



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

(11) 공개번호 10-2019-0019138  
 (43) 공개일자 2019년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 51/00* (2006.01) *CO9K 11/06* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*H01L 51/0007* (2013.01)  
*CO9K 11/06* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-7000892  
 (22) 출원일자(국제) 2017년06월13일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2019년01월10일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/064336  
 (87) 국제공개번호 WO 2017/216129  
 국제공개일자 2017년12월21일  
 (30) 우선권주장  
 16174721.7 2016년06월16일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**메르크 파텐트 게엠베하**  
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250  
 (72) 발명자  
**메이 필립**  
 영국 디에이15 9에이에스 시드컵 캔터베리 애비뉴 58  
**미스키에비츠 파벨**  
 영국 에스오16 7이이 사우샘프턴 버터필드 로드 10  
**워커 다니엘**  
 영국 에스오16 3티제트 사우샘프턴 글렌 에어 로드 첼우드 게이트 플랫 11  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 22 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 용매가 1,1-디페닐에틸렌 유도체인 제형, 및 이러한 제형을 사용하여 제조된 전자 소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/005* (2013.01)

*H01L 51/50* (2013.01)

---

명세서

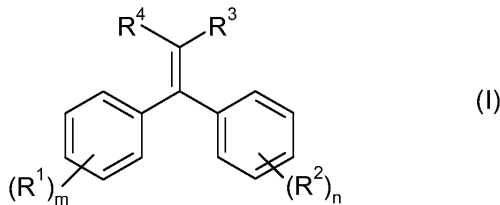
청구범위

청구항 1

적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 제 1 용매로서 1,1-디페닐에틸렌 유도체를 함유하는 제형.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 유기 용매가, 하기 화학식 (I) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌 유도체인 제형:



[식 중,

$R^1$  및  $R^2$ 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, F, Cl, Br, I,  $NO_2$ , CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비(非)인접  $CH_2$  기는 -O-, -S-,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 4 내지 14 의 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 비(非)방향족  $R^5$  라디칼로 치환될 수 있으며, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기  $R^5$  는 함께 결과적으로, 복수의 치환기  $R^5$  로 치환될 수 있는, 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있음) 이고;

$R^3$  및  $R^4$ 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, H, F, Cl, Br, I,  $NO_2$ , CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접  $CH_2$  기는 -O-, -S-,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 4 내지 14 의 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 비방향족  $R^5$  라디칼로 치환될 수 있으며, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기  $R^5$  는 함께 결과적으로, 복수의 치환기  $R^5$  로 치환될 수 있는, 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있음) 이고;

$R^5$ 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접  $CH_2$  기는 -O-, -S-,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 4 내지 14 의 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 비방향족  $R^3$  라디칼로 치환될 수 있음) 이고,

m 및 n 은 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0 또는 1, 및 더 바람직하게는 0 임].

청구항 3

제 2 항에 있어서, 제 1 유기 용매가, 하기와 같은, 화학식 (I) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌 유도체인 제형:

식 중,

$R^1$  및  $R^2$ 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3

내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CONR<sup>5</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 이고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, H, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CONR<sup>5</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 이고;

R<sup>5</sup>는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 이고,

m 및 n 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게 0 또는 1 및 바람직하게는 0 임.

#### 청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 제 1 유기 용매가, 하기와 같은, 화학식 (I) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌 유도체인 제형:

식 중,

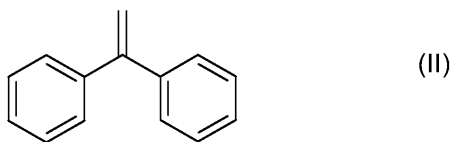
R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬기이고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 H 이고;

m 및 n 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게 0 또는 1 및 바람직하게는 0 임.

#### 청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 제 1 유기 용매가 하기 화학식 (II) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌인 제형:



#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 제 1 용매가  $\geq 25$  mN/m 의 표면 장력을 갖는 제형.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 제 1 용매의 함량이, 제형 중 용매의 총량을 기준으로 50 내지 100 부피% 범위인 제형.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 제 1 용매가 100 내지 400℃ 범위의 비점을 갖는 제형.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 제 1 용매와 상이한 적어도 하나의 제 2 용매를 포함하는 제형.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 제 2 용매가 100 내지 400℃ 범위의 비점을 갖는 제형.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가, 제 1 용매 뿐 아니라 제 2 용매에서 1 내지 250 g/l 범위의 용해도를 갖는 제형.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 1 내지 70 mN/m 범위의 표면 장력을 갖는 제형.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 1 내지 50 mPa.s 범위의 점도를 갖는 제형.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 제형 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 함량이, 제형의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량% 범위인 제형.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 14 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가, 유기 전도체, 유기 반도체, 유기 형광 화합물, 유기 인광 화합물, 유기 광흡수성 화합물, 유기 감광성 화합물 (organic light-sensitive compound), 유기 광감작제 (organic photosensitisation agent), 및 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속 착물과 같은 기타 유기 광활성 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제형.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가, 형광 발광체 (emitter), 인광 발광체, 호스트 재료, 매트릭스 재료, 여기자 차단 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료, 정공 전도체 재료, 정공 주입 재료, n-도펀트, p-도펀트, 와이드 밴드 갭 (wide-band-gap) 재료, 전자 차단 재료 및 정공 차단 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제형.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가, 정공 주입, 정공 수송, 발광 (emitting), 전자 수송 및 전자 주입 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체인 제형.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 반도체가 정공 주입, 정공 수송 및 발광 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제형.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서, 정공 주입 및 정공 수송 재료가 중합체성 화합물, 또는 중합체성 화합물과 비(非)중합체성 화합물의 블렌드인 제형.

**청구항 20**

적어도 하나의 유기 기능성 재료와 적어도 제 1 용매를 혼합하는, 제 1 항 내지 제 19 항 중 하나 이상의 항에 따른 제형의 제조 방법.

**청구항 21**

제 1 항 내지 제 19 항 중 하나 이상의 항에 따른 제형을 표면 상에 침착시키고, 바람직하게는 프린팅하고, 이어서 건조시킴으로써 전계발광 소자의 적어도 하나의 층을 제조하는, 전계발광 소자의 제조 방법.

**청구항 22**

제 1 항 내지 제 19 항 중 하나 이상의 항에 따른 제형이 표면 상에 침착되고, 바람직하게는 프린팅되고, 이어서 건조됨으로써 적어도 하나의 층이 제조되는, 전계발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 제 1 용매로서 1,1-디페닐에틸렌 유도체를 함유하는 제형, 및 이러한 제형을 사용하여 제조된 전계발광 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 발광 소자 (OLED) 는 오랫동안 진공 침착 공정 (vacuum deposition process) 에 의해 제작되어 왔다. 잉크젯 프린팅과 같은 다른 기술은, 비용 절약 및 스케일업 (scale-up) 가능성과 같은 이의 이점으로 인해 최근 철저히 조사되어 왔다. 다층 프린팅에서의 주요 과제 중 하나는, 기관 상에의 잉크의 균질한 침착을 수득하기 위하여 관련 매개변수를 식별하는 것이다. 이러한 매개변수, 예컨대 표면 장력, 점도 또는 비점을 측정하기 위하여, 일부 첨가제가 제형에 첨가될 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 기술적 과제 및 본 발명의 목적

[0004] 다수의 용매가 잉크젯 프린팅용 유기 전자 소자에 제안되어 왔다. 하지만, 침착 및 건조 공정 동안 역할을 하는 중요한 매개변수의 수는, 용매의 선택을 매우 어렵게 만든다. 따라서, 잉크젯 프린팅에 의한 침착에 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 침착을 가능하게 하는 유기 반도체의 제형을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은, 예를 들어 잉크젯 프린팅 방법에 사용될 때, 기관 상에의 잉크 액적의 균일한 적용을 가능하게 함으로써, 양호한 층 특성 및 효율 성능을 제공하는 유기 반도체의 제형을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 본 발명의 상기 목적은, 제 1 용매로서 1,1-디페닐에틸렌 유도체를 포함하는 제형을 제공함으로써 해결된다.

**발명의 효과**

[0006] 본 발명자들은 놀랍게도, 제 1 용매로서 1,1-디페닐에틸렌 유도체를 함유하는 유기 용매의 사용이, 표면 장력의 완전한 제어를 가능하게 하고, 효과적인 잉크 침착을 유도하여, 양호한 층 특성 및 성능을 갖는 기능성 재료의 매우 균일하고 잘 정의된 유기 층을 형성한다는 것을 발견하였다.

**도면의 간단한 설명**

[0007] 도 1 은, 기관, ITO 애노드, 정공 주입층 (HIL), 정공 수송층 (HTL), 녹색 발광층 (G-EML), 정공 차단층 (HBL), 전자 수송층 (ETL) 및 Al 캐소드를 함유하는 소자의 전형적인 층 구조를 나타낸다.  
 도 2 는 작업예 1 에 따라 제조된 OLED 의 소자 성능을 나타낸다.

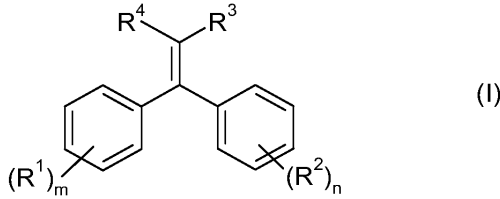
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0008] 구현예의 상세한 설명

[0009] 본 발명은 제 1 용매로서 1,1-디페닐에틸렌 유도체 및 적어도 하나의 유기 기능성 재료를 함유하는 제형에 관한 것이다.

[0010] 바람직한 구현예

[0011] 첫 번째 바람직한 구현예에서, 제 1 유기 용매는 하기 화학식 (I) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌 유도체이다:



[0012]

[0013] [식 중,

[0014]  $R^1$  및  $R^2$ 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, F, Cl, Br, I,  $NO_2$ , CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비(非)인접  $CH_2$  기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 4 내지 14 의 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 비(非)방향족  $R^5$  라디칼로 치환될 수 있으며, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기  $R^5$  는 함께 결과적으로, 복수의 치환기  $R^5$  로 치환될 수 있는, 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있음) 이고;

[0015]  $R^3$  및  $R^4$ 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, H, F, Cl, Br, I,  $NO_2$ , CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접  $CH_2$  기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 4 내지 14 의 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 비방향족  $R^5$  라디칼로 치환될 수 있으며, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기  $R^5$  는 함께 결과적으로, 복수의 치환기  $R^5$  로 치환될 수 있는, 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있음) 이고;

[0016]  $R^5$ 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접  $CH_2$  기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 4 내지 14 의 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 비방향족  $R^5$  라디칼로 치환될 수 있음) 이고,

[0017] m 및 n 은 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0 또는 1, 및 더 바람직하게는 0 임].

[0018] 첫 번째 보다 바람직한 구현예에서, 제 1 유기 용매는, 하기와 같은, 화학식 (I) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌 유도체이다:

[0019] 식 중,

[0020]  $R^1$  및  $R^2$ 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접  $CH_2$  기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있음) 이고;

[0021]  $R^3$  및  $R^4$ 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, H, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접  $CH_2$  기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CONR^5-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C=O-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  로 대체될 수 있음) 이고;

[0022]  $R^5$ 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20

의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 이고,

[0023] m 및 n 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게 0 또는 1 및 바람직하게는 0 임.

[0024] 두 번째 더 바람직한 구현예에서, 제 1 유기 용매는, 하기와 같은, 화학식 (I) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌 유도체이다:

[0025] 식 중,

[0026] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CONR<sup>5</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 이고;

[0027] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 H 이고;

[0028] R<sup>5</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 이고;

[0029] m 및 n 은 각각의 경우 동일 또는 상이하게 0 또는 1 및 바람직하게는 0 임.

[0030] 첫 번째 가장 바람직한 구현예에서, 제 1 유기 용매는, 하기와 같은, 화학식 (I) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌 유도체이다:

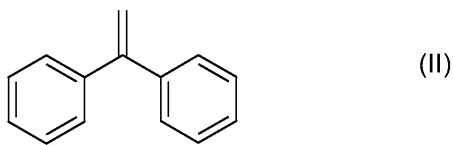
[0031] 식 중,

[0032] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬기이고;

[0033] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, H 이고;

[0034] m 및 n 은, 각각의 경우 동일하거나 상이하게 0 또는 1 및 바람직하게는 0 임.

[0035] 두 번째 가장 바람직한 구현예에서, 제 1 유기 용매는, 하기와 같은, 화학식 (II) 에 따른 1,1-디페닐에틸렌이다:

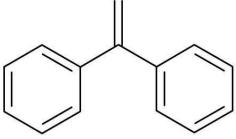
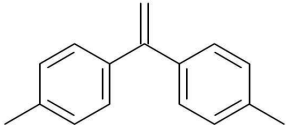
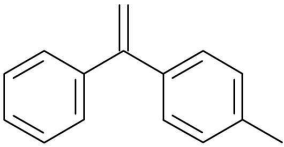
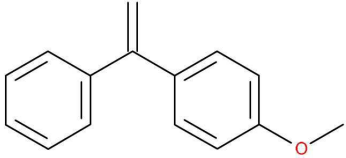
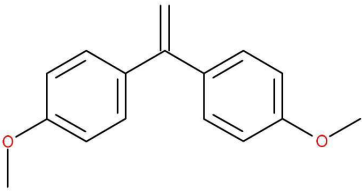


[0036]

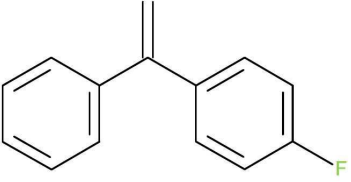
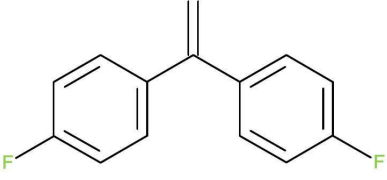
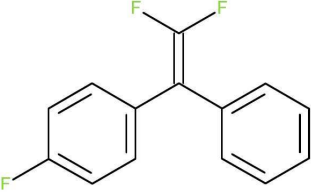
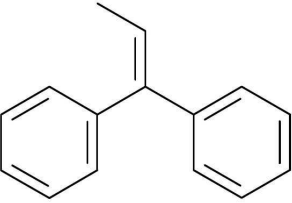
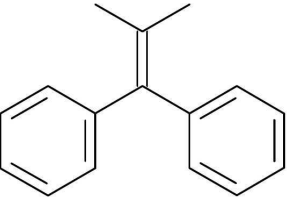
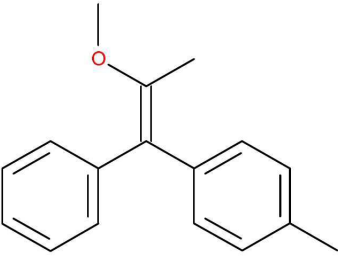
[0037] 가장 바람직한 1,1-디페닐에틸렌 유도체 및 이의 비점 (BP) 의 예는 아래 표 1 에 나타나 있다.



[0038] 표 1: 바람직한 1,1-디페닐에틸렌 유도체 및 이의 비점 (BP).

