



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2022년01월04일  
(11) 등록번호 10-2346774  
(24) 등록일자 2021년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*CO9D 11/36* (2014.01) *CO9D 11/38* (2014.01)  
*CO9K 11/06* (2006.01) *HO1L 51/00* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*CO9D 11/36* (2013.01)  
*CO9D 11/38* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-7002743  
 (22) 출원일자(국제) 2017년06월26일  
 심사청구일자 2020년06월23일  
 (85) 번역문제출일자 2019년01월28일  
 (65) 공개번호 10-2019-0022812  
 (43) 공개일자 2019년03월06일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/065640  
 (87) 국제공개번호 WO 2018/001928  
 국제공개일자 2018년01월04일  
 (30) 우선권주장  
 16176726.4 2016년06월28일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2013214397 A\*  
 (뒷면에 계속)  
 전체 청구항 수 : 총 28 항

(73) 특허권자  
**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**

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **유기 기능성 재료의 제형**

**(57) 요약**

본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 둘의 상이한 유기 용매, 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 를 함유하는 제형으로서, 제 1 유기 용매 A 는 수소 결합을 수용하거나 제공할 수 있는 기를 포함하고, 제 2 유기 용매 B 는 150 내지 350℃ 범위의 비점을 갖고, 제 2 유기 용매 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 용해도는  $\geq 5$  g/l 인 제형에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C09K 11/06* (2021.01)  
*H01L 51/0005* (2013.01)  
*H01L 51/0007* (2013.01)  
*H01L 51/0034* (2013.01)  
*H01L 51/005* (2013.01)

(72) 발명자

**청 신-룡**

독일 60320 프랑크푸르트 암 마인 발터-라이스케-슈트라쎈 37

**함부르거 마누엘**

독일 68199 만하임 브룬힐데슈트라쎈 5

**야치 안야**

독일 60489 프랑크푸르트 암 마인 하트슈타이너 슈트라쎈 12

(56) 선행기술조사문헌

JP2007527624 A\*  
JP2008503870 A  
JP2013533608 A  
JP2015185640 A  
W02007110665 A2

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 둘의 상이한 유기 용매, 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 를 함유하는 제형으로서:

- 제 1 유기 용매 A 는 수소 결합을 수용하거나 제공할 수 있는 기를 포함하고,
- 제 2 유기 용매 B 는 150 내지 350℃ 범위의 비점을 갖고, 제 2 유기 용매 B 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 용해도는  $\geq 5$  g/l 이고,

제 1 유기 용매 A 가 243 내지 350℃ 범위의 비점을 갖고,

상기 제형이 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 와 상이한 적어도 제 3 유기 용매 C 를 함유하고, 제 3 유기 용매 C 는 100 내지 300℃ 범위의 비점을 갖고, 이의 비점은 제 2 유기 용매 B 의 비점보다 적어도 10℃ 낮은 것을 특징으로 하는 제형.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가 수소 결합을 제공할 수 있는 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제형.

청구항 3

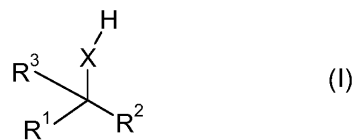
제 1 항에 있어서, 수소 결합을 제공할 수 있는 제 1 유기 용매 A 의 기가 OH- 또는 NH-기인 것을 특징으로 하는 제형.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가 하기 일반식 (I) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형:



[식 중,

X 는 0 또는  $\text{NR}^4$  이고,

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$  은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기서 하나 이상의 비(非)인접  $\text{CH}_2$  기는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^5-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{C}=\text{O}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  또는  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 비(非)방향족  $\text{R}^5$  라디칼로 치환될 수 있고, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기  $\text{R}^5$  는 함께 복수의 치환기  $\text{R}^5$  로 치환될 수 있는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있음) 이거나,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$  중 2 개는 함께 복수의 치환기  $\text{R}^5$  로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

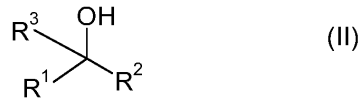
$\text{R}^4$  는 H, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 비방향족

R<sup>5</sup> 라디칼로 치환될 수 있음) 이고,

R<sup>5</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 임].

**청구항 6**

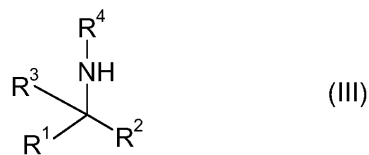
제 5 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가 하기 일반식 (II) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형:



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은 제 5 항에 정의된 바와 같음].

