



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월29일
(11) 등록번호 10-2105810
(24) 등록일자 2020년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/502 (2013.01)
H01L 51/0007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7016410
(22) 출원일자(국제) 2013년10월30일
심사청구일자 2018년10월25일
(85) 번역문제출일자 2015년06월19일
(65) 공개번호 10-2015-0087378
(43) 공개일자 2015년07월29일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/003269
(87) 국제공개번호 WO 2014/079532
국제공개일자 2014년05월30일
(30) 우선권주장
12007813.4 2012년11월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006143919 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
부흐홀츠 헤르비히
독일 60599 프랑크푸르트 암 마인 디엘만슈트라세 33
에베를레 토마스
독일 76829 란다우 빌리-브란트-슈트라세 6
판 권유
독일 60320 프랑크푸르트 암 마인 한잘레 130
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 전자 장치 제조용 고순도 용매 증의 제형

(57) 요약

본 발명은 작동 전압, 효율 및 사용 수명에 대하여 성능이 향상된 전자 장치를 제조할 수 있는 제형에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제형의 제조 방법 및 본 발명에 따른 제형을 사용하는 전자 장치의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 전자 장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/5016 (2013.01)
H01L 2251/56 (2013.01)
H01L 2924/12044 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011165661 A*
KR1020060043444 A*
JP2011054931 A*
JP2005041982 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 정공 수송 물질, 정공 주입 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질, 정공 차단 물질, 전자 차단 물질, 엑시톤 차단 물질, 발광 물질, 호스트 물질, 유기 금속 착물, 유기 염료 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 작용성 유기 물질; 및

(b) 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 혼합물로 포화 또는 과포화된 하나 이상의 용매를 포함하는 제형.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 작용성 유기 물질은 정공 수송 물질, 발광 물질, 호스트 물질, 전자 수송 물질 또는 이들의 조합인 것인, 제형.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제형은 용액, 유화액 또는 분산액인 것인, 제형.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 불활성 기체는 N₂, 영족 기체, CO₂ 또는 이들의 조합인 것인, 제형.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 용매 중 무기 비금속 불순물의 함량은 500 ppm 미만인 것인, 제형.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 용매 중 금속 불순물의 함량은 500 ppm 미만인 것인, 제형.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 용매 중 O₂ 및 H₂O 의 함량은 함께 500 ppm 미만인 것인, 제형.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 용매의 순도는 99.8 중량% 이상인 것인, 제형.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 용매는 임의로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 화합물, 디알킬포름아미드, 지방족 또는 헤테로지방족 사이클릭 탄화수소 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 것인, 제형.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 제형의 제조 방법으로서,

하나 이상의 용매는 저온 재결정화, 진공 증발, 증류에 의해 정제되고/되거나 불활성 가스를 사용하여 탈기되는 것인 제형의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 제형을 사용하는 유기 전자 장치의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 유기 전자 장치는 유기 또는 폴리머 전계 발광 장치 (organic electro-luminescent device: OLED, polymeric electro-luminescent device: PLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (organic field-effect transistor: OFET), 유기 집적 회로 (organic integrated circuit: OIC), 유기 박막 트랜지스터 (organic thin-film transistor: OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (organic light-emitting transistor: OLET), 유기 태양 전지 (organic solar cell: OSC), 유기 광학 검출기, 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 유기 전계 퀸치 장치 (organic field-quench device: OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (organic light-emitting electrochemical cell: OLEC), "유기 플라스몬 발광 장치", "염료 감응 태양 전지 (dye-sensitised solar cell: DSSC)", 유기 태양광 (organic photovoltaic: OPV) 소자 또는 장치 및 유기 광수용체 (organic photoreceptor: OPC) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 유기 전자 장치의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 유기 전자 장치.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 작동 전압, 효율 및 수명에 대하여 성능이 향상된 전자 장치를 제조할 수 있는 제형에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제형의 제조 방법 및 본 발명에 따른 제형을 사용하는 전자 장치의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 전자 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 태양광 전지 (organic photovoltaic cell: OPV), 유기 발광 장치 (organic light-emitting device: OLED) 및 유기 박막 트랜지스터 (thin-film transistor: TFT) 와 같은 인쇄에 의해 제조된 전자 부품은, 최근 수년간 많은 주목을 끌고 있는데, 이는 이들이 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 및 롤러 인쇄와 같은 인쇄 기술에 의해 대량으로 값싸게 제조될 수 있기 때문이다. OLED 는 본원에서 특히 경제적 관심이 있는데, 이는 이들이 일반적으로 디스플레이 장치, 조명원에서 및 광선 요법에서 사용될 수 있기 때문이다.

[0003] 과거, 대개 소형 분자는 유기 전계 발광 장치에서 유용한 부품으로서, 예를 들면, 인광 방출체로서 사용되었다. 유기 전계 발광 장치에서의 소형 분자 (small molecule in organic electroluminescent device: SMOLED) 의 사용은 양호한 색 효율, 긴 수명 및 필요한 낮은 작동 전압을 가능하게 한다. 그러나, 이러한 시스템의 단점은 복잡한 제조이다. 따라서, 예를 들면, 소형 분자의 층 증착은, 예를 들면, 제한된 최대 장치 크기를 초래하는 진공 하의 열 코팅 공정과 같은 복잡한 공정을 필요로 한다. 한편, 용액으로부터 층으로 값싸게 적용될 수 있는 가용성 시스템, 폴리머와 또한 가용성 소형 분자 둘 다는 보다 짧은 수명의 단점을 가진다.

[0004] 일반적으로, 전자 장치 제조용 물질은 높은 순도 정도를 가져야 한다. 주목할만한 이의 예는 한편으로는 고순도 실리콘의 제조 가능성만으로 인해 존재하는 현대 컴퓨터이며, 다른 한편으로는 고순도 유리 섬유 제조 가능성만으로 인해 존재하는 현대 통신 시스템이다.

[0005] 그러므로, 고순도 출발 물질을 수득하는 것은 또한 OLED 의 제조에 있어서 주요 관심사이다. US 2005/0062012 는 낮은 설페이트 이온 함량을 가지는 정공 수송 물질이 이로부터 수득된 OLED 의 양호한 성능을 초래하는 것을 개시하고 있다. EP 1063869 A1 은, 예를 들면, 불순물을 1000 ppm 미만의 농도로 함유하는 유기 화합물을 포함하는 OLED를 개시하고 있다. 더욱이, OLED 물질의 순도와 이의 성능, 특히 수명 사이에 상관관계가 존재한다는 것은 당업자에게 공지되어 있다. 그러나, 인쇄에 의해 물질을 적용할 수 있기 위해서, 유기 작용성 화합물 또는 유기 반도체 물질을 포함하는 적합한 제형 또는 용액을 제조하는 것은 필연적이다. 이들 제형은 하나 이상의 용매를 포함한다.

[0006] 인쇄 공정 동안, 예를 들면, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 또는 롤러 인쇄에서, 제형 및 또한 후속적으로 인쇄된 층은 단시간 윈도우 (t1) 동안 주변 대기에 노출된다. 상기 시간 윈도우는 인쇄 방법에 의존하며, 몇 분간 변할 수 있다. 상기 시간 윈도우 내에서, 환경으로부터의 산소 및/또는 오존은 제형으로 또는 층으로 확산

할 수 있고, 이것은 유기 작용성 물질에 유해하고, 따라서 또한 전자 장치에 유해하다. 그러므로, 산소 및/또는 오존이 제형으로 또는 층으로 확산하는 것을 지연시키거나 심지어 방지하는 것이 바람직하다.

[0007] 그러나, 지금까지, 용매의 순도에 대해서만 약간의 주목이 집중되었다. 본 발명의 맥락에서, 용매의 순도는 실제로 관능성 물질 자체의 순도 만큼 중요한 것으로 보여질 것이다. 시판되는 용매는 단지 대략 99.99% 정도의 최대 순도를 가진다. 따라서, 예를 들면, Sigma Aldrich 사에서 시판되는 가장 높은 순도의 톨루엔만이 99.9%의 순도를 가진다. 과거, 훨씬 더 높은 순도 정도를 가지는 용매의 사용에 대해 일부 실험을 수행하였다. US 2005/0238798 A1 및 EP 01617708 A2 는, 예를 들면, 탈수화 및 탈산소화를 실시하여 나중에 산소 및 물의 함량이 20 ppm 미만인 용매를 사용하여 제조된 OLED 를 개시하고 있다. 그러나, 이들 공정은 제조상 매우 복잡하므로, 보다 양호한 성능을 가지는 보다 간단한 OLED 의 제조 방법에 대한 필요성이 주요 관심사이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러므로, 본 발명의 목적은 층 증착 기술을 사용하여 성능이 향상된 OLED 의 제조에 사용될 수 있는 제형을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따르면, 하기 구성성분을 포함하는 제형이 본 목적을 위해 제공된다:

[0010] (a) 정공 수송 물질 (HTM), 정공 주입 물질 (HIM), 전자 수송 물질 (ETM), 전자 주입 물질 (EIM), 정공 차단 물질 (HBM), 전자 차단 물질 (EBM), 엑시톤 차단 물질 (ExBM), 발광 물질, 호스트 물질, 유기 금속 착물, 유기 염료 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 나노결정 및/또는 하나 이상의 작용성 유기 물질; 및

[0011] (b) 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 혼합물로 과포화된 하나 이상의 용매.

[0012] 본 발명에 따르면, "나노결정" 이란, 그 크기가 나노미터 영역 내에 있는 물질, 주로 결정질 구조를 가지는 나노입자를 의미하는 것으로 의도된다. 본원에서, 나노결정의 크기는 바람직하게는 1nm 내지 300nm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 나노결정은 바람직하게는 반도체 나노결정이다. 나노결정에 적합한 반도체 물질은 II-VI 족으로부터의 원소의 화합물, 예를 들면, CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnO, ZnS, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe 및 이들의 합금, 예를 들면, CdZnSe; III-V 족, 예를 들면, InAs, InP, GaAs, GaP, InN, GaN, InSb, GaSb, AlP, AlAs, AlSb 및 이들의 합금, 예를 들면, InAsP, CdSeTe, ZnCdSe, InGaAs, IV-VI 족, 예를 들면, PbSe, PbTe 및 PbS 및 이들의 합금; III-VI 족, 예를 들면, InSe, InTe, InS, GaSe 및 이들의 합금, 예를 들면, InGaSe, InSeS; IV 족 반도체, 예를 들면, Si 및 Ge, 이들의 합금, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0013] 바람직한 실시형태에서, 나노결정은 양자점이다.

