



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0093653  
(43) 공개일자 2020년08월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
H01L 51/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01L 51/0007 (2013.01)  
H01L 51/0005 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7019683
- (22) 출원일자(국제) 2018년12월12일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년07월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/084448
- (87) 국제공개번호 WO 2019/115573  
국제공개일자 2019년06월20일
- (30) 우선권주장  
17207845.3 2017년12월15일  
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인  
메르크 파텐트 게엠베하  
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자  
베알레 가엘레  
독일 69120 하이델베르크 베르더슈트라세 20  
레온하르트 크리스토프  
독일 64853 오츠베르크 디 할데 14  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

**(54) 발명의 명칭 유기 기능성 재료의 제형**

**(57) 요약**

본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 제 1 유기 용매를 함유하는 제형으로서, 상기 제 1 유기 용매는 이소소르비드, 이의 유도체 또는 입체 이성질체인, 상기 제형에 관한 것이고, 이러한 제형을 사용하여 제조된 전자 디바이스에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/5024* (2013.01)

*H01L 51/5056* (2013.01)

*H01L 51/56* (2013.01)

*H01L 2251/5384* (2013.01)

(72) 발명자

**청 신-룡**

독일 60320 프랑크푸르트 암 마인 발터 리스케 슈트라쎸 37

**함부르거 마누엘**

독일 68199 만하임 브룬힐데슈트라쎸 5

**야치 안야**

독일 60489 프랑크푸르트 암 마인 하트슈타이너 슈트라쎸 20

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 하나의 양자 재료 및/또는 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 제 1 용매로서 이소소르비드를 함유하는 제형으로서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료는 바람직하게는 유기 전도체, 유기 반도체, 유기 형광 재료, 유기 지연 형광 재료, 유기 인광 재료, 유기 광흡수성 재료, 유기 감광성 재료, 유기 광감작 재료, 유기 p-도펀트, 유기 n-도펀트, 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속 착물 및 다른 유기 광활성 재료로부터 선택되는, 제형.

#### 청구항 2

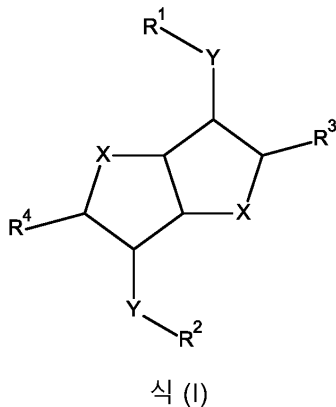
제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용매는 이중 치환된 이소소르비드인, 제형.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 하기 식 (I) 에 따른 화합물, 이의 입체 이성질체 또는 입체 이성질체의 혼합물이고



식 중에서

X는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 O 또는 N 이고, 바람직하게는 양쪽 모두의 X 는 동일하고 매우 바람직하게는 양쪽 모두의 X는 O 이고;

Y는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 S, NR<sup>5</sup>, O 이고, 바람직하게는 양쪽 모두의 Y 는 동일하고 매우 바람직하게는 양쪽 모두의 Y는 O 이고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>

는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 1 내지 40 개의 지방족 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 (여기서 하나의 CH<sub>2</sub> 기 또는 더 많은 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CONR<sup>5</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -R<sup>5</sup>C=CR<sup>5</sup>-, -C≡C-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, -Ge(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, -Sn(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, C=S, C=Se, C=NR<sup>5</sup>, P(=O)(R<sup>5</sup>), -SO-, -SO<sub>2</sub>- 에 의해 대체될 수도 있음), 1 내지 60 개의 방향족 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이며 상기 기들은 하나 이상의 R<sup>6</sup> 으로 치환될 수도 있고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>

는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, F, Cl, Br, 1 내지 40 개의 지방족 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 (여기서 하나의 CH<sub>2</sub> 기 또는 더 많은 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5-</sup>, -CONR<sup>5-</sup>, -CO-O-, -C=O-, -R<sup>5</sup>C=CR<sup>5-</sup>, -C≡C-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, -Ge(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, -Sn(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, C=S, C=Se, C=NR<sup>5</sup>, P(=O)(R<sup>5</sup>), -SO-, -SO<sub>2</sub>- 에 의해 대체될 수도 있음), 1 내지 60 개의 방향족 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이며, 상기 기들은 하나 이상의 R<sup>6</sup> 으로 치환될 수도 있고;

**R<sup>5</sup>**

은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기 (그리고 여기서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있음), 또는 고리 시스템에 2 내지 60 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고, R<sup>5</sup> 는 하나 이상의 R<sup>6</sup> 에 의해 치환될 수도 있고;

**R<sup>6</sup>**

은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기 (그리고 여기서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있음), 또는 고리 시스템에 2 내지 60 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템인, 제형.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

식 (I) 에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 동일한, 제형.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 동일하고, 바람직하게는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 양자 모두는 H 인, 제형.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 1 내지 40 개의 지방족 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 하나 이상의 R<sup>6</sup> 으로 치환될 수도 있고, R<sup>6</sup> 은 위의 청구항들에 정의된 바와 같은 의미를 갖는, 제형.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 용매는 표면 장력이 ≥ 20 mN/m 인, 제형.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제형은 상기 제 1 용매와는 상이한 적어도 하나의 제 2 용매를 포함하는, 제형.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 용매의 함량은 상기 제형 중 용매의 총량을 기준으로 50 내지 100 부피 % 의 범위인, 제형.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 용매의 함량은 상기 제형 내의 용매의 총량을 기준으로 상기 제 1 용매의 함량보다 더 높은, 제형.

**청구항 11**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

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

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 용매는 비등점이 400℃ 이하, 바람직하게는 350℃ 이하인, 제형.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료는 상기 제 1 용매에서 그리고 상기 제 2 용매에서 용해도가 1 내지 250 g/l 범위인, 제형.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제형은 상기 제형의 총 부피에 대하여 0.001 내지 5 부피 % 범위의 적어도 하나의 첨가제를 포함하는, 제형.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제형은 표면 장력이 10 내지 70 mN/m 범위인, 제형.

**청구항 16**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제형은 점도가 0.8 내지 50 mPa·s 범위인, 제형.

**청구항 17**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

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

**청구항 18**

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 기능성 재료는 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 방출성 재료, 전자 수송 재료 및 전자 주입 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체인, 제형.

**청구항 19**

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 반도체는 정공 주입 재료, 정공 수송 재료 및 방출 재료로 이루어지는 군으로부터 선

택되는, 제형.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정공 주입 재료 및 상기 정공 수송 재료는 중합체성 화합물이거나 또는 중합체성 화합물과 비(非)중합체성 화합물의 블렌드인, 제형.

**청구항 21**

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 제형의 제조 방법으로서,

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

**청구항 22**

전계 발광 디바이스의 제조 방법으로서,

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 제형을 표면 상에 성막하고, 바람직하게는 인쇄하고, 이어서 건조시키는 것에서, 상기 전계 발광 디바이스의 적어도 하나의 층이 제조되는, 전계 발광 디바이스의 제조 방법.

**청구항 23**

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 제형을 표면 상에 성막하고, 바람직하게는 인쇄에 의해 성막하고, 이어서 건조시키는 것에서 적어도 하나의 층이 제조되는, 전계 발광 디바이스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 제 1 용매로서 치환된 이소소르비드를 함유하는 제형, 및 이러한 제형을 사용하여 제조된 전계 발광 디바이스에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 발광 디바이스 (OLED) 는 오랫동안 진공 증착 프로세스 (vacuum deposition process) 에 의해 제작되어 왔다. 잉크젯 인쇄와 같은 다른 기술이, 비용 절약 및 스케일업 (scale-up) 가능성과 같은 그 이점들로 인해 최근 철저히 조사되었다. 다층 인쇄에 있어서의 주요 어려움 중 하나는 기관 상의 잉크의 균일한 성막을 수득하기 위하여 관련 파라미터를 식별하는 것이다. 이러한 파라미터, 예컨대 표면 장력, 점도 또는 비등점을 트리거하기 위하여, 일부 첨가제가 제형 (formulation) 에 첨가될 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 잉크젯 인쇄를 위해 유기 전자 디바이스에서 많은 용매가 제안되었다. 하지만, 성막 및 건조 프로세스 동안 역할을 하는 중요한 파라미터의 수는, 용매의 선택을 매우 어렵게 만든다. 따라서, 잉크젯 인쇄에 의한 성막에 사용되는 유기 반도체를 함유하는 제형은, 여전히 개선이 필요하다. 본 발명의 하나의 목적은, 양호한 층 특성 및 효율 성능을 갖는 유기 반도체 층을 형성하기 위해 제어된 성막을 가능하게 하는 유기 반도체의 제형을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은, 예를 들어, 잉크젯 인쇄 방법에 사용될 때, 기관 상에의 잉크 액적의 균일한 도포를 가능하게 함으로써, 양호한 층 특성 및 효율 성능을 제공하는 유기 반도체의 제형을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0004] 본 발명의 위의 목적들은, 제 1 용매로서 치환된 이소소르비드를 포함하는 제형을 제공함으로써 해결된다.

**발명의 효과**

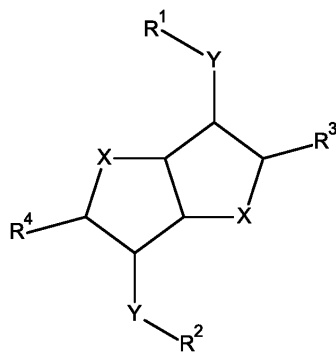
[0005] 제 1 용매로서 치환된 이소소르비드를 함유하는 유기 용매의 사용이, 표면 장력의 완전한 제어를 가능하게 하고, 효과적인 잉크 성막을 유도하여, 양호한 층 특성 및 성능을 갖는 기능성 재료의 매우 균일하고 잘 정의된 유기 층을 형성한다. 이 종류의 용매는 재생 가능한 원료 (당류) 로부터 이용 가능하기 때문에, 인쇄된 OLED 잉크의 지속 가능한 소스이기도 하다. 추가 용매, 바람직하게는 추가 유기 용매가 제 1 용매와 조합하여 사용되는 경우에, 이미 제조된 하부 층 (already-prepared underlying layer) 의 습윤 개선, 제조된 제형의 보다 나은 저장 수명-안정성 및 건조 후 생성된 층의 필름 프로파일 개선과 같은 특히 유리한 기술적 효과가 관찰된다. 바람직한 용매들의 조합, 바람직한 조성물 및 이들의 농도 범위 그리고 이들의 기술적 효과에 관한 세부 사항은 아래에 기술된다.

**도면의 간단한 설명**

[0006] 도 1은 3 x 3 행렬로 위치한 9개의 작은 단일 액적의 프로그래밍된 인쇄 패턴을 도시한다.  
 도 2는 모든 단일 액적으로부터 병합된 단일 액적을 도시한다.  
 도 3 는 도 2 의 액적의 개략도를 도시한다.  
 도 4는 용매 노출 전 (점선) 및 용매 노출 후 (실선) 거리 x [ $\mu\text{m}$ ]의 함수로서 표면 프로파일, 즉 표면 높이 [nm] 를 도시한다.  
 도 5는 층 안정성의 자격을 위한 핵심 성능 표시자 (KPI) 로서 표면 프로파일의 피크-대 밸리 (peak-to valley) 의 결정을 도시한다. 실선은 용매 노출 및 진공 건조 후 표면 프로파일을 나타낸다.  
 도 6은 도 5에 따른 KPI 가 손상 표시자 (DI) 에 할당되는 방법을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0007] 실시형태들의 상세한 설명  
 [0008] 본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 제 1 용매로서 적어도 이중 치환된 이소소르비드 (two-fold substituted isosorbide) 를 함유하는 제형에 관한 것이다. 이소소르비드는 당해 입체 이성질체에 따라 포도당 및 다른 당류로부터 유도된 복소환 화합물인 것으로 잘 알려져 있다.  
 [0009] 바람직한 실시형태  
 [0010] 제 1 바람직한 실시형태에서, 제 1 유기 용매는 하기 일반식 (I) 에 따른 화합물 및/또는 이의 입체 이성질체이고



식 (I)

[0011]  
 [0012] 식 중에서  
 [0013] X는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 0 또는 N 이고, 바람직하게는 양쪽 모두의 X 는 동일하고 매우 바람직하게는 양쪽 모두의 X는 0 이고;  
 [0014] Y는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 S, NR<sup>5</sup>, 0 이고, 바람직하게는 양쪽 모두의 Y 는 동일하고 매우 바람직하게는 양쪽 모두의 Y는 0 이고;

- [0015]  $R^1$  및  $R^2$
- [0016] 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 1 내지 40 개의 지방족 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 (여기서 하나의  $CH_2$  기 또는 더 많은 비인접  $CH_2$  기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-R^5C=CR^5-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-Si(R^5)_2-$ ,  $-Ge(R^5)_2-$ ,  $-Sn(R^5)_2-$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^5$ ,  $P(=O)(R^5)$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  에 의해 대체될 수도 있음), 1 내지 60 개의 방향족 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이며 여기서 그 기들은 하나 이상의  $R^6$  으로 치환될 수도 있고;
- [0017]  $R^3$  및  $R^4$
- [0018] 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, F, Cl, Br, 1 내지 40 개의 지방족 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 (여기서 하나의  $CH_2$  기 또는 더 많은 비인접  $CH_2$  기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-R^5C=CR^5-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-Si(R^5)_2-$ ,  $-Ge(R^5)_2-$ ,  $-Sn(R^5)_2-$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^5$ ,  $P(=O)(R^5)$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  에 의해 대체될 수도 있음), 1 내지 60 개의 방향족 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이며 여기서 그 기들은 하나 이상의  $R^6$  으로 치환될 수도 있고;
- [0019]  $R^5$
- [0020] 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기 (그리고 여기서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는  $NO_2$  로 대체될 수 있음), 또는 고리 시스템에 2 내지 60 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고,  $R^5$  는 하나 이상의  $R^6$  에 의해 치환될 수도 있고;
- [0021]  $R^6$
- [0022] 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기 (그리고 여기서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는  $NO_2$  로 대체될 수 있음), 또는 고리 시스템에 2 내지 60 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고;
- [0023] 바람직한 실시형태에서, 치환기  $R^1$  및  $R^2$  는 동일하다.
- [0024] 또 다른 바람직한 실시형태에서 치환기  $R^1$  및  $R^2$  는 서로 상이하다.
- [0025] 지방족 기라는 용어는 당업자에게 잘 알려져 있으며 비방향족 탄화수소 기인 것으로 이해된다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 지방족 기는 포화 지방족 기이다. 더욱 더 바람직하게는, 지방족 기는 알킬 기이다.
- [0026] 바람직하게는  $R^1$  및  $R^2$  는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 1 내지 40 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자를 갖는, 선형, 분지형 또는 환형 알킬 기, 매우 바람직하게는 1 내지 40 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자를 갖는, 선형 또는 분지형 알킬 기, 특히 바람직하게는 1 내지 40 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기이며, 여기서 그 기들은 하나 이상의  $R^6$  으로 치환될 수도 있고; 그리고 여기서 하나의  $CH_2$  기 또는 더 많은 비인접  $CH_2$  기들은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-R^5C=CR^5-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-Si(R^5)_2-$ ,  $-Ge(R^5)_2-$ ,  $-Sn(R^5)_2-$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^5$ ,  $P(=O)(R^5)$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  에 의해 대체될 수도 있고; 매우 바람직하게는 하나의  $CH_2$  기 또는 더 많은 비인접  $CH_2$  기들은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-Si(R^5)_2$ ,  $C=S$ ,  $P(=O)(R^5)$ ,  $-SO-$  및  $-SO_2-$  에 의해 대체될 수도 있고; 특히 바람직하게는 하나의  $CH_2$  기 또는 더 많은 비인접  $CH_2$  기들은  $-O-$ ,  $-S-$  에 의해 대체될 수



도 있고 매우 특히 바람직하게는 하나의 CH<sub>2</sub> 기 또는 더 많은 비인접 CH<sub>2</sub> 기들은 -O- 로 대체될 수도 있다.

[0027] 바람직하게는 치환기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 R<sup>6</sup> 으로 더 치환되지 않는다.

[0028] 바람직하게는, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하계, H, D, F, Cl, I, NO<sub>2</sub>, CN, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 알킬 기 (여기서 하나의 CH<sub>2</sub> 기 또는 더 많은 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CONR<sup>5</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -R<sup>5</sup>C=CR<sup>5</sup>-, -C≡C-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, -Ge(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, -Sn(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, C=S, C=Se, C=NR<sup>5</sup>, P(=O)(R<sup>5</sup>), -SO-, -SO<sub>2</sub>- 에 의해 대체될 수도 있음), 1 내지 60 개의 방향족 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 선택되고 여기서 그 기들은 하나 이상의 R<sup>6</sup> 으로 치환될 수도 있고; 매우 바람직하게는 하나의 CH<sub>2</sub> 기 또는 더 많은 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CONR<sup>5</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, C=S, P(=O)(R<sup>5</sup>), -SO- 및 -SO<sub>2</sub>- 에 의해 대체될 수도 있고; 특히 바람직하게는 하나의 CH<sub>2</sub> 기 또는 더 많은 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S- 에 의해 대체될 수도 있고 매우 특히 바람직하게는 하나의 CH<sub>2</sub> 기 또는 더 많은 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O- 로 대체될 수도 있다.

[0029] 매우 바람직하게는, R<sup>3</sup> 는 H 이다.

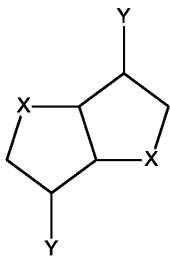
[0030] 매우 바람직하게는, R<sup>4</sup> 는 H 이다.

[0031] 특히 바람직하게는, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 H 이다.

[0032] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 의 지방족 기는 1 내지 40 개의 지방족 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 지방족 탄소 원자, 매우 바람직하게는 1 내지 10 개의 지방족 탄소 원자 그리고 특히 바람직하게는 1 내지 5 개의 지방족 탄소 원자를 포함한다.

[0033] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 의 바람직한 알킬 기는 1 내지 40 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자, 매우 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자 그리고 특히 바람직하게는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 포함한다.

[0034] 바람직하게는, 이소소르비드 코어 구조의 기 Y 에 결합되는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 의 제 1 원자는 비방향족 탄소 원자이며, 이로써 이소소르비드 코어 구조는 하기 구조를 갖는 것으로 정의된다:



[0035]

[0036] 본 출원의 맥락에서, 비방향족 탄소 원자는 방향족 시스템의 일부가 아닌 탄소 원자로 정의된다.

[0037] 바람직하게는, 이소소르비드 코어 구조의 탄소 원자에 결합되는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 양자 모두의 제 1 원자는 H 또는 비방향족 탄소 원자이다.

[0038] 매우 바람직하게는, 이소소르비드 코어 구조의 기 Y 에 결합하는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 의 제 1 원자는 비방향족 탄소 원자이고 이소소르비드 코어 구조의 탄소 원자에 결합하는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 의 제 1 원자는 H 또는 비 방향족 탄소 원자이다.

[0039] 당업자에게 통상적으로 이해되는 바와 같이, 지방족 기는 비환형, 즉 선형 또는 분지형이거나 또는 환형, 포화 또는 불포화 탄소 화합물이며, 이는 탄화수소로도 불리고, 여기서 방향족 기들은 제외된다.