물질	BP (°C) @ 1atm
 <p>1,1-디페닐에틸렌, CAS: 530-48-3</p>	273
 <p>1,1-디(p-톨릴)에틸렌 CAS 919-20-2</p>	320
 <p>1-메틸-4-(1-페닐비닐)벤젠 CAS 948-55-0</p>	295
 <p>1-메톡시-4-(1-페닐비닐)벤젠 CAS 433-75-9</p>	315
 <p>1-메톡시-4-[1-(4-메톡시페닐)비닐]벤젠 CAS 4356-69-8</p>	361

[0039]

 <p>1-플루오로-4-(1-페닐비닐)벤젠 CAS 395-21-1</p>	<p>284</p>
 <p>1-플루오로-4-[1-(4-플루오로페닐)비닐]벤젠</p>	<p>295</p>
 <p>1-(2,2-디플루오로-1-페닐-비닐)-4-플루오로-벤젠 CAS 569-72-2</p>	<p>277</p>
 <p>1-페닐프로프-1-에닐벤젠 CAS 778-66-5</p>	<p>300</p>
 <p>(2-메틸-1-페닐-프로프-1-에닐)벤젠</p>	<p>299</p>
 <p>1-[(E)-2-메톡시-1-페닐-프로프-1-에닐]-4-메틸-벤젠</p>	<p>326</p>

[0040]

[0041]

[0042]

바람직하게는, 제 1 용매는  $\geq 20$  mN/m 의 표면 장력을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 제 1 용매의 표면 장력

은 25 내지 40 mN/m 범위이고, 가장 바람직하게는 28 내지 37.5 mN/m 범위이다.

- [0043] 제 1 용매의 함량은, 제형 중 용매의 총량을 기준으로, 바람직하게는 50 내지 100 부피% 범위, 더욱 바람직하게는 75 내지 100 부피% 범위 및 가장 바람직하게는 90 내지 100 부피% 범위이다.
- [0044] 결과적으로, 제 2 용매의 함량은, 제형 중 용매의 총량을 기준으로, 바람직하게는 0 내지 50 부피% 범위, 더욱 바람직하게는 0 내지 25 부피% 범위 및 가장 바람직하게는 0 내지 10 부피% 범위이다.
- [0045] 바람직하게는, 제 1 용매는 100 내지 400℃ 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 350℃ 범위의 비점을 갖는다.
- [0046] 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 제형은 적어도 제 1 용매와 상이한 제 2 용매를 포함한다. 제 2 용매는 제 1 용매와 함께 이용된다.
- [0047] 적합한 제 2 용매는, 바람직하게는 특히, 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 예컨대 디-C<sub>1-2</sub>-알킬포름아미드, 황 화합물, 니트로 화합물, 탄화수소, 할로젠화 탄화수소 (예를 들어 염소화 탄화수소), 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소, 및 할로젠화 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소를 포함하는 유기 용매이다.
- [0048] 바람직하게는, 제 2 용매는 하기 군 중 하나로부터 선택될 수 있다: 치환 및 미치환된 방향족 또는 선형 에스테르, 예컨대 에틸 벤조에이트, 부틸 벤조에이트; 치환 및 미치환된 방향족 또는 선형 에테르, 예컨대 3-페녹시톨루엔 또는 아니솔; 치환 또는 미치환된 아렌 유도체, 예컨대 자일렌; 인단 유도체, 예컨대 헥사메틸인단; 치환 및 미치환된 방향족 또는 선형 케톤; 치환 및 미치환된 헤테로사이클, 예컨대 피롤리딘, 피리딘, 피라진; 기타 플루오르화 또는 염소화 방향족 탄화수소.
- [0049] 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-디이소프로필벤젠, 1,3-디메틸나프탈렌, 1,4-벤조디옥산, 1,4-디이소프로필벤젠, 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-데카놀리드, 5-메톡시인단, 5-메톡시인돌, 5-tert-부틸-m-자일렌, 6-메틸퀴놀린, 8-메틸퀴놀린, 아세토페논, 아니솔, 벤조니트릴, 벤조티아졸, 벤질 아세테이트, 브로모벤젠, 부틸 벤조에이트, 부틸 페닐 에테르, 시클로헥실벤젠, 데카히드로나프톨, 디메톡시톨루엔, 3-페녹시톨루엔, 디페닐 에테르, 프로피오펜, 에틸벤젠, 에틸 벤조에이트, 헥실벤젠, 인단, 헥사메틸인단, 인덴, 이소크로만, 큐멘, m-시멘, 메시틸렌, 메틸 벤조에이트, o-, m-, p-자일렌, 프로필 벤조에이트, 프로필벤젠, o-디클로로벤젠, 펜틸벤젠, 페넨톨, 에톡시벤젠, 페닐 아세테이트, p-시멘, 프로피오펜, sec-부틸벤젠, t-부틸벤젠, 티오펜, 톨루엔, 베라트롤, 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리딘, 모르폴린, 디메틸아세트아미드, 디메틸 술폭시드, 데칼린 및/또는 이러한 화합물들의 혼합물이다.
- [0050] 이러한 용매는, 개별적으로 또는 제 2 용매를 형성하는 2 종, 3 종 또는 그 이상의 용매의 혼합물로서 이용될 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 제 2 용매는 100 내지 400℃ 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 350℃ 범위의 비점을 갖는다.
- [0052] 적어도 하나의 유기 기능성 재료는, 제 1 및 제 2 용매 중에서, 바람직하게는 1 내지 250 g/l 범위 및 더욱 바람직하게는 1 내지 50 g/l 범위의 용해도를 갖는다.
- [0053] 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, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량% 범위 및 가장 바람직하게는 0.3 내지 10 중량% 범위이다.
- [0054] 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는 10 내지 50 mN/m 범위 및 더 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면장력을 갖는다.
- [0055] 나아가, 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는 1 내지 50 mPa·s 범위, 더욱 바람직하게는 2 내지 40 mPa·s 범위, 및 가장 바람직하게는 2 내지 20 mPa·s 범위의 점도를 갖는다.

- [0056] 바람직하게는, 유기 용매 블렌드는 15 내지 80 mN/m 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 mN/m 범위 및 가장 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 포함한다. 표면 장력은 20℃ 에서 FTA (First Ten Angstrom) 1000 접촉각 고니오미터 (goniometer) 를 사용하여 측정될 수 있다. 방법의 세부 사항은 [Roger P. Woodward, Ph.D. "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method"] 에 출판된 바와 같이 First Ten Angstrom 사에서 입수 가능하다. 바람직하게는, 펜던트 드롭 방법 (pendant drop method) 이 표면 장력을 측정하는데 사용될 수 있다. 이러한 측정 기법은 벌크 액체 또는 기체 상에서 니들로부터 드롭 (drop) 을 디스펜싱한다. 드롭의 형상은 표면 장력, 중력 및 밀도 차이 사이의 관계로부터 얻어진다. 펜던트 드롭 방법을 사용하는 경우, 표면 장력은 펜던트 드롭의 그림자 이미지로부터 <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/drop-shape-analysis> 을 사용하여 산출된다. 통상적으로 사용되고 상업적으로 이용 가능한 고정밀 드롭 형상 분석 도구, 즉 First Ten Angstrom 사의 FTA1000 을 사용하여, 모든 표면 장력 측정을 수행하였다. 표면 장력은 소프트웨어 FTA1000 에 의해 측정된다. 모든 측정은 20℃ 내지 22℃ 범위의 실온에서 수행되었다. 표준 작업 절차는, 새로운 일회용 드롭 디스펜싱 시스템 (시린지 및 니들) 을 사용한 각각의 제형의 표면 장력의 측정을 포함한다. 각각의 드롭은 1 분의 지속시간에 걸친 60 회 측정으로 측정되고, 이는 이후 평균내어진다. 각각의 제형에 대하여, 3 개의 드롭이 측정된다. 최종 값은 상기 측정값에 대하여 평균낸 것이다. 상기 도구는 널리 공지된 표면 장력을 갖는 다양한 액체에 대하여 정기적으로 교차-점검된다.
- [0057] 실시예의 제형 및 용매의 점도는 40 mm 평행 플레이트 기하구조를 사용하여 10 내지 1000 s<sup>-1</sup> 범위의 전단 속도에 걸쳐 TA instruments ARG2 레오미터 (rheometer) 를 사용해 측정되었다. 측정은 온도 및 전단 속도가 정확하게 제어되는 200 내지 800 s<sup>-1</sup> 에서 평균으로 취해졌다. 표 3 에 주어진 점도는 25 ℃ 의 온도 및 500 s<sup>-1</sup> 의 전단 속도에서 측정된 각각의 제형의 점도이다. 각각의 용매는 3 회 측정된다. 나타낸 점도 값은 상기 측정값에 대해 평균내어진다.
- [0058] 본 발명의 제형은 전자 소자의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 적어도 하나의 유기 기능성 재료를 포함한다. 기능성 재료는 일반적으로 전자 소자의 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 재료이다.
- [0059] 용어 유기 기능성 재료는, 특히 유기 전도체, 유기 반도체, 유기 형광 화합물, 유기 인광 화합물, 유기 광흡수성 화합물, 유기 감광성 화합물 (organic light-sensitive compound), 유기 광감작제 (organic photosensitisation agent) 및 기타 유기 광활성 화합물을 나타낸다. 따라서 용어 유기 기능성 재료는 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속성 착물을 포함한다.
- [0060] 유기 기능성 재료는 형광 발광체 (emitter), 인광 발광체, 호스트 재료, 매트릭스 재료, 여기자 차단 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료, 정공 전도체 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.
- [0061] 유기 기능성 재료의 바람직한 구현에는 WO 2011/076314 A1 에 상세하게 개시되어 있으며, 상기 문헌의 내용은 본원에 참조로서 인용된다.
- [0062] 바람직한 구현예에서, 유기 기능성 재료는 정공 주입, 정공 수송, 발광, 전자 수송 및 전자 주입 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체이다.
- [0063] 더욱 바람직하게는, 유기 기능성 재료는 정공 주입 및 정공 수송 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 반도체이다.
- [0064] 유기 기능성 재료는 저분자량의 중합체, 올리고머 또는 덴드리머를 갖는 화합물일 수 있으며, 이때 유기 기능성 재료는 또한 혼합물의 형태일 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 제형은 저분자량의 2 개의 상이한 화합물, 하나의 저분자량의 화합물 및 하나의 중합체 또는 2 개의 중합체 (블렌드) 를 포함할 수 있다.
- [0065] 유기 기능성 재료는 흔히 프론티어 오비탈의 특성을 통해 기재되며, 이는 하기에 보다 상세하게 기재된다. 재료의 분자 오비탈, 특히 또한 최고준위 점유 분자 오비탈 (HOMO) 및 최저준위 비점유 분자 오비탈 (LUMO), 이의 에너지 준위, 및 최저 삼중항 상태 T<sub>1</sub> 또는 최저 여기된 일중항 상태 S<sub>1</sub> 의 에너지는, 양자 화학적 계산을 통해 측정된다. 금속 미함유 유기 물질의 계산을 위하여, 기하구조의 최적화가 먼저 "Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 사용하여 수행된다. 이어서, 에너지 계산이 최적화된 기하구조를 기반으로 수행된다. 여기서 "6-31G(d)" 베이스 세트 (전하 0, 스핀 일중항) 를 이용한 "TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91" 방법이 사용된다. 금속 함유 화합물의 경우, 기하구조는 "Ground

State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 통해 최적화된다. 금속 원자의 경우 "LanL2DZ" 베이스 세트가 사용되고, 리간드의 경우 "6-31G(d)" 베이스 세트가 사용된다는 차이를 제외하고는, 에너지 계산은 유기 물질에 대하여 상기 기재된 방법과 유사하게 수행된다. 에너지 계산은 하트리(Hartree) 단위로의 HOMO 에너지 준위 HEh 또는 LUMO 에너지 준위 LEh 를 제공한다. 순환전압전류 측정(cyclic voltammetry measurement) 을 참조로 고정된, 전자 볼트로의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위는, 그로부터 하기와 같이 측정된다:

[0066]  $HOMO(eV) = ((HEh*27.212)-0.9899)/1.1206$

[0067]  $LUMO(eV) = ((LEh*27.212)-2.0041)/1.385$

[0068] 본 출원의 목적을 위하여, 이러한 값은 재료 각각의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위로서 간주되어야 한다.

[0069] 최저 삼중항 상태 T<sub>1</sub> 은, 기재된 양자 화학적 연산에서 기인한 최저 에너지를 갖는 삼중항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0070] 최저 여기된 일중항 상태 S<sub>1</sub> 은, 기재된 양자 화학적 계산에서 기인한 최저 에너지를 갖는 여기된 일중항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0071] 본원에 기재된 방법은 사용되는 소프트웨어 패키지와 독립적이며, 항상 동일한 결과를 제공한다. 이러한 목적의 경우, 흔히 이용되는 프로그램의 예는, "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) 및 Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.) 이다.

[0072] 정공 주입 특성을 갖는 화합물, 또한 본원에서 소위 정공 주입 재료는, 애노드로부터 유기층으로의 정공, 즉 양전하의 수송을 단순화시키거나 용이하게 한다. 일반적으로, 정공 주입 재료는 애노드 준위 영역 또는 그 위에 있는 HOMO 준위를 가지며, 즉 일반적으로 적어도 -5.3 eV 이다.

[0073] 정공 수송 특성을 갖는 화합물, 또한 본원에서 소위 정공 수송 재료는, 일반적으로 애노드 또는 인접한 층, 예를 들어 정공 주입층으로부터 주입되는 정공, 즉 양전하를 수송할 수 있다. 정공 수송 재료는 일반적으로 바람직하게는 -5.4 eV 이상의 높은 HOMO 준위를 갖는다. 전자 소자의 구조에 따라, 정공 주입 재료로서 정공 수송 재료가 또한 이용될 수 있다.

[0074] 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 갖는 바람직한 화합물에는, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체, 및 또한 높은 HOMO (HOMO = 최고준위 점유 분자 오비탈) 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이 포함된다.

[0075] 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), 폴리시클릭 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 전자 전도성 거대분자, 포르피린 화합물 (JP-A-63-2956965, US 4720432), 방향족 디메틸리덴 유형 화합물, 카르바졸 화합물, 예를 들어 CDBP, CBP, mCP, 방향족 3차 아민 및 스티릴아민 화합물 (US 4127412), 예를 들어 벤지딘 유형의 트리페닐아민, 스티릴아민 유형의 트리페닐아민 및 디아민 유형의 트리페닐아민이 특히 언급될 수 있다. 또한, 아릴아민 덴드리머 (JP Heisei 8 (1996) 193191), 단량체성 트리아릴아민 (US 3180730), 하나 이상의 비닐 라디칼 및/또는 적어도 하나의 활성 수소 함유 기능성기를 함유하는 트리아릴아민 (US 3567450 및 US 3658520), 또는 테트라아릴디아민 (2 개의 3차 아민 단위가 아릴기를 통해 연결됨) 이 사용될 수 있다. 또한, 보다 많은 트리아릴아미노기가 분자 중에 존재할 수도 있다. 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 부타디엔 유도체 및 퀴놀린 유도체, 예를 들어 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]-퀴놀살린헥사카르보니트릴이 또한 적합하다.

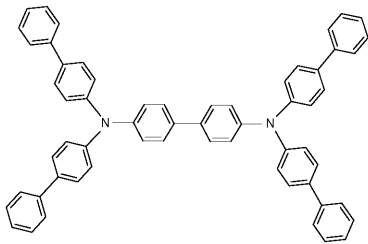
[0076] 적어도 2 개의 3차 아민 단위를 함유하는 방향족 3차 아민 (US 2008/0102311 A1, US 4720432 및 US 5061569), 예를 들어 NPД (α-NPД = 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐) (US 5061569), TPD 232 (= N,N'-비스-(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-바이페닐) 또는 MTDATA (MTDATA 또는 m-MTDATA = 4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트리페닐아민) (JP-A-4-308688), TBDB (= N,N,N',N'-테트라(4-바이페닐)디아미노바이페닐렌), TAPC (= 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hexan), 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[N-3-메틸페닐]-N-페닐아미노)바이페닐), N,N,N',N'-테트라페닐-4,4''-디아미노-1,1',4',1'',4'',1''-퀴테르페닐, 또한 카르바졸 단위를 함유하는 3차 아민, 예를 들어 TCTA (= 4-(9H-카르바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카르바졸-9-일)페닐]벤젠아민) 가 바람직하다.