[0014] 본 발명에서의 "양자점" (quantum dot: QD) 이란, 반도체 물질, 예를 들면, InGaAs, CdSe, ZnO 또는 또한 GaInP/InP 를 포함하는 나노크기 구조를 의미하는 것으로 의도된다. 양자점은, 양자점에서의 전하 캐리어 (전자, 정공) 가 3 개의 모든 공간 방향에서 이들의 이동성이 제한되어 있어서, 이들의 에너지가 더 이상 연속 값을 채택하지 않고 대신에 불연속 값을 채택할 수 있다는 것을 특징으로 한다. 따라서, 양자점은 원자와 유사한 방식으로 거동하지만, 이들의 형상, 크기 또는 이들 내에서의 전자 수에서 영향을 받을 수 있다. 이들의 고유한 원자 크기 규모는 전형적으로는 약 10^4 개의 원자이다. QD, 특히 코어/셸 QD 의 제한된 크기로 인해, 이들은 상응하는 벌크 물질과 비교하여 독특한 광학 특성을 나타낸다. 발광 스펙트럼은 밴드 엣지 전이에 상응하는 간단한 가우시안 피크 (Gaussian peak) 로 정의된다. 발광 피크의 위치는 양자 구속 효과의 직접적 결과로서 입자 크기에 의해 결정된다. 추가로, 전자 및 광학 특성은 문헌 [A. L. Efros and M. Rosen in Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. 30: 475-521] 에 의해 논의된다.

[0015] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 QD 는 문헌 [X. Peng, et al., J. Am. Chem. Soc. Vol119: 7019-7029 (1997)] 에 의해 보고된 바와 같은 "코어/셸" 구조를 가진다.

[0016] 특히 바람직한 실시형태에서, 양자점 (QD) 은 이들의 크기에 있어서 본질적으로 단분산성이다. QD 는 약 300nm 미만 및 약 1nm 초과의 크기를 가지는 하나 이상의 영역 또는 특징 치수를 가진다. 용어 단분산성은

란, 크기 분포가 명시된 값의 +/- 10% 내에 있는 것을 의미한다. 따라서, 예를 들면, 100nm의 직경을 가지는 단분산성 나노결정의 경우, 직경은 90nm 내지 110nm의 범위이다. 특히 바람직한 실시형태에서, QD는 II-VI 족 반도체, 이들의 합금 및 이들의 코어/셸 구조로부터 선택된 반도체 물질을 포함한다. II-VI 족 반도체 CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe, 이들의 합금, 이들의 조합 및 코어/셸, 이들의 코어 다중셸 층 구조는 추가의 실시형태이다.

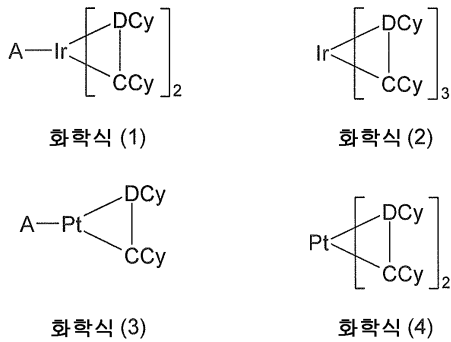
- [0017] 본 발명에서의 "나노막대 (nanorod)"란, 나노미터의 영역의 크기를 가지는 길이로 신장된 입자를 의미하는 것으로 의도된다. 여기서, 입자의 폭에 대한 길이의 비율은 바람직하게는 2 내지 20의 범위이다. 나노막대는 본 발명에 따른 제형에서 콜로이드 형태이다.
- [0018] 바람직한 실시형태에서, 나노결정, 특히 QD 또는 나노막대는 이들의 표면 상에서 공액, 배위 또는 회합되는 리간드를 포함한다. 이러한 목적에 적합한 리간드는 당업자에게 잘 공지되어 있다. 이의 예는, 예를 들면, US 10/656,910 및 US 60/578,236에 개시되어 있다. 이러한 유형의 리간드의 사용은 각종 용매 및 매트릭스 물질에서 QD의 용해도 또는 혼화성을 증가시킨다. 추가의 바람직한 리간드는 US 2007/0034833 A1에서 개시된 바와 같이 "머리-몸체-꼬리 (head-body-tail)" 구조를 가지는 것들이며, 본원에서, 더욱이 "몸체"는 바람직하게는 US 2005/0109989 A1에서 개시된 바와 같이 전자 수송 기능 또는 정공 수송 기능을 가진다.
- [0019] 본 발명에 유용한 QD 또는 나노막대에 대한 기타 관련 물질, 기술, 제조 방법, 용도 및 정보는 각종 공보에서, 예를 들면, WO 2011/147522, WO 2012/013270, EP 2494603, WO 2012/064562, US 2010/140551, US 2010/155749, KR 20100114757, US 2008/128688, TW 201213980, KR 20120062773, WO 2012/099653, CN 102047098, WO 2011/044391, WO 2010/014198, WO 2009/035657 등에서 이미 기재되어 있다. 이들은 그 전문이 참조에 의해 본원에 삽입된다.
- [0020] HTM 또는 HIM은 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 가지는 물질이다. 이러한 물질의 예는 다음과 같다: 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디하이드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-다이옥신, 페녹사티인, 카바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체 및 높은 HOMO (HOMO = 최고 점유 분자 오비탈)를 가지는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클. 이들 아릴아민 및 헤테로사이클은 바람직하게는 -5.8 eV 초과 (진공 수준에 비해), 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과와 폴리에틸렌에서의 HOMO를 초래한다.
- [0021] ETM 및 EIM은 전자 수송 또는 전자 주입 특성을 가지는 물질이다. 이러한 물질의 예는 다음과 같다: 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페릴렌, 벤지미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 옥사이드 및 페나진 유도체 뿐만 아니라, 트리아릴보레인 및 낮은 LUMO (LUMO = 최저 미점유 분자 오비탈)를 가지는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클. 폴리에틸렌에서의 이들 단위는 바람직하게는 -2.5 eV 미만 (진공 수준에 비해), 특히 바람직하게는 -2.7 eV 미만의 LUMO를 초래한다.
- [0022] HBM은 정공의 형성을 차단하거나 이들의 수송을 억제하는 물질이다. HBM은 종종 인광 방출체를 포함하는 장치에서 발광층과 전자 수송층 사이에 삽입된다.
- [0023] 적합한 HBM은 금속 착물, 예를 들면, BA1Q (= 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III))이다. Irppz ($\text{Ir}(\text{ppz})_3 = \text{fac-트리스}(1\text{-페닐피라졸라토-N,C}^2)\text{이리듐(III)}$)도 마찬가지로 본 목적에 사용된다. 페난트롤린 유도체, 예를 들면, BCP (= 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, = 바토쿠프로인) 또는 프탈이미드, 예를 들면, TMPP (= 2,3,5,6-테트라메틸페닐-1,4-(비스프탈이미드))도 마찬가지로 유리하게 사용된다. 적합한 HBM은 더욱이 WO 00/70655 A2, WO 01/41512 및 WO 01/93642 A1에 기재되어 있다. 트리아진 유도체, 스피로올리고페닐렌 및 케톤 또는 포스핀 옥사이드도 또한 적합하다.
- [0024] EBM은 전자의 수송을 억제 또는 차단하는 물질이다. 마찬가지로, ExBM도 마찬가지로 엑시톤의 수송 또는 형성을 억제 또는 차단하는 물질이다. 유리하게 사용되는 EBM 및 ExBM은 전이 금속 착물, 예를 들면, $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ (US 2003-0175553) 및 AlQ_3 이다. 아릴아민, 특히 트리아릴아민 (예를 들면, US 2007-0134514 A1에 기재되어 있음) 및 치환된 트리아릴아민 (예를 들면, MTDATA 또는 TDATA (= 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민)), N-치환된 카바졸 화합물 (예를 들면, TCTA), 헤테로사이클릭 화합물 (예를 들면, BCP) 또는 테트라아자실란 유도체도 마찬가지로 적합하다.
- [0025] 발광 물질은 바람직하게는 가시 영역에서 발광하는 물질이다. 발광 물질은 바람직하게는 380nm와 750nm 사이에서 발광 최대를 가진다. 발광 물질은 바람직하게는 인광 또는 형광 방출체 화합물이다.