[0040] 본 발명의 목적을 위해, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 지방족 알킬 기, 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 지방족 알킬 기, 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기 또는 알킬닐 기 (그리고

또한 여기에서 개개의 H 원자 또는 CH<sub>2</sub> 기는 위에서 언급된 치환기로 치환 또는 대체될 수도 있음) 는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-헵틸, s-헵틸, 시클로헵틸, 네오-헵틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오-헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0041] 본 발명에 따른 아릴 기는 적어도 6 개의 탄소 원자를 함유한다; 본 발명에 따른 헤테로아릴 기는 적어도 2 개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하며, 다만 탄소 원자 및 헤테로원자의 합계는 적어도 5 개이다. 헤테로원자들은 바람직하게는 N, O, 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴 기 또는 헤테로아릴 기는 여기에서 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 (융합된) 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0042] 본 발명의 의미에서 방향족 고리 시스템은 고리 시스템에 6 내지 60 개의 탄소 원자를 함유하고, 바람직하게는 방향족 고리 시스템은 고리 시스템에 6 내지 20 개의 탄소 원자를 함유한다. 본 발명의 의미에서 헤테로방향족 고리 시스템은 적어도 하나가 헤테로 원자인 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 함유하고, 바람직하게는 본 발명의 의미에서 헤테로방향족 고리 시스템은 적어도 하나가 헤테로원자인 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 함유한다. 헤테로원자들은 바람직하게는 N, O, 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은, 아릴 또는 헤테로아릴 기들만을 반드시 포함할 필요는 없고, 대신에, 추가적으로, 복수의 아릴 또는 헤테로아릴 기들이 비방향족 단위 (바람직하게는 H 외에 10% 미만의 원자들), 이를테면, 예를 들어, sp<sup>3</sup> 혼성화 C, Si, N 또는 O 원자, sp<sup>2</sup> 혼성화 C 또는 N 원자 또는 sp 혼성화 C 원자에 의해 연결될 수도 있는, 시스템을 의미하는 것으로 여겨지도록 의도된다. 따라서, 예를 들어, 9,9'-스피로바이폴루오렌, 9,9'-디아릴폴루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 시스템은 또한 둘 이상의 아릴 기가, 예를 들어, 환형 알킬 기, 알케닐, 또는 알키닐에 의해 또는 실릴 기에 의해 연결되는 시스템과 같은 본 발명의 의미에서의 방향족 고리 시스템인 것으로 여겨진다. 게다가, 단일 결합에 의해 서로 연결된 고리 시스템, 예컨대, 예를 들어, 바이페닐, 테르페닐, 또는 디페닐트리아진은 본 출원의 의미에서 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템으로서 언급된다.

[0043] 또한 각 경우에 위에서 언급된 치환기로 치환될 수도 있고 방향족 또는 헤테로방향족 기 상의 임의의 원하는 위치를 통해 연결될 수도 있는, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 트리페닐렌, 퀴터페닐, 플루오렌, 스피로바이폴루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴오픈플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티미다졸, 페난트림이다졸, 피리디미다졸, 피라지니미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페틸렌, 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 벤조티아디아졸 유래의 기 또는 이들 시스템의 조합으로부터 유도된 기를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0044] 바람직한 치환기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 하기 식 (R-1) 내지 (R-24) 를 갖는 다음의 기이며, 여기서 점선은 식 (1) 의 기 Y 에의 R<sup>1</sup> 또는 R<sup>2</sup> 의 결합을 나타내고, 여기서 그 기들은 하나 이상의 R<sup>6</sup> 으로 치환될 수도 있다. 바람직하게는 치환기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 R<sup>6</sup> 으로 더 치환되지 않는다.

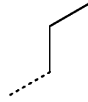
[0045]



식 (R-1)



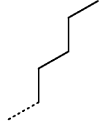
식 (R-2)



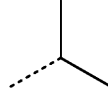
식 (R-3)



식 (R-4)



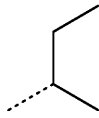
식 (R-5)



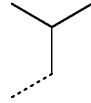
식 (R-6)



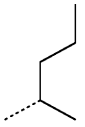
식 (R-7)



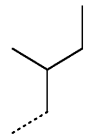
식 (R-8)



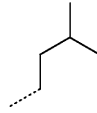
식 (R-9)



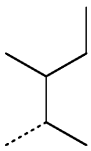
식 (R-10)



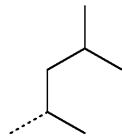
식 (R-11)



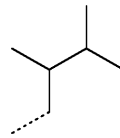
식 (R-12)



식 (R-13)

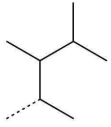


식 (R-14)

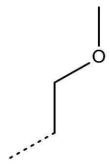


식 (R-15)

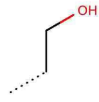
[0046]



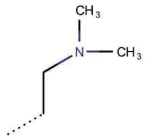
식 (R-16)



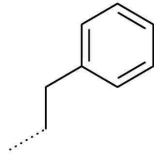
식 (R-17)



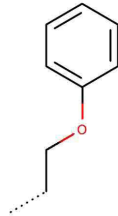
식 (R-18)



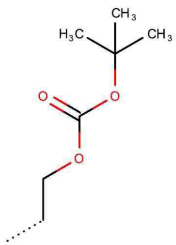
식 (R-19)



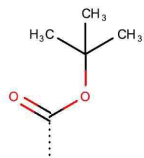
식 (R-20)



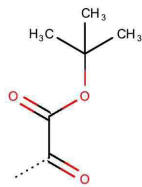
식 (R-21)



식 (R-22)



식 (R-23)



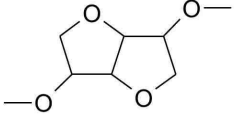
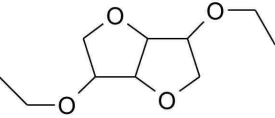
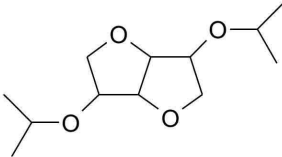
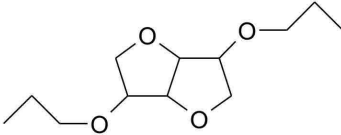
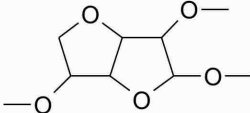
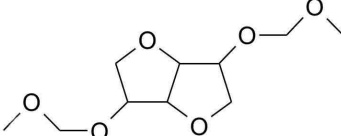
식 (R-24)

[0047]

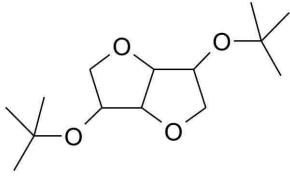
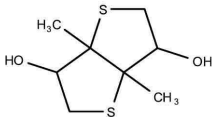
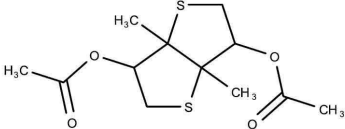
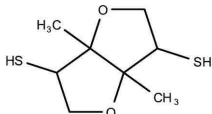
[0048]

특히 바람직한 실시형태에 있어서, 치환기 R<sup>6</sup> 은 H 이다.

[0049] 식 (I) 의 가장 바람직한 용매 화합물 및 그의 비등점 (BP) 및 융점 (MP) 의 예를 하기 표에 나타낸다.

물질	1atm	MP (°C)
	에서 의 BP (°C)	
 CAS 5306-85-4	236	<25
 CAS 30915-81-2	271	<25
 CAS 103594-41-8	294	<25
 CAS 107644-13-3	305	<25
 CAS 883721-63-9	267	<25
 CAS 1620738-46-6	294	<25

[0050]

 <p>CAS 1426840-24-5</p>	317	<25
 <p>CAS 35396-08-8</p>	395	<25
 <p>CAS 35396-07-7</p>	370	<25
 <p>CAS 911441-08-2</p>	300	<25

[0051]

[0052]

바람직하게는, 제 1 용매는 표면 장력이  $\geq 20$  mN/m 이다. 보다 바람직하게는, 제 1 용매의 표면 장력은 25 내지 40 mN/m 의 범위이다.

[0053]

제 1 용매의 함량은, 제형 중 용매의 총량을 기준으로, 바람직하게는 50 내지 100 부피% 범위, 더욱 바람직하게는 75 내지 100 부피% 범위 그리고 가장 바람직하게는 90 내지 100 부피% 범위이다.

[0054]

하나의 실시형태에서, 본 발명에 따른 제형은 적어도 제 1 용매와 상이한 제 2 용매를 포함한다. 제 2 용매는 제 1 용매와 함께 이용된다.

[0055]

제 2 용매의 함량은, 제형 중 용매의 총량을 기준으로 바람직하게는 0 내지 50 부피 % 범위, 더욱 바람직하게는 0 내지 25 부피 % 범위 그리고 가장 바람직하게는 0 내지 10 부피 % 범위이다.

[0056]

또 다른 그리고 매우 바람직한 실시형태에서, 제형은 상기 제 1 용매 및 제 2 용매를 포함하며, 여기서 제 1 용매의 함량 (부피 %로 표시됨) 은 제 2 용매의 함량보다 낮다. 바람직하게는 제 1 용매의 함량은 제형 중 용매의 총량을 기준으로, 0.1 부피 % 내지 49 부피 % 의 범위, 매우 바람직하게는 0.1 부피 % 내지 30 부피 % 의 범위, 특히 바람직하게는 0.5 부피 % 내지 20 부피 % 의 범위, 매우 특히 바람직하게는 1 부피 % 내지 10 부피 % 범위, 그리고 가장 바람직하게는 2 부피 % 내지 8 부피 % 범위이다. 이러한 제형은 특히 용해된 활성 화합물의 침전이 없는 우수한 장기 안정성, 기관 또는 유기 재료의 하부 층에 대한 습윤 개선, 건조시 우수한 필름 형성 (평평한 프로파일을 갖는 밀한 층) 및 (색상, 효율 및 수명과 같은 파라미터와 관련하여) 최종 OLED 디바이스의 우수한 성능과 같은 유리한 기술적 효과를 나타낸다.

[0057]

심지어 2종보다 많은 용매가 제형에 사용되는 경우, 위에 언급된 유리한 기술적 효과가 추가로 개선될 수 있다. 따라서, 본 발명은, 또한 상기 제 1 용매 및 상기 제 2 용매를 포함하고, 제 2 용매는 2 종의 상이한 용매의 혼합물인, 위에 언급된 제형에 관한 것이다.

[0058]

다른 실시형태에서, 본 발명은, 또한 상기 제 1 용매 및 상기 제 2 용매를 포함하고, 제 2 용매는 3종의 상이한 용매의 혼합물인, 제형에 관한 것이다.

[0059]

또 다른 실시형태에서, 본 발명은, 또한 상기 제 1 용매 및 상기 제 2 용매를 포함하고, 제 2 용매는 4종의 상이한 용매의 혼합물인, 제형에 관한 것이다.

[0060]

바람직하게는 제 1 용매는 비등점이 400 °C 이하이다. 보다 바람직하게는, 제 1 용매는 비등점이 100 내지 400 °C 의 범위, 매우 바람직하게는 100 내지 350 °C 의 범위, 특히 바람직하게는 150 내지 350 °C 의 범위, 그

리고 매우 특히 바람직하게는 200 °C 내지 350 °C 범위이다. 비등점은 760 mm Hg에서 측정된다.

- [0061] 적합한 제 2 용매는, 바람직하게는 특히, 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 예컨대 디 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-알킬포름아미드, 황 화합물, 니트로 화합물, 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 (예를 들어 염소화 탄화수소), 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소, 및 할로겐화 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소를 포함하는 유기 용매이다.
- [0062] 바람직하게는, 제 2 용매는 다음 군 중 하나로부터 선택될 수 있다: 치환 및 비치환된 방향족 또는 선형 에스테르, 예컨대 에틸 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 옥틸 옥타노에이트, 디에틸 세바케이트; 치환 및 비치환된 방향족 또는 선형 에테르, 예컨대 3-페녹시톨루엔, 3,4-디메틸아니솔, 페넨톨 또는 아니솔; 치환 또는 비치환된 아렌 유도체, 예컨대 톨루엔, 자일렌, 페닐벤젠, 헥실벤젠, 시클로헥실벤젠, 2-메틸바이페닐, 2,2'-디메틸바이페닐; 인단 유도체, 예컨대 헥사메틸인단; 치환 및 비치환된 방향족 또는 선형 케톤; 치환 및 비치환된 복소환, 예컨대 피롤리딘, 환형 또는 비환형 실록산, 피리딘, 피라진; 기타 플루오르화 또는 염소화 방향족 탄화수소.
- [0063] 특히 바람직한 제 2 유기 용매는 예를 들어 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,3-트리메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,2-디히드로나프탈렌, 1,2-디메틸나프탈렌, 1,3-벤조디옥솔란, 1,3-다이소프로필벤젠, 1,3-디메틸나프탈렌, 1,4-벤조디옥산, 1,4-다이소프로필벤젠, 1,4-디메틸나프탈렌, 1,5-디메틸테트라린, 1-벤조티오펜, 티아나프탈렌, 1-브로모나프탈렌, 1-클로로메틸나프탈렌, 1-에틸나프탈렌, 1-메톡시나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 1-메틸인돌, 2,3-벤조푸란, 2,3-디히드로벤조푸란, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 2,5-디메틸아니솔, 2,6-디메틸아니솔, 2,6-디메틸나프탈렌, 2-브로모-3-브로모메틸나프탈렌, 2-브로모메틸나프탈렌, 2-브로모나프탈렌, 2-에톡시나프탈렌, 2-에틸나프탈렌, 2-이소프로필아니솔, 2-메틸아니솔, 2-메틸인돌, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 3-브로모퀴놀린, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 5-데카놀라이드, 5-메톡시인단, 5-메톡시인돌, 5-tert-부틸-m-자일렌, 6-메틸퀴놀린, 8-메틸퀴놀린, 아세토펜, 아니솔, 벤조니트릴, 벤조티아졸, 벤질 아세테이트, 브로모벤젠, 부틸 벤조에이트, 부틸 페닐 에테르, 시클로헥실벤젠, 데카히드로나프톨, 디메톡시톨루엔, 3-페녹시톨루엔, 디페닐 에테르, 프로피오펜, 에틸벤젠, 에틸 벤조에이트, 헥실벤젠, 인단, 헥사메틸인단, 인텐, 이소크로만, 큐멘, m-시멘, 메시틸렌, 메틸 벤조에이트, o-, m-, p-자일렌, 프로필 벤조에이트, 프로필벤젠, o-디클로로벤젠, 페닐벤젠, 페넨톨, 에톡시벤젠, 페닐 아세테이트, p-시멘, 프로피오펜, sec-부틸벤젠, t-부틸벤젠, 티오펜, 톨루엔, 베라트롤, 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리딘, 모르폴린, 디메틸아세트아미드, 디메틸 술폰사이드, 데칼린 및/또는 이들 화합물의 혼합물이다.
- [0064] 위에 개시된 바처럼, 이들 용매는, 개별적으로 또는 제 2 용매를 형성하는 2종, 3종 이상의 용매의 혼합물로서 이용될 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 제 2 용매의 비등점은 100 내지 400°C 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 350°C 범위이다.
- [0066] 적어도 하나의 유기 기능성 재료는, 제 1 및 제 2 용매에서 용해도가, 바람직하게는 1 내지 250 g/l 범위 및 더욱 바람직하게는 1 내지 50 g/l 범위이다. 용매 중 유기 기능성 재료의 용해도는 ISO 7579:2009 에 기술된 절차에 따라 결정될 수 있다.
- [0067] 제형 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 함량은 제형의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량 % 범위, 바람직하게는 0.01 내지 15 중량 % 범위, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량 % 범위, 그리고 가장 바람직하게는 0.3 내지 10 중량 % 범위이다.
- [0068] 본 발명에 따른 제형의 표면 장력은 바람직하게는 10 내지 70 mN/m 범위, 그리고 아주 바람직하게는 10 내지 50 mN/m 범위 그리고 특히 바람직하게는 15 내지 40 mN/m 범위이다.
- [0069] 더욱이, 본 발명에 따른 제형은, 바람직하게는 0.8 내지 50 mPa·s 범위, 아주 바람직하게는 1 내지 40 mPa·s 범위, 특히 바람직하게는 2 내지 20 mPa·s 범위 그리고 아주 특히 바람직하게는 2 내지 10 mPa·s 범위의 점도를 갖는다.
- [0070] 바람직하게는, 유기 용매 블렌드는 15 내지 80 mN/m 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 mN/m 범위 그리고 가장 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 포함한다.
- [0071] 표면 장력은 20°C 에서 FTA (First Ten Angstrom) 1000 접촉각 고니오미터를 사용하여 측정될 수 있다. 본 방법의 세부 사항은 Roger P. Woodward, Ph.D. "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method" 로 출판된 First Ten Angstrom 으로부터 입수 가능하다. 바람직하게는, 수적법 (pendant drop method) 을 사용하여 표면 장력을 결정할 수 있다. 이러한 측정 기법은 벌크 액체 또는 기상에서 니들로부터 액적

(drop) 을 디스펜싱한다. 액적의 형상은 표면 장력, 중력 및 밀도 차이 사이의 관계로부터 비롯된다. 수적법을 사용하는 경우, 표면 장력은 수적의 음영 이미지 (shadow image) 로부터 <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/drop-shape-analysis> 을 사용하여 산출된다.

통상적으로 사용되고 상업적으로 이용 가능한 고 정밀 액적 형상 분석 툴, 즉 First Ten Ångstrom 으로부터의 FTA100 을 사용하여, 모든 표면 장력 측정이 수행되었다. 표면 장력은 소프트웨어 FTA1000 에 의해 결정된다. 모든 측정은 20°C 내지 22°C 범위의 실온에서 수행된다. 표준 작업 절차는, 새로운 일회용 액적 디스펜싱 시스템 (시린지 및 니들) 을 사용한 각각의 제형의 표면 장력의 결정을 포함한다. 각각의 액적은 1 분의 지속기간에 걸친 60 회 측정으로 측정되고, 이는 나중에 평균내어진다. 각각의 제형에 대하여, 3 개의 액적을 측정하였다. 최종 값은 상기 측정치들에 대하여 평균내어진다. 도구는 널리 알려진 표면 장력을 갖는 다양한 액체에 대하여 정기적으로 교차 체크된다.

- [0072] 실시예의 제형 및 용매의 점도는 40 mm 평행 플레이트 기하구조를 사용하여 10 내지 1000 s<sup>-1</sup> 범위의 전단 속도 범위에 걸쳐 TA instruments ARG2 레오미터 (rheometer) 를 사용해 측정되었다. 측정은 200 내지 800 s<sup>-1</sup> 에서의 평균으로서 취해졌으며, 이때 온도 및 전단율은 정확하게 제어되었다. 표 3 에 주어진 점도는, 25 °C 의 온도 및 500 s<sup>-1</sup> 의 전단율에서 측정된 각각의 제형의 점도이다. 각각의 용매를 3회 측정하였다. 언급된 점도 값은 상기 측정치들에 대하여 평균내어진다.
- [0073] 본 발명은 또한 적어도 하나의 양자 재료 및 제 1 용매로서 이소소르비드를 포함하는 제형에 관한 것이다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 하나의 양자 재료를 포함하는 제형에 관한 것이다.
- [0074] 본 발명에 따른 제형은 전자 디바이스의 기능성 층의 제조에 사용될 수 있다.
- [0075] 기능성 재료는 일반적으로 전자 또는 광전자 디바이스의, 특히 전계 발광 디바이스의 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 재료이다.
- [0076] 양자 재료는 당업자에게 잘 알려져 있다. 양자 재료는 양자 크기 입자, 나노 결정 재료, 반도체 발광 나노 입자, 양자점 및 양자 막대로도 알려져 있다. 양자 재료는 광발광성 (photoluminescent) 재료 또는 전계 발광성 재료로서 사용될 수 있다. 일반적으로, 양자 재료는 이들이 좁은 입도 분포 (size distribution) 를 나타내고 좁은 방출 스펙트럼을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0077] 양자 재료는 전형적으로 코어 및 하나 이상의 셸 층뿐만 아니라 재료의 최외곽 표면에 부착된 리간드를 포함한다. 바람직하게는, 양자 재료는 0.1 내지 999 nm 범위, 매우 바람직하게는 1 내지 150 nm 범위, 그리고 특히 바람직하게는 3 내지 100 nm 범위의 평균 입자 직경을 가지며, 여기서 양자 재료의 리간드 구조는 고려되지 않는다.
- [0078] 용어 유기 기능성 재료는, 특히 유기 전도체, 유기 반도체, 유기 지연 형광 화합물을 또한 포함하는 유기 형광 화합물, 유기 인광 화합물, 유기 광흡수성 화합물, 유기 감광성 화합물, 유기 광감작제, 유기 p-도펀트, 유기 n-도펀트 및 다른 유기 광활성 화합물을 나타낸다. 따라서 용어 유기 기능성 재료는 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속성 착물을 포함한다.
- [0079] 유기 기능성 재료는 형광 방출체, 인광 방출체, 지연 형광에 기초한 광을 방출하는 방출체, 호스트 재료, 매트릭스 재료, 지연 형광을 나타내는 호스트 재료, 여기자 차단 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료, 정공 수송 재료, 정공 주입 재료, n-도펀트, p-도펀트, 와이드 밴드 갭 (wide-band-gap) 재료, 전자 차단 재료 및 정공 차단 재료로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0080] 유기 기능성 재료의 바람직한 실시형태는 WO 2011/076314 A1 에 상세하게 개시되어 있으며, 이 문헌의 내용은 본원에 참조로서 원용된다.
- [0081] 바람직한 실시형태에서, 유기 기능성 재료는 정공 주입, 정공 수송, 방출, 전자 수송 및 전자 주입 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체이다.
- [0082] 보다 바람직하게는, 유기 기능성 재료는 정공 주입 및 정공 수송 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체이다.
- [0083] 유기 기능성 재료는 저분자량을 갖는 화합물, 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머일 수 있으며, 여기서 유기 기능성 재료는 또한 혼합물의 형태일 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 제형은 저분자량을 갖는 2 개의 상이한



화합물, 저분자량을 갖는 하나의 화합물 및 하나의 폴리머 또는 2 개의 폴리머 (블렌드) 를 포함할 수도 있다.