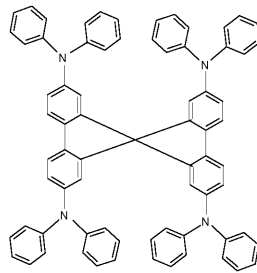
US 2007/0092755 A1 에 따른 헥사아자트리페닐렌 화합물 및 프탈로시아닌 유도체 (예를 들어 H<sub>2</sub>Pc, CuPc (= 구리 프탈로시아닌), CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl<sub>2</sub>SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc) 가 마찬가지로 바람직하다.

[0077]

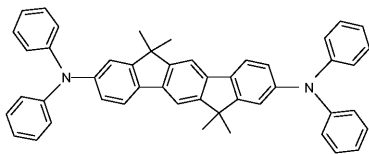
화학식 (TA-1) 내지 (TA-12) 의 하기 트리아릴아민 화합물이 특히 바람직하며, 이들은 EP 1162193 B1, EP 650 955 B1, [*Synth. Metals* **1997**, 91(1-3), 209], DE 19646119 A1, WO 2006/122630 A1, EP 1 860 097 A1, EP 1834945 A1, JP 08053397 A, US 6251531 B1, US 2005/0221124, JP 08292586 A, US 7399537 B2, US 2006/0061265 A1, EP 1 661 888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



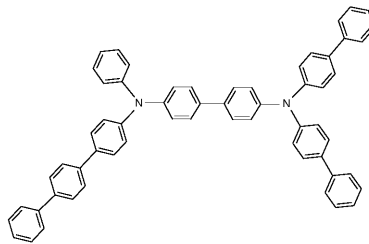
화학식 TA-1



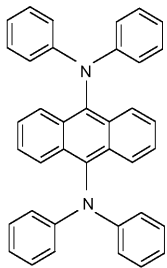
화학식 TA-2



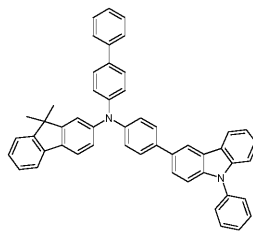
화학식 TA-3



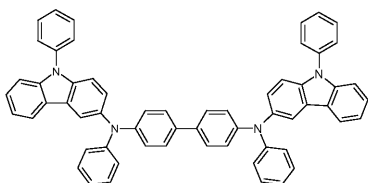
화학식 TA-4



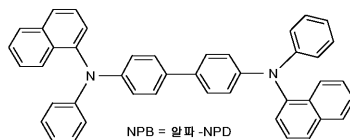
화학식 TA-5



화학식 TA-6

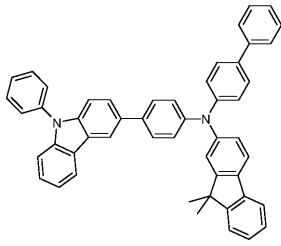


화학식 TA-7

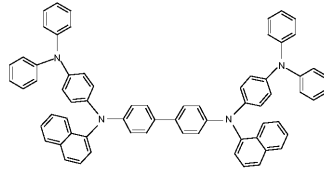


화학식 TA-8

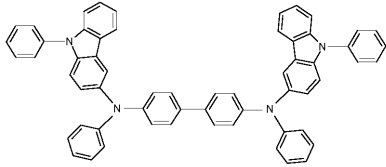
[0078]



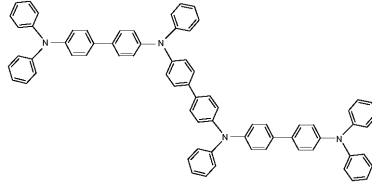
화학식 TA-9



화학식 TA-10



화학식 TA-11



화학식 TA-12

[0079]

[0080]

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

[0081]

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

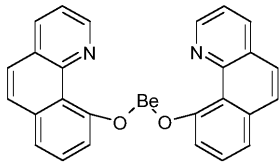
[0082]

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

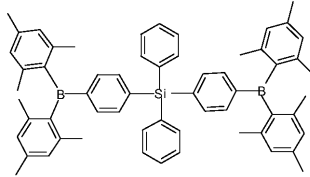
[0083]

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>), BAlQ, Ga 옥시노이드 착물, 4-아자페난트렌-5-올-Be 착물 (US 5529853 A, 화학식 ET-1 참조), 부타디엔 유도체 (US 4356429), 헤테로시클릭 광학 증백제 (optical brightener) (US 4539507), 벤즈이미다졸 유도체 (US 2007/0273272 A1), 예를 들어 TPBI (US 5766779, 화학식 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, 예를 들어 Si 함유 트리아릴보란 유도체 (US 2007/0087219 A1, 화학식 ET-3 참조), 피리딘 유도체 (JP 2004-200162), 페난트롤린, 특히 1,10-페난트롤린 유도체, 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, 화학식 ET-4 및 ET-5 참조) 이다.

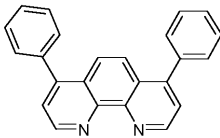




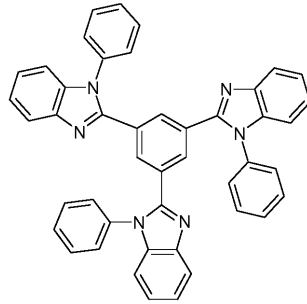
화학식 ET-1



화학식 ET-3



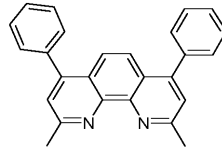
화학식 ET-5



TPBI

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

화학식 ET-2



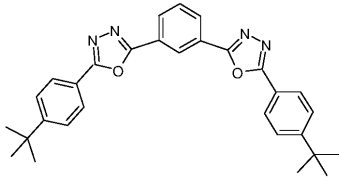
화학식 ET-4

[0084]

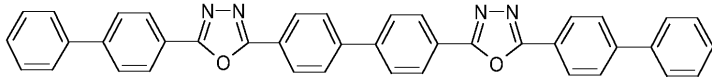
[0085]

헤테로시클릭 유기 화합물, 예를 들어 티오피란 디옥시드, 옥사졸, 트리아졸, 이미다졸 또는 옥사디아졸이 마찬가지로 적합하다. N 함유 5-원 고리, 예를 들어 옥사졸, 바람직하게는 1,3,4-옥사디아졸, 예를 들어 화학식 ET-6, ET-7, ET-8 및 ET-9 의 화합물 (특히 US 2007/0273272 A1 에 개시됨); 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 화학식 ET-10 의 화합물, 실라시클로펜타디엔 유도체의 사용 예. 바람직한 화합물은 하기 화학식 (ET-6) 내지 (ET-10) 이다:

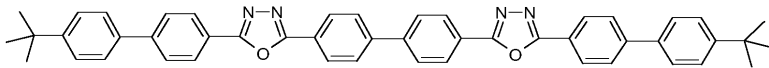




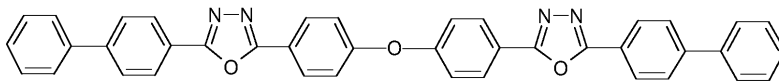
화학식 ET-6



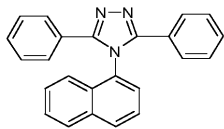
화학식 ET-7



화학식 ET-8



화학식 ET-9



화학식 ET-10

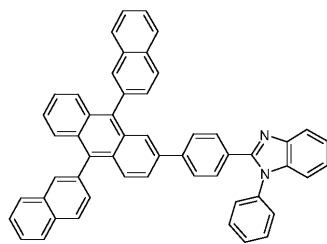
[0086]

[0087]

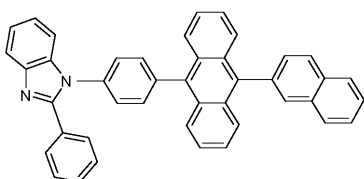
또한, 유기 화합물, 예컨대 플루오레논, 플루오레닐리덴메탄, 페틸렌테트라카르보산, 안트라퀴논디메탄, 디페노퀴논, 안트론 및 안트라퀴논디에틸렌디아민의 유도체가 이용될 수 있다.

[0088]

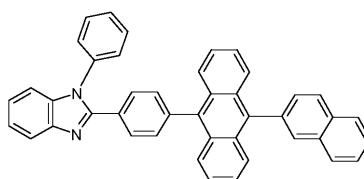
(1- 또는 2-나프틸, 및 4- 또는 3-바이페닐로) 2,9,10-치환된 안트라센 또는 2 개의 안트라센 단위를 함유하는 분자 (US 2008/0193796 A1, 화학식 ET-11 참조) 가 바람직하다. 9,10-치환된 안트라센 단위가 벤즈이미다졸 유도체에 연결된 것 (US 2006/147747 A 및 EP 1551206 A1, 화학식 ET-12 및 ET-13 참조) 이 또한 매우 유리하다.



화학식 ET-11



화학식 ET-12



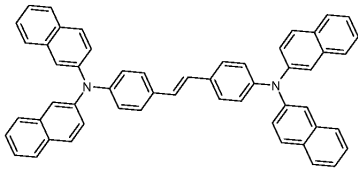
화학식 ET-13

[0089]

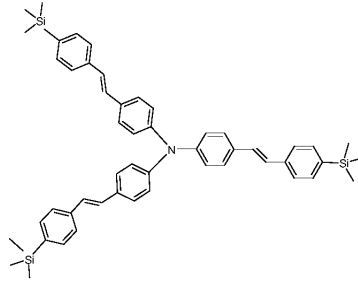
- [0090] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 화합물은, 바람직하게는 (진공 레벨에 대해) -2.5 eV 미만, 특히 바람직하게는 -2.7 eV 미만의 LUMO 를 야기한다.
- [0091] 본 발명의 제형은 발광체를 포함할 수 있다. 용어 발광체는, 임의의 유형의 에너지 전달에 의해 일어날 수 있는 여기 후, 발광과 함께 기저 상태로의 방사성 전이를 가능하게 하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 2 가지 부류의 발광체, 즉 형광 및 인광 발광체가 공지되어 있다. 용어 형광 발광체는, 여기된 일중항 상태에서 기저 상태로의 방사성 전이가 일어나는 재료 또는 화합물을 나타낸다. 용어 인광 발광체는, 바람직하게는 전이 금속을 함유하는 발광 재료 또는 화합물을 나타낸다.
- [0092] 발광체는, 도펀트가 시스템에서 상기 기재된 특성을 야기하는 경우, 흔히 도펀트로 불린다. 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 시스템에서 도펀트는, 혼합물 중 그 비율이 보다 작은 구성성분을 의미하는 것으로 이해된다. 상응하여, 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 시스템에서 매트릭스 재료는, 혼합물 중 그 비율이 보다 큰 구성성분을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 용어 인광 발광체는 또한, 예를 들어 인광 도펀트를 의미하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0093] 발광할 수 있는 화합물은, 특히 형광 발광체 및 인광 발광체를 포함한다. 이에, 특히 스틸벤, 스틸벤아민, 스티릴아민, 쿠마린, 루브렌, 로다민, 티아졸, 티아디아졸, 시아닌, 티오펜, 파라페닐렌, 페릴렌, 프탈로시아닌, 포르피린, 케톤, 퀴놀린, 이민, 안트라센 및/또는 피렌 구조를 함유하는 화합물이 포함된다. 심지어 실온에서 삼중항 상태에서부터 높은 효율로 발광할 수 있는, 즉 흔히 에너지 효율의 증가를 야기하는, 전계형광 (electrofluorescence) 대신 전계인광 (electrophosphorescence) 을 나타내는 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 목적을 위하여, 우선 원자 번호가 36 초과인 무거운 원자를 함유하는 화합물이 적합하다. 상기 언급된 조건을 충족시키는 d- 또는 f-전이 금속을 함유하는 화합물이 바람직하다. 여기서, 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 상응하는 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.
- [0094] 형광 발광체로서 작용할 수 있는 바람직한 화합물은, 하기 예로서 기재된다. 바람직한 형광 발광체는, 모노 스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다.
- [0095] 모노스티릴아민은, 하나의 치환 또는 미치환된 스티릴기, 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 디스티릴아민은, 2 개의 치환 또는 미치환된 스티릴기, 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 트리스티릴아민은, 3 개의 치환 또는 미치환된 스티릴기, 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 테트라스티릴아민은, 4 개의 치환 또는 미치환된 스티릴기, 및 적어도 하나의, 바람직하게는 방향족 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 스티릴기는 특히 바람직하게는 스틸벤이며, 이는 또한 추가로 치환될 수 있다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 의미에서 아릴아민 또는 방향족 아민은, 질소에 직접 결합된 3 개의 치환 또는 미치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 중 적어도 하나는, 바람직하게는 적어도 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 바람직하게는 축합 고리 시스템이다. 이의 바람직한 예는, 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은, 하나의 디아릴아미노기가 바람직하게는 9-위치에서 안트라센기에 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 안트라센디아민은, 2 개의 디아릴아미노기가, 바람직하게는 2,6- 또는 9,10-위치에서 안트라센기에 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되며, 여기서 디아릴아미노기는 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합된다.
- [0096] 보다 바람직한 형광 발광체는, 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민 (특히 WO 2006/122630 에 기재됨); 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민 (특히 WO 2008/006449 에 기재됨); 및 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민 (특히 WO 2007/140847 에 기재됨) 으로부터 선택된다.
- [0097] 형광 발광체로서 이용될 수 있는 스티릴아민 부류의 화합물의 예는, 치환 또는 미치환된 트리스티릴벤아민, 또는 WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 및 WO 2007/115610 에 기재된 도펀트이다. 디스티릴벤젠 및 디스티릴바이페닐 유도체는 US 5121029 에 기재되어 있다. 추가의 스티릴아민은 US

2007/0122656 A1 에서 확인할 수 있다.