- [0026] 본 발명의 의미에서의 형광 방출체 화합물은 실온에서 여기 일중항 상태에서부터 발광을 나타내는 화합물이다. 본 발명의 목적상, 특히 중원자, 즉, 36 초과와 원자 번호를 가지는 원자를 함유하지 않는 모든 발광 화합물은, 형광 화합물로서 간주되어야 한다.
- [0027] 바람직한 형광 방출체 화합물은 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다.
- [0028] 모노스티릴아민이란, 하나의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 디스티릴아민이란, 2 개의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 트리스티릴아민이란, 3 개의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 테트라스티릴아민이란, 4 개의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 스티릴기는 특히 바람직하게는 스티벤인데, 이것은 또한 추가로 치환될 수 있다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 의미에서의 아릴아민 또는 방향족 아민이란, 질소에 직접 결합된 3 개의 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 이들 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템의 하나 이상은 바람직하게는 축합 고리 시스템, 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 가지는 축합 고리 시스템이다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민이란, 하나의 디아릴아미노기가 바람직하게는 2 번 위치 또는 9 번 위치에서 안트라센기에 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 방향족 안트라센디아민이란, 2 개의 디아릴아미노기가 바람직하게는 2,6 번 위치 또는 9,10 번 위치에서 안트라센기에 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되는데, 여기서, 디아릴아미노기는 바람직하게는 1 번 위치 또는 1,6 번 위치에서 피렌에 결합된다.
- [0029] 추가의 바람직한 형광 방출체 화합물은 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민, 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민, 및 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민으로부터 선택된다.
- [0030] 추가의 바람직한 형광 방출체 화합물은 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 플루오렌, 플루오란텐, 페리플란텐, 인데노페릴렌, 페난트렌, 페릴렌, 피렌, 크리센, 데카사이클렌, 코로넨, 테트라페닐사이클로펜타디엔, 펜타페닐사이클로펜타디엔, 플루오렌, 스피로플루오렌, 루브렌, 쿠마린, 피란, 옥사졸, 벤족사졸, 벤조디아졸, 벤지미다졸, 피라진, 신남산 에스테르, 디케토피롤로피롤, 아크리돈 및 퀴나크리돈의 유도체로부터 선택된다.
- [0031] 안트라센 화합물 중에서, 9,10-치환된 안트라센, 예를 들면, 9,10-디페닐안트라센 및 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센이 특히 바람직하다. 1,4-비스(9'-에티닐안트라세닐)벤젠도 또한 바람직한 도판트이다. 루브렌, 쿠마린, 로다민, 퀴나크리돈, 예를 들면, DMQA (= N,N'-디메틸퀴나크리돈), 디시아노메틸렌피란, 예를 들면, DCM (= 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노-스티릴-2-메틸)-4H-피란), 티오피란, 폴리메틴, 피릴륨 및 티아피릴륨 염, 페리플란텐 및 인데노페릴렌의 유도체도 마찬가지로 바람직하다.
- [0032] 청색 형광 방출체는 바람직하게는 폴리방향족 화합물, 예를 들면, 9,10-디(2-나프틸안트라센) 및 기타 안트라센 유도체, 테트라센 유도체, 크산텐, 페릴렌, 예를 들면, 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸페릴렌, 페닐렌, 예를 들면, 4,4'-(비스(9-에틸-3-카바조비닐렌)-1,1'-바이페닐, 플루오렌, 플루오란텐, 아릴피렌, 아릴렌비닐렌, 비스(아지닐)이민-붕소 화합물, 비스(아지닐)메텐 화합물 및 카보스티릴 화합물이다.
- [0033] 추가의 바람직한 청색 형광 방출체는 문헌 [C.H.Chen et al.: "Recent developments in organic electroluminescent materials" Macromol. Symp. 125, (1997) 1-48 및 "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices" Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143-222] 에 기재되어 있다.
- [0034] 사용된 발광 물질은 특히 바람직하게는 인광 방출체 화합물이다. 인광 방출체 화합물은 일반적으로 비교적 높은 스핀 다중도, 즉, 스핀 상태 > 1 을 가지는 여기 상태에서부터, 예를 들면, 여기 삼중항 상태 (삼중항 방출체) 로부터, MLCT 혼합 상태 또는 오중항 상태 (오중항 방출체) 로부터 발광을 나타내는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 적합한 인광 방출체 화합물은 특히 적합한 여기시에 바람직하게는 가시 영역에서 발광하고

추가로 원자 번호 > 38 및 < 84, 특히 바람직하게는 > 56 및 < 80 을 가지는 하나 이상의 원자를 함유하는 화합물이다. 바람직한 인광 방출체는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다. 상기에서 기재된 방출체의 예는 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244 에 의해 공개되어 있다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대한 종래 기술에 따라 사용되고 유기 전계 발광 영역에서의 당업자에게 공지되어 있는 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하다.

[0035] 유기 금속 착물이란, 리간드가 유기 화합물인 금속-리간드 배위 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 본 발명에 따르면, 금속 착물은 당해 영역에서의 당업자에 의해 유기 전자 장치에서 사용될 수 있는 모든 화합물을 포함한다.

[0036] 특히 바람직한 유기 전자 장치는, 인광 방출체 화합물로서, 하기 식 (1) 내지 식 (4) 의 하나 이상의 금속 착물,



[0037]

[0038] 여기서,

[0039] DCy 는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 하나 이상의 공여 원자, 바람직하게는 질소, 탄소를 카르벤 또는 인의 형태로 함유하는 사이클릭기이고, 여기서, 이들을 통해 상기 사이클릭기는 금속에 결합되고, 차례로 하나 이상의 치환기 R¹ 을 가질 수 있고; DCy 및 CCy 기는 공유 결합을 통해 서로 연결되고;

[0040] CCy 는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 탄소 원자를 함유하는 사이클릭기이고, 여기서, 이를 통해 상기 사이클릭기는 금속에 결합되고, 차례로 하나 이상의 치환기 R¹ 을 가질 수 있고;

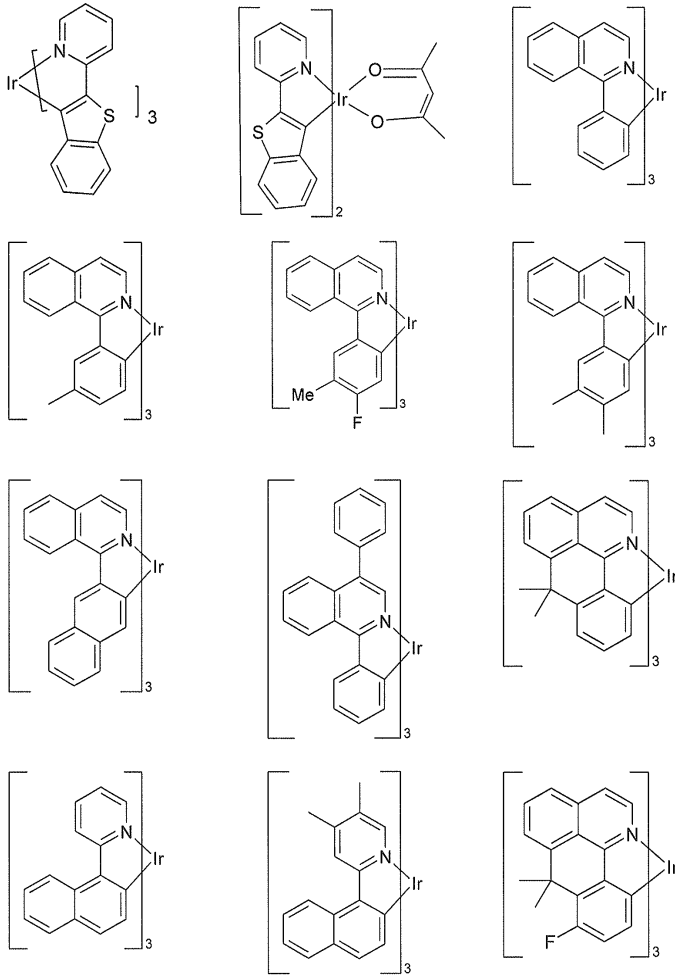
[0041] A 는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 1가 음이온 이좌-킬레이트화 리간드, 바람직하게는 디케토네이트 리간드이고;

[0042] R¹ 은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, H, 각각 1 개 또는 3 개 내지 22 개의 C 원자를 가지는 직쇄, 분지형 또는 사이클릭 알킬 또는 알콕시 라디칼 (여기서, 추가로 하나 이상의 비-인접한 C 원자는 N-R², O, S, O-CO-O, CO-O, -CR²=CR²-, -C≡C- 로 대체될 수 있으며, 추가로 하나 이상의 H 원자 F, Cl 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 5 개 내지 40 개의 C 원자를 가지는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있음) 이고; R² 는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, H, 또는 1 개 내지 20 개의 C 원자를 가지는 탄화수소 라디칼이고;

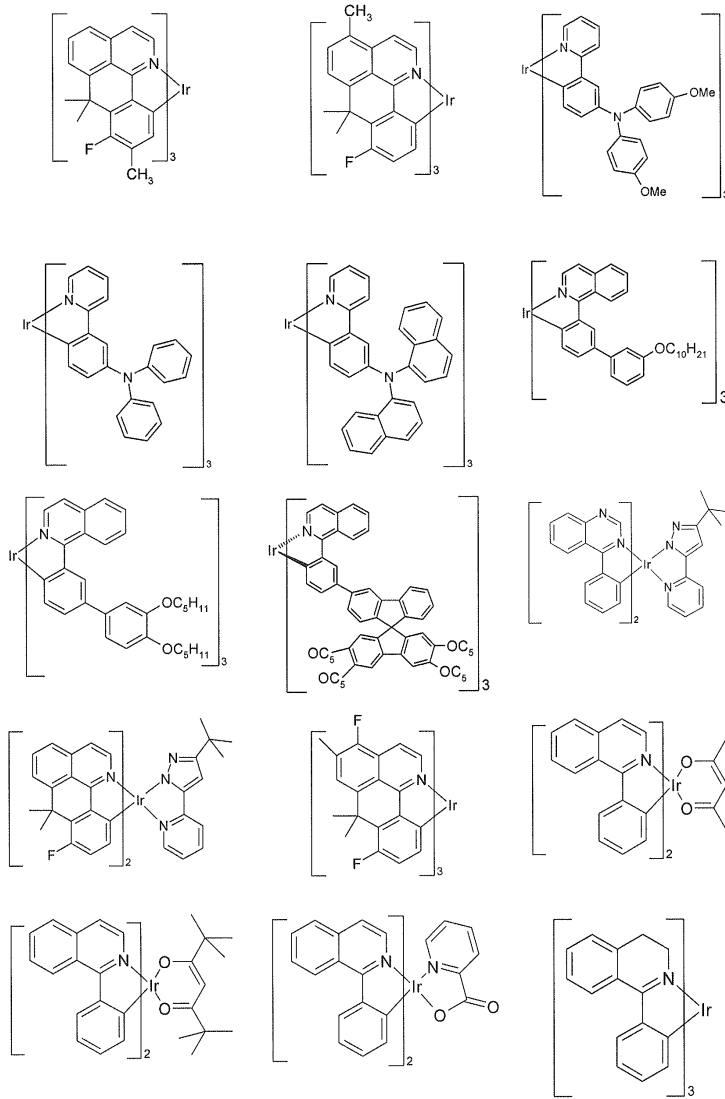
[0043] 브릿지가 또한 복수의 라디칼 R¹ 사이에서의 고리 시스템의 형성으로 인해 DCy 기와 CCy 기 사이에 존재할 수 있다.