**청구항 7**

제 5 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가 하기 일반식 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형:



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 제 5 항에 정의된 바와 같음].

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -NH-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 비방향족 R<sup>5</sup> 라디칼로 치환될 수 있으며, R<sup>5</sup> 는 상기 정의된 바와 같음) 인, 일반식 (II) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -NH-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 비방향족 R<sup>5</sup> 라디칼로 치환될 수 있으며, R<sup>5</sup> 는 상기 정의된 바와 같음) 인, 일반식 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 10**

제 6 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가 R<sup>1</sup> 및/또는 R<sup>2</sup> 가 H 인 화학식 (II) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 11**

제 7 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가  $R^1$  및/또는  $R^2$  가 H 인 화학식 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 12**

제 7 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가  $R^4$  가 H 인 화학식 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 가  $\geq 20$  mN/m 의 표면 장력을 갖는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서, 제 1 유기 용매 A 의 함량이 제형 중 용매의 총량을 기준으로 5 내지 60 vol.-% 범위인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

제 1 항에 있어서, 제 2 유기 용매 B 의 함량이 제형 중 용매의 총량을 기준으로 5 내지 95 vol.-% 범위인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 17**

제 1 항에 있어서, 제 2 유기 용매 B 가 200 내지 300℃ 범위의 비점을 갖는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 18**

제 1 항에 있어서, 15 내지 50 mN/m 범위의 표면 장력을 갖는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 19**

제 1 항에 있어서, 1 내지 50 mPa's 범위의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 20**

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가  $\geq 10$  g/l 의 제 2 유기 용매 B 중 용해도를 갖는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 21**

제 1 항에 있어서, 제형 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 함량이 제형의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량-% 범위인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 22**

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가 유기 전도체, 유기 반도체, 유기 형광 화합물, 유기 인광 화합물, 유기 광흡수성 화합물, 유기 감광성 화합물, 유기 광감작제 및 기타 유기 광활성 화합물 또는 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속 착물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가 형광 방사체, 인광 방사체, 호스트 재료, 매트릭스 재료, 엑시톤 차단 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료, 정공 전도체 재료, 정공 주입 재료, n-도판트, p-도

판트, 와이드 밴드 갭 재료, 전자 차단 재료 및 정공 차단 재료로 이루어진 균으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 기능성 재료가 정공 주입, 정공 수송, 방사, 전자 수송 및 전자 주입 재료로 이루어진 균으로부터 선택되는 유기 반도체인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 반도체가 정공 주입, 정공 수송 및 방사 재료로 이루어진 균으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 26**

제 24 항에 있어서, 정공 주입 및 정공 수송 재료가 중합체성 화합물 또는 중합체성 화합물과 비-중합체성 화합물의 블렌드인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 27**

제 24 항에 있어서, 적어도 하나의 방사 재료가 3,000 g/mol 이하의 저분자량을 갖는 둘 이상의 상이한 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제형.

**청구항 28**

적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 둘의 용매가 혼합되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 3 항, 제 5 항 내지 제 14 항 및 제 16 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 따른 제형의 제조 방법.

**청구항 29**

제 1 항 내지 제 3 항, 제 5 항 내지 제 14 항 및 제 16 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 따른 제형을 표면 상에 침착시키거나, 프린팅하거나, 잉크젯 프린팅하고, 이어서 건조시켜 전계발광 소자의 적어도 하나의 층을 제조하는 것을 특징으로 하는, 전계발광 소자의 제조 방법.