[0098] 특히 바람직한 스티릴아민 화합물은, US 7250532 B2 에 기재된 화학식 EM-1 의 화합물 및 DE 10 2005 058557 A1 에 기재된 화학식 EM-2 의 화합물이다:



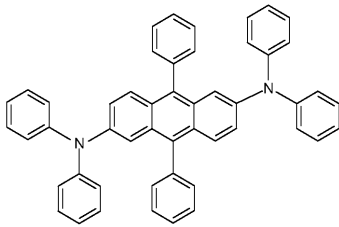
화학식 EM-1



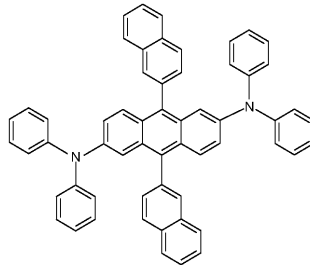
화학식 EM-2

[0099]

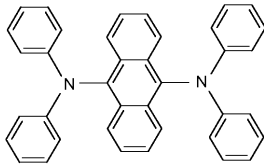
[0100] 특히 바람직한 트리아릴아민 화합물은, CN 1583691 A, JP 08/053397 A 및 US 6251531 B1, EP 1957606 A1, US 2008/0113101 A1, US 2006/210830 A, WO 2008/006449 및 DE 102008035413 에 개시된 화학식 EM-3 내지 EM-15 의 화합물, 및 이들의 유도체이다:



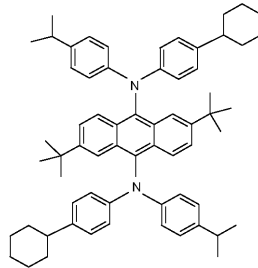
화학식 EM-3



화학식 EM-4

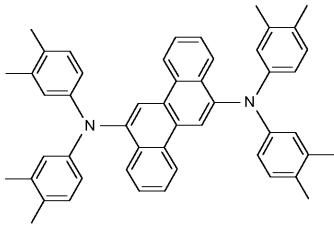


화학식 EM-5

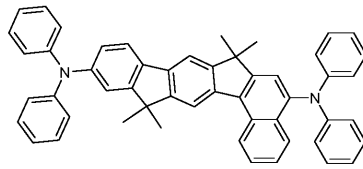


화학식 EM-6

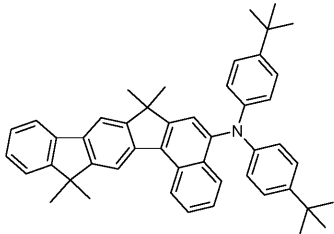
[0101]



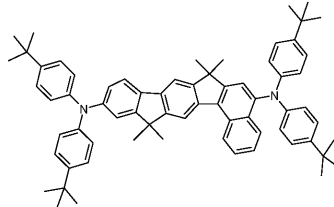
화학식 EM-7



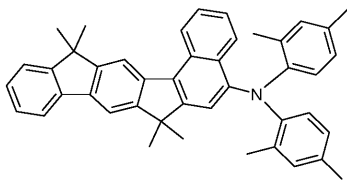
화학식 EM-8



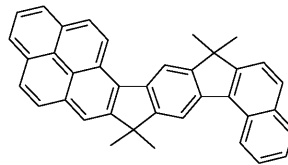
화학식 EM-9



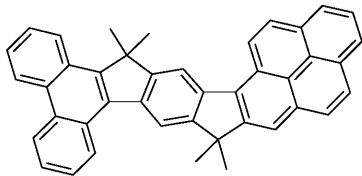
화학식 EM-10



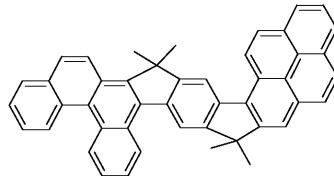
화학식 EM-11



화학식 EM-12

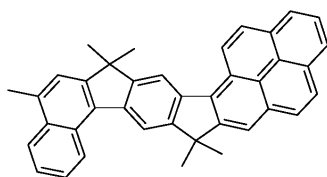


화학식 EM-13



화학식 EM-14

[0102]



화학식 EM-15

[0103]

[0104]

형광 발광체로서 이용될 수 있는 보다 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.

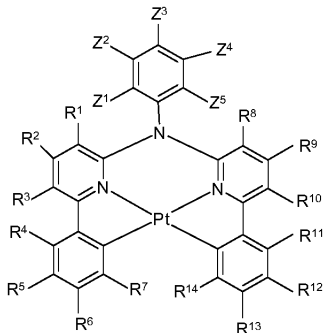
[0105]

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

[0106]

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

- [0107] 청색 형광 발광체는, 바람직하게는 폴리방향족 화합물, 예를 들어 9,10-디(2-나프틸안트라센) 및 기타 안트라센 유도체, 테트라센, 잔텐, 페릴렌, 예를 들어 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸페릴렌, 페닐렌, 예를 들어 4,4'-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-1,1'-바이페닐, 플루오렌, 플루오란텐, 아릴피렌 (US 2006/0222886 A1), 아릴렌비닐렌 (US 5121029, US 5130603), 비스(아지닐)이만-보론 화합물 (US 2007/0092753 A1), 비스(아지닐)메텐 화합물 및 카르보스티릴 화합물의 유도체이다.
- [0108] 보다 바람직한 청색 형광 발광체는, [C.H. Chen et al.: "Recent developments in organic electroluminescent materials", *Macromol. Symp.* 125, (1997) 1-48] 및 ["Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices", *Mat. Sci. and Eng. R*, 39 (2002), 143-222] 에 기재되어 있다.
- [0109] 보다 바람직한 청색 형광 발광체는 DE 102008035413 에 개시된 탄화수소이다.
- [0110] 인광 발광체로서 작용할 수 있는 바람직한 화합물은, 예로써 아래에서 기재된다.
- [0111] 인광 발광체의 예는, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 및 WO 2005/033244 에 개시되어 있다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대한 선행 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 공지된 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하며, 당업자는 발명적 단계 없이 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.
- [0112] 인광 금속 착물은 바람직하게는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 또는 Re, 더욱 바람직하게는 Ir 을 함유한다.
- [0113] 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.
- [0114] 특히, 화학식 EM-16 의 4좌 리간드를 갖는 Pt 또는 Pd 의 착물이 적합하다.



화학식 EM-16

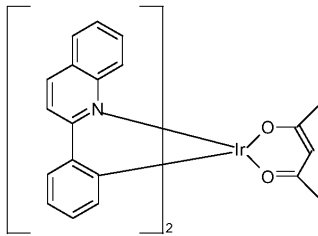
- [0115]
- [0116] 화학식 EM-16 의 화합물은, US 2007/0087219 A1 에 보다 상세하게 기재되어 있으며, 상기 화학식에서의 치환기 및 지수의 설명에 있어서 이러한 명세서는 개시 목적으로 참조 인용된다. 나아가, 확장된 고리 시스템을 갖는 Pt-포르피린 착물 (US 2009/0061681 A1) 및 Ir 착물, 예를 들어 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르피린-Pt(II), 테트라페닐-Pt(II) 테트라벤조포르피린 (US 2009/0061681 A1), 시스-비스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2'</sup>)Pt(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)피리디나토-N,C<sup>3'</sup>)Pt(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)퀴놀리나토-N,C<sup>5'</sup>)Pt(II), (2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C<sup>2'</sup>)Pt(II) (아세틸아세토네이트), 또는 트리스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III) (= Ir(ppy)<sub>3</sub>, 녹색), 비스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III) (아세틸아세토네이트) (= Ir(ppy)<sub>2</sub> 아세틸아세토네이트, 녹색, US 2001/0053462 A1, [Baldo, Thompson et al. *Nature* 403, (2000), 750-753]), 비스(1-페닐이소퀴놀리나토-N,C<sup>2'</sup>)(2-페닐-피리디나토-N,C<sup>2'</sup>)이리듐(III), 비스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2'</sup>)(1-페닐이소퀴놀리나토-N,C<sup>2'</sup>)이리듐(III), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N,C<sup>3'</sup>)이리듐(III) (아세틸아세토네이트), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디나토-N,C<sup>2'</sup>)이리듐(III) (피콜리네이트) (FIrpic, 청색), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디나토-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, 예를 들어 PQIr (= 이리듐(III) 비스(2-페닐퀴놀릴-N, C<sup>2'</sup>)아세틸아세토네이트), 트리스(2-페닐이소퀴놀리나토-N,C)Ir(III) (적색), 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디나토-N, C<sup>3'</sup>)Ir (아세틸아세토네이트) ([Btp<sub>2</sub>Ir(acac)], 적색, [Adachi et al. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), 1622-1624]).

[0117] 3가 란타나이드, 예를 들어 Tb<sup>3+</sup> 및 Eu<sup>3+</sup> 의 착물 ([J. Kido et al. *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994), 2124], [Kido et al. *Chem. Lett.* 657, 1990], US 2007/0252517 A1), 또는 Pt(II), Ir(I), Rh(I) 와 말레오니트릴 디티올레이트의 인광 착물 ([Johnson et al., *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 et al., *Synth. Metals* 94, 1998, 245]) 이 마찬가지로 적합하다.

[0118] 3좌 리간드를 갖는 추가의 인광 발광체는 US 6824895 및 US 10/729238 에 기재되어 있다. 적색 발광성 인광 착물은 US 6835469 및 US 6830828 에서 확인된다.

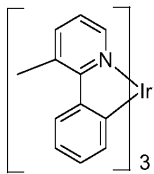
[0119] 인광 도펀트로서 사용되는 특히 바람직한 화합물은, 특히 화학식 EM-17 의 화합물 (특히 US 2001/0053462 A1 및 [Inorg. Chem. 2001, 40(7), 1704-1711], [JACS 2001, 123(18), 4304-4312] 에 기재됨) 및 이의 유도체이다.



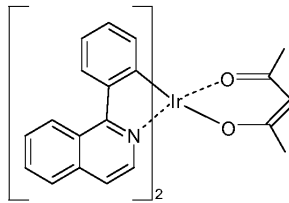
[0120] 화학식 EM-17

[0121] 유도체는 US 7378162 B2, US 6835469 B2 및 JP 2003/253145 A 에 기재되어 있다.

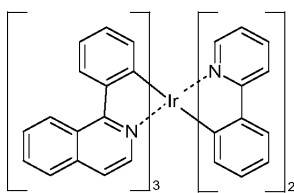
[0122] 나아가, 화학식 EM-18 내지 EM-21 의 화합물 (US 7238437 B2, US 2009/008607 A1 및 EP 1348711 에 기재됨) 및 이의 유도체가, 발광체로서 이용될 수 있다.



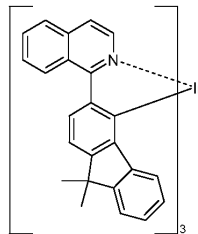
화학식 EM-18



화학식 EM-19



화학식 EM-20



화학식 EM-21

[0123] 양자점이 마찬가지로 발광체로서 이용될 수 있으며, 이러한 재료는 WO 2011/076314 A1 에 상세하게 개시되어 있다.

[0125] 특히 발광성 화합물과 함께, 호스트 재료로서 이용되는 화합물은, 각종 부류의 물질로부터의 재료를 포함한다.

[0126] 호스트 재료는 일반적으로 이용되는 발광체 재료보다 HOMO 와 LUMO 사이의 밴드 갭이 더 크다. 또한, 바람

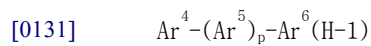
직한 호스트 재료는 정공 또는 전자 수송 재료의 특성을 나타낸다. 나아가, 호스트 재료는 전자 및 정공 수송 특성 둘 모두를 가질 수 있다.

[0127] 호스트 재료는 일부 경우에, 특히 호스트 재료가 OLED 에서 인광 발광체와 조합으로 이용되는 경우, 또한 소위 매트릭스 재료로 불린다.

[0128] 특히 형광 도펀트와 함께 이용되는, 바람직한 호스트 재료 또는 공-호스트 (co-host) 재료는, 올리고아릴렌의 부류 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 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 (polyodal) 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-퀴놀리놀라토)-4-(페닐페놀리놀라토)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, 술폭사이드 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 아트로프 이성질체 (atropisomer) (예를 들어 WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 2008/145239 에 따름) 로부터 선택된다.

[0129] 호스트 재료 또는 공-호스트 재료로서 작용할 수 있는 특히 바람직한 화합물은, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌, 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성질체를 포함하는, 올리고아릴렌 부류로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 올리고아릴렌은, 적어도 3 개의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.

[0130] 바람직한 호스트 재료는, 특히 화학식 (H-1) 의 화합물로부터 선택된다:



[0132] [식 중, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 임의로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, p 는 1 내지 5 범위의 정수를 나타내고; Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup> 및 Ar<sup>6</sup> 에서 π 전자의 합은, p = 1 인 경우 적어도 30 이고, p = 2 인 경우 적어도 36 이고, p = 3 인 경우 적어도 42 임].

[0133] 화학식 (H-1) 의 화합물에서, 기 Ar<sup>5</sup> 는 특히 바람직하게는 안트라센을 나타내고, 기 Ar<sup>4</sup> 및 Ar<sup>6</sup> 은 9- 및 10-위치에서 결합되고, 여기서 이러한 기들은 임의로 치환될 수 있다. 매우 특히 바람직하게는, 기 Ar<sup>4</sup> 및/또는 Ar<sup>6</sup> 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.

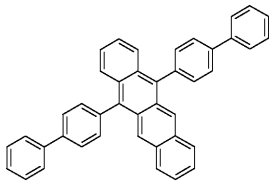
[0134] 보다 바람직한 화합물은, 아릴아민, 스티릴아민, 플루오레세인, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 시클로펜타디엔, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 비스벤즈옥사졸린, 옥사졸, 피리딘, 피라진, 이민, 벤조티아졸, 벤즈옥사졸, 벤즈이미다졸의 유도체 (US 2007/0092753 A1), 예를 들어 2,2',2"-((1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸]), 알다진, 스티벤, 스티릴아릴렌 유도체, 예를 들어 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]안트라센, 및 디스티릴아릴렌 유도체 (US 5121029), 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 디케토피롤로피롤, 폴리메틴, 신남산 에스테르 및 형광 염료이다.

[0135] 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 공-호스트로서 사용될 수 있다.

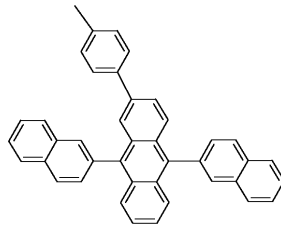
[0136] 매트릭스로서 올리고아릴렌을 갖는 바람직한 화합물은, US 2003/0027016 A1, US 7326371 B2, US 2006/043858 A, WO 2007/114358, WO 2008/145239, JP 3148176 B2, EP 1009044, US 2004/018383, WO 2005/061656 A1, EP



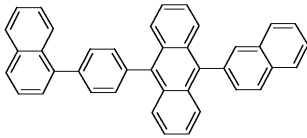
0681019 B1, WO 2004/013073 A1, US 5077142, WO 2007/065678 및 DE 102009005746 에 기재되어 있으며, 여기서 특히 바람직한 화합물은 화학식 H-2 내지 H-8 로 기재된다.



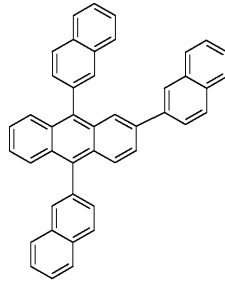
화학식 H-2



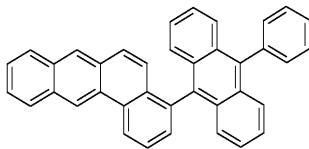
화학식 H-3



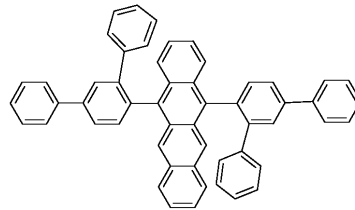
화학식 H-4



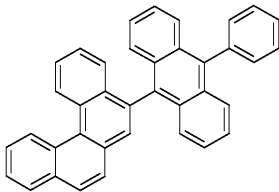
화학식 H-5



화학식 H-6



화학식 H-7



화학식 H-8

[0137]

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

[0138]

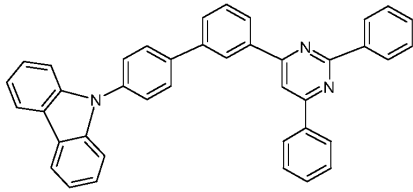
[0139]

중합체 중에 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, 술폰옥사이드 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 칼론 유도체, 인돌, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 디메틸리텐 화합물, 카르보디이미드 유도체, 8-히드록시퀴놀린 유도체의 금속 착물, 예를 들어 AlQ<sub>3</sub> (이는 또한 트리아릴아미노페놀 리간드를 함유할

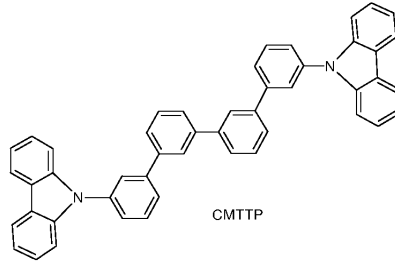


수 있음) (US 2007/0134514 A1), 금속 착물/폴리실란 화합물, 및 티오펜, 벤조티오펜 및 디벤조티오펜 유도체가 포함된다.