[0044] 상기에서 기재된 방출체의 예는 출원 WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852 및 WO 2010/102709 에 의해 공개되어 있다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대한 종래 기술에 따라 사용되고 유기 전계 발광 영역에서의 당업자에게 공지되어 있는 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하며, 당업자는 진보성이 없는 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

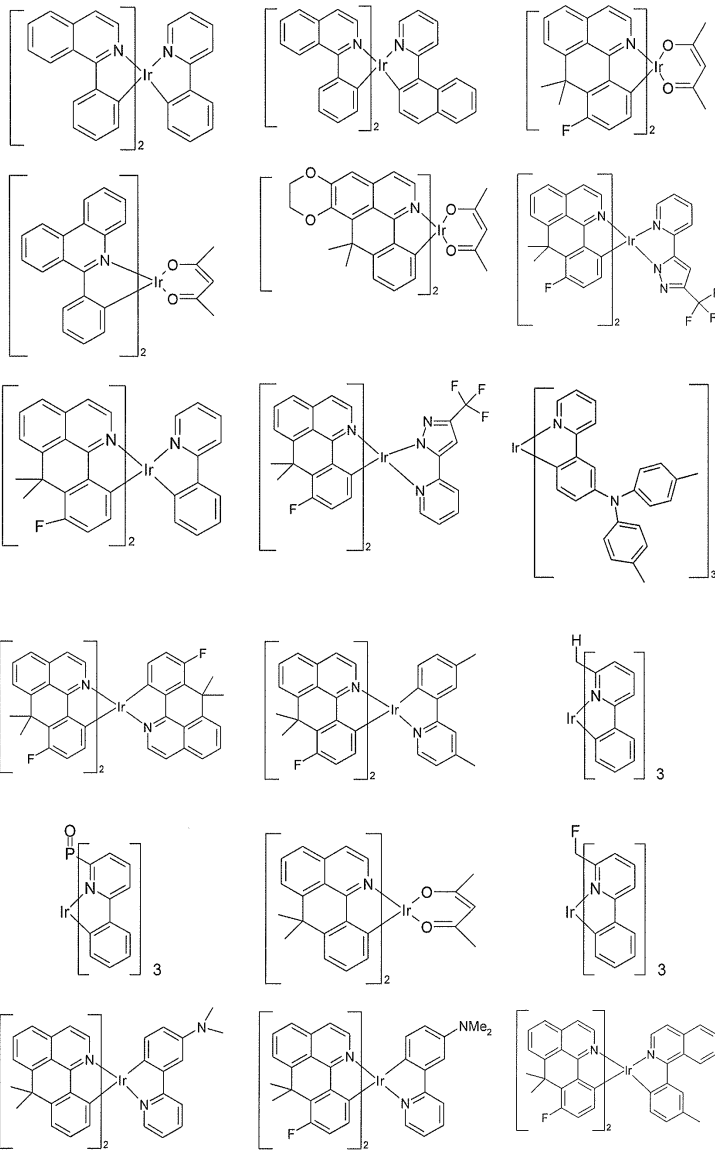
[0045] 적합한 인광 화합물의 예는 하기 표에서 나타낸다.



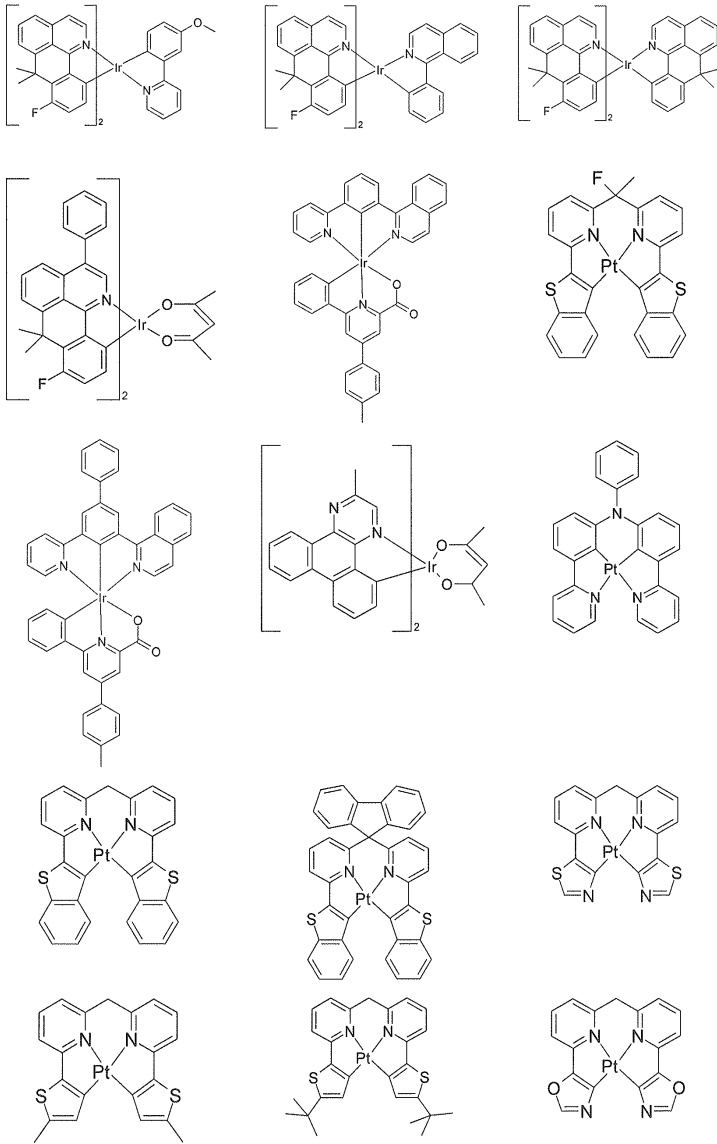
[0046]



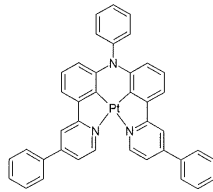
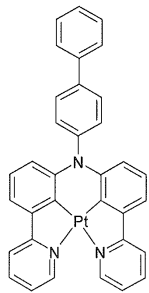
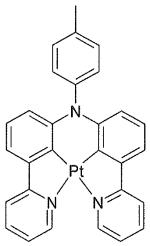
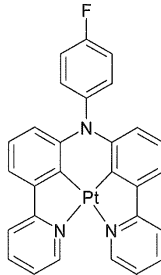
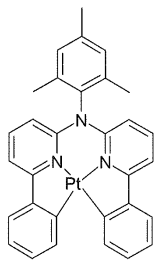
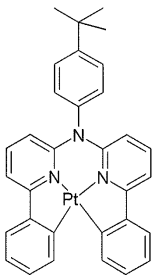
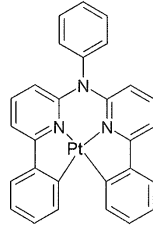
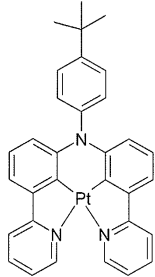
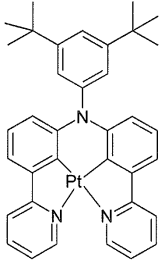
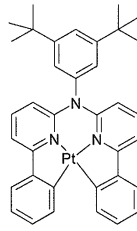
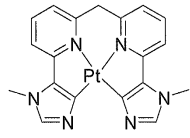
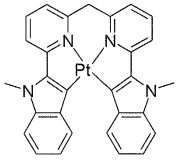
[0047]



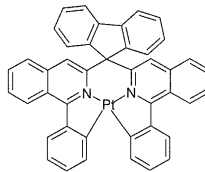
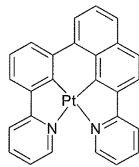
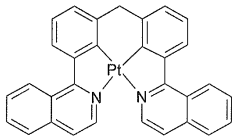
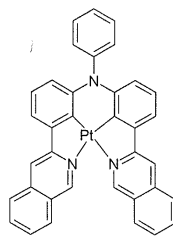
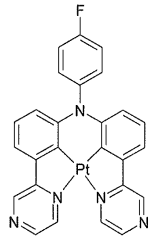
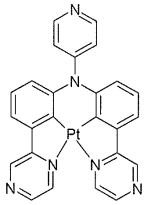
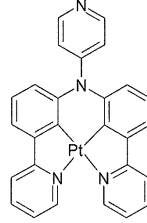
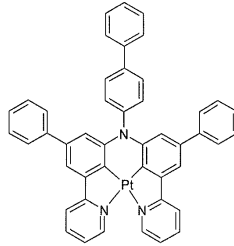
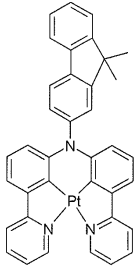
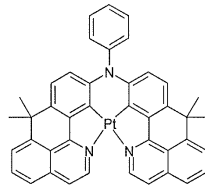
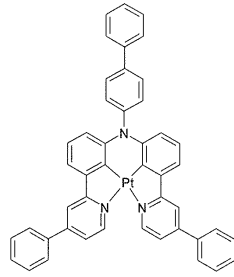
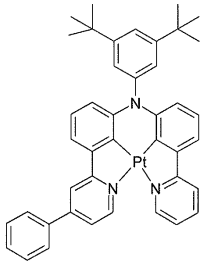
[0048]