[0084] 유기 기능성 재료는 자주 프론티어 궤도의 특성을 통해 설명되며, 이는 아래에 보다 상세하게 설명된다. 분자 궤도, 특히 또한 최고준위 점유 분자 궤도 (HOMO) 및 최저준위 비점유 분자 궤도 (LUMO), 이들의 에너지 준위 및 재료의 최저 삼중항 상태  $T_1$  의 또는 최저 여기된 단일항 상태  $S_1$  의 에너지는 양자-화학 계산을 통해 결정된다. 금속이 없는 유기 물질을 계산하기 위하여, 먼저, "Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 이용하여 기하학적 구조 최적화 (geometry optimisation) 가 수행된다. 에너지 계산은 후속적으로 최적화된 기하학적 구조를 기반으로 실시된다. "6-31G(d)" 베이스 세트 (전하 0, 스핀 단일항) 를 가진 "TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91" 방법이 여기서 사용된다. 금속 함유 화합물들의 경우, 기하학적 구조는 "Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 통해 최적화된다. 에너지 계산은 유기 물질에 대하여 위에 기재된 방법과 유사하게 수행되며, 금속 원자에 "LanL2DZ" 베이스 세트가 사용되고, 리간드에 "6-31G(d)" 베이스 세트가 사용되는 것은 상이하다. 에너지 계산은 하트리 (hartree) 단위에서 HOMO 에너지 준위  $HEh$  또는 LUMO 에너지 준위  $LEh$  를 제공한다. 순환 전압전류 측정 (cyclic voltammetry measurement) 을 기준으로 교정된, 전자 볼트 단위의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위는, 그로부터 아래와 같이 결정된다:

[0085] 
$$HOMO(eV) = ((HEh*27.212)-0.9899)/1.1206$$

[0086] 
$$LUMO(eV) = ((LEh*27.212)-2.0041)/1.385$$

[0087] 본 출원의 목적을 위하여, 이들 값은 재료 각각의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위로서 간주될 것이다.

[0088] 최저 삼중항 상태  $T_1$  은, 기재된 양자 화학 계산에서 기인하는 최저 에너지를 갖는 삼중항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0089] 최저 여기된 단일항 상태  $S_1$  은, 기재된 양자 화학 계산에서 기인하는 최저 에너지를 갖는 여기된 단일항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0090] 여기에 설명된 방법은 사용된 소프트웨어 패키지와는 무관하며 항상 동일한 결과를 제공한다. 이러한 목적을 위해 자주 이용되는 프로그램의 예는, "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) 및 Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.) 이다.

[0091] 정공 주입 특성을 갖는 화합물, 또한 본 명세서에서 소위 정공 주입 재료는, 애노드로부터 유기층으로의 정공, 즉 양전하 (positive charge) 의 운반을 간단하게 하거나 용이하게 한다. 일반적으로, 정공 주입 재료는 애노드 준위 영역 또는 그 위에 있는, 즉 일반적으로 적어도 -5.3 eV 인, HOMO 준위를 가진다.

[0092] 정공 수송 특성을 갖는 화합물, 또한 본 명세서에서 소위 정공 수송 재료는, 일반적으로 애노드 또는 인접한 층, 예를 들어 정공 주입 층으로부터 주입되는 정공, 즉 양전하를 수송할 수 있다. 정공 수송 재료는 일반적으로 바람직하게는 적어도 -5.4 eV 의 높은 HOMO 준위를 갖는다. 전자 디바이스의 구조에 따라, 정공 주입 재료로서 정공 수송 재료가 또한 이용될 수도 있다.

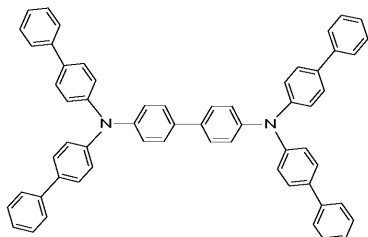
[0093] 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 갖는 바람직한 화합물에는, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아졸렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체, 그리고 높은 HOMO (HOMO = 최고준위 점유 분자 궤도) 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 복소환이 포함된다.

[0094] 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 갖는 화합물로서, 페닐렌디아민 유도체 (US 3615404), 아릴아민 유도체 (US 3567450), 아미노-치환된 칼콘 유도체 (US 3526501), 스티릴안트라센 유도체 (JP-A-56-46234), 다환 방향족 화합물 (EP 1009041), 폴리아릴알칸 유도체 (US 3615402), 플루오레논 유도체 (JP-A-54-110837), 히드라존 유도체 (US 3717462), 아실히드라존, 스티벤 유도체 (JP-A-61-210363), 실라잔 유도체 (US 4950950), 폴리실란 (JP-A-2-204996), 아닐린 공중합체 (JP-A-2-282263), 티오펜 올리고머 (JP Heisei 1 (1989) 211399), 폴리티오펜, 폴리(N-비닐카르바졸) (PVK), 폴리피롤, 폴리아닐린 및 기타 전기 전도성 거대분자, 포르피린 화합물 (JP-A-63-2956965, US 4720432), 방향족 디메틸리덴 유형 화합물, 카르바졸 화합물, 이를테면 예를 들어 CDBP, CBP, mCP, 방향족 3차 아민 및 스티릴아민 화합물 (US 4127412), 이를테면 예를 들어 벤지딘 유형의 트리페닐아민, 스티릴아민 유형의 트리페닐아민 및 디아민 유형의 트리페닐아민이 특히 언급될 수도 있다. 또한, 아릴아민 덴드리머 (JP Heisei 8 (1996) 193191), 단량체형 트리아릴아민 (US 3180730), 하나 이상의 비닐 라디칼 및/또는 활성 수소를 함유하는 적어도 하나의 기능성기를 함유하는 트리아릴아민 (US 3567450 및 US 3658520),

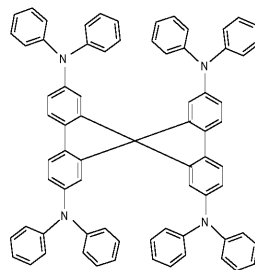
또는 테트라아릴디아민 (2개의 3차 아민 단위가 아릴기를 통해 연결됨) 이 사용될 수 있다. 또한, 보다 많은 트리아릴아미노기가 분자 중에 존재할 수도 있다. 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 부타디엔 유도체 및 퀴놀린 유도체, 이를테면 예를 들어 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴녹살린헥사카르보-니트릴이 또한 적합하다.

[0095] 적어도 2개의 3차 아민 단위를 함유하는 방향족 3차 아민 (US 2008/0102311 A1, US 4720432 및 US 5061569), 이를테면 예를 들어 NPД ( $\alpha$ -NPД = 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐) (US 5061569), TPD 232 (= N,N'-비스-(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-바이페닐) 또는 MTDATA (MTDATA 또는 m-MTDATA = 4,4',4''-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트리페닐아민) (JP-A-4-308688), TBDB (= N,N,N',N'-테트라(4-바이페닐)디아미노바이페닐렌), TAPC (= 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산), TAPPP (= 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-3-페닐프로판), BDTAPVB (= 1,4-비스[2-[4-[N,N-디(p-톨릴)아미노]페닐]비닐]벤젠), TTB (= N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노바이페닐), TPD (= 4,4'-비스[-3-메틸페닐]-N-페닐아미노)바이페닐), N,N,N',N'-테트라페닐-4,4''-디아미노-1,1',4',1'',4'',1'''-쿼터페닐, 마찬가지로 카르바졸 단위를 함유하는 3차 아민, 이를테면 예를 들어 TCTA (= 4-(9H-카르바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카르바졸-9-일)페닐]벤젠아민)가 바람직하다. US 2007/0092755 A1 에 따른 헥사아자트리페닐렌 화합물 및 프탈로시아닌 유도체 (예를 들어 H<sub>2</sub>Pc, CuPc (= 구리 프탈로시아닌), CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl<sub>2</sub>SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc) 가 마찬가지로 바람직하다.

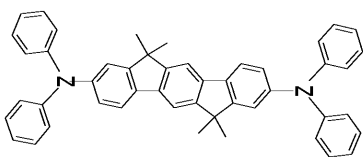
[0096] 식 (TA-1) 내지 (TA-12) 의 하기 트리아릴아민 화합물이 특히 바람직하며, 이들은 EP 1162193 B1, EP 650 955 B1, *Synth.Metals* **1997**, 91(13), 209, DE 19646119 A1, WO 2006/122630 A1, EP 1 860 097 A1, EP 1834945 A1, JP 08053397 A, US 6251531 B1, US 2005/0221124, JP 08292586 A, US 7399537 B2, US 2006/0061265 A1, EP 1 661 888 및 WO 2009/041635 에 개시되어 있다. 식 (TA-1) 내지 (TA-12) 의 상기 화합물은 또한 치환될 수도 있다:



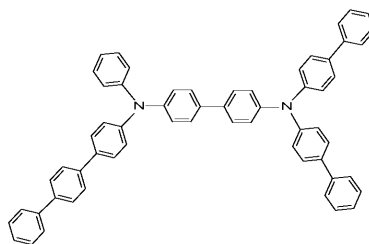
식 TA-1



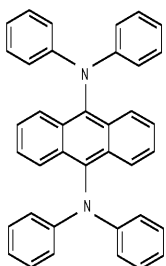
식 TA-2



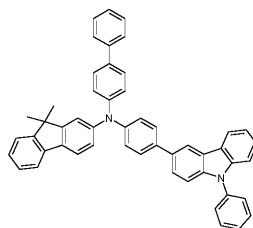
식 TA-3



식 TA-4

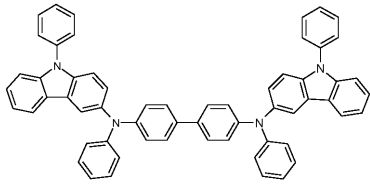


식 TA-5

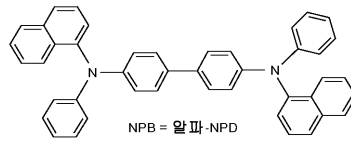


식 TA-6

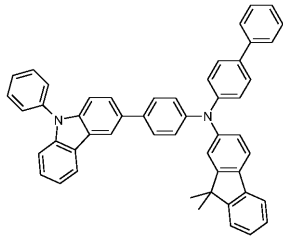
[0097]



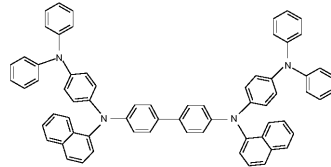
식 TA-7



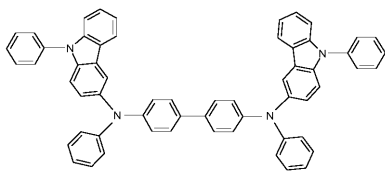
식 TA-8



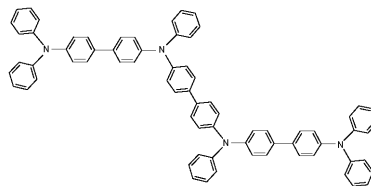
식 TA-9



식 TA-10



식 TA-11



식 TA-12

[0098]

[0099]

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

[0100]

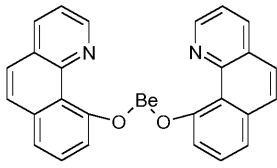
일반적으로 정공 주입 및/또는 정공 수송 재료로서 이용되는 이러한 아릴아민 및 복소환은, 폴리머에서 바람직하게는 (진공 레벨에 대해) -5.8 eV 초과, 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과 HOMO 를 야기한다.

[0101]

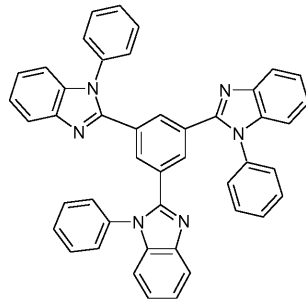
전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는 화합물은, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페틸렌, 벤즈이미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 옥사이드 및 페나진 유도체 뿐만 아니라, 트리아릴보란 및 낮은 LUMO (LUMO = 최저준위 비점유 분자 궤도) 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 복소환이다.

[0102]

전자 수송 및 전자 주입층에 특히 적합한 화합물은, 8-히드록시퀴놀린의 금속 킬레이트 (예를 들어 LiQ, AlQ<sub>3</sub>, GaQ<sub>3</sub>, MgQ<sub>2</sub>, ZnQ<sub>2</sub>, InQ<sub>3</sub>, ZrQ<sub>4</sub>), BA1Q, Ga 옥시노이드 착물, 4-아자페난트렌-5-올-Be 착물 (US 5529853 A, 식 ET-1 참조), 부타디엔 유도체 (US 4356429), 복소환 광학 증백제 (optical brightener) (US 4539507), 벤즈이미다졸 유도체 (US 2007/0273272 A1), 이플테면 예를 들어 TPBI (US 5766779, 식 ET-2 참조), 1,3,5-트리아진, 예를 들어 스피로바이플루오레닐트리아진 유도체 (예를 들어 DE 102008064200 에 따름), 피렌, 안트라센, 테트라센, 플루오렌, 스피로플루오렌, 덴드리머, 테트라센 (예를 들어 루브렌 유도체), 1,10-페난트롤린 유도체 (JP 2003-115387, JP 2004-311184, JP 2001-267080, WO 02/043449), 실라시클로펜타디엔 유도체 (EP 1480280, EP 1478032, EP 1469533), 보란 유도체, 이플테면 예를 들어 Si 함유 트리아릴보란 유도체 (US 2007/0087219 A1, 식 ET-3 참조), 피리딘 유도체 (JP 2004- 200162), 페난트롤린, 특히 1,10-페난트롤린 유도체, 이플테면 예를 들어 BCP 및 Bphen, 또한 바이페닐 또는 기타 방향족기를 통해 연결된 수 개의 페난트롤린 (US 2007-0252517 A1) 또는 안트라센에 연결된 페난트롤린 (US 2007-0122656 A1, 식 ET-4 및 ET-5 참조) 이다.



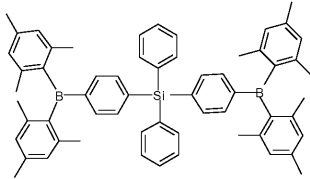
식 ET-1



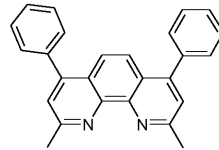
TPBI

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

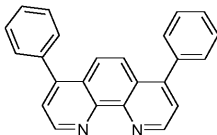
식 ET-2



식 ET-3



식 ET-4

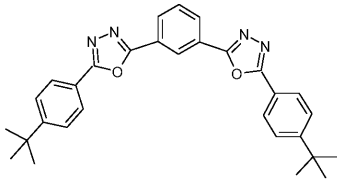


식 ET-5

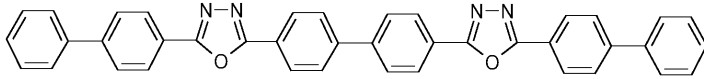
[0103]

[0104]

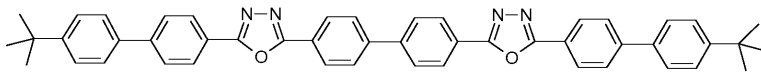
복소환 유기 화합물, 이를테면 예를 들어 티오피란 디옥사이드, 옥사졸, 트리아졸, 이미다졸 또는 옥사디아졸이 마찬가지로 적합하다. N 함유 5-원 고리, 이를테면 예를 들어 옥사졸, 바람직하게는 1,3,4-옥사디아졸, 예를 들어 식 ET-6, ET-7, ET-8 및 ET-9 의 화합물 (특히 US 2007/0273272 A1 에 개시되어 있음); 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 트리아졸 (특히 US 2008/0102311 A1 및 Y.A. Levin, M.S. Skorobogatova, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967 (2), 339-341 참조), 바람직하게는 식 ET-10 의 화합물, 실라시클로펜타디엔 유도체의 사용 예. 바람직한 화합물은 하기 식 (ET-6) 내지 (ET-10) 이다:



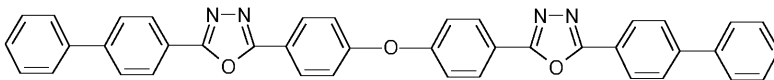
식 ET-6



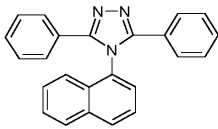
식 ET-7



식 ET-8



식 ET-9



식 ET-10

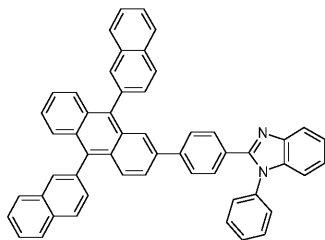
[0105]

[0106]

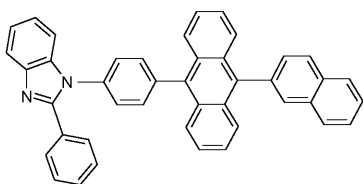
또한, 유기 화합물, 예컨대 플루오레논, 플루오레닐리덴메탄, 페틸렌테트라카본산, 안트라퀴논디메탄, 디페노퀴논, 안트론 및 안트라퀴논디에틸렌디아민의 유도체가 이용될 수 있다.

[0107]

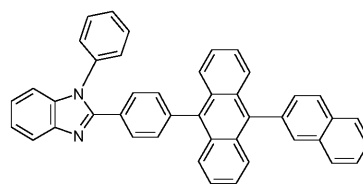
(1- 또는 2-나프틸, 및 4- 또는 3-바이페닐로) 2,9,10-치환된 안트라센 또는 2개의 안트라센 단위를 함유하는 분자 (US 2008/0193796 A1, 식 ET-11 참조) 가 바람직하다. 9,10-치환된 안트라센 단위가 벤즈이미다졸 유도체에 연결된 것 (US 2006/147747 A 및 EP 1551206 A1, 식 ET-12 및 ET-13 참조) 이 또한 매우 유리하다.