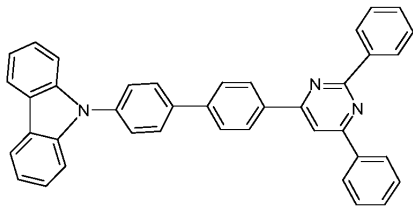
[0140] 바람직한 카르바졸 유도체의 예는, mCP (= 1,3-N,N-디카르바졸릴벤젠 (= 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카르바졸)) (화학식 H-9), CDBP (= 9,9'-(2,2'-디메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-디일)비스-9H-카르바졸), 1,3-비스(N,N'-디카르바졸릴)벤젠 (= 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠), PVK (폴리비닐카르바졸), 3,5-디(9H-카르바졸-9-일)바이페닐 및 CMTTP (화학식 H-10) 이다. 특히 바람직한 화합물은 US 2007/0128467 A1 및 US 2005/0249976 A1 에 개시되어 있다 (화학식 H-11 및 H-13).



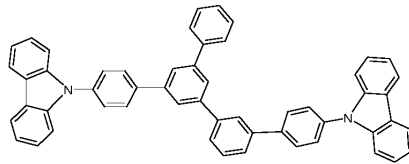
화학식 H-9



화학식 H-10

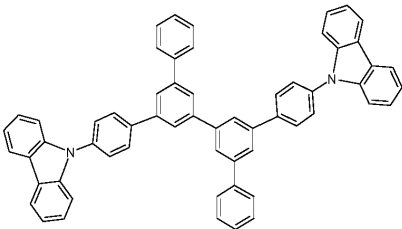


화학식 H-11



화학식 H-12

[0141]



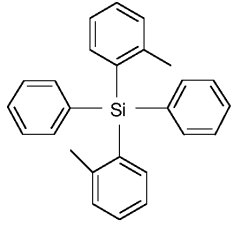
화학식 H-13

[0142]

[0143]

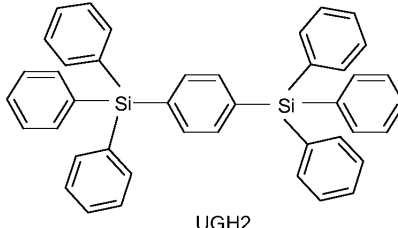
바람직한 테트라아릴-Si 화합물은, 예를 들어 US 2004/0209115, US 2004/0209116, US 2007/0087219 A1 및 [H. Gilman, E.A. Zuech, Chemistry & Industry (London, United Kingdom), 1960, 120] 에 개시되어 있다.

[0144] 특히 바람직한 테트라아릴-Si 화합물은 화학식 H-14 내지 H-21 로 기재된다.



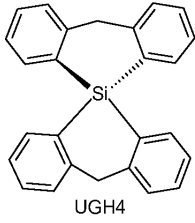
UGH1

화학식 H-14



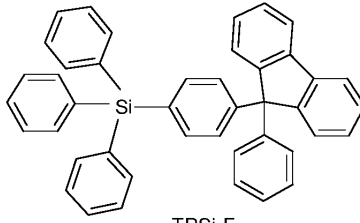
UGH2

화학식 H-15



UGH4

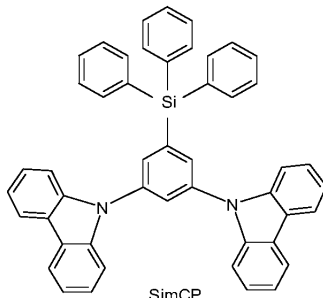
화학식 H-16



TPSi-F

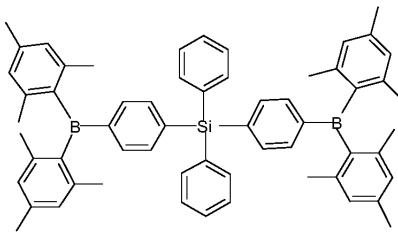
화학식 H-17

[0145]

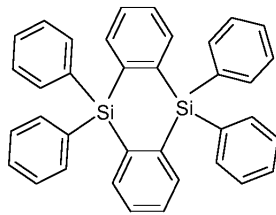


SimCP

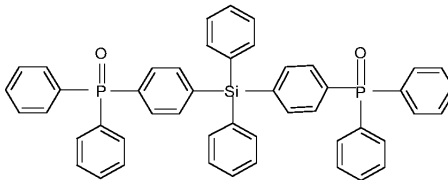
화학식 H-18



화학식 H-19



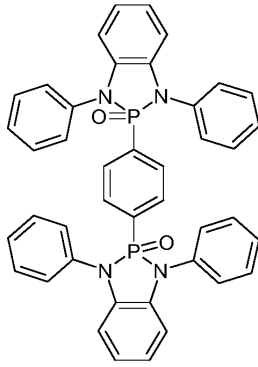
화학식 H-20



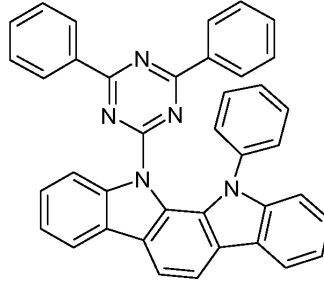
화학식 H-21

[0146]

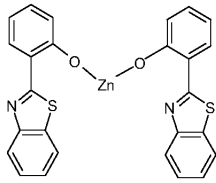
[0147] 인광 도펀트용 매트릭스의 제조를 위한 군 4 의 특히 바람직한 화합물은, 특히 DE 102009022858, DE 102009023155, EP 652273 B1, WO 2007/063754 및 WO 2008/056746 에 개시되어 있으며, 여기서 특히 바람직한 화합물은 화학식 H-22 내지 H-25 로 기재된다.



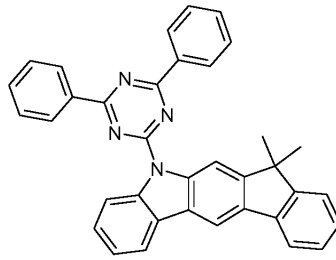
화학식 H-22



화학식 H-23



화학식 H-24



화학식 H-25

[0148]

[0149]

[0150]

[0151]

[0152]

[0153]

[0154]

[0155]

[0156]

본 발명에 따라 이용될 수 있고 호스트 재료로서 작용할 수 있는 기능성 화합물에 대하여, 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는 물질이 특히 바람직하다. 이에는, 바람직하게는 방향족 아민, 트리아진 유도체 및 카르바졸 유도체가 포함된다. 따라서, 카르바졸 유도체는 특히 놀랍게도 높은 효율을 나타낸다. 트리아진 유도체는 전자 소자의 예상치 못하게 긴 수명을 유도한다.

또한, 혼합물로서 복수의 상이한 매트릭스 재료, 특히 적어도 하나의 전자 전도성 매트릭스 재료 및 적어도 하나의 정공 전도성 매트릭스 재료를 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어 WO 2010/108579 에 기재된 바와 같이, 전하 수송 매트릭스 재료, 및 존재하는 경우, 전하 수송에 유의한 정도로 관여하지 않는 전기적 불활성 매트릭스 재료의 혼합물을 사용하는 것이 마찬가지로 바람직하다.

나아가, 일중항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 개선시키고, 발광체 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 옥시드, 술폭시드, 술폰, 실란 유도체 및 유사한 화합물 (예를 들어 WO 2005/040302 A1 에 기재됨) 이 또한 적합하다.

본원에서 n-도펀트는 환원제, 즉 전자 공여체를 의미하는 것으로 이해된다. n-도펀트의 바람직한 예는, W(hpp)<sub>4</sub> 및 기타 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-헤테로시클릭 화합물 (예를 들어 WO 2009/000237 A1) 및 아크리딘 뿐 아니라, 페나진 (예를 들어 US 2007/145355 A1) 이다.

나아가, 제형은 기능성 재료로서 와이드 밴드 갭 재료를 포함할 수 있다. 와이드 밴드 갭 재료는 US 7,294,849 의 개시의 의미에서의 재료를 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 시스템은 전계발광 소자에서 특히 유리한 성능 데이터를 나타낸다.

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

나아가, 제형은 기능성 재료로서 정공 차단 재료 (HBM) 를 포함할 수 있다. 정공 차단 재료는, 특히 이러한

재료가 발광층 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 발광층과 전자 수송층 사이에 배치된다.

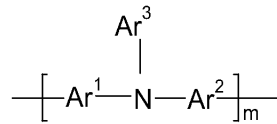
- [0157] 기본적으로 임의의 공지된 정공 차단 재료가 이용될 수 있다. 본 출원의 다른 곳에 기재된 기타 정공 차단 재료 이외에, 유리한 정공 차단 재료는 금속 착물 (US 2003/0068528), 예를 들어 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III) (BA1Q) 이다. 이러한 목적을 위하여, Fac-트리스(1-페닐피라졸라토-N,C2)-이리듐(III) ( $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ ) (US 2003/0175553 A1) 가 또한 이용된다. 페난트롤린 유도체, 예를 들어 BCP, 또는 프탈이미드, 예를 들어 TMPP 가 마찬가지로 이용될 수 있다.
- [0158] 나아가, 유리한 정공 차단 재료는 WO 00/70655 A2, WO 01/41512 및 WO 01/93642 A1 에 기재되어 있다.
- [0159] 나아가, 제형은 기능성 재료로서 전자 차단 재료 (EBM) 를 포함할 수 있다. 전자 차단 재료는, 특히 이러한 재료가 발광층 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.
- [0160] 기본적으로 임의의 공지된 전자 차단 재료가 이용될 수 있다. 본 출원의 다른 곳에 기재된 기타 전자 차단 재료 이외에, 유리한 전자 차단 재료는 전이-금속 착물, 예를 들어  $\text{Ir}(\text{ppz})_3$  (US 2003/0175553) 이다.
- [0161] 전자 차단 재료는 바람직하게는 아민, 트리-아릴아민 및 이들의 유도체로부터 선택될 수 있다.
- [0162] 나아가, 제형에서 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 기능성 화합물은 바람직하게는, 이들이 저분자량 화합물인 경우,  $\leq 3,000 \text{ g/mol}$ , 더욱 바람직하게는  $\leq 2,000 \text{ g/mol}$  및 가장 바람직하게는  $\leq 1,000 \text{ g/mol}$  의 분자량을 갖는다.
- [0163] 특히, 높은 유리 전이 온도로 구별되는 기능성 화합물이 또한 중요하다. 이와 관련하여, 제형에서 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 특히 바람직한 기능성 화합물은, DIN 51005 에 따라 측정 시,  $\geq 70^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $\geq 100^\circ\text{C}$ , 더욱 바람직하게는  $\geq 125^\circ\text{C}$  및 가장 바람직하게는  $\geq 150^\circ\text{C}$  의 유리 전이 온도를 갖는 것들이다.
- [0164] 제형은 또한 유기 기능성 재료로서 중합체를 포함할 수 있다. 흔히 비교적 저분자량을 갖는, 유기 기능성 재료로서의 상기 기재된 화합물은, 또한 중합체와 혼합될 수 있다. 마찬가지로, 이러한 화합물을 중합체에 공유 결합으로 혼입할 수 있다. 이는, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르로, 또는 반응성 중합 가능기, 예컨대 올레핀 또는 옥세탄으로 치환된 화합물을 이용하여 가능하다. 이는 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위한 단량체로서 사용될 수 있다. 여기서 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 관능기 또는 보론산 관능기를 통해, 또는 중합 가능기를 통해 일어난다. 또한 이러한 유형의 기를 통해 중합체를 가교시킬 수 있다. 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 가교 또는 비(非)가교된 층으로서 이용될 수 있다.
- [0165] 유기 기능성 재료로서 이용될 수 있는 중합체는 흔히 상기 기재된 화합물의 맥락에서 기재된 단위 또는 구조 요소, 특히 WO 02/077060 A1, WO 2005/014689 A2 및 WO 2011/076314 A1 에 개시 및 확장되어 열거된 것들을 함유한다. 이러한 문헌은 본 출원에 참조로서 인용된다. 기능성 재료는, 예를 들어 하기 부류에서 유래될 수 있다:
- [0166] 군 1: 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;
- [0167] 군 2: 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;
- [0168] 군 3: 군 1 및 2 에 관련되어 기재된 특성을 조합한 구조 요소;
- [0169] 군 4: 발광 특성을 갖는 구조 요소, 특히 인광기;
- [0170] 군 5: 소위 일중항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 개선시키는 구조 요소;
- [0171] 군 6: 생성된 중합체의 모폴로지 (morphology) 또는 또한 발광 색상에 영향을 미치는 구조 요소;
- [0172] 군 7: 전형적으로 백분으로서 사용되는 구조 요소.
- [0173] 여기서 구조 요소는 또한 다양한 기능을 가질 수 있기 때문에, 명확한 지정이 유리하지 않다. 예를 들어,

군 1 의 구조 요소는 백분으로서 또한 작용할 수 있다.

[0174] 군 1 의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체는, 바람직하게는 상기 기재된 정공 수송 또는 정공 주입 재료에 해당하는 단위를 함유할 수 있다.

[0175] 군 1 의 보다 바람직한 구조 요소는, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체, 및 높은 HOMO 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이다. 이러한 아릴아민 및 헤테로사이클은 바람직하게는 (진공 레벨에 대해) -5.8 eV 초과, 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과 HOMO 를 갖는다.

[0176] 특히, 하기 화학식 HTP-1 의 반복 단위를 적어도 하나 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체가 바람직하다:



[0177] HTP-1

[0178] [식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:

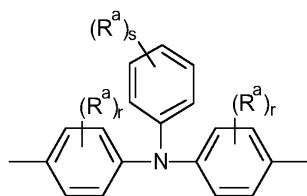
[0179] Ar<sup>1</sup> 은, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 단일 결합, 또는 임의로 치환될 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴기이고;

[0180] Ar<sup>2</sup> 는, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 임의로 치환될 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴기이고;

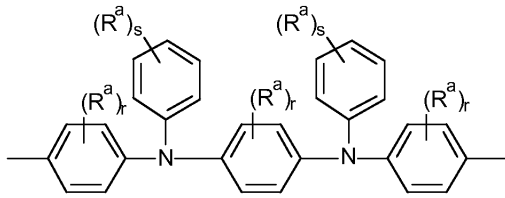
[0181] Ar<sup>3</sup> 은, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 임의로 치환될 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴기이고;

[0182] m 은 1, 2 또는 3 임].

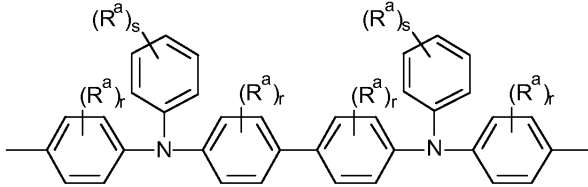
[0183] 화학식 HTP-1A 내지 HTP-1C 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 HTP-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



[0184] HTP-1A



HTP-1B



HTP-1C

[0185]

[0186]

[식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:

[0187]

$R^a$  는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, 치환 또는 미치환된 방향족 또는 헤테로방향족기, 알킬, 시클로 알킬, 알콕시, 아르알킬, 아릴옥시, 아릴티오, 알콕시카르보닐, 실릴 또는 카르복실기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기 또는 히드록실기이고;

[0188]

$r$  은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

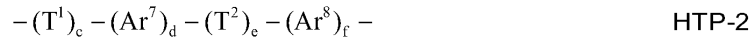
[0189]

$s$  는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 임].