**청구항 30**

제 1 항 내지 제 3 항, 제 5 항 내지 제 14 항 및 제 16 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 따른 제형을 표면 상에 침착시키거나, 프린팅하거나, 잉크젯 프린팅하고, 이어서 건조시켜 적어도 하나의 층을 제조하는 것을 특징으로 하는 전계발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 둘의 상이한 유기 용매, 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 를 함유하는 제형으로서, 제 1 유기 용매 A 는 수소 결합을 수용하거나 제공할 수 있는 기를 포함하고, 제 2 유기 용매 B 는 150 내지 350℃ 범위의 비점을 갖고, 제 2 유기 용매 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 용해도는  $\geq 5$  g/l 인 것을 특징으로 하는 제형, 및 이들 제형을 사용하여 제조된 전계발광 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 발광 소자 (OLED) 는 진공 침착 공정에 의해 오랫동안 제조되어 왔다. 잉크젯 프린팅과 같은 다른 기술은 비용 절감 및 스케일-업(scale-up) 가능성과 같은 장점 때문에 최근 철저히 조사되어 왔다. 다층 프린팅에서의 주요 과제 중 하나는 기판 상에 잉크의 균질한 침착을 획득하기 위한 관련 파라미터를 식별하는 것이다. 이러한 파라미터, 예컨대 표면 장력, 점도 또는 비점을 촉발시키기 위하여, 일부 첨가제가 제형에 첨가될 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0003] 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 과제는, 양호한 층 특성 및 효율적인 성능을 갖는 유기 반도체 층을 형성하기 위해 제어된 침착을 가능하게 하는 유기 반도체의 제형을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 과제는, 예를 들어 잉크젯 프린팅 방법을 사용하여 기판 상에 침착되고 건조되었을 때 탁월한 필름 균일성을 허용하여 양호한 층 특성 및 효율적인 성능을 제공하는 유기 반도체의 제형을 제공하는 것이다.
- [0004] JP 2015/191792 A2 에는, 제 1 및 제 2 용매에 용해된 기능성 층의 구성 재료 또는 이의 전구체로 구성된 용질이 개시되어 있으며, 제 1 용매는 제 1 용해도 파라미터 및 제 1 비점을 갖고, 제 2 용매는 제 1 용해도 파라미터보다 작은 제 2 용해도 파라미터 및 제 1 비점보다 낮은 제 2 비점을 갖고, 제 1 비점은  $\geq 250^{\circ}\text{C}$  이고, 제 2 비점은  $\geq 170^{\circ}\text{C}$  이고, 제 2 및 제 1 비점 간의 차이는  $\geq 40^{\circ}\text{C}$  이고, 제 2 용해도 파라미터는  $9.0 (\text{cal}/\text{cm}^2)^{1/2}$  이하이다.
- [0005] EP 2924083 A1 에는, 용질인 제 1 성분, 280 내지  $350^{\circ}\text{C}$  범위의 비점을 갖고, 제 1 성분에 대한 양호한 용매이고, 적어도 2 개의 방향족 고리, 방향족 글리콜 에테르, 지방족 글리콜 에테르, 지방족 아세테이트, 및 지방족 에스테르를 포함하는 방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유형인 제 2 성분, 및 200 내지  $300^{\circ}\text{C}$  범위의 비점을 갖고, 제 1 성분에 대한 양호한 용매이고, 방향족 탄화수소, 방향족 에테르, 및 지방족 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유형인 제 3 성분을 포함하고, 제 2 성분 및 제 3 성분을 포함하는 혼합 용매 중 제 2 성분의 비율은 10 wt% 이상인, 기능성 층 형성용 잉크가 개시되어 있다.
- [0006] US 2013/256636 A1 에는, 액체 코팅 방법에 의해 기능성 층을 형성하기 위한 기능성 층 잉크가 개시되어 있으며, 기능성 층 재료는 거대 분자 또는 저분자량 재료, 및 0.1 중량% 이상의 0.01 내지 0.05 Pa's 범위의 점도를 갖는 용매 A 및 0.01 Pa's 미만의 점도 및 용매 A 보다 낮은 비점을 갖는 용매 B 를 함유하는 혼합 용매를 함유하며, 혼합 용매는 0.02 Pa's 미만의 점도 및 200 내지  $350^{\circ}\text{C}$  범위의 비점을 갖는다.
- [0007] WO 2005/083814 A1 에서는, 적어도 3 개의 상이한 용매 A, B 및 C 의 용매 혼합물 중 적어도 하나의 고 분자량 성분을 함유하는 적어도 하나의 유기 반도체의 용액이 개시되어 있다. 용매 A 및 B 는 유기 반도체에 대한 양호한 용매이고, 용매 C 는 유기 반도체에 대한 불량한 용매이다.
- [0008] WO 2005/112145 A1 에서는, 적어도 하나의 고분자량 성분을 포함하는 적어도 하나의 유기 반도체, 및 유기 반도체에 대한 양호한 용매인 적어도 하나의 유기 용매 A, 및 유기 반도체에 대한 열악한 용매인 적어도 하나의 유기 용매 B 를 포함하고,  $b.p.(A) > b.p.(B)$  가 용매 A 및 B 의 비점에 적용되는 것을 특징으로 하는 단일-상, 액체 조성물 (용액) 이 개시되어 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 본 발명의 상기 과제는 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 둘의 상이한 유기 용매, 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 를 포함하는 제형으로서, 제 1 유기 용매 A 는 수소 결합을 수용하거나 제공할 수 있는 기를 포함하고, 제 2 유기 용매 B 는 150 내지  $350^{\circ}\text{C}$  범위의 비점을 갖고, 제 2 유기 용매 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 용해도는  $\geq 5 \text{ g/l}$  인 것을 특징으로 하는 제형을 제공함으로써 해결된다.
- [0010] 본 발명자들은 놀랍게도 본 발명의 제형의 사용이 효과적인 잉크 침착을 허용하여 양호한 층 특성 및 성능을 갖는 기능성 재료의 균일하고 잘 정의된 유기 층을 형성한다는 것을 발견하였다.