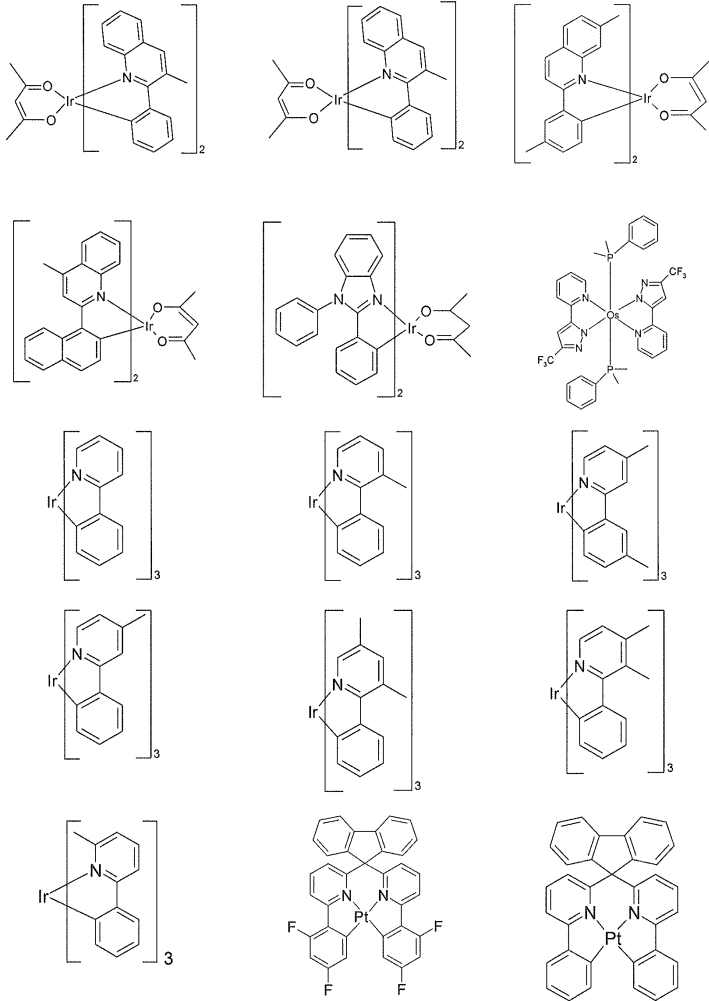
[0049]



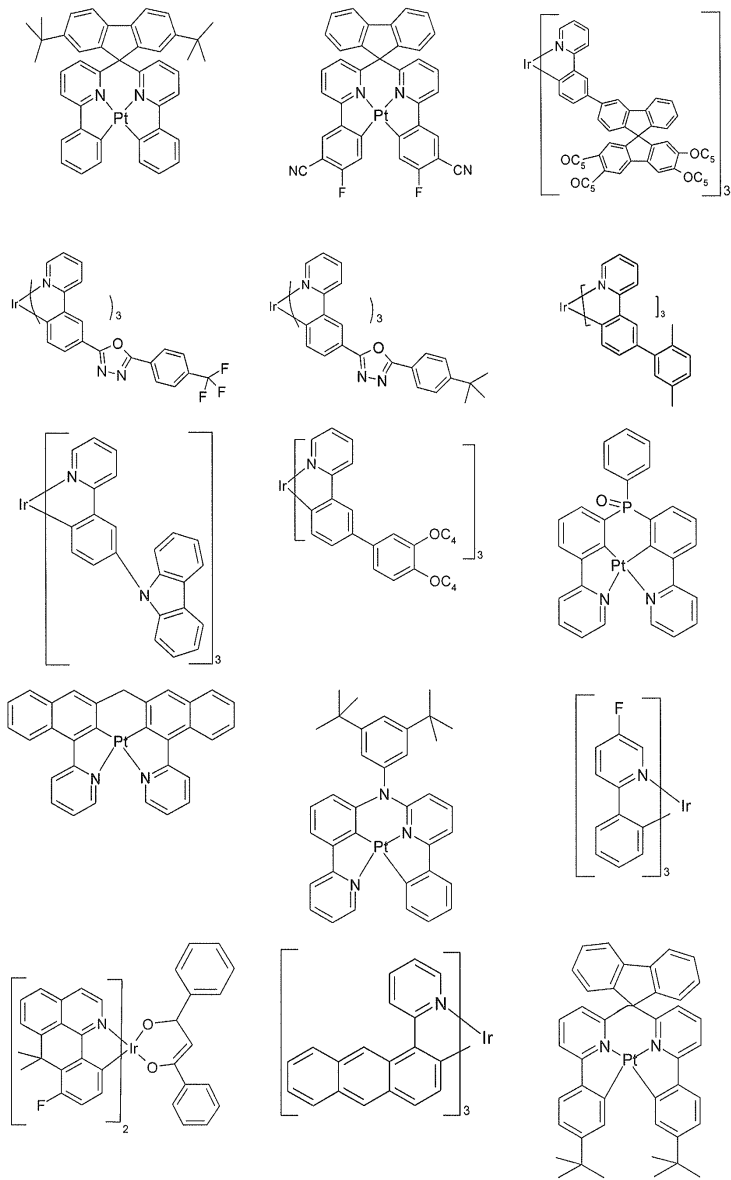
[0050]



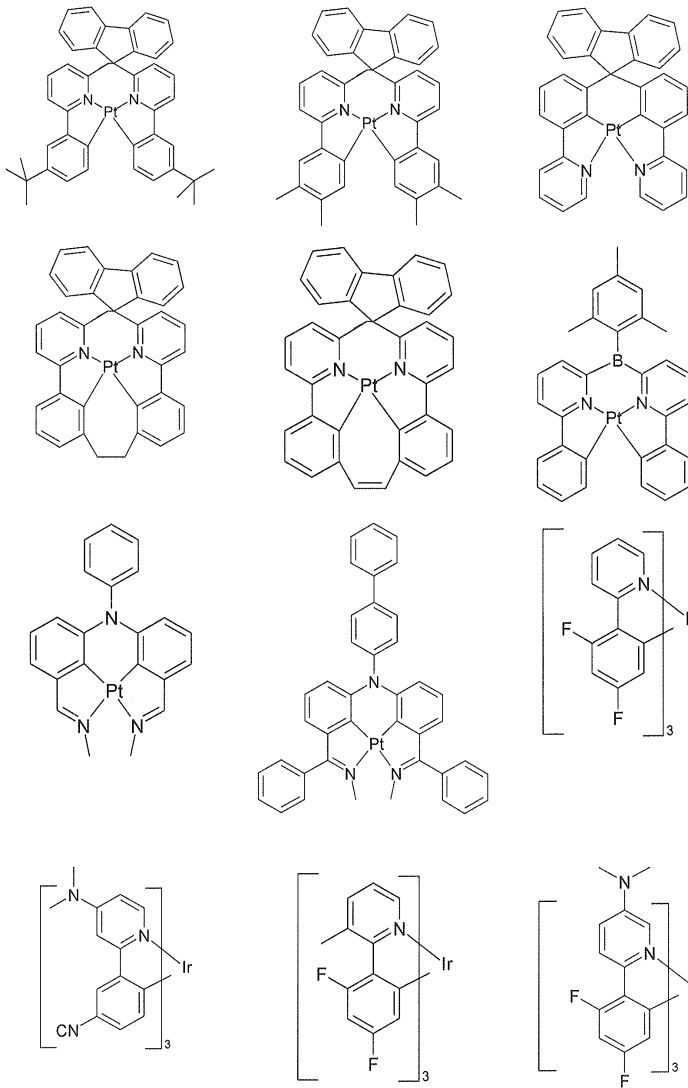
[0051]



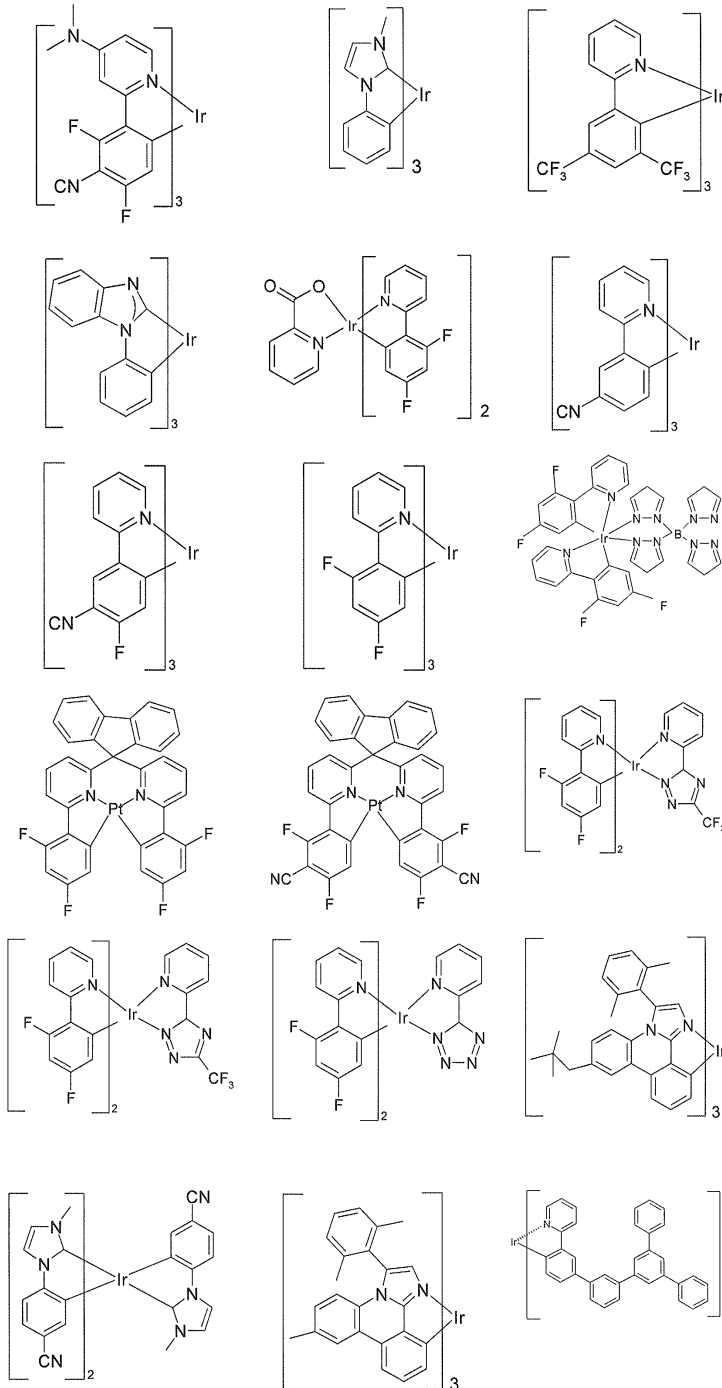
[0052]