[0190]

특히, 하기 화학식 HTP-2 의 반복 단위를 적어도 하나 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체가 바람직하다:

[0191]



[0192]

[식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:

[0193]

$T^1$  및  $T^2$  는 하나 이상의 라디칼  $R^b$  로 치환될 수 있는, 티오펜, 셀레노펜, 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 디티에노티오펜, 피롤 및 아닐린으로부터 독립적으로 선택되고;

[0194]

$R^b$  는 각각의 경우, 할로젠,  $-CN$ ,  $-NC$ ,  $-NCO$ ,  $-NCS$ ,  $-OCN$ ,  $-SCN$ ,  $-C(=O)NR^0R^{00}$ ,  $-C(=O)X$ ,  $-C(=O)R^0$ ,  $-NH_2$ ,  $-NR^0R^{00}$ ,  $-SH$ ,  $-SR^0$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2R^0$ ,  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-SF_5$ , 탄소수 1 내지 40 의 임의로 치환된 실릴, 카르빌 또는 히드رو카르빌기 (이는 임의로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있음) 로부터 독립적으로 선택되고;

[0195]

$R^0$  및  $R^{00}$  는 각각 독립적으로 H, 또는 탄소수 1 내지 40 의 임의로 치환된 카르빌 또는 히드رو카르빌기 (이는 임의로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있음) 이고;

[0196]

$Ar^7$  및  $Ar^8$  은, 서로 독립적으로, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 임의로 치환될 수 있고, 임의로 인접한 티오펜 또는 셀레노펜기 중 하나 또는 둘 모두의 2,3-위치에 결합될 수 있음) 를 나타내고;

[0197]

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

[0198]

$d$  및  $f$  는, 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4 임].

[0199]

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

[0200]

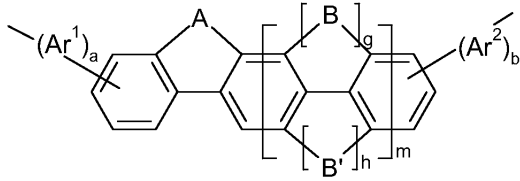
군 2 의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는 중합

체는, 바람직하게는 상기 기재된 전자 주입 및/또는 전자 수송 재료에 해당하는 단위를 함유할 수 있다.

- [0201] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는, 군 2 의 보다 바람직한 구조 요소는, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린 및 페나진기 뿐 아니라, 트리아릴보란기 또는 낮은 LUMO 준위를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클로부터 유도된다. 군 2 의 이러한 구조 요소는 바람직하게는 (진공 레벨에 대해) -2.7 eV 미만, 특히 바람직하게는 -2.8 eV 미만의 LUMO 를 갖는다.
- [0202] 유기 기능성 재료는 바람직하게는 정공 및 전자 이동도를 개선시키는 구조 요소 (즉 군 1 및 2 의 구조 요소) 가 서로 직접 연결된, 군 3 의 구조 요소를 함유하는 중합체일 수 있다. 이러한 구조 요소 중 일부는, 본원에서 발광체로서 작용할 수 있으며, 여기서 발광 색상이, 예를 들어 녹색, 적색 또는 황색으로 변할 수 있다. 따라서, 이의 사용은, 예를 들어 본래 청색을 발광하는 중합체에 의한 다른 발광 색상 또는 브로드 밴드 발광의 생성에 유리하다.
- [0203] 군 4 의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 발광 특성을 갖는 중합체는, 바람직하게는 상기 기재된 발광체 재료에 해당하는 단위를 함유할 수 있다. 인광기를 함유하는 중합체, 특히 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 상응하는 단위를 함유하는 상기 기재된 발광성 금속 착물이 바람직하다.
- [0204] 소위 일중항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 개선시키는 군 5 의 단위를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는, 바람직하게는 인광 화합물, 바람직하게는 상기 기재된 군 4 의 구조 요소를 함유하는 중합체의 지지체에 이용될 수 있다. 여기에 중합체성 삼중항 매트릭스가 사용될 수 있다.
- [0205] 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 옥시드, 술폭시드, 술폰 및 실란 유도체, 및 예를 들어 DE 10349033 A1 에 기재된 유사한 화합물이 또한 적합하다. 나아가, 바람직한 구조 단위는 인광 화합물과 함께 이용되는 매트릭스 재료와 관련하여 상기 기재된 화합물에서 유도될 수 있다.
- [0206] 추가의 유기 기능성 재료는 바람직하게는 중합체의 모폴로지 및/또는 발광 색상에 영향을 미치는 군 6 의 단위를 함유하는 중합체이다. 이는, 상기 언급된 중합체 이외에, 상기 언급된 기 중에서 고려되지 않은 적어도 하나의 추가의 방향족 또는 또 다른 공액된 구조를 갖는 것들이다. 따라서, 이러한 기는 전하-캐리어 이동도, 비(非)유기금속 착물 또는 일중항-삼중항 전이에 영향을 미치지 않거나 거의 영향을 미치지 않는다.
- [0207] 이러한 유형의 구조 단위는 생성된 중합체의 모폴로지 및/또는 발광 색상에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 구조 단위에 따라, 이러한 중합체는 또한 발광체로서 사용될 수 있다.
- [0208] 따라서, 형광 OLED 의 경우, 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조 요소 또는 또한 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체 단위가 바람직하며, 이들은 각각 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 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.
- [0209] 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는, 바람직하게는 흔히 백본으로서 사용되는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조를 함유하는, 군 7 의 단위를 함유한다.
- [0210] 이에, 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-인덴노플루오렌 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.
- [0211] 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.



[0212] 특히 바람직한 군 7 의 구조 요소는 화학식 PB-1 로 표시된다:



화학식 PB-1

[0213]

[식 중, 기호 및 지수는 하기 의미를 가짐:

[0214]

[0215]

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

[0216]

$R^c$  및  $R^d$  는 각각의 경우, 독립적으로, H, 할로젠,  $-CN$ ,  $-NC$ ,  $-NCO$ ,  $-NCS$ ,  $-OCN$ ,  $-SCN$ ,  $-C(=O)NR^0R^{00}$ ,  $-C(=O)X$ ,  $-C(=O)R^0$ ,  $-NH_2$ ,  $-NR^0R^{00}$ ,  $-SH$ ,  $-SR^0$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2R^0$ ,  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-SF_5$ , 탄소수 1 내지 40 의 임의로 치환된 실릴, 카르빌 또는 히드록카르빌기 (이는 임의로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있음) 로부터 선택되고, 여기서 기  $R^c$  및  $R^d$  는 임의로 이들에 결합된 플루오렌 라디칼과 함께 스피로기를 형성 할 수 있고;

[0217]

X 는 할로젠이고;

[0218]

$R^0$  및  $R^{00}$  는 각각, 독립적으로, H, 또는 탄소수 1 내지 40 의 임의로 치환된 카르빌 또는 히드록카르빌기 (이는 임의로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있음) 이고;

[0219]

g 는 각각의 경우, 독립적으로, 0 또는 1 이고, h 는 각각의 경우, 독립적으로, 0 또는 1 이고, 여기서 하위단 위에서 g 및 h 의 합은 바람직하게는 1 이고;

[0220]

m 은  $\geq 1$  의 정수이고;

[0221]

$Ar^1$  및  $Ar^2$  는, 서로 독립적으로, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 임의로 치환될 수 있고, 인테노플루오렌기의 7,8-위치 또는 8,9-위치에 임의로 결합될 수 있음) 를 나타내고;

[0222]

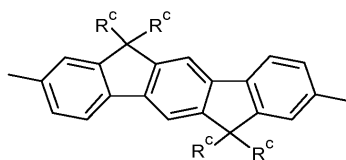
a 및 b 는, 서로 독립적으로, 0 또는 1 임].

[0223]

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

[0224]

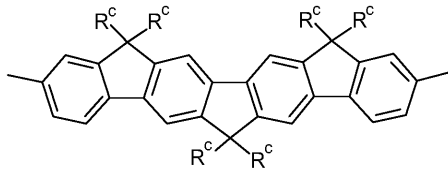
화학식 PB-1A 내지 PB-1E 의 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 PB-1 의 반복 단위가 특히 바람직 하다:



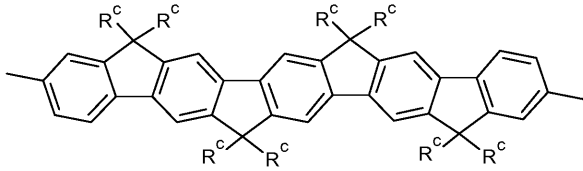
화학식 PB-1A

[0225]

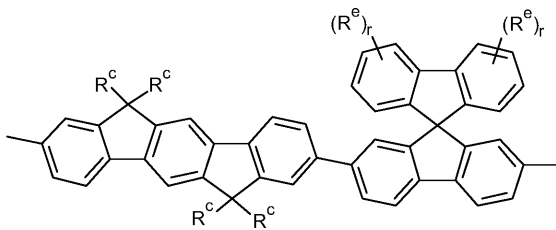




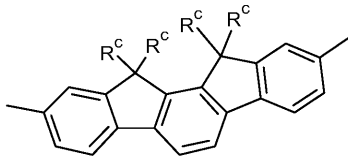
화학식 PB-1B



화학식 PB-1C



화학식 PB-1D



화학식 PB-1E

[0226]

[0227]

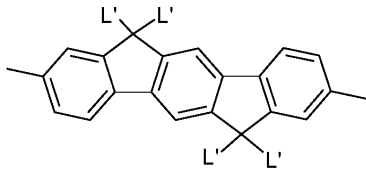
[식 중,  $R^c$  는 화학식 PB-1 에 대하여 상기 기재된 의미를 갖고,  $r$  은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고,  $R^e$  는 라디칼  $R^c$  와 동일한 의미를 가짐].

[0228]

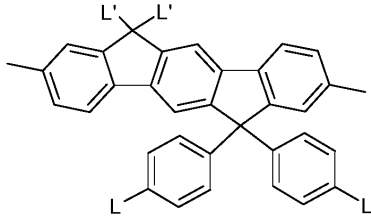
$R^c$  는 바람직하게는  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-NCO$ ,  $-NCS$ ,  $-OCN$ ,  $-SCN$ ,  $-C(=O)NR^0R^{00}$ ,  $-C(=O)X$ ,  $-C(=O)R^0$ ,  $-NR^0R^{00}$ , 탄소수 4 내지 40, 바람직하게는 6 내지 20 의 임의로 치환된 실릴, 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시기이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F 또는 Cl 로 임의로 치환될 수 있고, 기  $R^0$ ,  $R^{00}$  및 X 는 화학식 PB-1 에 대하여 상기 기재된 의미를 갖는다.

[0229]

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

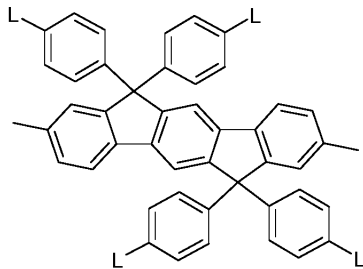


화학식 PB-1F

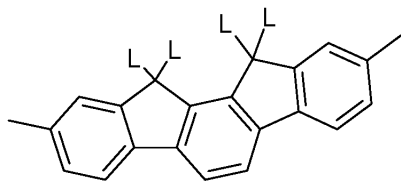


화학식 PB-1G

[0230]



화학식 PB-1H



화학식 PB-1I

[0231]

[0232] [식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:

[0233]

L 은 H, 할로겐, 또는 탄소수 1 내지 12 의 임의로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시기이고, 바람직하게는 H, F, 메틸, i-프로필, t-부틸, n-펜톡시 또는 트리플루오로메틸을 나타내고;

[0234]

L' 는 탄소수 1 내지 12 의 임의로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시기이고, 바람직하게는 n-옥틸 또는 n-옥틸옥시를 나타냄].

[0235]

본 발명을 수행하기 위하여, 상기 기재된 군 1 내지 7 의 구조 요소 중 하나 초과를 함유하는 중합체가 바람직하다. 나아가, 상기 기재된 하나의 군으로부터의 구조 요소 중 하나 초과를 함유하는, 즉 하나의 군으로부터 선택되는 구조 요소의 혼합물을 포함하는 중합체가 제공될 수 있다.

[0236]

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

[0237]

중합체 중에 존재하는 경우, 각종 부류의 군의 비율은, 당업자에 공지된 넓은 범위일 수 있다. 각각의 경우 상기 기재된 군 1 내지 7 의 구조 요소로부터 선택되는, 중합체 중에 존재하는 하나의 부류의 비율이, 바람직하게는 각각의 경우  $\geq 5$  mol%, 특히 바람직하게는 각각의 경우  $\geq 10$  mol% 인 경우, 놀라운 이점이 달성될 수 있다.

- [0238] 백색 발광성 공중합체의 제조는 특허 DE 10343606 A1 에 상세하게 기재되어 있다.
- [0239] 용해도를 개선시키기 위하여, 중합체는 상응하는 기를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 중합체가, 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 치환기를 함유하는 것이 제공될 수 있다 (여기서 평균은 수 평균에 관한 것임). 여기서, 개별적인 탄소 원자는, 예를 들어 O 또는 S 로 대체될 수 있다. 하지만, 특정 비율에 있어서, 임의로 모든 반복 단위가, 비방향족 탄소 원자를 함유하는 치환기를 함유하지 않을 수 있다. 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.
- [0240] 유기 기능성 재료로서 본 발명에 따라 이용되는 중합체는, 랜덤, 교대 또는 위치규칙적 (regioregular) 공중합체, 블록 공중합체 또는 이러한 공중합체 형태의 조합일 수 있다.
- [0241] 추가의 구현예에서, 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는 측쇄를 갖는 비(非)공액 중합체일 수 있으며, 여기서 이러한 구현예는 중합체를 기반으로 하는 인광 OLED 에서 특히 중요하다. 일반적으로, 인광 중합체는 비닐 화합물의 자유-라디칼 공중합에 의해 수득될 수 있으며, 이러한 비닐 화합물은 인광 발광체를 갖는 적어도 하나의 단위 및/또는 적어도 하나의 전하 수송 단위를 함유한다 (특히 US 7250226 B2 에 개시됨). 추가의 인광 중합체는, 특히 JP 2007/211243 A2, JP 2007/197574 A2, US 7250226 B2 및 JP 2007/059939 A 에 기재되어 있다.
- [0242] 보다 바람직한 구현예에서, 비공액 중합체는 스페이서 단위에 의해 서로 연결되는 백본 단위를 함유한다. 백본 단위 기반의 비공액 중합체를 기반으로 하는 상기 삼중항 발광체의 예는, 예를 들어 DE 102009023154 에 개시되어 있다.
- [0243] 보다 바람직한 구현예에서, 비공액 중합체는 형광 발광체로서 고안될 수 있다. 측쇄를 갖는 비공액 중합체를 기반으로 하는 바람직한 형광 발광체는, 측쇄에 안트라센 또는 벤즈안트라센기, 또는 이러한 기의 유도체를 함유하며, 이러한 중합체는, 예를 들어 JP 2005/108556, JP 2005/285661 및 JP 2003/338375 에 개시되어 있다.
- [0244] 이러한 중합체는 흔히 전자 또는 정공 수송 재료로서 이용될 수 있으며, 여기서 이러한 중합체는 바람직하게는 비공액 중합체로서 고안된다.
- [0245] 나아가, 제형에서 유기 기능성 재료로서 이용되는 기능성 화합물은 바람직하게는, 중합체성 화합물의 경우,  $\geq 10,000$  g/mol, 특히 바람직하게는  $\geq 20,000$  g/mol 및 특히 바람직하게는  $\geq 50,000$  g/mol 의 분자량  $M_w$  을 갖는다.
- [0246] 여기서, 중합체의 분자량  $M_w$  은, 바람직하게는 10,000 내지 2,000,000 g/mol 범위, 특히 바람직하게는 20,000 내지 1,000,000 g/mol 범위 및 매우 특히 바람직하게는 50,000 내지 300,000 g/mol 범위이다. 분자량  $M_w$  은 내부 폴리스티렌 표준에 대하여 GPC (= 겔 투과 크로마토그래피) 를 이용하여 측정된다.
- [0247] 기능성 화합물의 설명에 대하여 상기 인용된 문헌은 개시의 목적으로 본 출원에 참조로서 인용된다.
- [0248] 본 발명에 따른 제형은 전자 소자의 각각의 기능성 층의 제조에 필수적인 모든 유기 기능성 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송 또는 전자 주입 층이 정확하게 하나의 기능성 화합물로부터 구축되는 경우, 제형은 유기 기능성 재료로서 정확하게 이러한 화합물을 포함한다. 발광층이, 예를 들어 매트릭스 또는 호스트 재료와 조합으로 발광체를 포함하는 경우, 제형은, 유기 기능성 재료로서, 정확하게, 본 출원의 다른 부분에서 보다 상세하게 기재된 바와 같은, 매트릭스 또는 호스트 재료와 발광체의 혼합물을 포함한다.
- [0249] 상기 구성성분 이외에, 본 발명에 따른 제형은 추가의 첨가제 및 가공 보조제를 포함할 수 있다. 이에, 특히, 표면-활성 물질 (계면활성제), 윤활제 및 그리스, 점도를 변형시키는 첨가제, 전도도를 증가시키는 첨가제, 분산제, 소수성화제, 접착 촉진제, 유동성 개선제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비(非)반응성일 수 있는 희석제, 충전제, 보조제, 가공 보조제, 염료, 안료, 안정화제, 증감제, 나노입자 및 저해제가 포함된다.
- [0250] 본 발명은 나아가 본 발명에 따른 제형의 제조 방법으로서, 적어도 제 1 유기 용매, 1,1-디페닐에틸렌 유도체, 및 전자 소자의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 적어도 하나의 유기 기능성 재료가 혼합되는 방법에 관한 것이다.