식 ET-11



식 ET-12



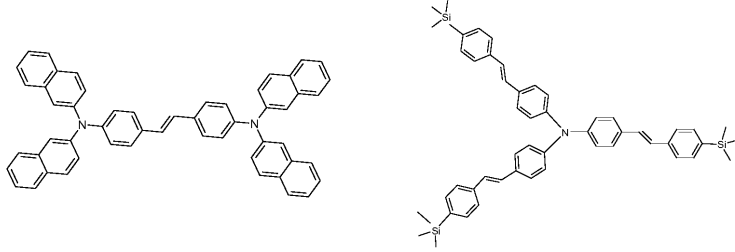
식 ET-13

[0108]

- [0109] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 화합물은, 바람직하게는 (진공 레벨에 대해) -2.5 eV 미만, 특히 바람직하게는 -2.7 eV 미만의 LUMO 를 야기한다.
- [0110] 본 발명의 제형은 방출체를 포함할 수도 있다. 용어 방출체는, 임의의 유형의 에너지 전달에 의해 일어날 수 있는, 여기 후, 광의 방출과 함께 바닥 상태로의 방사성 전이를 가능하게 하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 2 가지 부류의 방출체, 즉 형광 및 인광 방출체가 알려져 있다. 용어 형광 방출체는, 여기된 단일항 상태에서 바닥 상태로의 방사성 전이가 일어나는 재료 또는 화합물을 나타낸다. 용어 형광 방출체는 또한 열적으로 활성화된 지연 형광을 나타내는 유기 화합물과 같은 지연 형광을 나타내는 방출체를 포함한다. 용어 인광 방출체는, 바람직하게는 전이 금속을 함유하는 발광성 재료 또는 화합물을 나타낸다.
- [0111] 방출체는, 도펀트가 시스템에서 위에 기재된 특성을 야기하는 경우, 흔히 도펀트로도 불린다. 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 시스템에서 도펀트는 혼합물에서의 비율이 더 작은 성분을 의미하는 것으로 여겨진다. 대응하여, 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 시스템에서 매트릭스 재료는, 혼합물 중 그 비율이 더 큰 성분을 의미하는 것으로 여겨진다. 따라서, 용어 인광 방출체는 또한, 예를 들어 인광 도펀트를 의미하는 것으로 여겨질 수 있다.
- [0112] 발광할 수 있는 화합물은, 특히 형광 방출체 및 인광 방출체를 포함한다. 이들은, 특히 스틸벤, 스틸벤아민, 스티릴아민, 쿠마린, 루브렌, 로다민, 티아졸, 티아디아졸, 시아닌, 티오펜, 파라페닐렌, 페릴렌, 프탈로시아닌, 포르피린, 케톤, 퀴놀린, 이민, 안트라센 및/또는 피렌 구조를 함유하는 화합물을 포함한다. 심지어 실온에서 삼중항 상태에서부터 높은 효율로 발광할 수 있는, 즉 흔히 에너지 효율의 증가를 야기하는, 전계형광 (electrofluorescence) 대신 전계인광 (electrophosphorescence) 을 나타내는 화합물이 특히 바람직하다. 본 목적을 위해 적합한 것은 첫번째로 36 초과와 원자 번호를 갖는 중원자 (heavy atom) 를 함유하는 화합물이다. 위에 언급된 조건을 충족하는 d- 또는 f-전이 금속을 함유하는 화합물이 바람직하다. 여기서, 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 대응하는 화합물이 특히 바람직하다. 여기서 적합한 기능성 화합물은, 예를 들어 WO 02/068435 A1, WO 02/081488 A1, EP 1239526 A2 및 WO 2004/026886 A2 에 기재된 바와 같은 각종 착물이다.
- [0113] 형광 방출체의 역할을 할 수 있는 바람직한 화합물은, 아래에 예로서 기재된다. 바람직한 형광 방출체는, 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다.
- [0114] 모노스티릴아민은, 하나의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 디스티릴아민은, 2개의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 트리스티릴아민은, 3 개의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 테트라스티릴아민은, 4 개의 치환 또는 비치환된 스티릴기 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 스티릴기는 특히 바람직하게는 스틸벤이며, 이는 또한 추가로 치환될 수도 있다. 대응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 의미에서 아릴아민 또는 방향족 아민은, 질소에 직접 결합된 3 개의 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 이들 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 중 적어도 하나는 바람직하게는 축합된 고리 시스템, 바람직하게는 적어도 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 축합된 고리 시스템이다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 1 개의 디아릴아미노기가 바람직하게는 9-위치에서 안트라센 기에 직접적으로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노 기가 안트라센 기에, 바람직하게는 2,6- 또는 9,10-위치에서 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되며, 여기서 디아릴아미노기는 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합된다.
- [0115] 추가로 바람직한 형광 방출체는 특히 WO 2006/122630 에 기술된 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민; 특히 WO 2008/006449 에 기술된 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민; 및 특히 WO 2007/140847 에 기술된 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민으로부터 선택된다.
- [0116] 형광 방출체로서 이용될 수 있는 스티릴아민 부류로부터의 화합물의 예는, 치환 또는 비치환된 트리스티릴벤아민,

또는 WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 및 WO 2007/115610 에 기재된 도편트이다. 디스티릴벤젠 및 디스티릴바이페닐 유도체는 US 5121029 에 기재되어 있다. 추가의 스티릴아민은 US 2007/0122656 A1 에서 찾아볼 수 있다.

[0117] 특히 바람직한 스티릴아민 화합물은, US 7250532 B2 에 기재된 식 EM-1 의 화합물 및 DE 10 2005 058557 A1 에 기재된 식 EM-2 의 화합물이다:

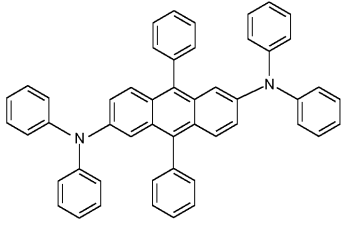


식 EM-1

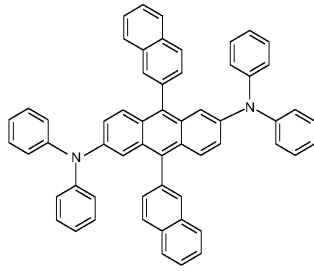
식 EM-2

[0118]

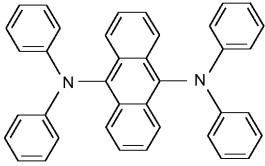
[0119] 특히 바람직한 트리아릴아민 화합물은, CN 1583691 A, JP 08/053397 A 및 US 6251531 B1, EP 1957606 A1, US 2008/0113101 A1, US 2006/210830 A, WO 2008/006449 및 DE 102008035413 에 개시된 식 EM-3 내지 EM-15 의 화합물, 및 이들의 유도체이다:



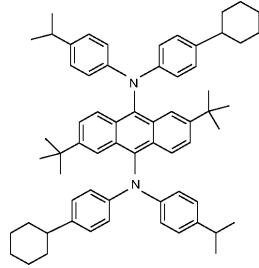
식 EM-3



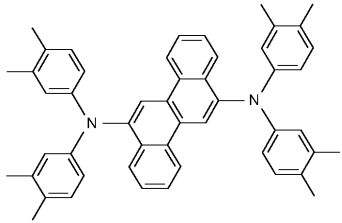
식 EM-4



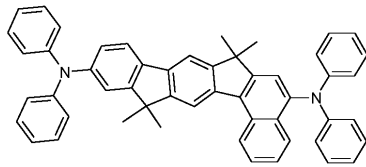
식 EM-5



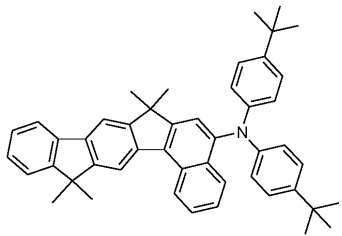
식 EM-6



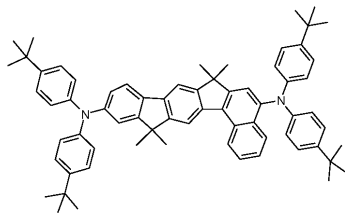
식 EM-7



식 EM-8



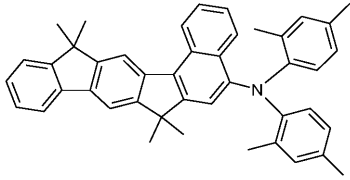
식 EM-9



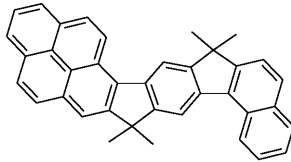
식 EM-10

[0120]

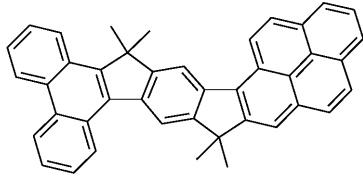




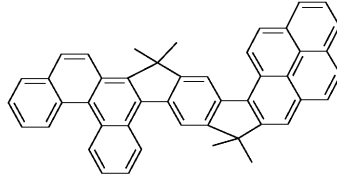
식 EM-11



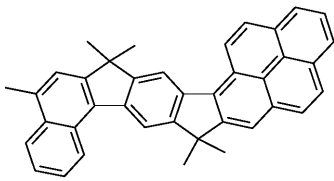
식 EM-12



식 EM-13



식 EM-14



식 EM-15

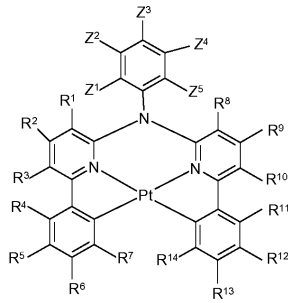
- [0121]
- [0122] 형광 방출체로서 이용될 수 있는 추가의 바람직한 화합물은, 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 (DE 10 2009 005746), 플루오렌, 플루오란텐, 페리플란텐, 인데노페릴렌, 페난트렌, 페릴렌 (US 2007/0252517 A1), 피렌, 크리센, 데카시클렌, 코로넨, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 플루오렌, 스피로플루오렌, 루브렌, 쿠마린 (US 4769292, US 6020078, US 2007/0252517 A1), 피란, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 벤조티아졸, 벤즈이미다졸, 피라진, 신남산 에스테르, 디케토피롤로피롤, 아크리돈 및 퀴나크리돈 (US 2007/0252517 A1) 의 유도체로부터 선택된다.
- [0123] 안트라센 화합물 중에서, 9,10-치환된 안트라센, 이를테면 예를 들어 9,10-디페닐안트라센 및 9,10-비스(페닐에틸)안트라센이 특히 바람직하다. 1,4-비스(9'-에틸닐안트라세닐)벤젠이 또한 바람직한 도펀트이다.
- [0124] 루브렌, 쿠마린, 로다민, 퀴나크리돈, 이를테면 예를 들어 DMQA (= N,N'-디메틸퀴나크리돈), 디시아노메틸렌피란, 이를테면 예를 들어 DCM (= 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란), 티오피란, 폴리메틴, 피릴륨 및 티아피릴륨 염, 페리플란텐 및 인데노페릴렌의 유도체가 마찬가지로 바람직하다.
- [0125] 청색 형광 방출체는, 바람직하게는 폴리방향족 화합물, 이를테면 예를 들어 9,10-디(2-나프틸안트라센) 및 다른 안트라센 유도체, 테트라센, 크산텐, 페릴렌의 유도체, 이를테면 예를 들어 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸페릴렌, 페닐렌, 예를 들어 4,4'-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-1,1'-바이페닐, 플루오렌, 플루오란텐, 아틸피렌 (US 2006/0222886 A1), 아틸렌비닐렌 (US 5121029, US 5130603), 비스(아지닐)이민-보론 화합물 (US 2007/0092753 A1), 비스(아지닐)메텐 화합물 및 카르보스티릴 화합물이다.
- [0126] 추가의 바람직한 청색 형광 방출체는, C.H. Chen 등의 : "Recent developments in organic electroluminescent materials", *Macromol. Symp.* 125, (1997) 1-48 및 "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices", *Mat. Sci. 및 Eng. R*, 39 (2002), 143- 222 에 기재되어 있다.
- [0127] 추가의 바람직한 청색 형광 방출체는 DE 102008035413 에 개시된 탄화수소이다.
- [0128] 지연 형광을 나타내는 바람직한 형광 방출체는, 당업계에서 잘 알려져 있고, 예를 들어 C. Adachi et al., *Nature*, 492, 2012, 234-238, A. P. Monkman et al., *Methods Appl. Fluoresc.* 5 (2017) 012001 or E. Zysman-Colman et al., *Adv. Mater* 2017, 29, 1605444 에 개시된 것들이다.
- [0129] 인광 방출체의 역할을 할 수 있는 바람직한 화합물은, 예로서 아래에 기재된다.
- [0130] 인광 방출체의 예는, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 및 WO 2005/033244 에 의해 드러나 있다. 일반적으로, 인광 OLED 를 위해 종래 기술에 따라 사용

되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 알려진 모든 인광 착물이 적합하며, 당업자는 진보성 없이 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

[0131] 인광 금속 착물은 바람직하게는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 또는 Re, 더욱 바람직하게는 Ir 을 함유한다.

[0132] 바람직한 리간드는, 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티에닐)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 1-페닐이소퀴놀린 유도체, 3-페닐이소퀴놀린 유도체 또는 2-페닐퀴놀린 유도체이다. 모든 이러한 화합물은, 예를 들어 청색을 위해 플루오로, 시아노 및/또는 트리플루오로메틸 치환기로 치환될 수 있다. 보조 리간드는 바람직하게는 아세틸아세토네이트 또는 피콜린산이다.

[0133] 특히, 식 EM-16 의 4좌 리간드를 갖는 Pt 또는 Pd 의 착물이 적합하다.



식 EM-16

[0134]

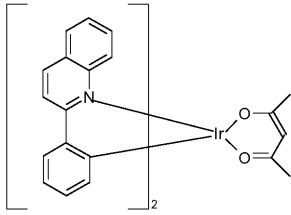
[0135] 식 EM-16 의 화합물은, US 2007/0087219 A1 에 보다 상세하게 기재되어 있으며, 위의 식에서의 치환기 및 지수의 설명을 위해, 이 명세서에는 개시 목적으로 참조된다. 또한, 확대된 고리 시스템을 갖는 Pt-포르피린 착물 (US 2009/0061681 A1) 및 Ir 착물, 예를 들어 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H, 23H-포르피린-Pt(II), 테트라페닐-Pt(II) 테트라벤조포르피린 (US 2009/0061681 A1), 시스-비스(2-페닐피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)Pt(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)피리디네이트-N,C<sup>3</sup>)Pt(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)퀴놀리네이트-N,C<sup>5</sup>)Pt(II), (2-(4,6-디플루오로페닐)-피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)Pt(II) (아세틸아세토네이트), 또는 트리스(2-페닐피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)Ir(III) (= Ir(ppy)<sub>3</sub>, 녹색), 비스(2-페닐피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)Ir(III) (아세틸아세토네이트) (= Ir(ppy)<sub>2</sub> 아세틸아세토네이트, 녹색, US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson 등의 Nature 403, (2000), 750- 753), 비스(1-페닐이소퀴놀리네이트-N,C<sup>2</sup>)(2-페닐피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)이리듐(III), 비스(2-페닐피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)(1-페닐이소퀴놀리네이트-N,C<sup>2</sup>)이리듐(III), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디네이트-N,C<sup>3</sup>)이리듐(III) (아세틸아세토네이트), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)이리듐(III) (피콜리네이트) (FIrpic, 청색), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디네이트-N,C<sup>2</sup>)Ir(III) (테트라키스(1-피라졸릴)보레이트), 트리스(2-(바이페닐-3-일)-4-tert-부틸피리딘)이리듐(III), (ppz)<sub>2</sub>Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), (45ooppz)<sub>2</sub>Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), 2-페닐피리딘-Ir 착물의 유도체, 이를테면, 예를 들어, PQIr (= 이리듐(III) 비스(2-페닐퀴놀릴-N,C<sup>2</sup>)아세틸아세토네이트), 트리스(2-페닐이소퀴놀리네이트-N,C)Ir(III) (적색), 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디네이트-N,C<sup>3</sup>)Ir (아세틸아세토네이트) ([Btp<sub>2</sub>Ir(acac)]), 적색, Adachi 등의 Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622- 1624).

[0136] 3가 란타나이드, 이를테면 예를 들어 Tb<sup>3+</sup> 및 Eu<sup>3+</sup> 의 착물 (J. Kido 등의 Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2124, Kido 등의 Chem. Lett. 657, 1990, US 2007/0252517 A1), 또는 Pt(II), Ir(I), Rh(I) 와 말레오니트릴 디티올레이트의 인광 착물 (Johnson 등의, JACS 105, 1983, 1795), Re(I) 트리카르보닐-다이민 착물 (특히 Wrighton, JACS 96, 1974, 998), 시아노 리간드, 및 바이피리딜 또는 페난트롤린 리간드를 갖는 Os(II) 착물 (Ma 등의, Synth. Metals 94, 1998, 245) 이 마찬가지로 적합하다.

[0137] 3좌 리간드를 갖는 추가의 인광 방출체는 US 6824895 및 US 10/729238 에 기재되어 있다. 적색 방출 인광 착물은 US 6835469 및 US 6830828 에서 발견된다.

[0138] 인광 도펀트로서 사용되는 특히 바람직한 화합물은, 특히 식 EM-17 의 화합물 (특히 US 2001/0053462 A1 및

*Inorg. Chem.* 2001, 40(7), 1704- 1711, *JACS* 2001, 123(18), 4304-4312 에 기재됨) 및 이의 유도체이다.



식 EM-17

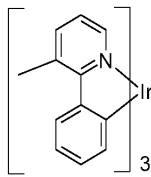
[0139]

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

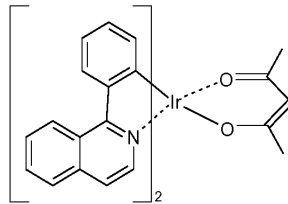
[0140]

[0141]

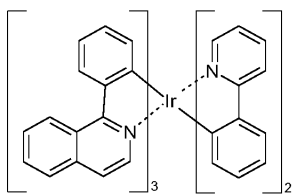
나아가, 화학식 EM-18 내지 EM-21 의 화합물 (US 7238437 B2, US 2009/008607 A1 및 EP 1348711 에 기재됨) 및 이들의 유도체가 방출체로서 이용될 수 있다.



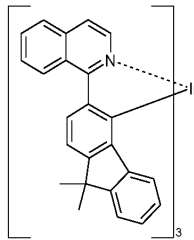
식 EM-18



식 EM-19



식 EM-20



식 EM-21

[0142]

[0143]

양자점이 마찬가지로 방출체로서 이용될 수 있으며, 이러한 재료는 WO 2012/013272 A1 에 상세하게 개시되어 있다.

[0144]

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

[0145]

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

[0146]

호스트 재료는 일부 경우에, 특히 호스트 재료가 OLED 에서 인광 방출체와 조합으로 이용되는 경우, 소위 매트릭스 재료로도 불린다.

[0147]

특히 형광 도펀트와 함께 이용되는, 바람직한 호스트 재료 또는 코-호스트 (co-host) 재료는, 올리고아릴렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 이를테면 예를 들어 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 (DE 10 2009 005746, WO 2009/069566), 페난트렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오렌, 스피로플루오렌, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 데카시클렌, 루브렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi = 4,4'-비스(2,2-디페닐에테닐)-1,1'-바이페닐 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 (polypodal) 금속 착물 (예를 들어 WO 04/081017 에 따름), 특히 8-히드록시퀴놀린의 금속 착물, 예를 들어 AlQ<sub>3</sub> (= 알루미늄(III) 트리스(8-히드록시퀴놀린)) 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀리놀레이트)알루미늄, 또한 이미다졸 킬레이트 (US 2007/0092753 A1) 및 퀴놀린-금속 착물, 아미노퀴놀린-금속 착물, 벤조퀴놀린-금속 착물, 정공 전도성 화합물 (예를 들어 WO 2004/058911 에 따름), 전자 전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폰사이드 등 (예를

들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 아트로프 이성질체 (atropisomer) (예를 들어 WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 2008/145239 에 따름) 의 부류로부터 선택된다.

[0148] 호스트 재료 또는 코-호스트 재료의 역할을 할 수 있는 특히 바람직한 화합물은, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 포함하는, 올리고아릴렌, 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성질체의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 올리고아릴렌은, 적어도 3 개의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 여겨지도록 의도된다.

[0149] 바람직한 호스트 재료는, 특히 식 (H-1) 의 화합물로부터 선택된다:



[0150]

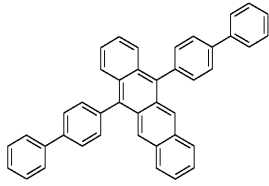
[0151] 식 중,  $\text{Ar}^4$ ,  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$  은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 선택적으로 치환될 수 있는, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, p 는 1 내지 5 범위의 정수를 나타내고;  $\text{Ar}^4$ ,  $\text{Ar}^5$  및  $\text{Ar}^6$  에서  $\pi$  전자의 합은, p = 1 인 경우 적어도 30 이고, p = 2 인 경우 적어도 36 이고, p = 3 인 경우 적어도 42 이다.

[0152] 식 (H-1) 의 화합물에서, 기  $\text{Ar}^5$  는 특히 바람직하게는 안트라센을 나타내고, 기  $\text{Ar}^4$  및  $\text{Ar}^6$  은 9- 및 10-위치에서 결합되고, 여기서 이러한 기들은 선택적으로 치환될 수도 있다. 매우 특히 바람직하게는, 기  $\text{Ar}^4$  및/또는  $\text{Ar}^6$  중 적어도 하나는 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3- 또는 9-페난트레닐, 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐로부터 선택되는 축합 아릴기이다. 안트라센계 화합물은 US 2007/0092753 A1 및 US 2007/0252517 A1 에 기재되어 있으며, 예를 들어 2-(4-메틸페닐)-9,10-디-(2-나프틸)안트라센, 9-(2-나프틸)-10-(1,1'-바이페닐)안트라센 및 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]안트라센, 9,10-디페닐안트라센, 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센 및 1,4-비스(9'-에티닐안트라세닐)벤젠이다. 2 개의 안트라센 단위를 함유하는 화합물 (US 2008/0193796 A1), 예를 들어 10,10'-비스[1,1',4',1'']테르페닐-2-일-9,9'-비스안트라세닐이 바람직하다.