[0053]



[0054]



[0055]

[0056]

[0057]

호스트 물질은 바람직하게는 발광 화합물을 위한 매트릭스로서 사용되는 물질이다. 형광 방출체에 적합한 호스트 물질은 각종 부류의 물질로부터의 물질이다. 바람직한 호스트 물질은 올리고아릴렌 (예를 들면, 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 예를 들면, 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 페난트렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오렌, 스피로플루오렌, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 데카사이클렌, 루브렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들면, EP 676461 에 따른 DPVBi = 4,4'-비스(2,2-디페닐에테닐)-1,1'-바이페닐 또는 스피로-DPVBi), 다지 (polypodal) 금속 착물, 특히 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착물, 예를 들면, AlQ₃ (= 알루미늄(III) 트리스(8-하이드록시퀴놀린)) 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-(페닐페놀리놀라토)알루미늄, 또한 이미다졸 킬레이트와의 금속 착물 및 퀴놀린-금속 착물, 아미노퀴놀린-금속 착물, 벤조퀴놀린-금속 착물, 정공 전도성 화합물, 전자 전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥사이드, 설폭사이드 등, 아트로프 이성질체, 보론산 유도체 또는 벤즈안트라센의 부류로부터 선택된다.

[0058]

형광 방출체에 특히 바람직한 호스트 물질은 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로

프 이성질체를 포함하는 올리고아릴렌의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서의 올리고아릴렌이란, 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌 기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 추가의 바람직한 화합물은 아릴아민, 스티릴아민, 플루오르세인, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 사이클로펜타디엔, 테트라페닐사이클로펜타디엔, 펜타페닐사이클로펜타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 비스벤족사졸린, 옥사졸, 피리딘, 피라진, 이민, 벤조티아졸, 벤족사졸, 벤지미다졸의 유도체, 예를 들면, 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤지미다졸], 알다진, 스티벤, 스티릴아릴렌 유도체, 예를 들면, 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에틸)페닐]안트라센 및 디스티릴아릴렌 유도체, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카바졸, 피란, 티오피란, 디케토피롤로피롤, 폴리메틴, 신남산 에스테르 및 형광 염료이다.

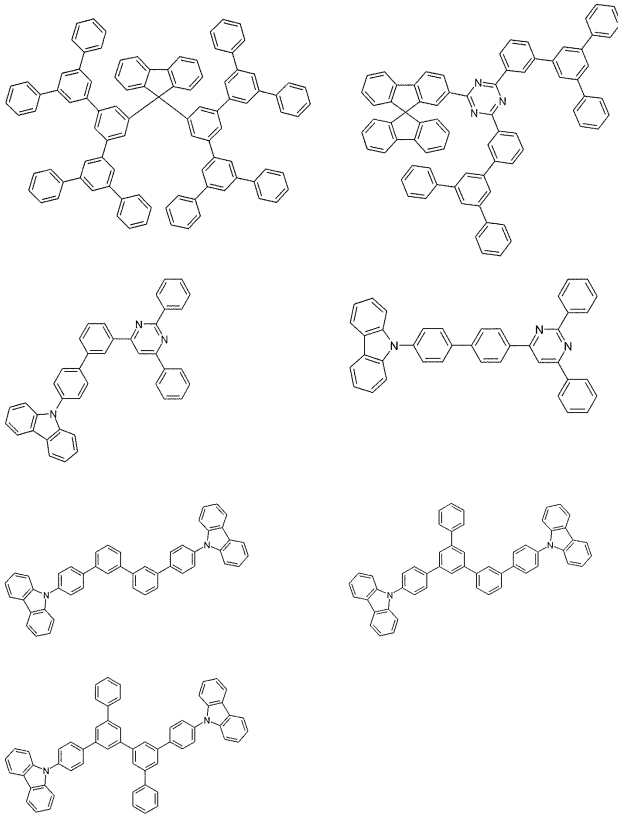
[0059] 형광 방출체에 특히 바람직한 화합물은 아릴아민 및 스티릴아민의 유도체, 예를 들면, TNB (= 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐) 이다. 금속 옥시노이드 착물, 예를 들면, LiQ 또는 AlQ₃ 은 공동 호스트 (co-host) 로서 사용될 수 있다.

[0060] 인광 방출체에 적용될 수 있는 호스트 물질은 다음과 같다: CBP (N,N-비스카바졸릴바이페닐), 카바졸 유도체, 아자카바졸, 케톤, 포스핀 옥사이드, 설폭사이드 및 설피온, 올리고페닐렌, 방향족 아민, 2극성 매트릭스 물질, 실란, 9,9-디아릴플루오렌 유도체, 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 트리아진 유도체, 인돌로카바졸 유도체, 인테노카바졸 유도체, 디아자포스폴 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 및 옥사졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리 아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 티오피란 디옥사이드 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 3차 방향족 아민, 스티릴아민, 아미노-치환된 갈콘 유도체, 인돌, 하이드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 디메틸리덴 화합물, 카보디이미드 유도체, 8-하이드록시퀴놀린 유도체의 금속 착물, 예를 들면, AlQ₃ (8-하이드록시퀴놀린 착물은 또한 트리아릴아미노페놀 리간드를 포함할 수 있다), 금속 착물/폴리실란 화합물 및 티오펜, 벤조티오펜 및 디벤조티오펜 유도체. 상기 물질은 순수한 물질로서 사용될 수 있거나 도핑될 수 있는데, 예를 들면, 고유한 CBP 이거나 BczVBi (= 4,4'-(비스(9-에틸-3-카바조-비닐렌)-1,1'-바이페닐) 로 도핑될 수 있다. 상기에서 언급된 매트릭스 물질의 2개 이상의 혼합물, 특히 전자 수송 물질과 정공 수송 물질의 혼합물을 사용하는 것이 보다 더 바람직하다. 바람직한 카바졸 유도체의 예는 mCP (= 1,3-N,N-디카바졸벤젠 (= 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸)), CDBP (= 9,9'-(2,2'-디메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-디일)비스-9H-카바졸), 1,3-비스(N,N'-디카바졸)벤젠 (= 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠), PVK (폴리 비닐카바졸), 3,5-디(9H-카바졸-9-일)바이페닐이다.

[0061] 본 발명에 따른 제형에 대한 매트릭스 물질의 추가의 예는, 예를 들면, WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따른 케톤, 포스핀 옥사이드, 설폭사이드 및 설피온, 트리아릴-아민, 카바졸 유도체, 예를 들면, WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 또는 US 2009/0134784에 개시되어 있는 카바졸 유도체, m-CBP 또는 CBP (N,N-비스-카바졸릴-바이페닐), 예를 들면, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따른 인돌로카바졸 유도체, 예를 들면, WO 2010/136109 또는 WO 2011/000455 에 따른 인테노카바졸 유도체, 예를 들면, EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따른 아자-카바졸, 예를 들면, WO 2007/137725 에 따른 2극성 매트릭스 물질, 예를 들면, WO 2005/111172 에 따른 실란, 예를 들면, WO 2006/117052 에 따른 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 예를 들면, WO 2010/054729 에 따른 디아자-실물 유도체, 예를 들면, WO 2010/054730 에 따른 디아자-포스폴 유도체, 예를 들면, WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따른 트리아진 유도체, 예를 들면, EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따른 아연 착물, 예를 들면, WO 2009/148015 에 따른 디벤조-푸란 유도체 또는, 예를 들면, US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 또는 WO 2011/088877 에 따른 브릿지된 카바졸 유도체 이다.

[0062] 혼합물로서 복수의 상이한 매트릭스 물질, 특히 하나 이상의 전자 전도성 매트릭스 물질 및 하나 이상의 정공 전도성 매트릭스 물질을 사용하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 바람직한 조합은, 예를 들면, 본 발명에 따른 금속 착물에 대한 혼합 매트릭스로서 방향족 케톤, 트리아진 유도체 또는 포스핀 옥사이드 유도체와 트리아릴아민 유도체 또는 카바졸 유도체 또는 플루오렌 유도체의 사용이다. 예를 들면, WO 2010/108579 에 기재된 바와 같이 전하 수송에 관여되어 있지 않거나 현저하게 관여되어 있지 않은 전자적 불활성 매트릭스 물질의 혼합물과 전하 수송 매트릭스 물질의 사용도 마찬가지로 바람직하다.

[0063] 본 발명에 따르면, 하기 호스트 물질이 특히 바람직하다:



[0064]

[0065] "염료"란, 가시 백색광의 일부를 흡수하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 염료에서의 색 흡수는 일반적으로 다수의 공액 이중 결합 및 방향족 골격을 기본으로 한다. 흡수시, 이중 결합 시스템에서의 공액 전자는 보다 높은 에너지 상태로 올라가고, 염료 분자는 상이한 파장을 가지는 조사에 의해, 자유 전자 정공 쌍을 제공하는 해리에 의해, 또는 열의 방출에 의해 에너지를 다시 방출한다.

[0066]

염료의 예는 유기 태양 전지를 위한 흡수체 물질 또는 염료 감응 태양 전지 (dye-sensitised solar cell) 를 위한 금속 착물 염료이다. 바람직한 금속 착물 염료는 전이 금속, 바람직하게는 루테튬, 오스뮴 및 구리의 폴리피리딜 착물이다. 바람직한 실시형태에서, 금속 착물 염료는 일반 구조 $ML_2(X)_2$ 를 가지며, 여기서, L 은 바람직하게는 2,2'-바이피리딜-4,4'-디카복실산으로부터 선택되고, M 은 바람직하게는 Ru, Os, Fe, V 및 Cu 로부터 선택된 전이 금속이고, X 는 할라이드, 시아나이드, 티오시아네이트, 아세틸아세토네이트, 티아카바메이트 또는 물 치환기 (water substituent) 를 포함하는 군으로부터 선택된다. 이러한 유형의 금속 착물 염료는, 예를 들면, 문헌 [J. Phys. Chem. C (2009), 113, 2966-2973], US 2009/000658, WO 2009/107100, WO 2009/098643, US 6245988, WO 2010/055471, JP 2010084003, EP 1622178, WO 9850393, WO 9529924, WO 9404497, WO 9214741 및 WO 9116719 에 개시되어 있다.