**도면의 간단한 설명**

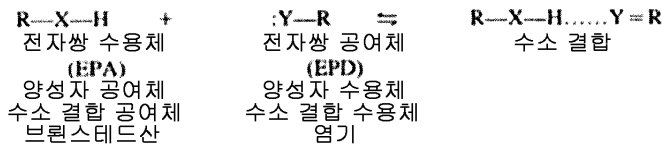
- [0011] 도 1 은, 기판, ITO 애노드, 정공 주입층 (HIL), 정공 수송층 (HTL), 녹색-방사층 (G-EML), 정공 차단층 (HBL), 전자 수송층 (ETL) 및 Al 캐소드를 함유하는 소자의 전형적인 층 구조를 나타낸다.  
 도 2 내지 7 은 참조예 및 작업예 1 내지 5 에서 제조된 필름의 필름 프로파일을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 구현예의 설명

[0013] 본 발명은 적어도 하나의 유기 기능성 재료 및 적어도 둘의 상이한 유기 용매, 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 를 함유하는 제형으로서, 제 1 유기 용매 A 는 수소 결합을 수용하거나 제공할 수 있는 기를 포함하고, 제 2 유기 용매 B 는 150 내지 350℃ 범위의 비점을 갖고, 제 2 유기 용매 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 용해도는  $\geq 5$  g/l 인 것을 특징으로 하는 제형에 관한 것이다.

[0014] 수소 결합 공여체/수용체의 명확한 정의는 *CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, second edition, Allan F. M Barton, 1991* 에서 확인할 수 있다. 하기 정의가 언급된다: "수소-결합 상호 작용은 전자 수용체가 브린스테드산인 루이스산-염기 반응의 특정 유형이다. 편리한 정의는 수소 결합이 공유 결합된 수소 원자에 의해 다른 원자에 형성된 제 2 결합이다. 하기 도식에서, 원자 X 및 Y 는 H, 예를 들어, C, N, P, O, S, F, Cl, Br, 또는 I 의 전기음성도보다 높은 전기음성도 (결합된 원자가 전자를 끌어 당기는 상대적인 경향) 를 갖는다:



[0015] 또한, 수소 결합 특성에 따른 액체의 Pimentel 및 McClellan (*The hydrogen Bond, W. H. Freeman, San Francisco, 1960*) 에 의한 분류가 널리 사용되고 있다:

- [0017] - 양성자 공여체, 예컨대 트리클로로메탄,
- [0018] - 양성자 수용체, 예컨대 케톤, 알데하이드, 에스테르, 에테르, 3차 아민, 방향족 탄화수소, 알켄,
- [0019] - 양성자 공여체/수용체, 예컨대 알콜, 카르복실산, 물, 1차 및 2차 아민.

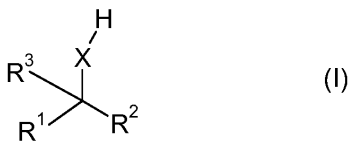
[0020] 바람직한 구현예

[0021] 바람직한 구현예에서, 제형은 제 1 유기 용매 A 가 수소 결합을 제공할 수 있는 기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 더 바람직한 구현예에서, 제형은 수소 결합을 제공할 수 있는 제 1 유기 용매 A 의 기가 OH- 또는 NH-기인 것을 특징으로 한다.

[0023] 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 와 상이한 적어도 제 3 유기 용매 C 를 함유하며, 제 3 유기 용매 C 는 100 내지 300℃ 범위의 비점을 갖고, 이의 비점은 제 2 유기 용매 B 의 비점보다 적어도 10℃ 낮다.