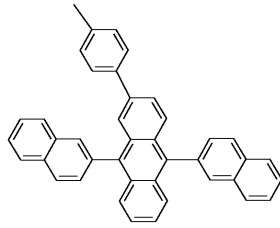
[0153] 추가의 바람직한 화합물은, 아릴아민, 스티릴아민, 플루오레세인, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 시클로펜타디엔, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 비스벤즈옥사졸린, 옥사졸, 피리딘, 피라진, 이민, 벤조디아졸, 벤즈옥사졸, 벤즈이미다졸의 유도체 (US 2007/0092753 A1), 예를 들어 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸], 알다진, 스티벤, 스티릴아릴렌 유도체, 예를 들어 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]안트라센, 및 디스티릴아릴렌 유도체 (US 5121029), 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 디케토피롤로피롤, 폴리메틴, 신남산 에스테르 및 형광 염료이다.

[0154] 아릴아민 및 스티릴아민의 유도체, 예를 들어 TNB (= 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐)이 특히 바람직하다. 금속-옥시노이드 착물, 예컨대 LiQ 또는 AlQ<sub>3</sub> 가 코-호스트로서 사용될 수 있다.

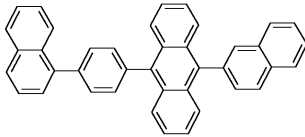
[0155] 매트릭스로서 올리고아릴렌을 갖는 바람직한 화합물은, US 2003/0027016 A1, US 7326371 B2, US 2006/043858 A, WO 2007/114358, WO 2008/145239, JP 3148176 B2, EP 1009044, US 2004/018383, WO 2005/061656 A1, EP 0681019B1, WO 2004/013073A1, US 5077142, WO 2007/065678 및 DE 102009005746 에 기재되어 있으며, 여기서 특히 바람직한 화합물은 식 H-2 내지 H-8 로 기재된다.



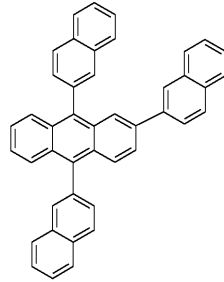
식 H-2



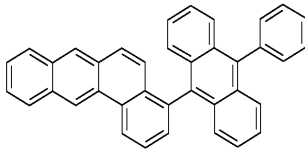
식 H-3



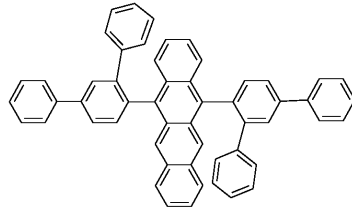
식 H-4



식 H-5

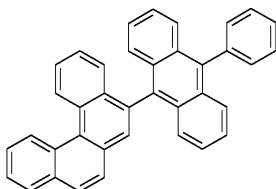


식 H-6



식 H-7

[0156]



식 H-8

[0157]

[0158]

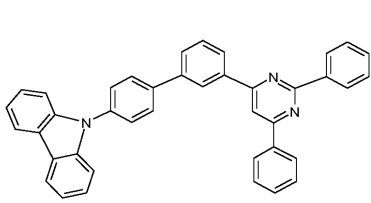
[0159]

나아가, 호스트 또는 매트릭스로서 이용될 수 있는 화합물에는, 인광 방출체와 함께 이용되는 재료가 포함된다.

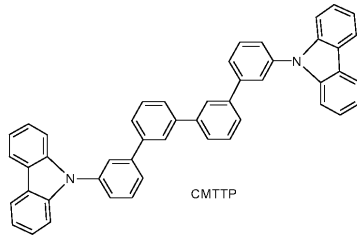
폴리머에서 구조 요소로서 또한 이용될 수 있는 이러한 화합물에는, CBP (N,N-비스카르바졸릴바이페닐), 카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 따름), 아자카르바졸 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584 또는 JP 2005/347160 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2004/093207 또는 DE 102008033943 에 따름), 포스핀 옥사이드, 술폭사이드 및 술폰 (예를 들어 WO 2005/003253 에 따름), 올리고페닐렌, 방향족 아민 (예를 들어 US 2005/0069729 에 따름), 양극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 9,9-디아릴플루오렌 유도체 (예를 들어 DE 102008017591 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 DE 102008036982 에 따름), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 DE 102009023155 및 DE 102009031021 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 DE 102009022858 에 따름), 트리아졸 유도체, 옥사졸 및 옥사졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 티오피란 디옥시드 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 3차 방향족 아민, 스티릴아민, 아미노-치환된 칼콘 유도체, 인돌, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 디메틸리덴 화합물, 카르보디이미드 유도체, 8-히드록시퀴놀린 유도체의 금속 착물, 이를테면 예를 들어 AIQ<sub>3</sub> (이는 또한 트리아릴아미노페놀 리간드를 함유할 수 있음) (US 2007/0134514 A1), 금속 착물/폴리실란 화합물, 및 티오펜, 벤조티오펜 및 디벤조티오펜

유도체가 포함된다.

[0160] 바람직한 카르바졸 유도체의 예는, mCP (= 1,3-N,N-디카르바졸릴벤젠 (= 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카르바졸)) (식 H-9), CDBP (= 9,9'-(2,2'-디메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-디일)비스-9H-카르바졸), 1,3-비스(N,N'-디카르바졸릴)벤젠 (= 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠), PVK (폴리비닐카르바졸), 3,5-디(9H-카르바졸-9-일)바이페닐 및 CMTTP (식 H-10) 이다. 특히 바람직한 화합물은 US 2007/0128467 A1 및 US 2005/0249976 A1 에 개시되어 있다 (식 H-11 및 H-13).

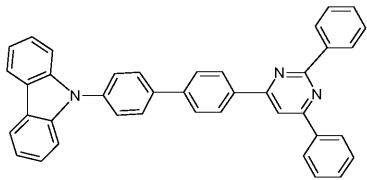


식 H-9

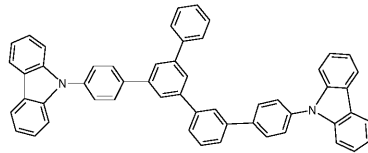


식 H-10

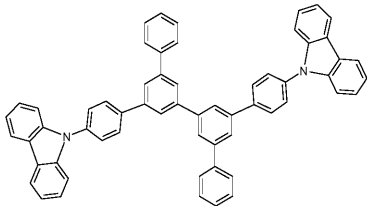
[0161]



식 H-11



식 H-12

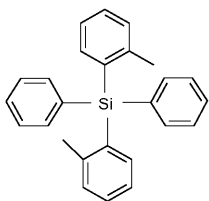


식 H-13

[0162]

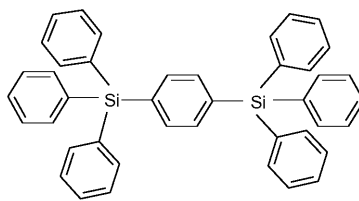
[0163] 바람직한 테트라아릴-Si 화합물은 예를 들어, US 2004/0209115, US 2004/0209116, US 2007/0087219 A1 및 H. Gilman, E.A. Zuech, Chemistry & Industry (London, United Kingdom), 1960, 120 에 개시되어 있다.

[0164] 특히 바람직한 테트라아릴-Si 화합물은 식 H-14 내지 H-21 로 기재된다.



UGH1

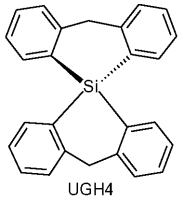
식 H-14



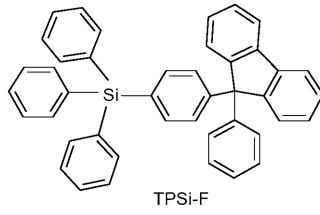
UGH2

식 H-15

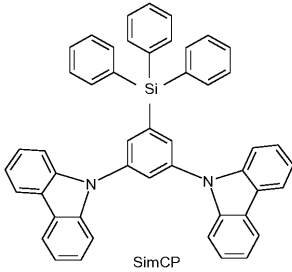
[0165]



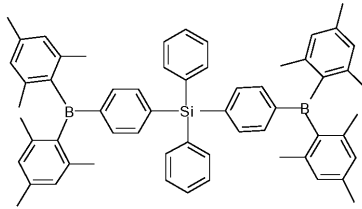
식 H-16



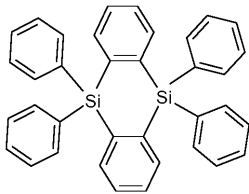
식 H-17



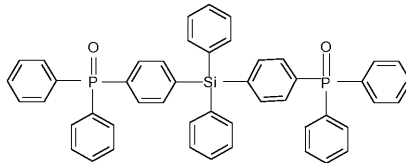
식 H-18



식 H-19



식 H-20

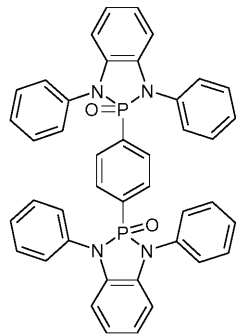


식 H-21

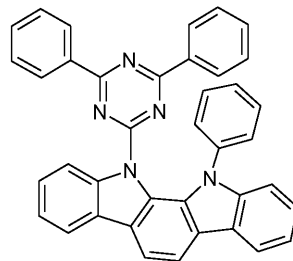
[0166]

[0167]

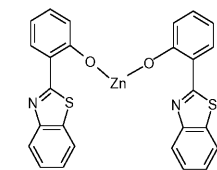
인광 도펀트용 매트릭스의 제조를 위한 군 4 로부터의 특히 바람직한 화합물은, 특히 DE 102009022858, DE 102009023155, EP 652273 B1, WO 2007/063754 및 WO 2008/056746 에 개시되어 있으며, 여기서 특히 바람직한 화합물은 식 H-22 내지 H-25 에 의해 기재된다.



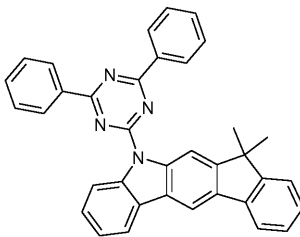
식 H-22



식 H-23



식 H-24



식 H-25

[0168]

[0169]

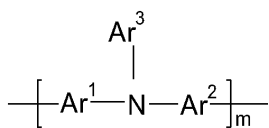
본 발명에 따라 이용될 수 있고 호스트 재료의 역할을 할 수 있는 기능성 화합물에 대하여, 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는 물질이 특히 바람직하다. 이에는, 바람직하게는 방향족 아민, 트리아진 유도체 및 카르바

줄 유도체가 포함된다. 따라서, 카르바졸 유도체는 특히 놀랍게도 높은 효율을 나타낸다. 트리아진 유도체는 예상치 못하게 긴 수명의 전자 디바이스를 낳는다.

- [0170] 또한, 복수의 상이한 매트릭스 재료를 혼합물로서, 특히 적어도 하나의 전자 전도 매트릭스 재료 및 적어도 하나의 정공 전도 매트릭스 재료를 이용하는 것이 바람직할 수도 있다. 예를 들어 WO 2010/108579 에 기재된 바와 같이, 전하 수송 매트릭스 재료, 및 있다하더라도, 전하 수송에 유의한 정도로 관여하지 않는 전기적 비활성 매트릭스 재료의 혼합물을 사용하는 것이 마찬가지로 바람직하다.
- [0171] 나아가, 단일항 상태에서부터 삼중항 상태로의 천이를 개선시키고, 방출체 특성을 갖는 기능성 화합물의 지지체에 이용되어 이러한 화합물의 인광 특성을 개선시키는 화합물이 이용될 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 특히 카르바졸 및 브릿지된 카르바졸 이량체 단위 (예를 들어 WO 2004/070772 A2 및 WO 2004/113468 A1 에 기재됨) 가 적합하다. 이러한 목적을 위하여, 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폭사이드, 술폰, 실란 유도체 및 유사한 화합물 (예를 들어 WO 2005/040302 A1 에 기재됨) 이 또한 적합하다.
- [0172] 본원에서 n-도펀트는 환원제, 즉 전자 공여체를 의미하는 것으로 여겨진다. n-도펀트의 바람직한 예는, W(hpp)<sub>4</sub> 및 다른 전자-풍부 금속 착물 (WO 2005/086251 A2 에 따름), P=N 화합물 (예를 들어 WO 2012/175535 A1, WO 2012/175219 A1), 나프틸렌카르보다이미드 (예를 들어 WO 2012/168358 A1), 플루오렌 (예를 들어 WO 2012/031735 A1), 자유 라디칼 및 디라디칼 (예를 들어 EP 1837926 A1, WO 2007/107306 A1), 피리딘 (예를 들어 EP 2452946 A1, EP 2463927 A1), N-복소환 화합물 (예를 들어 WO 2009/000237 A1) 및 아크리딘 뿐 아니라, 페나진 (예를 들어 US 2007/145355 A1) 이다.
- [0173] 더욱 바람직한 호스트 재료는 S<sub>1</sub> 과 T<sub>1</sub> 에너지 준위 사이에 작은 갭을 갖는 유기 화합물이다. 이러한 화합물은 위에 기재한 바와 같이 지연 형광을 나타내는 형광 방출체로서 사용될 수 있다. 그러나, 이들 화합물은 형광 방출체를 위한 호스트 화합물로서, 즉 형광 방출체의 단일항 에너지 준위를 포플레이트 (populate) 하기 위한 펌프로서 사용될 수도 있다. 일반적으로, 이 과정은 초형광 (hyperfluorescence) 이라고 한다. 적절한 호스트 화합물은 지연 형광 방출체로서 적합한 것으로 위에 이미 언급된 것들이다.
- [0174] 나아가, 제형은 기능성 재료로서 와이드 밴드 갭 재료를 포함할 수도 있다. 와이드 밴드 갭 재료는 US 7,294,849 의 개시 내용의 의미에서의 재료를 의미하는 것으로 여겨진다. 이들 시스템은 전계 발광 (electroluminescent) 디바이스들에서 특히 유리한 성능 데이터를 나타낸다.
- [0175] 와이드 밴드 갭 재료로서 이용되는 화합물은 2.5 eV 이상, 바람직하게는 3.0 eV 이상, 특히 바람직하게는 3.5 eV 이상의 밴드 갭을 가질 수 있다. 밴드 갭은, 특히 최고준위 점유 분자 궤도 (HOMO) 및 최저준위 비점유 분자 궤도 (LUMO) 의 에너지 준위를 이용하여 계산될 수 있다.
- [0176] 나아가, 제형은 기능성 재료로서 정공 차단 재료 (HBM) 를 포함할 수도 있다. 정공 차단 재료는, 특히 이러한 재료가 방출층 또는 정공 전도층에 인접한 층의 형태로 배치되는 경우, 다층 시스템에서 정공 (양전하) 의 전달을 방지 또는 최소화하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 정공 차단 재료는 인접한 층에서의 정공 수송 재료보다 낮은 HOMO 준위를 갖는다. 정공 차단층은 흔히 OLED 에서 발광 층과 전자 수송층 사이에 배치된다.
- [0177] 기본적으로 임의의 공지된 정공 차단 재료가 이용될 수 있다. 본 출원의 다른 곳에 기재된 기타 정공 차단 재료 이외에, 유리한 정공 차단 재료는 금속 착물 (US 2003/0068528), 이틀테면 예를 들어 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(4-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (BAIQ) 이다. 이러한 목적을 위하여, Fac-트리스(1-페닐피라졸레이토-N,C2)이리듐(III) (Ir(ppz)<sub>3</sub>) (US 2003/0175553 A1) 이 마찬가지로 이용된다. 페난트롤린 유도체, 이틀테면 예를 들어 BCP, 또는 프탈이미드, 이틀테면 예를 들어 TMPP 가 마찬가지로 이용될 수 있다.
- [0178] 나아가, 유리한 정공 차단 재료는 WO 00/70655 A2, WO 01/41512 및 WO 01/93642 A1 에 기재되어 있다.
- [0179] 나아가, 제형은 기능성 재료로서 전자 차단 재료 (EBM) 를 포함할 수도 있다. 전자 차단 재료는, 특히 이러한 재료가 방출 층 또는 전자 전도층에 인접한 층의 형태로 배치되는 경우, 다층 시스템에서 전자의 전달을 방지 또는 최소화하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 전자 차단 재료는 인접한 층에서의 전자 수송 재료보다 높은 LUMO 준위를 갖는다.
- [0180] 기본적으로 임의의 공지된 정공 차단 재료가 이용될 수 있다. 본 출원의 다른 곳에 기재된 기타 전자 차단 재료 이외에, 유리한 전자 차단 재료는 전이-금속 착물, 예를 들어 Ir(ppz)<sub>3</sub> (US 2003/0175553) 이다.



- [0181] 전자 차단 재료는 바람직하게는 아민, 트리아릴아민 및 이들의 유도체로부터 선택될 수 있다.
- [0182] 나아가, 제형에서 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 기능성 화합물은 바람직하게는, 이들이 저분자량 화합물인 경우, 분자량이  $\leq 3,000$  g/mol, 더욱 바람직하게는  $\leq 2,000$  g/mol 그리고 가장 바람직하게는  $\leq 1,000$  g/mol 이다.
- [0183] 또한, 높은 유리 전이 온도로 구별되는 기능성 화합물이 특히 중요하다. 이와 관련하여, 제형에서 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 특히 바람직한 기능성 화합물은, DIN 51005 에 따라 결정되는, 유리 전이 온도가  $\geq 70^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $\geq 100^\circ\text{C}$ , 더욱 바람직하게는  $\geq 125^\circ\text{C}$ , 그리고 가장 바람직하게는  $\geq 150^\circ\text{C}$  인 것들이다.
- [0184] 제형은 또한 유기 기능성 재료로서 폴리머를 포함할 수 있다. 흔히 비교적 저분자량을 갖는, 유기 기능성 재료로서 위에 기재된 화합물은, 또한 폴리머와 혼합될 수 있다. 마찬가지로, 이들 화합물을 공유결합에 의해 폴리머에 포함시킬 수 있다. 이는, 특히, 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해, 또는 반응성 중합 가능한 기, 예컨대 올레핀 또는 옥세탄으로 치환된 화합물로, 가능하다. 이들은 대응하는 올리고머, 덴드리머 또는 폴리머의 제조를 위한 단량체로서 이용될 수 있다. 여기서 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 작용기 또는 보론산 작용기를 통해, 또는 중합 가능한 기를 통해 일어난다. 또한 이러한 유형의 기를 통해 폴리머를 가교시킬 수 있다. 본 발명에 따른 화합물 및 폴리머는 가교 또는 비(非)가교된 층으로서 이용될 수 있다.
- [0185] 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 폴리머는 흔히 위에 기재된 화합물의 맥락에서 설명된 단위 또는 구조 요소, 특히 WO 02/077060 A1, WO 2005/014689 A2 및 WO 2011/076314 A1 에 개시되고 광범위하게 열거된 것들을 함유한다. 이들은 참조에 의해 본원에 원용된다. 기능성 재료는, 예를 들어 하기 부류로부터 유래될 수 있다:
- [0186] 군 1: 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;
- [0187] 군 2: 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;
- [0188] 군 3: 군 1 및 군 2 와 관련하여 기재된 특성을 조합한 구조 요소;
- [0189] 군 4: 발광 특성을 갖는 구조 요소, 특히 인광기;
- [0190] 군 5: 소위 단일항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 개선시키는 구조 요소;
- [0191] 군 6: 결과적인 폴리머의 모르폴로지 (morphology) 또는 또한 방출 색상에 영향을 미치는 구조 요소;
- [0192] 군 7: 전형적으로 백본 (backbone) 으로서 사용되는 구조 요소.
- [0193] 여기서 구조 요소는 또한 다양한 기능을 가질 수도 있기 때문에, 명확한 지정이 유리할 필요는 없다. 예를 들어, 군 1 의 구조 요소는 마찬가지로 백본의 역할을 할 수도 있다.
- [0194] 군 1 의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 폴리머는, 바람직하게는 위에 기재된 정공 수송 또는 정공 주입 재료에 대응하는 단위를 함유할 수도 있다.
- [0195] 군 1 의 추가의 바람직한 구조 요소는, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-과라-페닐렌디아민, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체, 및 높은 HOMO 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 복소환이다. 이러한 아릴아민 및 복소환은 바람직하게는 HOMO 가 (진공 레벨에 대해)  $-5.8$  eV 초과, 특히 바람직하게는  $-5.5$  eV 초과이다.
- [0196] 특히, 하기 식 HTP-1 의 반복 단위 중 적어도 하나를 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 폴리머가 바람직하다:



HTP-1

- [0197]
- [0198] 식 중, 기호는 하기의 의미를 갖는다:

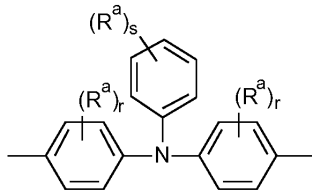
[0199] Ar<sup>1</sup> 은, 각 경우에 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 단일 결합, 또는 단환 또는 다환 아릴기이며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고;

[0200] Ar<sup>2</sup> 는, 각 경우에 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 단환 또는 다환 아릴기이며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고;

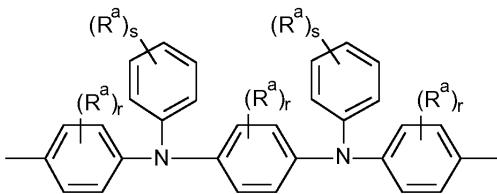
[0201] Ar<sup>3</sup> 는, 각 경우에 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 단환 또는 다환 아릴기이며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고;

[0202] m 은 1, 2 또는 3 이다.