[0067]

본 발명의 하나의 실시형태에서, 본 발명에 따른 제형 중 작용성 유기 물질은 정공 수송 물질, 발광 물질, 호스트 물질, 전자 수송 물질 또는 이들의 조합이다. 본원에서, 발광 물질과 호스트 물질의 조합이 특히 바람직하다.

[0068]

본 발명에 따른 제형은 용액, 유화액 또는 분산액의 형태일 수 있다. 유화액이란, 육안 분리 없는 2 개의 통상의 비혼화성 액체의 미분 혼합물을 의미하는 것으로 의도된다. 유화액은 또한 미니유화액 또는 나노유화액일 수 있으며, 이들은 열역학적으로 안정한 유화액을 의미하는 것으로 의도된다. 이들 유화액은 시각적으로 투명하고, 다르게는 유화액의 제조에 필요한 에너지의 높은 공급 없이 형성된다. 마이크로유화액 또는 나노유화액의 제조를 위해, 공계면활성제 또는 공용매가 통상적으로 사용된다. 특히 용해될 물질이 내부에서 보다 양호한 용해도를 가지는 경우, 2 개의 용매를 포함하는 유화액이 사용된다. 분산액이란, 서로 용해되지 않거나 거의 용해되지 않거나 서로 화학적으로 결합되는 2 개 이상의 물질의 불균일 혼합물을 의미하는 것으로 의도된다. 일반적으로, 이들은 콜로이드이다. 여기서, 나노결정 또는 작용성 유기 물질 (분산상)

은 용매 (분산액 매질) 중에 매우 미세하게 분포되어 있다.

- [0069] 유화액 및 분산액 및 유기 전자 장치에서의 이들의 용도에 대해 각종 공보, 예를 들면, WO 2011/076323, WO 2011/076314, WO 2011/076326 등에 더 많이 이미 기재되어 있다. 이들은 이로써 그 전문이 참조에 의해 삽입되어 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 제형의 용매의 과포화에 사용된 불활성 기체는 바람직하게는 N₂, 영족 기체 (noble gas), CO₂ 또는 이들의 조합이다. 사용된 영족 기체는 바람직하게는 헬륨, 네온 또는 아르곤이고, 아르곤이 특히 바람직하다.
- [0071] 용매 중 무기 비금속 불순물의 함량은 500 ppm 미만, 보다 바람직하게는 300 ppm 미만, 훨씬 보다 바람직하게는 200 ppm 미만, 가장 바람직하게는 100 ppm 미만인 것이 보다 더 바람직하다. 무기 비금속 불순물이란, 금속을 함유하지 않는 모든 무기 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 본 발명에 따르면, 이것은 특히 할로젠 또는 할로겐화물을 의미한다.
- [0072] 추가로, 용매 중 금속 불순물의 함량은 바람직하게는 500 ppm 미만, 보다 바람직하게는 300 ppm 미만, 훨씬 보다 바람직하게는 200 ppm 미만, 가장 바람직하게는 100 ppm 미만이고, 여기서, 금속 원자는 입자로서 계수되는 것으로 의도된다.
- [0073] 용매 중 O₂ 및 H₂O 의 함량은 함께 바람직하게는 500 ppm 미만, 보다 바람직하게는 300 ppm 미만, 훨씬 보다 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 20 ppm 미만이다.
- [0074] 더욱이, 용매의 순도는 바람직하게는 99.8 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상이다.
- [0075] 용매의 순도는 HPLC-MS 분석을 통해 측정될 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 제형 중에 사용되는 하나 이상의 용매는 바람직하게는 임의로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 화합물, 디알킬포름아미드, 지방족 선형, 분지형 또는 헤테로지방족 사이클릭 탄화수소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0077] 사용될 수 있는 유기 용매는 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 테트라하이드로푸란, 아니솔, 메틸렌, 모르폴린, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 1,4-디옥산, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 디메틸아세트아미드, 테트라린, 데칼린, 인단, 사이클로헥사논, 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 프로필렌 카보네이트, 디클로로메탄 (DCM), 테트라하이드로푸란 (THF), 에틸 아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 포름산, n-부탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 아세트산, 에탄올, 메탄올 또는 또한 이들의 혼합물이다.
- [0078] 임의로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 화합물은 바람직하게는 톨루엔, 크실렌, 아니솔 및 기타 페놀 에테르, 피리딘, 피라진, N,N-디-C₁₋₂-알킬아닐린, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0079] 디알킬포름아미드란, 2 개의 알킬기에 의해 아미드 질소 상에서 치환된 화합물을 의미하는 것으로 의도되고, 여기서, 메틸 및 에틸이 알킬기로서 바람직하다. 그 예는 디메틸포름아미드 (DMF), N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸아세트아미드 (DMAC) 및 이들의 유도체이다.
- [0080] 지방족 선형, 분지형 또는 사이클릭 탄화수소 중에서, 다음이 바람직하다: 사이클로헥사논, 프로필렌 카보네이트, 디클로로메탄 (DCM), 테트라하이드로푸란 (THF), 에틸 아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 포름산, n-부탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 아세트산, 에탄올, 메탄올, 피롤리돈 및 이들의 유도체.
- [0081] 본 발명에 따른 제형 중에 사용된 용매는 바람직하게는 사용 전에 불순물로부터 가능한 한 제거된다. 이것은 저온 재결정화, 진공 증발, 증류 또는 추출에 의해 달성될 수 있다.
- [0082] 그러나, 용해된 기체 분자, 예를 들면, 산소로부터 용매 또는 물의 제거는 바람직하게는 불활성 기체를 용매에 통과시킴으로써 수행된다. 이러한 방식으로, 불활성 기체에 의한 용매의 포화 또는 과포화가 또한 일어난다. 상기에서 언급된 불활성 기체가 바람직하게는 여기서 사용된다. 본 발명에 따르면, "과포화"란, 용매 중 용해 기체의 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 99% 이상이 불활성 기체이고, 용매 중 불활성 기체에 대한 기체 흡수능은 또한 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상의 정

도까지 고갈되는 것을 의미한다.

- [0083] 하나의 실시형태에서, 포화 또는 과포화된 용매 또는 제형은 고압을 사용하여, 예를 들면, 압축에 의해 불활성 기체 하에서 제조될 수 있다.
- [0084] 용매 중 영족 기체의 용해도는 헤드스페이스 기체 크로마토그래피 (headspace gas chromatography: HS-GC) 에 의해 측정될 수 있다.
- [0085] 분석 방법 기체 크로마토그래피 (GC) 란, 휘발성 화합물 또는 기체의 정성 및 정량 측정을 위한 분석적 분리 방법을 의미하는 것으로 의도된다. 이러한 방법에서, 샘플을, 필요에 따라, 인젝터를 통해 증발시키고, 크로마토그래피 분리 컬럼에 적용한다. 샘플을 기체 크로마토그래피에 직접 도입하기 위해, GC 중에 만연하는 온도에서의 샘플 치환기의 휘발성 및 안정성은 이미 예상되어야 한다. 크로마토그래피 컬럼은 소위 정지상을 나타낸다. 이동상에 존재하는 분석물은 상이한 정도로 이와 상호작용할 수 있고, 이어서 상이한 체류 시간에서 개별적으로 다시 컬럼을 이탈할 수 있다. 이동상은 컬럼을 통해 유동하는 불활성 기체에 의해 제공된다. 검출될 분석물에 따라, 컬럼 출구는 검출기와 연결되고, 이 검출기는 물질을 기록하고 적합한 표준물질과의 보정을 통해 샘플 중의 분석물의 정량화를 가능하게 한다. 비휘발성 또는 저휘발성 매트릭스로부터 휘발성 치환기를 분리해 내는 간단한 방식은 소위 헤드스페이스 기술이다. 여기서, 격막에 의해 밀봉된 분석 용기 중에 샘플을 위치시킨다. 분석물의 성질 및 농도에 의존하는 기체 공간과 샘플 사이의 휘발성 치환기의 평형은, 실제로 상승된 온도에서 샘플 위의 헤드스페이스에서 설정된다. 기체 분석용 주사기 (gas-tight syringe) 의 도움으로, 샘플 위의 헤드스페이스의 분취량을 취하고, 기체 크로마토그래피의 인젝터에 직접 주입한다. 이것은 일부가 시스템에 유해한 비휘발성 샘플 치환기에 기체 크로마토그래피를 노출시키지 않고 민감도 분석을 가능하게 하는 극미량 매트릭스 분리를 달성가능하게 한다. 이러한 방식으로, 액체 중에 용해된 기체를 또한 분석할 수 있다. 일반적으로, 오늘날 종종 사용되는 융합 실리카 컬럼에 비해 본원에서는 패키징된 컬럼이 바람직하다. 이들은 종종 서로 기체의 분리를 보장하기 위해 분자체로 충전된다. 여기서, 영족 기체의 측정에서의 검출기는 그 중에서도 질량 분석계 또는 열 전도성 검출기일 수 있다. 분석물의 휘발성 및 환경에 의한 경미한 오염을 고려해야 한다. 액체 중의 기체의 불량한 용해도는 종종 감도 문제를 초래할 수 있다. 보정 표준물질은 측정될 기체에 의한 샘플의 포화에 의해 및 제어된 조건 하에서 용액의 완전한 탈기에 의해 제조될 수 있다. 소정의 조건 하에서의 용해도의 지식은 이러한 접근법에서 이용가능해야 한다. 분석될 샘플에 대해 취득된 신호를 상기에서 기재된 보정 표준물질의 신호와 비교한다. 분석될 액체 중의 기체의 용해도가 승온에서 0 에 근접하는 것으로 가정하는 경우, 다른 가능성이 발생한다. 이 경우에서, 샘플을 승온 (예를 들면, 80-120°C) 에서 열 평형이 되도록 하고, 기체 공간을 분석한다. 취득된 신호를 공지된 기체 혼합물의 신호와 비교할 수 있다. 이상적으로, 각각의 경우에서 사용된 이동상에서 샘플로 예상되는 농도를 위한 분석물 기체, 예를 들면, He 의 혼합물이 본원에서 사용된다.
- [0086] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제형의 제조 방법에 관한 것으로서, 제 1 단계에서, 나노결정 또는 작용성 유기 물질을 용매 중에 용해시키고, 제 2 단계에서, 불활성 가스를 사용하여 탈기시킨다. 이들 단계 사이에서, 투명한 용액, 미니유화액 또는 나노유화액이 취득될 때까지, 바람직하게는 교반을 수행한다. 임의의 비용해된 불순물로부터 이러한 용액을 제거하기 위해서, 탈기 전에 또는 후에 필터를 통해 여과시킬 수 있다.
- [0087] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제형을 사용하는 유기 전자 장치의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는, 예를 들면, 영역 코팅 방법 (area-coating process) (예를 들면, 스핀 코팅) 에 의해 또는 인쇄 방법 (예를 들면, 잉크젯 인쇄) 에 의해 박층을 제조하기 위해 본원에서 사용된다. 본 발명에 따른 제형은 필름 또는 코팅의 제조, 특히, 예를 들면, 가교결합기의 열 또는 광 유도 가교결합에 의한 구조화 코팅의 제조에 특히 적합하다.
- [0088] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 유기 전자 장치에 관한 것이다.
- [0089] 유기 전자 장치는 바람직하게는 유기 또는 폴리머 유기 전계 발광 장치 (organic electroluminescent device: OLED, polymeric electroluminescent device: PLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (organic field-effect transistor: OFET), 유기 집적 회로 (organic integrated circuit: OIC), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (organic light-emitting transistor: OLET), 유기 태양 전지 (organic solar cell: OSC), 유기 광학 검출기, 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 유기 전계 퀘칭 장치 (organic field-quench device: OFQD), 발광 전기화학 전지 (light-emitting electrochemical cell: LEC), "유기 플라즈몬 발광 장치", 유기 태양광 (organic photovoltaic: OPV) 소자 또는 장치 및 유기 광수용체 (organic photoreceptor: OPC) 로 이루어