[0024] 하나의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 가 하기 일반식 (I) 에 따른 용매인 것을 특징으로 한다:



[0025] [식 중,

[0027] X 는 0 또는 NR<sup>4</sup> 이고,

[0028] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기서 하나 이상의 비(非)인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 비(非)방향족 R<sup>5</sup> 라디칼로 치환될 수 있고, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R<sup>5</sup> 는 함께 결과적으로

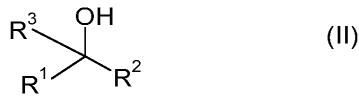


복수의 치환기 R<sup>5</sup> 로 치환될 수 있는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있음) 이거나, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중 2 개는 함께 결과적으로 복수의 치환기 R<sup>5</sup> 로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

[0029] R<sup>4</sup> 는 H, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 비방향족 R<sup>5</sup> 라디칼로 치환될 수 있음) 이고,

[0030] R<sup>5</sup> 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -S-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있음) 임].

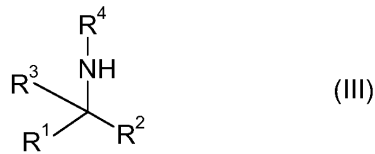
[0031] 하나의 더 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 가 하기 일반식 (II) 에 따른 용매인 것을 특징으로 한다:



[0032]

[0033] [식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은 상기 정의된 바와 같음].

[0034] 또 다른 더 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 가 하기 일반식 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 한다:



[0035]

[0036] [식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 상기 정의된 바와 같음].

[0037] 제 3 및 제 4 가장 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 가,

[0038] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 -O-, -NH-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 비방향족 R<sup>5</sup> 라디칼로 치환될 수 있으며, R<sup>5</sup> 는 상기 정의된 바와 같음) 인, 일반식 (II) 또는 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 한다.

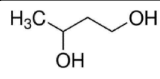
[0039] 더 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 가 R<sup>1</sup> 및/또는 R<sup>2</sup> 가 H 인 화학식 (II) 또는 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 한다.

[0040] 가장 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 가 R<sup>4</sup> 가 H 인 화학식 (III) 에 따른 용매인 것을 특징으로 한다.

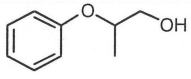
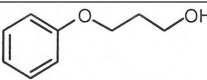
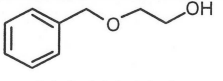
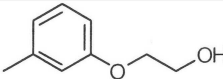
[0041] 바람직한 제 1 용매의 예 및 이들의 비점 (BP) 및 융점 (MP) 을 하기 표 1 에 나타냈다.

표 1

표 1: 바람직한 제 1 유기 용매 A 및 이들의 비점 (BP) 및 융점 (MP).

용매 A	BP (°C)	MP(°C)
 CAS 122-99-6 2-페녹시 에탄올	244	11
 CAS 770-35-4 1-페녹시-2-프로판올	243	RT 에서 액체
 CAS 2050-25-1 디에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르	311	RT 에서 액체
 CAS 55489-58-2 트리에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르	358	RT 에서 액체
$H_3C(CH_2)_2O(C_3H_6O)_3H$ CAS 55934-93-5 트리프로필렌 글리콜 모노부틸에테르	276	-75
 CAS 107-88-0 1,3-부탄디올	203	RT 에서 액체
 CAS 112-57-2 테트라에틸렌펜타민	340	-40

[0042]

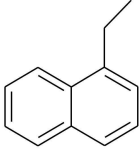
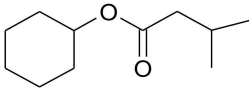
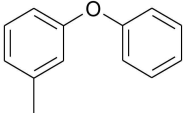
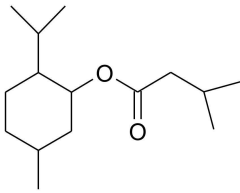
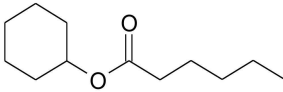
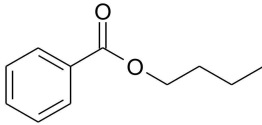
 CAS 4169-04-4 2-페녹시-1-프로판올	244	RT 에서 액체
 CAS 6180-61-6 3-페녹시-1-프로판올	277	RT 에서 액체
 CAS 622-08-2 2-(벤질옥시)에탄올	265	RT 에서 액체
 CAS 13605-19-1	263	RT 에서 액체