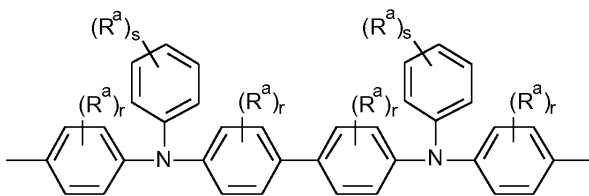
[0203] 식 HTP-1A 내지 HTP-1C 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 식 HTP-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



HTP-1A



HTP-1B



HTP-1C

[0204]

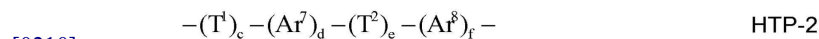
[0205] 식 중, 기호는 하기의 의미를 갖는다:

[0206] R<sup>a</sup> 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족기, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아르알킬, 아릴옥시, 아릴티오, 알콕시카르보닐, 실릴 또는 카르복실기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기 또는 히드록실기이고;

[0207] r 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고

[0208] s 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 이다.

[0209] 특히, 하기 식 HTP-2 의 반복 단위 중 적어도 하나를 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 폴리머가 바람직하다:



[0211] 식 중, 기호는 하기의 의미를 갖는다:

[0212] T<sup>1</sup> 및 T<sup>2</sup> 는 티오펜, 셀레노펜, 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 디티에노티오펜, 피롤 및 아닐린으

로부터 독립적으로 선택되며, 이들 기는 하나 이상의 라디칼  $R^b$  로 치환될 수도 있다;

- [0213]  $R^b$  는 각각의 경우에 독립적으로 할로젠, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN,  $-C(=O)NR^0R^{00}$ ,  $-C(=O)X$ ,  $-C(=O)R^0$ ,  $-NH_2$ ,  $-NR^0R^{00}$ , -SH,  $-SR^0$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2R^0$ , -OH,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-SF_5$ , 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 실릴, 카르빌 또는 히드로카르빌기로부터 선택되며, 이는 선택적으로 치환될 수 있고 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있고;
- [0214]  $R^0$  및  $R^{00}$  는 각각 독립적으로 H, 또는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 카르빌 또는 히드로카르빌기이며, 이는 선택적으로 치환될 수도 있고 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있고;
- [0215]  $Ar^7$  및  $Ar^8$  은, 서로 독립적으로, 단환 또는 다환 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고, 선택적으로 인접한 티오펜 또는 셀레노헵기 중 하나 또는 둘 모두의 2,3-위치에 결합될 수도 있다;
- [0216] c 및 e 는, 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 여기서  $1 < c + e \leq 6$  이고;
- [0217] d 및 f 는, 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4 이다.
- [0218] 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 폴리머의 바람직한 예는 특히, WO 2007/131582 A1 및 WO 2008/009343 A1 에 기재되어 있다.
- [0219] 군 2 으로부터의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는 폴리머는, 바람직하게는 위에 기재된 전자 주입 및/또는 전자 수송 재료에 대응하는 단위를 함유할 수도 있다.
- [0220] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는, 군 2 의 추가의 바람직한 구조 요소는, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린 및 페나진기 뿐만 아니라, 트리아틸보란기 또는 낮은 LUMO 준위를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 복소환으로부터 유도된다. 군 2 의 이들 구조 요소는 바람직하게는 (진공 레벨에 대해) -2.7 eV 미만, 특히 바람직하게는 -2.8 eV 미만의 LUMO 를 갖는다.
- [0221] 유기 기능성 재료는 바람직하게는 정공 및 전자 이동도를 개선시키는 구조 요소 (즉 군 1 및 2 으로부터의 구조 요소) 가 서로 직접 연결된, 군 3 으로부터의 구조 요소를 함유하는 폴리머일 수 있다. 이러한 구조 요소 중 일부는, 본원에서 방출체의 역할을 할 수 있으며, 여기서 방출 색상이, 예를 들어 녹색, 적색 또는 황색으로 시프트될 수도 있다. 따라서, 이들의 사용은, 예를 들어 원래 청색을 방출하는 폴리머에 의한 다른 방출 색상 또는 브로드 밴드 방출의 생성에 유리하다.
- [0222] 군 4 로부터의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 발광 특성을 갖는 폴리머는, 바람직하게는 위에 기재된 방출체 재료에 대응하는 단위를 함유할 수도 있다. 여기서, 인광기를 함유하는 폴리머, 특히 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 대응하는 단위를 함유하는 위에 기재된 방출 금속 착물이 바람직하다.
- [0223] 소위 단일항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 개선시키는 군 5 의 단위를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 폴리머는, 바람직하게는 인광 화합물, 바람직하게는 위에 기재된 군 4 의 구조 요소를 함유하는 폴리머의 지지체에 이용될 수 있다. 여기에 중합체성 삼중항 매트릭스가 사용될 수 있다.
- [0224] 이러한 목적을 위하여, 특히 카르바졸 및 연결된 카르바졸 이량체 단위 (예를 들어 DE 10304819 A1 및 DE 10328627 A1 에 기재됨) 가 적합하다. 이러한 목적을 위하여, 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폭사이드, 술폰 및 실란 유도체 및 유사한 화합물 (예를 들어 DE 10349033 A1 에 기재됨) 이 또한 적합하다. 나아가, 바람직한 구조 단위는 인광 화합물과 함께 이용되는 매트릭스 재료와 관련하여 위에 기재된 화합물에서 유도될 수 있다.
- [0225] 추가의 유기 기능성 재료는 바람직하게는 폴리머의 모르폴로지 및/또는 방출 색상에 영향을 미치는 군 6 의 단위를 함유하는 폴리머이다. 이들은, 위에 언급된 폴리머 이외에, 위에 언급된 기들 중에서 고려되지 않은 적어도 하나의 추가의 방향족 또는 또 다른 공액된 구조를 갖는 것들이다. 따라서, 이들 기는 전하-캐리어 이동도, 비(非)유기금속 착물 또는 단일항-삼중항 전이에 거의 영향을 미치지 않거나 전혀 영향을 미치지 않는다.
- [0226] 이러한 유형의 구조 단위는 결과적인 폴리머의 모르폴로지 및/또는 방출 색상에 영향을 미칠 수 있다. 그러

므로, 구조 단위에 따라, 이들 폴리머는 또한 방출체로서 사용될 수 있다.

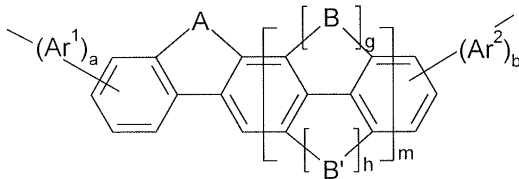
[0227] 따라서, 형광 OLED 의 경우, 6 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 구조 요소 또는 또한 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체 단위가 바람직하며, 이들의 각각은 하나 이상의 라디칼로 치환될 수도 있다. 여기서, 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6-, 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-바이페닐렌, 4,4'-테르페닐렌, 4,4'-바이-1,1'-나프틸렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스틸베닐렌 또는 4,4'-비스스티릴아릴렌 유도체에서 유도된 기를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0228] 유기 기능성 재료로서 이용되는 폴리머는, 바람직하게는 흔히 백본으로서 사용되는 6 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 구조를 함유하는, 군 7 의 단위를 함유한다.

[0229] 이에는, 특히 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 플루오렌 유도체 (예를 들어 US 5962631, WO 2006/052457 A2 및 WO 2006/118345A1 에 기재됨), 9,9-스피로바이플루오렌 유도체 (예를 들어 WO 2003/020790 A1 에 개시됨), 9,10-페난트렌 유도체 (예를 들어 WO 2005/104264 A1 에 개시됨), 9,10-디히드로페난트렌 유도체 (예를 들어 WO 2005/014689 A2 에 개시됨), 5,7-디히드로디벤족세핀 유도체, 및 시스- 및 트랜스-인테노플루오렌 유도체 (예를 들어 WO 2004/041901 A1 및 WO 2004/113412 A2 에 기재됨), 및 바이나프틸렌 유도체 (예를 들어 WO 2006/063852 A1 에 기재됨), 및 추가의 단위 (예를 들어 WO 2005/056633 A1, EP 1344788 A1, WO 2007/043495 A1, WO 2005/033174 A1, WO 2003/099901 A1 및 DE 102006003710 에 개시됨) 가 포함된다.

[0230] 플루오렌 유도체 (예를 들어 US 5,962,631, WO 2006/052457 A2 및 WO 2006/118345 A1 에 개시됨), 스피로바이플루오렌 유도체 (예를 들어 WO 2003/020790 A1 에 개시됨), 벤조플루오렌, 디벤조플루오렌, 벤조티오펜 및 디벤조플루오렌기, 및 이들의 유도체 (예를 들어 WO 2005/056633 A1, EP 1344788 A1 및 WO 2007/043495 A1 에 개시됨) 로부터 선택되는 군 7 의 구조 단위가 특히 바람직하다.

[0231] 특히 바람직한 군 7 의 구조 요소는 일반식 PB-1 로 표현된다:



식 PB-1

[0232] 식에서 기호 및 지수는 하기 의미를 갖는다:  
 [0233]

[0234] A, B 및 B' 는 각각, 또한 상이한 반복 단위에 대하여, 동일하거나 상이하게, 바람직하게는 -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>-, -NR<sup>c</sup>-, -PR<sup>c</sup>-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CS-, -CSe-, -P(=O)R<sup>c</sup>-, -P(=S)R<sup>c</sup>- 및 -SiR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>- 로부터 선택되는 2가 기이고;

[0235] R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 는 각각의 경우, 독립적으로, H, 할로젠, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, -C(=O)X, -C(=O)R<sup>0</sup>, -NH<sub>2</sub>, -NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, -SH, -SR<sup>0</sup>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>R<sup>0</sup>, -OH, -NO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -SF<sub>5</sub>, 선택적으로 치환될 수도 있고 1개 이상의 헤테로원자를 선택적으로 함유할 수도 있는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 실릴, 카르빌 또는 히드록아르빌 기로부터 선택되고, 여기서 기 R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 는 이들이 결합되는 플루오렌 라디칼을 갖는 스피로 기를 선택적으로 형성할 수도 있고;

[0236] X 는 할로젠이고;

[0237] R<sup>0</sup> 및 R<sup>00</sup> 는 각각, 독립적으로, H, 또는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 카르빌 또는 히드록아르빌기이고, 이는 선택적으로 치환될 수도 있고 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있다;

[0238] g 는 각 경우에, 독립적으로, 0 또는 1 이고, h 는 각각의 경우, 독립적으로, 0 또는 1 이고, 여기서 하위단위에서 g 및 h 의 합은 바람직하게는 1 이다;

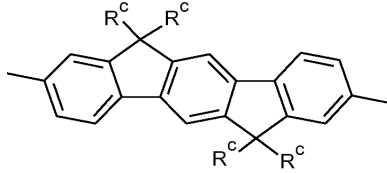
[0239] m 은 정수 ≥ 1 이다;

[0240]  $Ar^1$  및  $Ar^2$  는, 서로 독립적으로, 단환 또는 다환 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내며, 이것은 선택적으로 치환될 수도 있고, 인데노플루오렌기의 7,8-위치 또는 8,9-위치에 선택적으로 결합될 수도 있고;

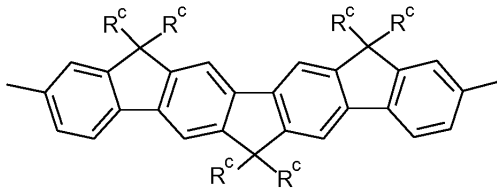
[0241] a 및 b 는, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이다.

[0242] 기  $R^c$  및  $R^d$  가 이들 기가 결합되는 플루오렌기와 함께 스피로기를 형성하는 경우, 이러한 기는 바람직하게는 스피로바이플루오렌을 나타낸다.

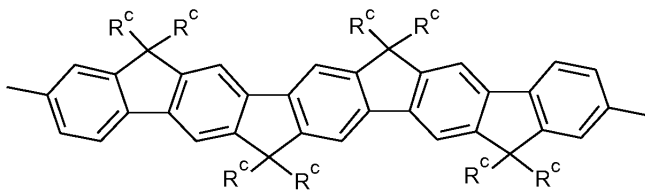
[0243] 식 PB-1A 내지 PB-1E 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 식 PB-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



식 PB-1A

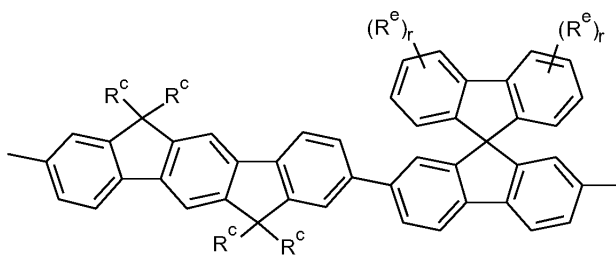


식 PB-1B

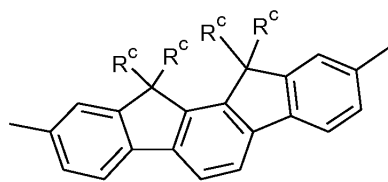


식 PB-1C

[0244]



식 PB-1D



식 PB-1E

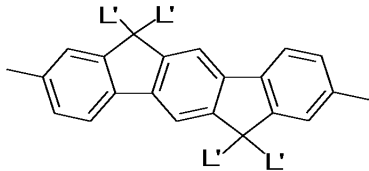
[0245]

[0246] 식 중,  $R^c$  는 식 PB-1 에 대하여 위에 기재된 의미를 갖고, r 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고,  $R^e$  는 라디칼  $R^c$  와

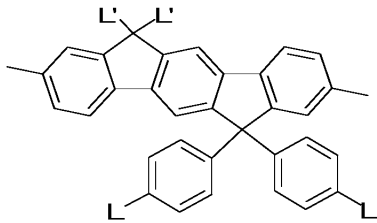
동일한 의미를 갖는다.

[0247]  $R^0$  는 바람직하게는 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, -C(=O)X, -C(=O)R<sup>0</sup>, -NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, 4 내지 40 개, 바람직하게는 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 실릴, 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 1 내지 20 개, 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시기이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F 또는 Cl 로 선택적으로 치환될 수도 있고, 기 R<sup>0</sup>, R<sup>00</sup> 및 X 는 식 PB-1 에 대하여 위에 기재된 의미를 갖는다.

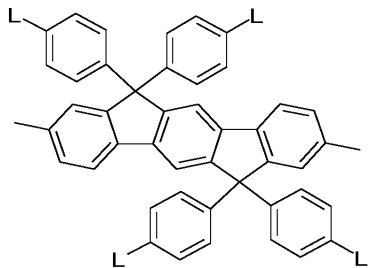
[0248] 식 PB-1F 내지 PB-1I 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 식 PB-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



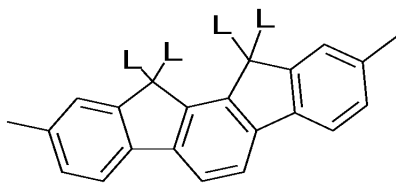
식 PB-1F



식 PB-1G



식 PB-1H



식 PB-1I

[0249]

[0250] 식 중, 기호는 하기의 의미를 갖는다:

[0251] L 은 H, 할로젠, 또는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시기이고, 바람직하게는 H, F, 메틸, i-프로필, t-부틸, n-헥실 또는 트리플루오로메틸을 나타내고; 그리고

[0252] L' 는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시기이고, 바람직하게는 n-옥틸 또는 n-옥틸옥시를 나타낸다.

- [0253] 본 발명을 수행하기 위하여, 위에 기재된 군 1 내지 7 의 구조 요소 중에서 하나를 넘게 함유하는 폴리머가 바람직하다. 나아가, 폴리머가 바람직하게는, 위에 기재된 하나의 군으로부터의 구조 요소 중 하나를 넘게 함유하는, 즉 하나의 군으로부터 선택되는 구조 요소의 혼합물을 포함하는 것이 제공될 수도 있다.
- [0254] 특히, 발광 특성을 갖는 적어도 하나의 구조 요소 (군 4), 바람직하게는 적어도 하나의 인광기 이외에, 부가적으로 위에 기재된 군 1 내지 3, 5 또는 6 의, 바람직하게는 군 1 내지 3 으로부터 선택되는 추가의 구조 요소를 적어도 하나 함유하는 폴리머가 특히 바람직하다.
- [0255] 폴리머 중에 존재하는 경우, 각종 부류의 군의 비율은, 당업자에 알려져 있는 넓은 범위에 있을 수 있다. 각 경우에 위에 기재된 군 1 내지 7 의 구조 요소로부터 선택되는, 중합체 중에 존재하는 하나의 부류의 비율이, 바람직하게는 각 경우에  $\geq 5 \text{ mol}\%$ , 특히 바람직하게는 각 경우에  $\geq 10 \text{ mol}\%$  인 경우, 놀라운 이점이 달성될 수 있다.
- [0256] 백색 방출 공중합체의 제조는 특히 DE 10343606 A1 에 상세하게 기재되어 있다.
- [0257] 용해성을 개선시키기 위하여, 폴리머는 대응하는 기를 함유할 수도 있다. 바람직하게는, 반복 단위 당 평균 적어도 2 개의 비(非)방향족 탄소 원자, 특히 바람직하게는 적어도 4 개 및 특히 바람직하게는 적어도 8 개의 비방향족 탄소 원자가 존재하도록 폴리머가 치환기를 함유하는 것이 제공될 수도 있고, 여기서 평균은 수 평균에 관한 것이다. 여기서, 개개의 탄소 원자는, 예를 들어 O 또는 S 로 대체될 수 있다. 그러나, 특정 비율, 선택적으로 모든 반복 단위가 비-방향족 탄소 원자를 함유하는 치환기를 함유하지 않는 것이 가능하다. 여기서, 장쇄 치환기는 유기 기능성 재료를 사용하여 수득될 수 있는 층에 부정적인 영향을 미칠 수 있기 때문에, 단쇄 치환기가 바람직하다. 치환기는 선형 사슬에 바람직하게는 최대 12 개의 탄소 원자, 바람직하게는 최대 8 개의 탄소 원자 및 특히 바람직하게는 최대 6 개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0258] 유기 기능성 재료로서 본 발명에 따라 이용되는 폴리머는, 랜덤, 교대 또는 위치규칙적 (regioregular) 공중합체, 블록 공중합체 또는 이러한 공중합체 형태의 조합일 수 있다.
- [0259] 추가의 실시형태에서, 유기 기능성 재료로서 이용되는 폴리머는 측쇄를 갖는 비(非)공액 폴리머일 수 있으며, 여기서 이러한 실시형태는 폴리머를 기반으로 하는 인광 OLED 에서 특히 중요하다. 일반적으로, 인광 폴리머는 비닐 화합물의 자유-라디칼 공중합에 의해 수득될 수 있으며, 이러한 비닐 화합물은 인광 방출체를 갖는 적어도 하나의 단위 및/또는 적어도 하나의 전하 수송 단위를 함유하며, 이는 특히 US 7250226 B2 에 개시되어 있다. 추가의 인광 폴리머는, 특히 JP 2007/211243 A2, JP 2007/197574 A2, US 7250226 B2 및 JP 2007/059939 A 에 기재되어 있다.
- [0260] 추가의 바람직한 실시형태에서, 비공액 폴리머는 스페이서 단위에 의해 서로 연결되는 백본 단위를 함유한다. 백본 단위 기반의 비공액 폴리머를 기반으로 하는 그러한 삼중항 방출체의 예는, 예를 들어 DE 102009023154 에 개시되어 있다.
- [0261] 추가의 바람직한 실시형태에서, 비공액 폴리머는 형광 방출체로서 설계될 수 있다. 측쇄를 갖는 비공액 폴리머를 기반으로 하는 바람직한 형광 방출체는, 측쇄에 안트라센 또는 벤즈안트라센기, 또는 이러한 기의 유도체를 함유하며, 이들 폴리머는, 예를 들어 JP 2005/108556, JP 2005/285661 및 JP 2003/338375 에 개시되어 있다.
- [0262] 이러한 폴리머는 자주 전자- 또는 정공-수송 재료로서 이용될 수 있으며, 여기서 이러한 폴리머는 바람직하게는 비공액 폴리머로서 설계된다.
- [0263] 나아가, 제형에서 유기 기능성 재료로서 이용되는 기능성 화합물은 바람직하게는, 중합체성 화합물의 경우 분자량  $M_w$  이  $\geq 10,000 \text{ g/mol}$ , 특히 바람직하게는  $\geq 20,000 \text{ g/mol}$  그리고 특히 바람직하게는  $\geq 50,000 \text{ g/mol}$  이다.
- [0264] 여기서, 폴리머의 분자량  $M_w$  은, 바람직하게는 10,000 내지 2,000,000  $\text{g/mol}$  범위, 특히 바람직하게는 20,000 내지 1,000,000  $\text{g/mol}$  범위 그리고 매우 특히 바람직하게는 50,000 내지 300,000  $\text{g/mol}$  범위이다. 분자량  $M_w$  은 내부 폴리스티렌 표준에 대하여 GPC (= 겔 투과 크로마토그래피) 를 이용하여 결정된다.
- [0265] 기능성 화합물의 설명을 위하여 위에 인용된 문헌은 개시의 목적으로 참조에 의해 본 출원에 인용된다.
- [0266] 본 발명에 따른 제형은 전자 디바이스의 각각의 기능성 층의 제조에 필요한 모든 유기 기능성 재료를 포함할 수

도 있다. 예를 들어 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송 또는 전자 주입 층이 정확하게 하나의 기능성 화합물로부터 구축되는 경우, 제형은 정확하게 이러한 화합물을 유기 기능성 재료로서 포함한다. 방출층이, 예를 들어 매트릭스 또는 호스트 재료와 조합으로 방출체를 포함하는 경우, 제형은, 유기 기능성 재료로서, 정확하게, 본 출원의 다른 부분에서 보다 상세하게 기재된 바와 같은, 매트릭스 또는 호스트 재료와 방출체의 혼합물을 포함한다.