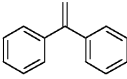
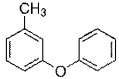
- [0251] 본 발명에 따른 제형은 바람직한 전자적 또는 광전자적 구성성분, 예컨대 OLED 의 제조에 요구되는 바와 같이, 유기 기능성 재료가 층에 존재하는, 층 또는 다층 구조의 제조에 이용될 수 있다.
- [0252] 본 발명의 제형은 바람직하게는 기판에 적용되는 층들 중 하나 또는 기판 상에의 기능성 층의 형성에 이용될 수 있다. 기판은 बैं크 (bank) 구조를 갖거나 갖지 않을 수 있다.
- [0253] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제형이 기판에 적용되고 건조되는, 전자 소자의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0254] 기능성 층은, 예를 들어 플러드 (flood) 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 스크린 프린팅, 릴리프 (relief) 프린팅, 그라비아 (gravure) 프린팅, 회전식 프린팅, 롤러 코팅, 플렉소그래피 프린팅, 오프셋 프린팅 또는 노즐 프린팅, 바람직하게는 잉크젯 프린팅에 의해, 기판에 적용되는 층들 중 하나에 또는 기판 상에 제조될 수 있다.
- [0255] 본 발명에 따른 제형을 기판 또는 이미 적용된 기능성 층에 적용시킨 후, 상기 기재된 연속상으로부터 용매를 제거하기 위하여 건조 단계가 수행될 수 있다. 건조는, 버블 형성을 방지하고, 균일한 코팅을 수득하기 위하여, 바람직하게는 비교적 저온에서 및 비교적 장기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 건조는 바람직하게는 80 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 150 내지 250℃ 및 가장 바람직하게는 160 내지 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 본원에서 건조는 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar 내지 2 bar 범위, 더욱 바람직하게는  $10^{-2}$  mbar 내지 1 bar 범위 및 가장 바람직하게는  $10^{-1}$  mbar 내지 100 mbar 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 건조 공정 동안, 기판의 온도는 -15℃ 내지 250℃ 에서 가변적일 수 있다. 건조의 지속 기간은 달성하고자 하는 건조 정도에 따라 달라지며, 여기서 소량의 물은 비교적 고온에서, 및 바람직하게는 수행되는 소결 (sintering) 과 조합하여 제거될 수 있다.
- [0256] 나아가, 공정이, 상이하거나 동일한 기능성 층의 형성과 함께, 수 회 반복되는 것으로 제공될 수 있다. 여기서, 예를 들어 EP 0 637 899 A1 에 개시된 바와 같이, 형성된 기능성 층의 가교가 일어나, 이의 용해를 방지할 수 있다.
- [0257] 본 발명은 또한 전자 소자의 제조 방법에 의해 수득 가능한 전자 소자에 관한 것이다.
- [0258] 본 발명은 나아가 상기 언급된 전자 소자의 제조 방법에 의해 수득 가능한, 적어도 하나의 유기 기능성 재료를 포함하는 적어도 하나의 기능성 층을 갖는, 전자 소자에 관한 것이다.
- [0259] 전자 소자는 애노드, 캐소드 및 그 사이에 적어도 하나의 기능성 층을 포함하는 소자로서, 여기서 상기 기능성 층이 적어도 하나의 유기 또는 유기금속 화합물을 포함하는 소자를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0260] 유기 전자 소자는, 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 중합체성 전계발광 소자 (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 광전지 (OPV) 셀, 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-퀵 소자 (O-FQD), 유기 전기 센서, 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 더욱 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED) 또는 중합체성 전계발광 소자 (PLED) 이다.
- [0261] 활성 구성성분은 일반적으로 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 또는 무기 재료 (여기서, 이러한 활성 구성성분은 전자 소자의 특성, 예를 들어 이의 성능 및/또는 이의 수명에 영향을 미치고, 이를 유지하고/하거나 개선시킴), 예를 들어 전하 주입, 전하 수송 또는 전하 차단 재료, 특히 발광 재료 및 매트릭스 재료이다. 따라서, 전자 소자의 기능성 층의 제조에 이용될 수 있는 유기 기능성 재료는 바람직하게는 전자 소자의 활성 구성성분을 포함한다.
- [0262] 유기 전계발광 소자는 본 발명의 바람직한 구현예이다. 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 발광층을 포함한다.
- [0263] 나아가, 2 개 이상의 삼중항 발광체와 함께 매트릭스의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다. 보다 단파의 발광 스펙트럼을 갖는 삼중항 발광체는 보다 장파의 발광 스펙트럼을 갖는 삼중항 발광체를 위한 공-매트릭스 (co-matrix) 로서의 역할을 한다.
- [0264] 이러한 경우에서 발광층 내 매트릭스 재료의 비율은, 형광 발광층에 있어서는 바람직하게는 50 내지 99.9 부피%, 더욱 바람직하게는 80 내지 99.5 부피% 및 가장 바람직하게는 92 내지 99.5 부피% 이고, 인광 발광층에 있어서는 85 내지 97 부피% 이다.

- [0265] 따라서, 도펀트의 비율은, 형광 발광층에 있어서는 바람직하게는 0.1 내지 50 부피%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 부피% 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 8 부피% 이고, 인광 발광층에 있어서는 3 내지 15 부피% 이다.
- [0266] 유기 전계발광 소자의 발광층은 또한 복수의 매트릭스 재료 (혼합-매트릭스 시스템) 및/또는 복수의 도펀트를 포함하는 시스템을 포함할 수 있다. 이러한 경우 마찬가지로, 도펀트는 일반적으로 시스템에서 그 비율이 보다 작은 재료이고, 매트릭스 재료는 시스템에서 그 비율이 보다 큰 재료이다. 하지만, 각각의 경우, 시스템에서 개별 매트릭스 재료의 비율은 개별 도펀트의 비율보다 작을 수 있다.
- [0267] 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 2 또는 3 종의 상이한 매트릭스 재료, 더욱 바람직하게는 2 종의 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 구성성분의 목적하는 전자 수송 및 정공 수송 특성은, 또한 주로 또는 전적으로 단일 혼합-매트릭스 구성성분에 조합될 수 있으며, 여기서 추가의 혼합-매트릭스 구성성분(들)이 다른 기능을 충족시킨다. 2 종의 상이한 매트릭스 재료는 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 1:10 내지 1:1 및 가장 바람직하게는 1:4 내지 1:1 의 비로 존재할 수 있다. 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 인광 유기 전계발광 소자에 이용된다. 혼합-매트릭스 시스템에 대한 보다 상세한 정보는, 예를 들어 WO 2010/108579 에서 확인할 수 있다.
- [0268] 이러한 층들 이외에, 유기 전계발광 소자는 또한 추가의 층, 예를 들어 각각의 경우 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 수 있다. 여기서, 하나 이상의 정공 수송층이, 예를 들어 MoO<sub>3</sub> 또는 WO<sub>3</sub> 와 같은 금속 산화물, 또는 (퍼)플루오르화 전자 결핍 방향족 화합물로 p-도핑되고/되거나, 하나 이상의 전자 수송층이 n-도핑될 수 있다. 또한, 예를 들어 전계발광 소자에서 여기자 차단 기능을 갖고/갖거나 전하 균형을 조절하는 중간층이, 2 개의 발광층 사이에 도입될 수 있다. 하지만, 이러한 층들이 반드시 모두 존재해야 할 필요는 없다는 점이 지적되어야 한다. 이러한 층들은 또한 상기 정의된 바와 같은, 본 발명에 따른 제형의 사용 시 존재할 수 있다.
- [0269] 본 발명의 추가의 구현예에서, 소자는 복수의 층을 포함한다. 여기서, 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송, 전자 주입 및/또는 발광 층의 제조에 이용될 수 있다.
- [0270] 따라서, 본 발명은 또한 적어도 3 개의 층, 그러나 바람직한 구현예에서는 정공 주입, 정공 수송, 발광, 전자 수송, 전자 주입, 전하 차단 및/또는 전하 생성 층으로부터의 모든 상기 층을 포함하는 전자 소자로서, 여기서 적어도 하나의 층이 본 발명에 따라 이용되는 제형을 통해 수득된 것인 전자 소자에 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.
- [0271] 소자는 본 발명에 따른 제형의 사용에 의해 적용되지 않는 추가의 저분자량 화합물 또는 중합체로 구축되는 층을 추가로 포함할 수 있다. 이는 또한 고진공에서의 저분자량 화합물의 증발에 의해 제조될 수 있다.
- [0272] 또한, 순수한 물질로서가 아니라, 임의의 목적하는 유형의 추가의 중합체성, 올리고머성, 수지상 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (블렌드) 로서 이용되는 화합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이는, 예를 들어 전자 특성을 개선시키거나 그 자체가 발광할 수 있다.
- [0273] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 제형은 발광층에서 호스트 재료 또는 매트릭스 재료로서 이용되는 유기 기능성 재료를 포함한다. 여기서 제형은 호스트 재료 또는 매트릭스 재료 이외에, 상기 기재된 발광체를 포함할 수 있다. 여기서 유기 전계발광 소자는 하나 이상의 발광층을 포함할 수 있다. 복수의 발광층이 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 전체적으로 백색 발광이 수득되도록, 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 발광 최대값을 가지며, 즉 형광 또는 인광일 수 있는 각종 발광성 화합물이 발광층에 사용된다. 3-층 시스템 (여기서 3 개의 층은 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 발광을 나타냄) (기본 구조에 대해서, 예를 들어 WO 2005/011013 참조) 이 매우 특히 바람직하다. 백색 발광성 소자는, 예를 들어 LCD 디스플레이의 백라이트로서 또는 일반 조명 적용에 적합하다.
- [0274] 또한, 복수의 OLED 를 하나 위에 다른 하나가 배열되도록 하여, 달성하고자 하는 광 수율에 있어서 효율을 추가로 증가시킬 수 있다.



- [0275] 광의 커플링-아웃 (coupling-out) 을 개선시키기 위하여, OLED 의 광-방출 (light-exit) 측 상의 최종 유기 층은, 예를 들어 또한 전체 반사의 비율을 감소시킬 수 있는 나노폼 (nanofoam) 형태일 수 있다.
- [0276] 나아가, 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 적용되며, 이때 재료가 진공 승화 장치에서,  $10^{-5}$  mbar 미만, 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar 미만, 더욱 바람직하게는  $10^{-7}$  mbar 미만의 압력에서 증착에 의해 적용되는 유기 전계발광 소자가 바람직하다.
- [0277] 나아가, 본 발명에 따른 전자 소자의 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기 상 침착) 공정에 의해 또는 캐리어-가스 승화의 도움으로 적용되며, 이때 재료가  $10^{-5}$  mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것이 제공될 수 있다.
- [0278] 나아가, 본 발명에 따른 전자 소자의 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 목적하는 프린팅 공정, 예를 들어 스크린 프린팅, 플렉소그래피 프린팅 또는 오프셋 프린팅, 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미지화 (light-induced thermal imaging), 열 전사 프린팅) 또는 잉크젯 프린팅에 의해 제조되는 것이 제공될 수 있다.
- [0279] 이러한 층은 또한 화학식 (I), (II), (IIa), (III) 또는 (IIIa) 의 화합물이 이용되지 않는 공정에 의해 적용될 수 있다. 여기서 바람직하게는, 적용하고자 하는 층의 기능성 재료는 용해시키지만, 기능성 재료가 적용되는 층은 용해시키지 않는, 직교 (orthogonal) 용매가 사용될 수 있다.
- [0280] 소자는 통상적으로 캐소드 및 애노드 (전극) 를 포함한다. 전극 (캐소드, 애노드) 은, 본 발명의 목적을 위하여, 매우 효율적인 전자 또는 정공 주입을 보장하기 위해 이의 밴드 에너지가 인접한 유기 층의 밴드 에너지에 가능한 근접하게 상응하도록 선택된다.
- [0281] 캐소드는 바람직하게는, 금속 착물, 낮은 일함수를 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, 예를 들어 Ag 및 Ag 나노와이어 (Ag NW) 가 또한 사용될 수 있고, 이러한 경우, 금속의 조합, 예를 들어 Ca/Ag 또는 Ba/Ag 가 일반적으로 사용된다. 또한, 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 중간층을 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 뿐만 아니라, 상응하는 산화물 (예를 들어 LiF,  $Li_2O$ ,  $BaF_2$ , MgO, NaF 등) 이, 이러한 목적에 적합하다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.1 내지 10 nm, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 8 nm, 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.
- [0282] 애노드는 바람직하게는 높은 일함수를 갖는 재료를 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 대해 4.5 eV 초과인 포텐셜 (potential) 을 갖는다. 한편으로는, 높은 산화환원 전위를 갖는 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 이, 이러한 목적에 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전극 (예를 들어 Al/Ni/ $NiO_x$ , Al/Pt/ $O_x$ ) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용에 있어서, 전극 중 적어도 하나는 유기 재료의 조사 (O-SC) 또는 광의 커플링 아웃 (OLED/PLED, O-레이저) 을 촉진하기 위하여 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명 애노드를 사용한다. 여기서, 바람직한 애노드 재료는 전도성 혼합 금속 산화물이다. 산화인듐주석 (ITO) 또는 산화인듐아연 (IZO) 이 특히 바람직하다. 나아가, 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린 (PANI), 또는 이러한 중합체의 유도체가 바람직하다. p-도핑된 정공 수송 재료가 정공 주입층으로서 애노드에 적용되는 경우가 보다 바람직하며, 여기서 적합한 p-도펀트는 금속 산화물, 예를 들어  $MoO_3$  또는  $WO_3$ , 또는 (피)플루오르화 전자 결핍 방향족 화합물이다. 보다 적합한 p-도펀트는 HAT-CN (헥사시아노헥사아자트리페닐렌) 또는 NovaLed 사의 화합물 NPD9 이다. 이러한 유형의 층은 낮은 HOMO, 즉 큰 값의 HOMO 를 갖는 재료에의 정공 주입을 용이하게 한다.
- [0283] 일반적으로, 선행 기술에 따라 층에 사용되는 모든 재료가 추가의 층에 사용될 수 있고, 당업자는 발명적 단계 없이 전자 소자에서 각각의 이러한 재료를 본 발명에 따른 재료와 조합할 수 있다.
- [0284] 상기 소자의 수명은 물 및/또는 공기의 존재 하에서 극적으로 단축되기 때문에, 소자는 적용에 따라, 그 자체가 공지된 방식으로 상응하여 구조화되고, 접촉부가 제공되고, 최종적으로 밀폐밀봉된다.
- [0285] 본 발명에 따른 제형 및 이로부터 수득 가능한 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자는, 선행 기술에 비해 하기 놀라운 이점 중 하나 이상에 대하여 구별된다:

- [0286] 1. 본 발명에 따른 제형을 사용하여 수득 가능한 전자 소자는, 종래의 방법을 사용하여 수득되는 전자 소자와 비교 시, 매우 높은 안정성 및 매우 긴 수명을 나타낸다.
- [0287] 2. 본 발명에 따른 제형은 종래의 방법을 사용하여 가공될 수 있기 때문에, 이에 의한 비용 이점이 또한 달성될 수 있다.
- [0288] 3. 본 발명에 따른 제형에 이용되는 유기 기능성 재료는 임의의 특별한 제한에 적용되지 않아, 본 발명의 방법이 포괄적으로 이용될 수 있도록 한다.
- [0289] 4. 본 발명의 제형을 사용하여 수득 가능한 코팅물은, 특히 코팅물의 균일성에 있어서, 탁월한 품질을 나타낸다.
- [0290] 상기 언급된 이러한 이점은 다른 전자적 특성의 저하를 동반하지 않는다.
- [0291] 본 발명에 기재된 구현예의 변형이 본 발명의 범위에 포함된다는 점이 지적되어야 한다. 본 발명에 개시된 각각의 특징은, 이것이 명백하게 배제되지 않는 한, 동일한, 동등한 또는 유사한 목적으로 역할하는 대안적인 특징으로 대체될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 각각의 특징은, 달리 언급되지 않는 한, 일반적인 시리즈의 일례로서 또는 동등하거나 유사한 특징으로서 간주되어야 한다.
- [0292] 본 발명의 모든 특징은, 특정한 특징 및/또는 단계가 상호 배타적이지 않는 한, 임의의 방식으로 서로 조합될 수 있다. 이는 특히 본 발명의 바람직한 특징에 적용된다. 동일하게, 비필수적인 조합의 특징은 별도로 (및 조합이 아닌 것으로) 사용될 수 있다.
- [0293] 또한, 본 발명의 다수의 특징, 및 특히 바람직한 구현예의 특징은, 그 자체가 본 발명이며, 단지 본 발명의 구현예의 일부로서 간주되어서는 안된다는 점이 지적되어야 한다. 이러한 특징에 대하여, 현재 청구된 각각의 발명에 대한 대안으로서 또는 이에 부가적으로 독립적인 보호가 추구될 수 있다.
- [0294] 본 발명에 개시된 기술적 행위에 대한 교시는 추출 및 다른 예와 조합될 수 있다.
- [0295] 본 발명은 작업예를 참조로 하기에 보다 상세하게 예시되지만, 이에 의해 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다.
- [0296] 당업자는 창의력을 발휘하지 않고, 상세한 설명을 사용하여, 본 발명에 따른 추가의 전자 소자를 제조할 수 있으며, 따라서 청구된 범위에 전반에 걸쳐 본 발명을 실시할 수 있을 것이다.
- [0297] 작업예
- [0298] 하기 제시되는 모든 작업예는 도 1 에 제시된 소자 구조를 사용하여 이루어졌다. 모든 실시예의 정공 주입층 (HIL) 및 정공 수송층 (HTL) 은 목적하는 두께를 달성하기 위하여 잉크젯 프린팅 공정에 의해 제조되었다. 발광층에 대하여, 실시예 1 및 2 에서 사용된 개별적 용매는 하기 표 2 에 열거되어 있다:
- [0299] 표 2: 실시예 1 및 2 에서 사용된 용매의 목록

사용된 용매(들)	점도 (cPoise)	표면 장력 (dyne/cm)	비점 (°C)
1,1-디페닐에틸렌 	6.00	38.3	272
3-페녹시톨루엔 	4.40	37.40	271

- [0300]
- [0301] 제형 및 용매의 점도를, 40 mm 평행 플레이트 기하구조를 사용하여 10 내지 1000 s<sup>-1</sup> 범위의 전단 속도에 걸쳐, TA instruments ARG2 레오미터를 사용하여 측정하였다. 측정은 200 내지 800 s<sup>-1</sup> 에서의 평균으로서 취해졌으며, 이때 온도 및 전단 속도는 정확하게 제어되었다. 표 3 에 제시된 점도는, 25°C 의 온도 및 500 s<sup>-1</sup> 의

전단 속도에서 측정된 각각의 제형의 점도이다. 각각의 용매를 3 회 측정하였다. 나타낸 점도 값은 상기 측정값에 대하여 평균낸 것이다.

[0302] 바람직하게는, 유기 용매 블렌드는 15 내지 80 mN/m 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 mN/m 범위 및 가장 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 포함할 수 있다. 표면 장력은 20℃ 에서 FTA (First Ten Angstrom) 1000 접촉각 고니오미터를 사용하여 측정할 수 있다. 방법의 세부 사항은 [Roger P. Woodward, Ph.D. "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method"] 로 출판된 바와 같이 같이 First Ten Angstrom 사에서 입수 가능하다. 바람직하게는, 펜던트 드롭 방법을 사용하여 표면 장력을 측정할 수 있다. 모든 측정은 20℃ 내지 25℃ 범위의 실온에서 수행하였다. 각각의 제형에 대하여, 3 개의 드롭을 측정하였다. 최종 값은 상기 측정값에 대하여 평균낸 것이다. 상기 도구는 널리 공지된 표면 장력을 갖는 다양한 액체에 대하여 정기적으로 교차-점검하였다.

[0303] 동일한 두께를 달성하기 위해 HIL 및 HTL 이 잉크젯 프린팅된 동일한 구조를 사용하여, 실시예 1 을 제작하였다. EML 에 사용된 용매(들)은 상이하며, 세부 사항은 표 3 에 열거되어 있다.

[0304] 표 3: 실시예 1 에 사용된 제형의 세부 사항

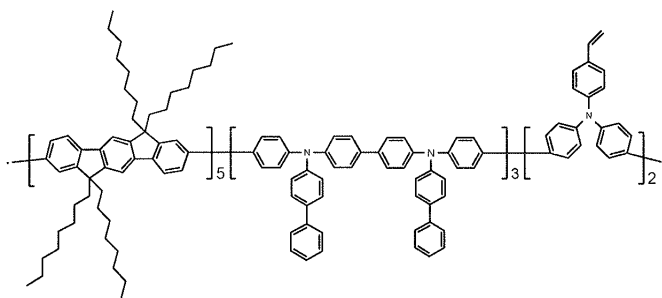
실시예	층	용매(들)/(%)	농도 (g/L)	용매(들) 점도 (cPoise)	용매(들) 표면 장력 (dyne/cm)
1	녹색 EML	1,1-디페닐에틸렌 (100%)	20	29	2.4

[0305]  
[0306] 제작 공정의 설명

[0307] 사전-구조화된 ITO 및 बैंक 재료로 커버된 유리 기판을 이소프로판올, 이어서 탈이온수 중에서 초음파를 사용하여 세척한 후, 에어 건 (air-gun) 을 사용하여 건조시키고, 230℃ 의 핫플레이트 상에서 2 시간 동안 후속 어닐링하였다.

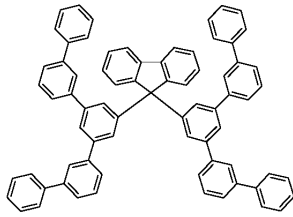
[0308] PEDOT-PSS (Clevios A14083, Heraeus) 를 사용한 정공 주입층 (HIL) 을 기판 상에 잉크젯 프린팅하고, 진공에서 건조시켰다. 이어서, HIL 을 공기 중에서 185℃ 에서 30 분 동안 어닐링하였다.

[0309] HIL 의 상단에, 정공 수송층 (HTL) 을 잉크젯 프린팅하고, 진공에서 건조시키고, 질소 분위기 하에서 210℃ 에서 30 분 동안 어닐링하였다. 정공 수송층용 재료로서, 중합체 HTM-1 을 사용하였다. 중합체 HTM-1 의 구조는 하기와 같다:

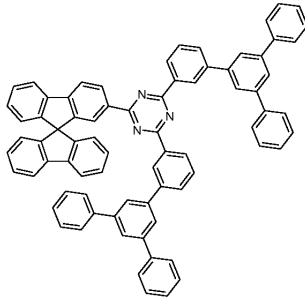


[0310]  
[0311] 녹색 발광층 (G-EML) 을 또한 잉크젯 프린팅하고, 진공 건조시키고, 질소 분위기 하에서 160℃ 에서 10 분 동안 어닐링하였다. 녹색 발광층용 잉크는 모든 작업예에서, 2 개의 호스트 재료 (즉, HM-1 및 HM-2) 뿐 아니라 하나의 삼중항 발광체 (EM-1) 를 함유하고 있었다. 재료를 하기 비로 사용하였다: HM-1 : HM-2 : EM-1 = 40 : 40 : 20. 표 3 에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예들 간에는 오로지 용매(들)만이 상이하다. 이러한 재료의 구조는 하기와 같다:

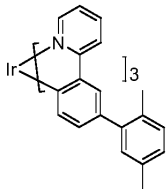




HM-1



HM-2



EM-1

[0312]

[0313]

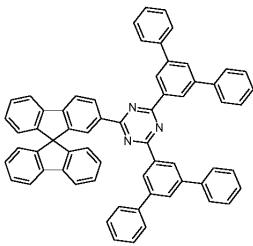
[0314]

[0315]

모든 잉크젯 프린팅 공정을 황색 광 하에서 및 주변 조건 하에서 수행하였다.

이어서, 소자를 진공 침착 챔버로 이동시키고, 여기서 정공 차단층 (HBL), 전자 수송층 (ETL) 및 캐소드 (Al) 의 침착을 열 증발을 사용하여 수행하였다. 이어서, 소자를 글로브박스에서 특징분석하였다.

정공 차단층을 위한 정공 차단 재료로서, ETM-1 을 사용하였다. 재료는 하기 구조를 갖는다:



ETM-1

[0316]

[0317]

[0318]

[0319]

[0320]

[0321]

전자 수송층 (ETL) 에서, ETM-1 및 LiQ 의 50:50 혼합물을 사용하였다. LiQ 는 리튬 8-히드록시퀴놀리네이트이다.

전류 밀도-휘도-전압 성능으로 OLED 성능을 측정하기 위하여, 소자를 Keithley 2400 소스 측정 유닛 (source measure unit) 에 의해 제공된 -5V 내지 25 V 의 스위핑 전압 (sweeping voltage) 으로 구동시켰다. OLED 소자에 대한 전압 뿐 아니라 OLED 소자를 통하는 전류를 Keithley 2400 SMU 로 기록하였다. 소자의 밝기를 교정된 광다이오드로 측정하였다. 광 전류를 Keithley 6485/E 피코암미터 (picoammeter) 로 측정하였다. 스펙트럼의 경우, 밝기 센서를 Ocean Optics USB2000+ 분광계에 연결되는 유리 섬유로 대체하였다.

결과 및 논의

실시예 1

발광층용 용매로서 1,1-디페닐에틸렌을 사용하여 프린팅된 층으로, 잉크젯 프린팅된 OLED 소자를 제조하였다. 픽셀화된 (pixelated) OLED 소자의 구조는 유리 / ITO / HIL (40 nm) / HTM (20 nm) / EML (60 nm) / HBL (10 nm) / ETL (40 nm) / Al 이고, 여기서 बैंक는 기판 상에 사전 제작되어 픽셀화된 소자를 형성하였다.

이러한 경우, 녹색 발광성 재료를 1,1-디페닐에틸렌 중에 14 mg/ml 농도로 용해시켰다.

[0322] 1000 cd/m<sup>2</sup> 에서의 발광 효율은 39.2 cd/A 였다. 이러한 OLED 소자의 효율은 매우 양호하였고, 1000 cd/m<sup>2</sup> 에서의 전압은 7.05 V 이다.

[0323] 생성된 필름은 도 2 로부터 볼 수 있는 바와 같이 극히 양호한 균일한 필름 형성 특성을 나타낸다.

[0324] 비교예 1

[0325] 발광층용 용매로서 3-페녹시-톨루엔을 사용하여 프린팅된 층으로 잉크젯 프린팅된 OLED 소자를 제조한다. 픽셀화된 OLED 소자의 구조는 유리 / ITO / HIL (40 nm) / HTM (20 nm) / EML (60 nm) / HBL (10 nm) / ETL (40 nm) / Al 이고, 여기서 뱅크는 기판 상에 사전 제작되어 픽셀화된 소자를 형성하였다. 이러한 경우, 녹색 발광성 재료를 1,1-디페닐에틸렌 중에 14 mg/ml 농도로 용해시켰다.

[0326] 1000 cd/m<sup>2</sup> 에서의 발광 효율은 47.51 cd/A 였다. 이러한 OLED 소자의 효율은 매우 양호하고, 1000 cd/m<sup>2</sup> 에서의 전압은 9.79 V 이다.

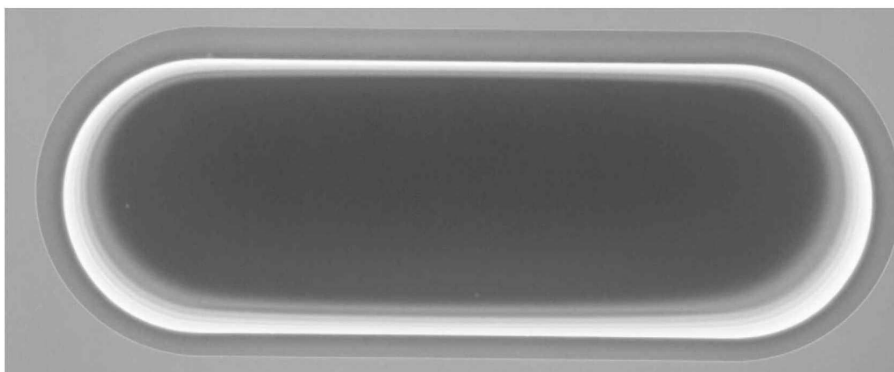
[0327] 생성된 필름은 도 3 으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 1,1-디페닐에틸렌에 비해 열등한 필름 형성 특성을 나타낸다.

**도면**

**도면1**

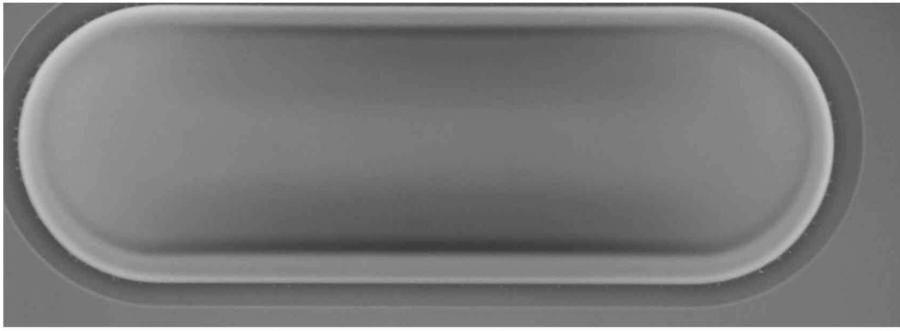
100 nm	Al 캐소드
40 nm	ETL
10 nm	HBL
60 nm	EML (실시예 1 및 2)
20 nm	HTL
40 nm	HIL
50 nm	ITO 애노드
	기판

**도면2**



균일한 필름 형성을 나타내는 1,1-디페닐에틸렌 현미경 사진

도면3



불균일한 필름 형성을 나타내는 3-페녹시톨루엔 현미경 사진