[0043]

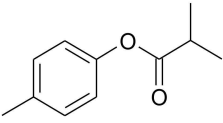
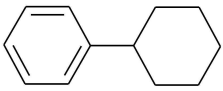
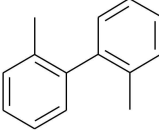
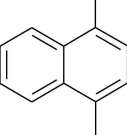
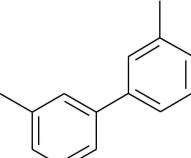
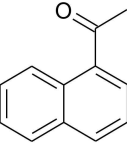
- [0044] 바람직하게는, 제 1 유기 용매 A 는  $\geq 20$  mN/m 의 표면 장력을 갖는다. 더 바람직하게는, 유기 용매 A 의 표면 장력은 25 내지 50 mN/m 범위, 가장 바람직하게는 28 내지 45 mN/m 범위이다.
- [0045] 바람직하게는, 제 1 유기 용매 A 는 150 내지 350°C 범위, 더 바람직하게는 175 내지 325°C 범위, 가장 바람직하게는 200 내지 300°C 범위의 비점을 갖는다.
- [0046] 제 1 용매 A 의 함량은 제형 중 용매의 총량을 기준으로 5 내지 60 vol.-% 범위, 바람직하게는 10 내지 60 vol.-% 범위, 더 바람직하게는 15 내지 55 vol.-% 범위, 가장 바람직하게는 20 내지 50 vol.-% 범위이다.
- [0047] 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 와 상이한 적어도 제 2 유기 용매 B 를 포함한다. 제 2 유기 용매 B 는 제 1 유기 용매 A 와 함께 사용된다.
- [0048] 적합한 제 2 유기 용매 B 는 바람직하게는 그 중에서도 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 예컨대 디-C<sub>1-2</sub>-알킬포름아미드, 황 화합물, 니트로 화합물, 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 (예를 들어, 염소화 탄화수소), 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 (예를 들어, 나프탈렌 유도체) 및 할로겐화 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소를 포함하는 유기 용매이다.
- [0049] 바람직하게는, 제 2 유기 용매 B 는 하기 군 중 하나로부터 선택될 수 있다: 치환된 및 미치환된 방향족 또는 선형 에테르, 예컨대 3-페녹시톨루엔 또는 아니솔; 치환된 또는 미치환된 아렌 유도체, 예컨대 자일렌; 치환된 또는 미치환된 인단, 예컨대 헥사메틸인단; 치환된 및 미치환된 방향족 또는 선형 케톤; 치환된 및 미치환된 헤테로사이클, 예컨대 피롤리딘, 피리딘, 피라진; 기타 플루오르화 또는 염소화 방향족 탄화수소, 치환된 또는 미치환된 나프탈렌, 예컨대 알킬 치환된 나프탈렌, 예컨대 1-에틸 나프탈렌.
- [0050] 특히 바람직한 제 2 유기 용매 B 는, 예를 들어, 1-에틸-나프탈렌, 2-에틸나프탈렌, 2-프로필나프탈렌, 2-(1-메틸에틸)-나프탈렌, 1-(1-메틸에틸)-나프탈렌, 2-부틸나프탈렌, 1,6-디메틸나프탈렌, 2,2'-디메틸바이페닐, 3,3'-디메틸바이페닐, 1-아세틸나프탈렌, 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-디하이드로나프탈렌, 1,2-디메틸나프탈렌, 1,3-벤조디옥솔, 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-메톡시나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 2,3-벤조푸란, 2,3-디하이드로벤조푸란, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 2,5-디메틸아니솔, 2,6-디메틸아니솔, 2-브로모-3-브로모메틸나프탈렌, 2-브로모메틸나프탈렌, 2-브로모나프탈렌, 2-에톡시나프탈렌, 2-이소프로필아니솔, 2-메틸아니솔, 2-메틸인돌, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 5-메톡시인단, 5-메톡시인돌, 5-tert-부틸-m-자일렌, 6-메틸퀴놀린, 8-메틸퀴놀린, 아세트페논, 아니솔, 벤조니트릴, 벤조티아졸, 벤질아세테이트, 브로모벤젠, 부틸페닐에테르, 시클로헥실벤젠, 데카하이드로나프탈, 디메톡시톨루엔, 3-페녹시톨루엔, 디페닐에테르, 프로피오펜, 헥실벤젠, 인단, 헥사메틸인단, 인렌, 이소크로메인, 쿠멘, m-시멘, 메시탈렌, 프로필벤젠, o-디클로로벤젠, 페넨톨, 에톡시벤젠, 페닐아세테이트, p-시멘, 프로피오펜, sec-부틸벤젠, t-부틸벤젠, 베라트룰, 피롤리딘, 디메틸아세트아미드, 및 데칼린이다.
- [0051] 제 2 유기 용매 B 는 150 내지 350°C 범위, 바람직하게는 175 내지 325°C 범위, 가장 바람직하게는 200 내지 300°C 범위의 비점을 갖는다.
- [0052] 제 2 유기 용매 B 의 함량은 제형 중 유기 용매의 총량을 기준으로 5 내지 95 vol.-% 범위, 바람직하게는 10 내지 75 vol.-% 범위, 더 바람직하게는 15 내지 70 vol.-% 범위, 가장 바람직하게는 20 내지 65 vol.-% 범위이다.
- [0053] 적어도 하나의 유기 기능성 재료는  $\geq 5$  g/l, 바람직하게는  $\geq 10$  g/l, 더 바람직하게는  $\geq 15$  g/l 인 제 2 유기 용매 B 중 용해도를 갖는다.