- [0267] 상기 성분들 이외에, 본 발명에 따른 제형은 추가의 첨가제 및 가공 보조제를 포함할 수도 있다. 이에, 특히, 표면-활성 물질 (계면활성제), 윤활제 및 그리스, 점도를 개질시키는 첨가제, 전도성을 증가시키는 첨가제, 분산제, 소수성화제, 접착 촉진제, 유동 개선제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비(非)반응성일 수도 있는 희석제, 충전제, 보조제, 가공 보조제, 염료, 안료, 안정화제, 증감제, 나노입자 및 억제제가 포함된다. 따라서, 본 발명에 따른 제형은 또한 0.001 내지 5 부피 % 범위의 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있으며, 이는 제형 내 그의 함량에 대해 비선형적인 비율로 표면 장력을 저하시킨다.
- [0268] 본 발명은 나아가 본 발명에 따른 제형의 제조 방법으로서, 적어도 제 1 유기 용매, 1,1-디페닐에틸렌 유도체, 및 전자 디바이스의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 적어도 하나의 유기 기능성 재료가 혼합되는 방법에 관한 것이다.
- [0269] 본 발명에 따른 제형은 바람직한 전자적 또는 광전자적 컴포넌트, 예컨대 OLED의 제조에 요구되는 바와 같이, 유기 기능성 재료가 층에 존재하는, 층 또는 다층 구조의 제조에 이용될 수 있다.
- [0270] 본 발명의 제형은 바람직하게는 기관 상에의 또는 기관에 적용되는 층들 중 하나 상에의 기능성 층의 형성에 이용될 수 있다. 기관은 बैं크 (bank) 구조를 갖거나 갖지 않을 수 있다.
- [0271] 본 발명은 마찬가지로 본 발명에 따른 제형이 기관에 도포되고 건조되는, 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0272] 기능성 층은, 예를 들어 플러드 (flood) 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 스크린 인쇄, 릴리프 (relief) 인쇄, 그라비아 (gravure) 인쇄, 회전식 인쇄, 롤러 코팅, 플렉소그래피 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 노즐 인쇄, 바람직하게는 잉크젯 인쇄에 의해, 기관 상에 또는 기관에 도포되는 층들 중 하나 상에 제조될 수 있다.
- [0273] 본 발명에 따른 제형을 기관에 또는 이미 도포된 기능성 층에 도포한 후, 위에 기재된 연속상으로부터 용매를 제거하기 위하여 건조 단계가 수행될 수 있다. 건조는, 버블 형성을 방지하고, 균일한 코팅을 획득하기 위하여, 바람직하게는 비교적 저온에서 그리고 비교적 장기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 건조는 바람직하게는 80 내지 300°C, 더욱 바람직하게는 150 내지 250°C 그리고 가장 바람직하게는 160 내지 200°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 여기서의 건조는 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar 내지 2 bar의 범위, 보다 바람직하게는  $10^{-2}$  mbar 내지 1 bar의 범위, 그리고 가장 바람직하게는  $10^{-1}$  mbar 내지 100 mbar의 범위의 압력에서 실시될 수 있다. 건조 공정 동안, 기관의 온도는 -15°C로부터 250°C까지 달라질 수 있다. 건조의 지속시간은 달성하고자 하는 건조 정도에 따라 달라지며, 여기서 소량의 물이 선택적으로, 비교적 고온에서, 그리고 바람직하게는 수행되는 소결 (sintering) 과 조합하여 제거될 수 있다.
- [0274] 나아가, 그 공정이, 상이하거나 동일한 기능성 층의 형성과 함께, 수 회 반복되는 것이 제공될 수도 있다. 여기서, 예를 들어 EP 0 637 899 A1에 개시된 바와 같이, 형성된 기능성 층의 가교가 일어나, 이의 용해를 방지할 수 있다.
- [0275] 본 발명은 또한 전자 디바이스의 제조 방법에 의해 획득 가능한 전자 디바이스에 관한 것이다.
- [0276] 본 발명은 나아가 위에 언급된 전자 디바이스의 제조 방법에 의해 획득 가능한, 적어도 하나의 유기 기능성 재료를 포함하는 적어도 하나의 기능성 층을 갖는, 전자 디바이스에 관한 것이다.
- [0277] 전자 디바이스는 애노드, 캐소드 및 그 사이에 적어도 하나의 기능성 층을 포함하는 디바이스로서, 여기서 이 기능성 층이 적어도 하나의 유기 또는 유기금속 화합물을 포함하는 디바이스를 의미하는 것으로 여겨진다.
- [0278] 유기 전자 디바이스는, 바람직하게는 유기 전계 발광 디바이스 (OLED), 중합체성 전계 발광 디바이스 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광기전(OPV) 전지, 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 필드-켄치 디바이스 (O-FQD), 유기 전기 센서, 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 더욱 바람직하게는 유기 전계 발광 디바이스 (OLED) 또는 중합체성 전계 발광 디바이스 (PLED)이다.



- [0279] 활성 성분은 일반적으로 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 또는 무기 재료 (여기서, 이러한 활성 성분은 전자 디바이스의 특성, 예를 들어 이의 성능 및/또는 이의 수명에 영향을 미치고, 이를 유지하거나 및/또는 개선시킴), 예를 들어 전하 주입, 전하 수송 또는 전하 차단 재료, 특히 방출 재료 및 매트릭스 재료이다. 따라서, 전자 디바이스의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 유기 기능성 재료는 바람직하게는 전자 디바이스의 활성 성분을 포함한다.
- [0280] 유기 전계 발광 디바이스는 본 발명의 바람직한 실시형태이다. 유기 전계 발광 디바이스는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 방출 층을 포함한다.
- [0281] 또한, 매트릭스와 함께 2개 이상의 삼중항 방출체들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 단파의 방출 스펙트럼을 갖는 삼중항 방출체는 여기서 보다 장파의 방출 스펙트럼을 갖는 삼중항 방출체를 위한 코-매트릭스 (co-matrix) 로서의 역할을 한다.
- [0282] 이러한 경우에서 방출층 내 매트릭스 재료의 비율은, 형광 방출층에 있어서는 바람직하게는 50 내지 99.9 중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 99.5 중량% 그리고 가장 바람직하게는 85 내지 99.5 중량% 이고, 인광 방출층에 있어서는 75 내지 97 중량% 이다.
- [0283] 따라서, 도펀트의 비율은, 형광 방출층에 있어서는 바람직하게는 0.1 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 30 중량% 그리고 가장 바람직하게는 0.5 내지 15 중량% 이고, 인광 방출층에 있어서는 3 내지 25 중량% 이다.
- [0284] 유기 전계 발광 디바이스의 방출 층은 또한 복수의 매트릭스 재료 (혼합-매트릭스 시스템) 및/또는 복수의 도펀트를 포함하는 시스템을 포함할 수도 있다. 이러한 경우에도 역시, 도펀트는 일반적으로 시스템에서 비율이 보다 작은 재료이고, 매트릭스 재료는 시스템에서 비율이 보다 큰 재료이다. 하지만, 개개의 경우에서, 시스템에서의 개개의 매트릭스 재료의 비율은 개개의 도펀트의 비율보다 더 작을 수도 있다.
- [0285] 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 2 또는 3 개의 상이한 매트릭스 재료, 더욱 바람직하게는 2 개의 상이한 매트릭스 재료를 포함한다. 여기서 2 개의 재료 중 하나는 바람직하게는 정공-수송 특성을 갖는 재료이고, 다른 재료는 전자-수송 특성을 갖는 재료이다. 하지만, 혼합-매트릭스 성분의 원하는 전자 수송 및 정공 수송 특성은, 또한 주로 또는 전적으로 단일 혼합-매트릭스 성분에서 조합될 수도 있으며, 여기서 추가의 혼합-매트릭스 성분(들)이 다른 기능을 이행한다. 2 개의 상이한 매트릭스 재료는 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 1:10 내지 1:1 그리고 가장 바람직하게는 1:4 내지 1:1 의 비로 존재할 수도 있다. 혼합 매트릭스 시스템들은 바람직하게는 인광 유기 전계 발광 디바이스들에서 채용된다. 혼합-매트릭스 시스템에 대한 추가의 상세들은, 예를 들어 WO 2010/108579 에서 찾아볼 수 있다.
- [0286] 이러한 층들 이외에, 유기 전계 발광 디바이스는 또한 추가의 층, 예를 들어 각 경우에 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 여기자 차단층, 전자 차단층, 전하 생성층 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합을 포함할 수도 있다. 여기서, 하나 이상의 정공 수송층이, 예를 들어 금속 산화물, 예컨대 MoO<sub>3</sub> 또는 WO<sub>3</sub>, 또는 (피)플루오르화 전자 결핍 방향족 화합물로 p-도핑되거나 및/또는, 하나 이상의 전자 수송층이 n-도핑될 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어 전계 발광 디바이스에서 여기자 차단 기능을 갖거나 및/또는 전하 균형을 조절하는 중간층이, 2 개의 방출 층 사이에 도입될 수 있다. 하지만, 이들 층들의 각각은 반드시 존재할 필요가 있는 것은 아니라는 것이 지적되어야 한다. 이러한 층들은 마찬가지로 위에 정의된 바와 같은, 본 발명에 따른 제형의 사용 시 존재할 수도 있다.
- [0287] 본 발명의 추가 실시형태에서, 디바이스는 복수의 층을 포함한다. 여기서, 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송, 전자 주입 및/또는 방출 층의 제조에 이용될 수 있다.
- [0288] 따라서, 본 발명은 또한 적어도 3 개의 층, 그러나 바람직한 실시형태에서는 정공 주입, 정공 수송, 방출, 전자 수송, 전자 주입, 전하 차단 및/또는 전하 생성 층으로부터의 모든 상기 층을 포함하는 전자 디바이스로서, 여기서 적어도 하나의 층이 본 발명에 따라 이용되는 제형에 의해 수득된 것인, 전자 디바이스에 관한 것이다. 층, 예를 들어 정공 수송 및/또는 정공 주입 층의 두께는, 바람직하게는 1 내지 500 nm 범위, 더욱 바람직하게는 2 내지 200 nm 범위일 수 있다.
- [0289] 게다가, 디바이스는 본 발명에 따른 제형의 사용에 의해 적용되지 않는 추가의 저분자량 화합물 또는 폴리머로

구축되는 층을 포함할 수도 있다. 이들은 또한 고진공에서의 저분자량 화합물의 증발에 의해 제조될 수 있다.

- [0290] 또한, 순수한 물질로서가 아니라, 대신에 임의의 원하는 유형의 추가의 중합체성, 올리고머성, 수지상 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (블렌드) 로서 이용되는 화합물을 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 이것들은, 예를 들면, 전자 특성을 향상시킬 수도 있거나 또는 그들 자신이 방출할 수도 있다.
- [0291] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 제형은 방출 층에서 호스트 재료 또는 매트릭스 재료로서 이용되는 유기 기능성 재료를 포함한다. 여기서 제형은 호스트 재료 또는 매트릭스 재료 이외에, 위에 기재된 방출체를 포함할 수도 있다. 여기서 유기 전계 발광 디바이스는 하나 이상의 방출 층을 포함할 수도 있다. 복수의 방출 층이 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 전체적으로 백색 방출이 수득되도록, 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 방출 최대치를 가지며, 즉 형광 또는 인광을 일으킬 수 있는 각종 방출 화합물이 방출 층에 사용된다. 3-층 시스템이 매우 특히 바람직하고, 그 3개의 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출을 나타낸다 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어, WO 2005/011013 참조). 백색 방출 디바이스는, 예를 들어 LCD 디스플레이의 백라이팅으로서 또는 일반 조명 응용에 적합하다.
- [0292] 또한, 복수의 OLED 들은 하나가 다른 하나 위에 오게 배열되는 것이 가능하며, 이는 광 수율에 관하여 효율의 추가 증가가 달성될 수 있게 한다.
- [0293] 광의 커플링 아웃 (coupling-out) 을 향상시키기 위하여, OLED 들에서 광 출구 측 상의 최종 유기 층은, 예를 들면, 나노폼 (nanofoam) 의 형태일 수 있고, 이는 전반사의 비율의 감소를 초래한다.
- [0294] 나아가, 하나 이상의 층이 승화 프로세스에 의해 적용되며, 이때 재료가 진공 승화 장치에서,  $10^{-5}$  mbar 미만, 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar 미만, 더욱 바람직하게는  $10^{-7}$  mbar 미만의 압력에서 증착에 의해 적용되는 유기 전계 발광 디바이스가 바람직하다.
- [0295] 나아가, 본 발명에 따른 전자 디바이스의 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 프로세스에 의해 또는 캐리어-가스 승화의 도움으로 적용되며, 이때 재료가  $10^{-5}$  mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것이 제공될 수도 있다.
- [0296] 나아가, 본 발명에 따른 전자 디바이스의 하나 이상의 층이 용액으로부터, 이를테면 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 원하는 인쇄 공정, 이를테면 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래피 인쇄 또는 오프셋 인쇄, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미지화 (light-induced thermal imaging), 열 전사 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 제조되는 것이 제공될 수도 있다.
- [0297] 디바이스는 보통 캐소드 및 애노드 (전극들) 을 포함한다. 전극 (캐소드, 애노드) 은, 본 발명의 목적을 위하여, 매우 효율적인 전자 또는 정공 주입을 보장하기 위해 이들의 밴드 에너지가 인접한 유기 층의 밴드 에너지에 가능한 근접하게 대응하도록 선택된다.
- [0298] 캐소드는 바람직하게는 금속 착물, 낮은 일 함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 다층 구조 (예를 들어 알칼리 토 금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란타노이드 (예를 들어 Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 와 같은 각종 금속을 포함함) 를 포함한다. 다층 구조의 경우, 상기 금속 이외에, 비교적 높은 일함수를 갖는 추가의 금속, 이를테면 예를 들어 Ag 및 Ag 나노와이어 (Ag NW) 가 또한 사용될 수 있고, 이러한 경우, 금속의 조합, 이를테면 예를 들어 Ca/Ag 또는 Ba/Ag 가 일반적으로 사용된다. 또한, 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 박형 중간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 뿐 아니라, 대응하는 산화물 (예를 들어 LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF 등) 이, 이러한 목적에 적합하다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.1 내지 10 nm, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 8 nm, 그리고 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.
- [0299] 애노드는 바람직하게는 높은 일함수를 갖는 재료들을 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 대해 4.5 eV 보다 더 큰 전위를 갖는다. 한편, 이러한 목적으로, 예를 들면 Ag, Pt 또는 Au 와 같은 높은 산화환원 전위 (redox potential) 를 갖는 금속들이 적합하다. 다른 한편, 금속/금속 산화물 전극들 (예를 들면, Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) 가 또한 바람직할 수도 있다. 일부 응용에 있어서, 전극 중 적어도 하나는 유기 재료의 조사 (O-SC) 또는 광의 커플링 아웃 (OLED/PLED, O-레이저) 을 가능하게 하기 위하여 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명 애노드를 사용한다. 바람직한 애노드 재료들은 여기에서 전도성, 혼합 금속

산화물이다. ITO (indium tin oxide) 또는 IZO (indium zinc oxide) 가 특히 바람직하다. 더 나아가, 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 폴리머, 이를테면 예를 들어 폴리(에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린 (PANI), 또는 이러한 폴리머의 유도체가 바람직하다. 또한, p-도핑된 정공 수송 재료가 정공 주입층으로서 애노드에 적용되는 경우가 바람직하며, 여기서 적합한 p-도펀트는 금속 산화물, 예를 들어 MoO<sub>3</sub> 또는 WO<sub>3</sub>, 또는 (퍼)플루오르화 전자 결핍 방향족 화합물이다. 추가의 적합한 p-도펀트는 Novald 로부터의 화합물 NDP9 또는 HAT-CN (헥사시아노헥사아자트리페닐렌) 이다. 이러한 유형의 층은 낮은 HOMO, 즉 큰 값의 HOMO 를 갖는 재료에서 정공 주입을 간단하게 한다.

[0300] 일반적으로, 종래 기술에 따라 층에 사용되는 모든 재료가 추가의 층에 사용될 수 있고, 당업자는 진보성 없이 전자 디바이스에서 각각의 이러한 재료를 본 발명에 따른 재료와 조합할 수 있을 것이다.

[0301] 그러한 디바이스의 수명은 물 및/또는 공기의 존재 하에서 극적으로 단축되기 때문에, 디바이스는 응용에 따라, 그 자체가 알려진 방식으로 대응하여 구조화되고, 접촉부가 제공되고, 최종적으로 실링된다.

[0302] 본 발명에 따른 제형 및 이로부터 수득 가능한 전자 디바이스, 특히 유기 전계 발광 디바이스는, 다음의 놀라운 이점 중 하나 이상에 의해 종래 기술에 비해 구별된다:

[0303] 1. 본 발명에 따른 제형을 사용하여 수득 가능한 전자 디바이스는, 종래의 방법을 사용하여 수득되는 전자 디바이스와 비교하여, 매우 높은 안정성 및 매우 긴 수명을 나타낸다.

[0304] 2. 본 발명에 따른 제형은 종래의 방법을 사용하여 프로세싱될 수 있어, 이에 의해 비용 장점이 또한 달성될 수 있다.

[0305] 3. 본 발명에 따른 제형에 이용되는 유기 기능성 재료는 어떠한 특별한 제한도 받지 않아, 본 발명의 방법이 포괄적으로 이용될 수 있도록 한다.

[0306] 4. 본 발명의 제형을 사용하여 수득 가능한 코팅들은, 특히 코팅의 균일성과 관련하여, 탁월한 품질을 나타낸다.

[0307] 5. 용매는 당류에서 추출되므로 재생 가능한 리소스를 기반으로 한다. 이것은 이들 용매를 인쇄 광전자 디바이스를 위한 친환경적이고 지속 가능한 소스가 되게 한다.

[0308] 6. 제형은 용해된 재료의 침전과 관련하여 개선된 장기 안정성을 나타낸다.

[0309] 위에 언급된 이러한 이점은 다른 전자적 특성의 저하를 수반하지 않는다.

[0310] 본 발명에 설명된 실시형태들의 변형들은 본 발명의 범위내에 속한다는 것이 지적되어야 한다. 본 발명에 개시된 각 특징은, 이것이 명시적으로 배제되지 않는 한, 동일한, 동등한 또는 유사한 목적으로 이용될 수 있는 대안적인 특징으로 대체될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 각 특징은, 달리 언급되지 않는 한, 일반 계열 (generic series) 의 예로서, 또는 동등 또는 유사 특징으로서 간주되어야 한다.