어진 균으로부터 선택된다.

- [0090] 본 발명에 따른 제형으로 이루어진 층 이외에도, 전자 장치는 추가의 층, 예를 들면, 애노드와 발광층 사이에 내부층을 가질 수 있다.
- [0091] 본 발명에 따른 제형으로부터 제조된 층 이외에도, 본 발명에 따른 전자 장치는 바람직하게는 애노드 및 캐소드를 포함한다.
- [0092] 캐소드는 종래 기술에 따라 사용되는 각종 물질로 구성될 수 있다. 특히 적합한 캐소드 물질의 예는 알루미늄 층 또는 은 층이 따라 오는 낮은 일 함수를 가지는 일반 금속이다. 이의 예는 각각의 경우에서 알루미늄 또는 은의 층이 따라 오는 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이다. 마그네슘과 은의 합금이 또한 적합하다.
- [0093] 애노드는 바람직하게는 높은 일 함수를 가지는 물질을 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 비해 4.5 eV 초과 전위를 가진다. 한편으로는 높은 산화환원 전위를 가지는 금속, 예를 들면, Ag, Pt 또는 Au 가 본 목적에 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전자 (예를 들면, Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 가 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용의 경우, 하나 이상의 전극은 유기 물질 (O-SC) 의 조사 또는 광 (OLED/PLED, O-레이저) 의 추출 (coupling-out) 을 용이하게 하기 위해서 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명 애노드를 사용한다. 본원에서의 바람직한 애노드 물질은 전도성 혼합 금속 산화물이다. 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이 특히 바람직하다. 전도성 도핑된 유기 물질, 특히 전도성 도핑된 폴리머가 보다 더 바람직하다.
- [0094] 본 발명에서 기재된 실시형태의 변형이 본 발명의 범위에 속하는 것은 지적되어야 한다. 본 발명에서 개시된 각각의 특징은, 명시적으로 배제되지 않는다면, 동일한, 동등한 또는 유사한 목적을 제공하는 대체 특징에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 본 발명에서 개시된 각각의 특징은, 달리 명시되지 않는다면, 일반적 시리즈의 예로서 또는 동등하거나 유사한 특징으로서 간주되어야 한다.
- [0095] 본 발명의 모든 특징은, 특정한 특징 및/또는 단계가 상호 배타적이지 않는다면, 어떠한 방식으로든지 서로 조합될 수 있다. 이것은 본 발명의 바람직한 특징에 특히 적용된다. 동일하게, 비필수적 조합의 특징은 개별적으로 (및 조합하지 않고) 사용될 수 있다.
- [0096] 다수의 특징, 특히 본 발명의 바람직한 실시형태의 특징이 그 자체로 진보성을 가지며 본 발명의 실시형태의 일부로서 간주되지 않는 것은 보다 더 지적되어야 한다. 이들 특징 중에서, 독립적인 보호는 현재 청구되는 각각의 발명에 추가적으로 또는 대안적으로 추구될 수 있다.
- [0097] 본 발명과 함께 개시된 기술적 조치에 관련한 교시는 요약될 수 있고 다른 예와 조합될 수 있다.
- [0098] 본 발명을 하기 실시예에 의해 보다 더 상세하게 설명하며, 이에 의해 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0099] **실시예**
- [0100] 사용된 용매의 순도를 HPLC-MS 에 의해 측정하였다 (또한 문헌 [Becker et al., SID 10 Digest 39 (2010)] 참조).

실시예 1

재료

180℃ 로 가열함으로써 건조되었다.

- [0115] 2) 글러브 박스 중에서 HIL-012 의 톨루엔 용액 (Merck KGaA, 농도 0.5 중량%) 의 스핀 코팅에 의해 20nm 의 내부층을 코팅한다.
- [0116] 3) 글러브 박스 중에서 1 시간 동안 180℃ 로 가열시킴으로써 내부층을 건조시킨다.
- [0117] 4) 클린룸의 공기 중에서 (OLED 1-4) 또는 Ar 보호 기체 하의 글러브 박스 중에서 (OLED 5), 표 1 에 따른 용액 의 스핀 코팅에 의해 80nm 의 발광층 (EML) 을 코팅한다. 공기 중에서의 OLED 1-4 의 체류 시간은 5 분이다.
- [0118] 5) 글러브 박스 중에서 10 분 동안 180℃ 로 가열시킴으로써 장치를 건조시킨다.
- [0119] 6) Ba/Al 캐소드 (3nm + 150 nm) 의 증기 증착.
- [0120] 7) 장치의 캡슐화.

표 2: 각종 공정을 사용한 OLED

OLED	용액	스핀 코팅 분위기
1	1	클린룸의 공기 중에서
2	2	클린룸의 공기 중에서
3	3	클린룸의 공기 중에서
4	4	클린룸의 공기 중에서
5	2	글러브 박스 중에서
6	5	클린룸의 공기 중에서
7	6	클린룸의 공기 중에서

- [0121]
- [0122] 여기서, OLED 6 및 OLED 7 은 내부층을 포함하지 않으며, 제조 단계 2) 및 3) 을 생략하였다.

[0123] **실시예 4**

[0124] **OLED 를 가지는 혼합물 및 결과의 비교**

[0125] 이러한 방식으로 수득된 OLED 는 표준 방법을 특징으로 한다. 다음 특성을 여기서 측정한다: UIL 특징, 전 계 발광 스펙트럼, 색 좌표, 효율, 작동 전압 및 수명. 그 결과를 표 3 에 요약한다. 표 3 에서, U(100) 는 100 cd/m² 에서의 전압을 나타낸다.

표 3: OLED 1 내지 OLED 7 의 측정 결과

	최대 효율 [cd/A]	U(100) [V]	100 cd/m ² 에서의 CIE	수명 [시간]
OLED 1	2.6	11.3	0.68 / 0.32	1 knit 에서 528
OLED 2	8.4	4.8	0.68 / 0.32	1 knit 에서 2700
OLED 3	8.0	5.2	0.68 / 0.32	1 knit 에서 2500
OLED 4	7.5	5.5	0.68 / 0.32	1 knit 에서 2300
OLED 5	8.8	4.5	0.68 / 0.32	1 knit 에서 2900
OLED 6	5.3	3.1	0.15 / 0.20	800 nit 에서 69
OLED 7	5.0	3.8	0.15 / 0.20	800 nit 에서 47

- [0126]
- [0127] 표 3 에서 보여질 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 제형을 포함하는 유기 전계 발광 장치는 작동 전압, 효율

및 수명에 대하여 현저하게 향상된 성능을 나타낸다. OLED 2 내지 OLED 4 는 또한 OLED 5 에 필적할만한 성능을 나타내며, 여기서, EML 은 글러브 박스 중에서 적용되었다. 이것은 산소가 EML 로 확산하는 것을 방지하는 사용된 제형의 용매 중의 영족 기체로 인해서일 수 있다.

[0128] 더욱이, OLED 6 및 OLED 7 은, 보다 높은 순도를 가지는 용매를 사용하는 경우, 성능에서의 추가의 향상을 달성할 수 있는 것을 보여준다.

[0129] 본 발명에 따른 본 기술적 교시에 기초하여, 진보성이 없이 각종 가능성에 의해 추가의 최적화를 달성할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 공기 중에서의 체류 시간을 단축시키거나, 동일하거나 다른 농도로 다른 공동 매트릭스 (co-matrices) 또는 다른 방출체를 사용함으로써 추가의 최적화를 달성할 수 있다.