표 2

표 2: 바람직한 제 2 유기 용매 B 및 이들의 비점 (BP) 및 응점 (MP).

용매 B	BP (°C)	MP(°C)
 CAS 1127-76-0 1-에틸나프탈렌	258	-15
 CAS 7774-44-9 시클로헥실이소발레레이트	223	RT 에서 액체
 CAS 3586-14-9 3-페녹시톨루엔	271	RT 에서 액체
 CAS 16409-46-4 멘틸이소발레레이트	270	RT 에서 액체
 CAS 6243-10-3 시클로헥실헥사노에이트	255	RT 에서 액체
 CAS 136-60-7 부틸벤조에이트	249	RT 에서 액체

[0054]

 <p>CAS 103-93-5 p-톨릴이소부티레이트</p>	237	RT 에서 액체
 <p>CAS 827-52-1 시클로헥실벤젠</p>	239	RT 에서 액체
 <p>CAS 605-39-0 2,2'-디메틸바이페닐</p>	259	18
 <p>CAS 571-58-4 1,4-디메틸나프탈렌</p>	267	-18
 <p>CAS 612-75-9 3,3'-디메틸바이페닐</p>	279	5-7
 <p>CAS 941-98-0 1-아세틸나프탈렌</p>	302	10.5

[0055]

[0056]

바람직한 구현예에서, 본 발명의 제형은 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 와 상이한 적어도 제 3 유기 용매 C 를 포함한다. 제 3 유기 용매 C 는 제 1 유기 용매 A 및 제 2 유기 용매 B 와 함께 사용된다.

[0057]



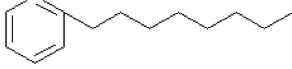
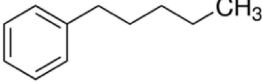
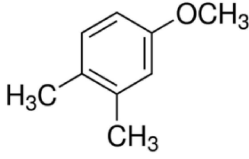
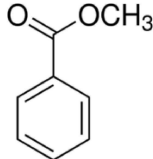
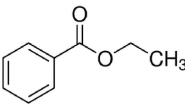
제 3 유기 용매 C 는 100 내지 300℃ 범위, 바람직하게는 125 내지 275℃ 범위, 가장 바람직하게는 150 내지 250℃ 범위의 비점을 갖는다. 뿐만 아니라, 제 3 유기 용매 C 의 비점은 제 2 유기 용매 B 의 비점보다 적어도 10℃, 바람직하게는 적어도 20℃, 더 바람직하게는 적어도 30℃ 낮다.

[0058]

제 3 유기 용매 C 의 함량은 제형 중 유기 용매의 총량을 기준으로 바람직하게는 1 내지 30 vol.-% 범위, 더 바람직하게는 3 내지 25 vol.-% 범위, 가장 바람직하게는 5 내지 20 vol.-% 범위이다.

표 3

표 3: 바람직한 제 3 유기 용매 C 및 이들의 비점 (BP) 및 융점 (MP).