[0311] 본 발명의 모든 특징들은, 특정 특징들 및/또는 단계들이 상호 배타적이지 않는 한, 임의의 방식으로 서로 조합될 수 있다. 이는 특히 본 발명의 바람직한 특징들에 적용된다. 동일하게, 비본질적인 조합들의 특징들은 (조합이 아니라) 따로 사용될 수 있다.

[0312] 또한, 본 발명의 다수의 특징, 및 특히 바람직한 실시형태들의 특징은, 그 자체가 진보성이 있으며, 단지 본 발명의 실시형태들의 일부로서 간주되어서는 안된다는 점이 지적되어야 한다. 이들 특징의 경우, 이제 청구되는 각각의 발명에 대한 대안으로서 또는 이에 추가적으로 독립적인 보호가 추구될 수 있다.

[0313] 본 발명에 개시된 기술적 작용에 관한 교시가 추출될 수 있고 다른 예들과 조합될 수 있다.

[0314] 본 발명은 작업예들을 참조하여 아래에서 보다 자세히 설명되지만, 그에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0315] 당업자는 진보성 능력을 이용할 필요 없이, 상세한 설명을 사용하여, 본 발명에 따른 추가의 전자 디바이스를 제조할 수 있을 것이며, 따라서 청구된 범위 전체에 걸쳐 본 발명을 실시할 수 있을 것이다.

[0316] **작업예**

[0317] **용매에서 재료의 용해도 결정**

[0318] 용매에서 재료의 용해도를 결정하는 것은 광도 측정 또는 중량 측정 방법에 의한 용해도 결정을 기술하는 ISO

norm 7579:2009에 따라 수행될 수 있다. 고려되는 용매의 비등점이 120°C 보다 높으므로 광도 측정 기술이 사용된다.

[0319] 본 발명에 따른 용매는 인쇄된 OLED 디바이스에 전형적으로 사용되는 활성 재료에 대한 개선된 용해도를 나타낸다.

[0320] 용해 테스트

[0321] (기능 층을 형성하기 위해 사용되는) 분석될 재료(들)이 투명한 유리 플라스틱 내로 칭량된다. 다음으로, 용매 (또는 미리 형성된 용매 혼합물) 를 최종 농도 7g/l 가 되도록 계산하여 한번에 고체 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 실온 (25°C) 에서 자기 교반기를 사용하여 600 rpm 으로 혼합물을 육안 검사로 판단했을 때 완전히 용해될 때까지 교반한다. 용해 테스트가 끝날 때까지 용해되지 않은 입자를 식별하는데 도움이 되는 시선과 직각을 이루는 조명하에서 혼합물을 추가로 검사한다. 때로는 "용해 시간" 이라고도 지칭되는, "용해의 시간"  $t_{DISS}$  을 크로노미터를 사용하여 측정하고, 용매의 첨가와 교반의 시작 사이의 시간을 최종 재료 조각이 용액으로 사라질 때까지 정량화한다. 용해 속도는 전체 용해가 일어질 때까지의 시간 ("용해 시간") 으로 7 g/l 을 나눔으로써 결정된다.

[0322] WO 2016/107668 에 기술된 정공 수송 재료 (HTL) 폴리머 (폴리머 P1) 가 사용된다. 용매를 25°C에서의 용해 시간  $t_{DISS}$  및 용해 타입에 따라 분류한다. 상이한 용해 타입은 표 1 에 요약되어 있다.

용해 타입	25°C 에서의 대응하는 용해 시간 $t_{DISS}$	용해 속도 [g/(L·min)]
타입 A	0 내지 14 분	> 0.466
타입 B	15 내지 29 분	0.466 – 0.233
타입 C	30 내지 59 분	0.233 – 0.116
타입 D	60 내지 120 분	0.116 – 0.058
타입 E	120 분 초과	< 0.058
타입 F	용해되지 않음	0

표 1: 용해 시간 및 용해 속도의 평가

[0323]

[0324] 층 안정성 테스트 실험

[0325] 본 발명에 따른 용매는 미리 형성된 층에 대한 손상에 대해 테스트된다. 실험을 이하에 상세히 설명한다.

[0326] 1. 기관 준비

[0327] 30000 x 30000 x 1100 마이크론 크기의 평 유리 기관 상에서 "테스트 할" 재료를 용액으로부터 스핀 코팅한다. WO 2016/107668 에 기술된 정공 수송 재료 (HTL) 폴리머 (폴리머 P1) 가 사용된다. 용액은 용매 1 리터 당 5 내지 50 그램의 재료를 함유한다. 제형은 고체 재료를 용매에 칭량하여 제조한다. 제형이 용해되고 이는 실온에서 자기 교반기를 사용하여 실온에서 1 내지 6 시간 동안 혼합물을 교반함으로써 촉진될 수 있다. 전체 용해 후, 제형을 글로브박스 로 옮기고 0.2 마이크론 PTFE 필터를 사용하여 비활성 조건 하에서 여과한다. 이 제형은 유리 슬라이드 위에 50nm 두께의 층을 스핀 코팅하는 데 사용된다. 두께는 Alpha-step D-500 스타일러스형 프로파일미터를 사용하여 측정된다. 이 준비 절차를 사용하여 준비된 층의 표면은

매우 평평하고 부드럽다. 평균 표면 거칠기 (RMS) 는 1nm 보다 아래이다. 성막 후, 220 ℃의 온도에서 30 분 동안 핫 플레이트 상에 기판을 놓음으로써 층을 어닐링한다.

[0328] 2. 층 손상 테스트 조건

[0329] 성막된 재료 층의 안정성을 테스트하기 위해, 용매는 프린터 (Dimatix DMP-2831) 의 용매 안정 10 pL 일회용 카트리지에 충전된다. 카트리지 크기는 액적 부피를 결정한다. 이 경우 10 피코리터 카트리지가 사용된다. 프린터는 무진동 환경에서 작동되며 수평을 유지한다. 인쇄 조건 (자세한 절차는 Dimatix 사용자 설명서를 참조) 은 초당 4 미터의 액적 속도로 조절된다. 인쇄는 단일 노즐만 사용하여 수행된다. 단계 1) 로부터의 기판을 프린터의 기관 홀더에 놓는다. 인쇄 패턴 (도 1) 은 특정 액적 부피를 갖도록 프로그래밍된다. 표면의 액적은 3 x 3 행렬로 함께 매우 근접하게 위치한 9 개의 작은 단일 액적으로 구성된다. 인쇄 후에, 결과적인 액적은 도 2처럼 보이며 - 모든 단일 액적이 병합되어 90 피코리터 액적 부피의 단일 액적을 형성한다 (다른 액적 부피를 사용할 수 있지만, 한 세트의 실험에 걸쳐 일정하게 유지될 필요가 있음). 도 2의 이미지는 프린터의 피두셜 카메라 (fiducial camera) 를 사용하여 관찰할 수 있다. 그것은 젯팅 방향과 평행하게 기관의 상단으로부터 아래로 내려다 본다 (개략도, 도 3 참조).

[0330] 3. 층 손상 테스트 절차

[0331] 인쇄 직후에 프린터의 피두셜 카메라 (도 2) 를 사용하여 사진을 촬영하고 타이머가 시작된다. 여러 장의 사진을 소위 "소킹 시간" (soaking time) 인 5 분에 걸쳐 촬영한다 (표 2 참조). 시야와 x- / y- 좌표가 링크되어 있으므로, 정적 (sessile drop) 의 직경이 피두셜 스크린을 사용하여 인쇄 직후 측정된다. 이것은 각 표시된 위치의 x/y 데이터를 내보낼 수 있으므로 두 지점의 거리를 계산할 수 있음을 의미한다. 이 값은 액적 직경으로 사용되며 표면 상의 용매의 상호작용을 설명한다. 소킹 시간 동안 촬영한 사진을 보면 용매와 표면 사이의 상호작용, 그리고 이에 따른 표면 개질이 식별될 수 있다. 액적 경계선 주위에 증가하는 어두운 음영의 고리는 용매에 의한 표면의 손상에 해당한다. 5 분의 소킹 시간 후, 기관을 진공 건조 챔버에 넣어 용매를 제거하고 층을 완전히 건조시킨다. 압력은 60 초 동안 펌핑한 후  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar 에 도달한다. 기관을 적어도 10 분 동안 완전히 건조시킨다. 건조 이후 기관을 제거하고 표면의 손상을 정량화한다. 다시 프린터의 피두셜 카메라를 사용하여 또 다른 사진을 촬영하여 층에 대한 손상을 식별한다. 층에 대한 손상을 정량화하기 위해, 프로필로메트리 (Profilometry) 와 같은 택타일 측정 (tactile measurement) 이 수행된다 (도 4). 층 안정성을 정성화하기 위한 KPI (Key Performance Indicator) 로서, 프로파일 측정에 걸쳐 가장 낮은 지점과 가장 높은 지점 사이의 차이가 사용된다 (도 5 참조). 값은 나노미터 단위이다. KPI 를 결정한 이후, 값은 도 6에서 볼 수 있는 손상 표시자 (DI) 로 전환된다. 다음으로 이것을 추가로 사용하여 특정 용매에 대한 층 안정성을 식별할 수 있다.

소킹 시간 [초]	0	60	120	180	300	건조
사진 촬영	예	예	예	예	예	예
측정된 직경	예	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오

표 2: 층 손상 타이밍 표

[0332]

[0333] 제 2 용매에 노출된 층의 용해 속도에 대한 척도인 층 손상 속도를 측정하기 위해, KPI 를 300 초로 선택된 소킹 시간으로 나눈다. 파괴 계수에 대한 단위는 시간당 층 마모 속도의 단위이며, 여기서는 초당 나노미터 [nm/sec]이다. 일반적으로, 소킹 시간은 통상적인 용액 처리 단계의 범위 내에 있어야 한다. DI 에 따라, 층 내의 재료와 용매의 주어진 조합에 대해, 0.066nm/sec 미만의 파괴 계수가 사용되기에 허용 가능하다.

[0334]

본 발명에 따른 용매는 하부 층에 거의 손상을 주지 않는다.

[0335] 디바이스 예

[0336] 아래에 제시된 작업에는 다음의 구조를 갖는 디바이스를 사용하여 만들어졌다: A1 캐소드 (100 nm)/ETL (40 nm)/HBL (10 nm)/EML (60 nm)/HTL (20 nm)/HIL (40 nm)/ITO 애노드 (50 nm)/기관, ETL, HBL, EML, HTL 및 HIL 는 각각 전자 수송 층, 정공 차단 층, 방출 층, 정공 수송 층 및 정공 주입 층을 나타낸다. 모든 예들의 정공 주입층 및 정공 수송층은 원하는 두께를 달성하기 위하여 잉크젯 인쇄 방법에 의해 제조된다. 방

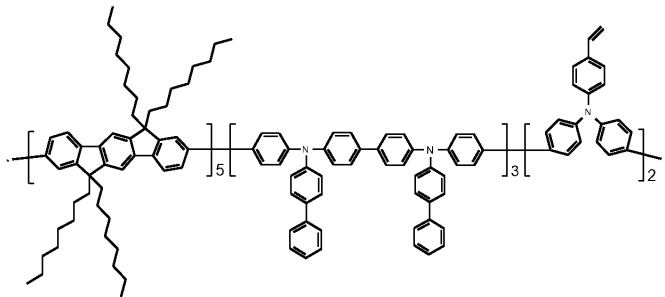
출 층에는 본 발명에 따른 용매 블렌드가 사용된다.

[0337] **제조 방법의 설명**

[0338] 사전-구조화된 ITO 및 बैं크 재료로 커버된 (이로써 픽셀화된 디바이스를 형성하기 위해 기판 상에 बैं크가 사전 제작되는) 유리 기판을 초음파 처리를 이용하여 이소프로판올에서, 다음으로 탈이온수에서 세정한 후, 에어 건 (air-gun) 을 사용하여 건조시키고, 후속하여 230°C 의 핫플레이트 상에서 2 시간 동안 어닐링하였다.

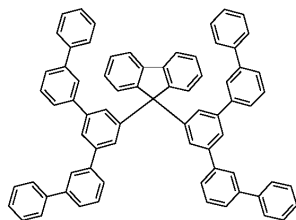
[0339] PEDOT-PSS (Clevios A14083, Heraeus) 를 사용한 정공-주입 층 (HIL) 을 기판 상에 잉크젯 인쇄하고, 진공 하에 건조시킨다. 이어서, HIL 을 185 °C 에서 30 분간 공기 중에서 어닐링시킨다.

[0340] HIL 의 상단에, 정공 수송 층 (HTL) 을 잉크젯 인쇄하고, 진공에서 건조시키고, 질소 분위기에서 210°C 로 30 분 동안 어닐링한다. 정공-수송 층을 위한 재료로서 폴리머 HTM-1 이 사용된다. 폴리머 HTM-1 의 구조는 하기와 같다:

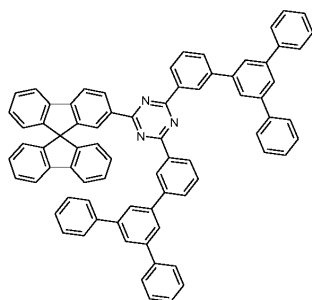


[0341]

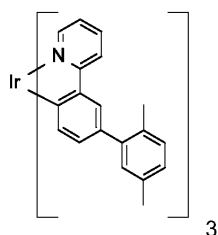
[0342] 녹색 방출 층 (G-EML) 을 또한 잉크젯 인쇄하고, 진공 건조시키고, 질소 분위기에서 160°C 로 10 분간 어닐링한다. 녹색 방출 층을 위한 잉크는 2 개의 호스트 재료 (즉 HM-1 및 HM-2) 뿐만 아니라 하나의 삼중항 방출체 (EM-1) 를 함유한다. 재료를 다음의 비로 사용한다: HM-1 : HM-2 : EM-1 = 40 : 40 : 20. 이러한 재료의 구조는 하기와 같다:



HM-1



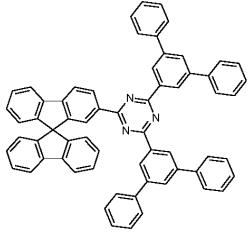
HM-2



EM-1

[0343]

- [0344] 모든 잉크젯 인쇄 방법은 황색광 하에서 및 주변 조건하에서 수행한다.
- [0345] 이어서, 디바이스를 증착 챔버로 이동시키며, 여기에서 열 증발을 이용하여, 정공 차단 층 (HBL), 전자 수송 층 (ETL) 및 캐소드 (A1) 의 증착이 실시된다. 이어서, 디바이스를 글로브박스 내에서 특성화시킨다.
- [0346] 정공 차단 층을 위한 정공 차단 재료로서, ETM-1 을 사용한다. 재료는 하기의 구조를 갖는다:

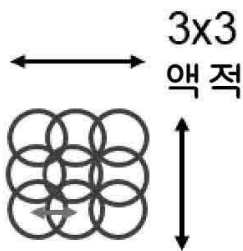


ETM-1

- [0347]
- [0348] 전자 수송 층 (ETL) 에서, ETM-1 과 LiQ 의 50:50 혼합물을 사용한다. LiQ 는 리튬 8-히드록시퀴놀리네이트이다.
- [0349] 전류 밀도-루미넌스-전압 성능에 있어서의 OLED 성능을 측정하기 위하여, 디바이스를 Keithley 2400 소스 측정 유닛 (source measure unit) 에 의해 제공된 -5V 내지 25 V 의 스위핑 전압 (sweeping voltage) 에 의해 구동시켰다. OLED 디바이스에 대한 전압 뿐 아니라 OLED 디바이스를 통한 전류를 Keithley 2400 SMU 에 의해 기록하였다. 디바이스의 밝기를 교정된 광다이오드로 검출하였다. Keithley 6485/E 피코암피터로 광 전류를 측정한다. 스펙트럼의 경우, 밝기 센서를 Ocean Optics USB2000+ 분광계에 연결되는 유리 섬유로 대체한다.
- [0350] 디바이스 예 1
- [0351] 방출층을 위한 이소소르비드 함유 제형을 사용하여 인쇄된 층으로 잉크젯 인쇄된 OLED 디바이스를 제조한다. 픽셀화된 OLED 디바이스의 구조는 유리 / ITO / HIL / HTM / EML / HBL / ETL / A1 이다. 녹색 방출 재료는 14 mg/ml 농도로 용해된다.
- [0352] 비교 디바이스 예 1
- [0353] 방출층용 용매로서 3-페녹시-톨루엔을 사용하여 인쇄된 층으로 잉크젯 인쇄된 OLED 디바이스를 제조한다. 픽셀화된 OLED 디바이스의 구조는 유리 / ITO / HIL / HTM / EML / HBL / ETL / A1 이고, 이로써 뱅크가 픽셀화된 디바이스를 형성하기 위해 기관 상에 사전 제작되었다. 녹색 방출 재료는 14 mg/ml 농도로 용해된다.
- [0354] 주어진 휘도에서의 휘도 효율, 수명 및 전압은 비교 예에 비해 현저히 개선된다.
- [0355] 본 발명에 따른 제형의 결과적인 필름은 인쇄된 서브픽셀로부터의 EL 방출의 균질성으로부터 판단할 때 비교 예보다 개선된 필름 형성 특성을 보여준다.

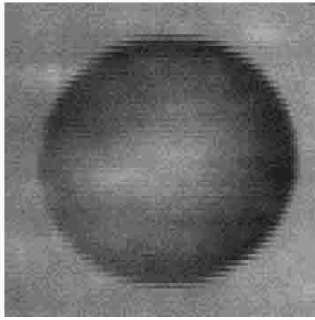
**도면**

**도면1**

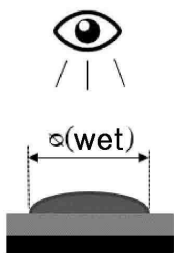


액적 거리:  
5미크론

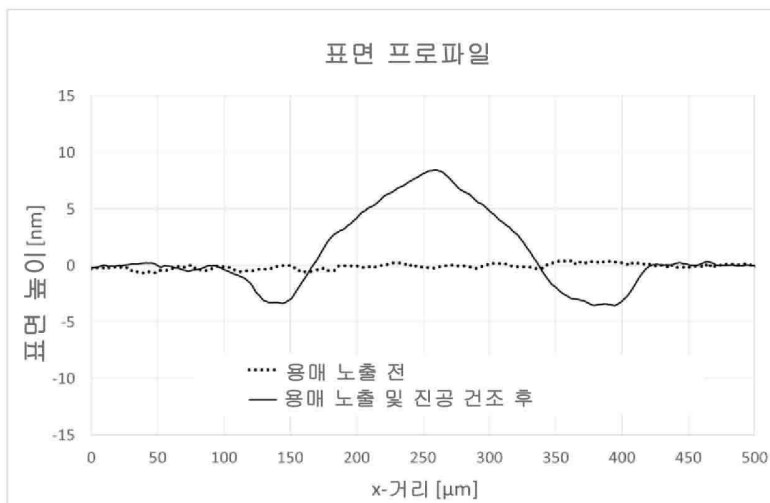
도면2



도면3

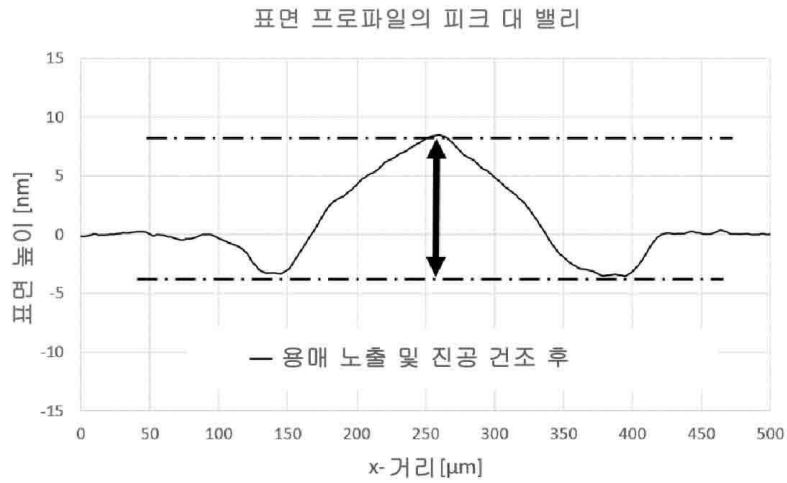


도면4





도면5



도면6

KPI	설명	DI	이미지
0 - 2	매우 안정	++	
3 - 5	안정	+	
6 - 20	사용가능	o	
> 20	용해	-	