로써 인쇄 잉크를 제조하였다.
- [0408] 97.5 중량%의 3-페녹시 톨루엔, 1 중량%의 화합물 H-1, 1 중량%의 화합물 H-2 및 0.5 중량%의 화합물 E-1을 포함하는 혼합물을 유리 바이알에서 제조하였다. 작은 자성 교반기 바를 첨가하고, 유리 바이알을 밀봉하였다. 이를 ~35 내지 40 °C 로 가온하고, 2 시간 동안 교반하여, 고체 재료의 완전한 용해를 보장하였다. 용해 후에 뚜껑을 제거하고, 헬륨을 20 분 동안 버블링하여, 탈기시키고, 이후에 용기를 진공 데시케이터에 넣고, 밤새 두어 헬륨을 제거하였다.

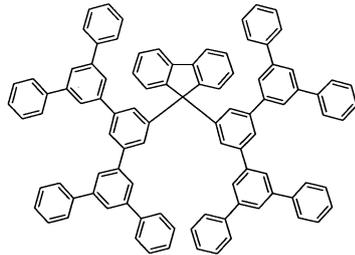
[0409] 사용된 OLED 재료들 H-1, H-2 및 E-1의 구조:

H-1:

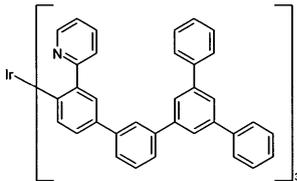


[0410]

H-2:



E-1:



[0411]

[0412] 10-1000 s⁻¹의 전단 속도 범위에서의 뉴턴성 피트를 이용한 AR G-2 유량계 평행판 지오메트리를 이용하여 5.7 mPas에서 점도를 측정하였다.

[0413] Dimatix DMP2831 인쇄기와 함께 사용하기 위해, 2 ml 잉크를 0.22 μ 여과기 (25 mm 직경 ex Millipore) 를 사용하여 1 pI 액정 중합체 (LCP) 카트리지로 여과하였다. 카트리지의 헤드를 위치에 두고, 이후 잉크젯 인쇄기에 삽입하였다.

[0414] 충분한 잉크젯 시험을 수행하여 잉크의 인쇄 성능을 평가하고, 잉크젯 거동을 관찰하고 평가하였다. 잉크젯 파형을 최적화하고, 액적 속도에 대한 전압/주파수 및 펄스 너비 변화의 효과를 또한 평가하였다.

[0415] 20ml의 동일한 제형을 1 pI 코니카 미놀타 (Konica Minolta, KM) 인쇄 헤드가 있는 Litrex 70L 인쇄기에 넣었다. 정확하고 효율적인 인쇄를 위해 4-6m/s 사이의 드롭 속도와 단일 드롭이 필요하다. 최대 40V는 1pI KM 인쇄 헤드에 적용되는 것으로 허용되지만 KM은 38V를 초과하지 않는 것을 권한다. 또한 전압 증가에 따른 속도의 선형 증가가 필요하다. 38V에서 노즐에 따라 2.8-3.5 m/s 사이의 드롭 속도를 달성할 수 있었다.

[0416] 데이터는, 고전압이 인가됨에 따라 인쇄 헤드 성능이 제한되며 높은 인쇄 속도를 얻을 수 없음을 보여준다.

[0417] 비교예 2

[0418] 본질적으로, 비교예 1을 반복하였다. 그러나, 3-페녹시 툴루엔 + 20% 아니솔을 포함하는 제형이 사용되었다.

[0419] 제형의 샘플을 다음과 같이 제조하였다:

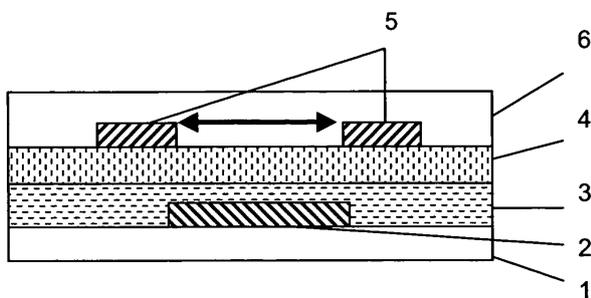
[0420] H-1: 1.00%

[0421] H-2: 1.00%

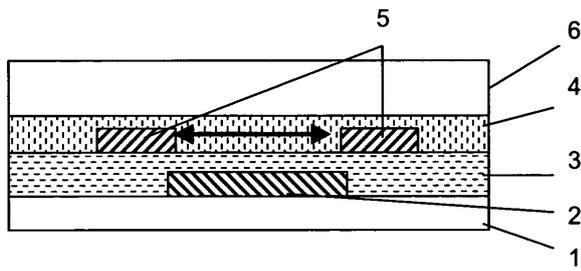
- [0422] E-1: 0.50%
- [0423] 3-페녹시 톨루엔 77.50%
- [0424] 아니솔 20.00%.
- [0425] 아니솔은 154 °C의 비점, 17.063의 PER (부틸아세테이트에 기초한 상대 증발 속도) 및 3.397 mm HG의 25 °C 에서의 증기압을 나타낸다. 10-1000 s⁻¹의 전단 속도 범위에서의 뉴턴성 피트를 이용한 AR G-2 유량계 평행판 지오메트리를 이용하여 3.8 mPas에서 제형의 점도를 측정하였다.
- [0426] 통상적인 잉크젯 파형은 소정의 시간 동안 전압을 인가하는 것을 수반하고, 최고 드롭 속도를 제공하는 최적의 시간이 관찰될 수 있다. 여기서 동일한 전압이 인가되지만 그 전압의 지속시간은 변경된다 (펄스 길이). 이 잉크의 경우 2.2 μs에서 측정되었다.
- [0427] 전압이 노멀리하게 감소할 때, 잉크젯 액적은 선형으로 감소한다. 하지만, 이 경우 이것은 발생하지 않았다. 단지 5.5-7m/s 사이의 안정적인 액적을 달성하는 것이 가능하였다. 보다 낮은 전압에서, 액적은 안정적인 드롭을 형성하지 않거나 또는 2 드롭이 형성되었다. 파형 변형에 의해, 3-5.5m/s 간의 안정적인 액적을 형성하는 것이 불가능하였다.
- [0428] 실시예 1
- [0429] 본질적으로, 비교예 1을 반복하였다. 하지만, 3-페녹시 톨루엔 + 20 % 에틸 벤조에이트를 포함하는 제형이 사용되었다.
- [0430] 제형의 샘플을 다음과 같이 제조하였다:
- [0431] H-1: 1.00%
- [0432] H-2: 1.00%
- [0433] E-1: 0.50%
- [0434] 3-페녹시 톨루엔 77.50%
- [0435] 에틸 벤조에이트 20.00%.
- [0436] 10-1000 s⁻¹의 전단 속도 범위에서의 뉴턴성 피트를 이용한 AR G-2 유량계 평행판 지오메트리를 이용하여 3.9 mPas에서 점도를 측정하였다.
- [0437] 동일한 펄스 폭 (2.2μs) 을 이용하여, 1-7m/s 간의 속도에서 안정적인 드롭 형성을 얻는 것이 가능하였다.

도면

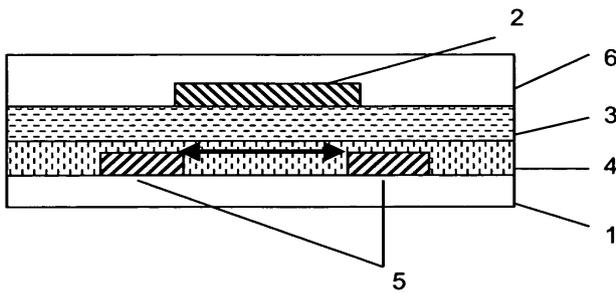
도면1a



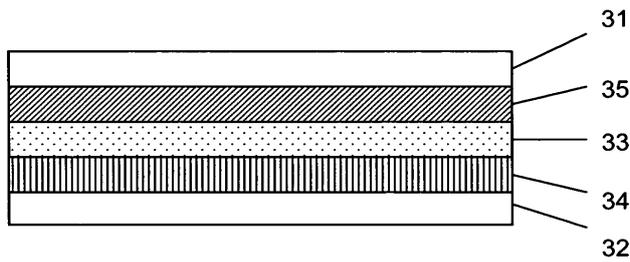
도면1b



도면2



도면3



도면4