용매 C	BP (°C)	MP (°C)
 CAS 112-40-3 도데칸	216	-10
 CAS 124-18-5 데칸	174	-29
 CAS 2189-60-8 1-페닐옥탄	261	-36
 CAS 538-68-1 펜틸벤젠	205	-75
 CAS 4685-47-6 3,4-디메틸아니솔	200	RT 에서 액체
 CAS 93-58-3 메틸벤조에이트	198	-12
 CAS 93-89-0 에틸벤조에이트	212	-34

[0059]

[0060]

제형 중 적어도 하나의 유기 기능성 재료의 함량은 제형의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량-% 범위, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량-% 범위, 더 바람직하게는 0.1 내지 5 중량-% 범위, 가장 바람직하게는 0.3 내지 5 중량-% 범위이다.

[0061]

뿐만 아니라, 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는 1 내지 50 mPa's 범위, 더 바람직하게는 2 내지 40 mPa's 범위, 가장 바람직하게는 2 내지 20 mPa's 범위의 점도를 갖는다.

[0062]

본 발명에 따른 제형 및 용매의 점도는 유형 Haake Mars III 의 1° 콘-플레이트(cone-plate) 회전식 레오미터 (Thermo Scientific) 로 측정된다. 상기 장비는 온도 및 전단 속도의 정확한 제어를 가능하게 한다. 점도의 측정은 25.0°C (+/- 0.2°C) 의 온도 및 500 s<sup>-1</sup> 의 전단 속도에서 수행된다. 각각의 샘플은 3 회 측정

되고, 수득된 측정값은 평균내어 진다.

- [0063] 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는 15 내지 50 mN/m 범위, 더 바람직하게는 20 내지 45 mN/m 범위, 가장 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 갖는다.
- [0064] 바람직하게는, 유기 용매 블렌드는 15 내지 50 mN/m 범위, 더 바람직하게는 20 내지 45 mN/m 범위, 가장 바람직하게는 25 내지 40 mN/m 범위의 표면 장력을 갖는다.
- [0065] 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 기체상에서 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 Kruss 사의 DSA 100 을 사용하여, 모든 표면 장력 측정을 수행하였다. 표면 장력은 소프트웨어 DSA4 에 의해 측정된다. 모든 측정은 20℃ 내지 25℃ 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 지속기간에 걸친 60 회 측정으로 측정되고, 이후 평균내어 진다. 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.
- [0066] 본 발명에 따른 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.
- [0067] 용어 유기 기능성 재료는, 특히 유기 반도체, 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. 유기 기능성 재료에는 나아가 전이 금속, 희토류, 란타나이드 및 악티나이드의 유기금속 착물이 포함된다.
- [0068] 유기 기능성 재료는 형광 방사체, 인광 방사체, 호스트 재료, 매트릭스 재료, 엑시톤 차단 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료, 정공 반도체 재료, 정공 주입 재료, n-도판트, p-도판트, 와이드 밴드 갭(wide-band-gap) 재료, 전자 차단 재료 및 정공 차단 재료로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0069] 유기 기능성 재료의 바람직한 구현에는 WO 2011/076314 A1 에 상세하게 개시되어 있으며, 상기 문헌의 내용은 본원에 참조로서 인용된다.
- [0070] 바람직한 구현예에서, 유기 기능성 재료는 정공 주입, 정공 수송, 방사, 전자 수송 및 전자 주입 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 반도체이다.
- [0071] 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 둘 이상의 상이한 화합물, 하나의 저분자량의 화합물 및 하나의 중합체 또는 2 개의 중합체 (블렌드) 를 포함할 수 있다.
- [0072] 유기 기능성 재료는 종종 이들의 프론티어 궤도의 특성을 통해 기술되며, 이는 하기에서 보다 상세히 설명된다. 분자 궤도, 특히 또한 최고 준위 점유 분자 궤도 (HOMO) 및 최저 준위 비점유 분자 궤도 (LUMO), 이들의 에너지 준위 및 재료의 최저 삼중항 상태  $T_1$  또는 최저 여기된 일중항 상태  $S_1$  의 에너지는 양자 화학 계산을 바탕으로 추정될 수 있다. 금속을 갖지 않는 유기 물질의 이들 특성을 계산하기 위해서는, 먼저 "Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 사용하여 기하학적 최적화가 수행된다. 이어서, 최적화된 기하학을 기반으로 에너지 계산이 수행된다. 여기에서는, "6-31G(d)" 베이스 세트 (전자 0, 스핀 일중항) 를 갖는 "TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91" 방법이 사용된다. 금속-함유 화합물의 경우, 기하학은 "Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" 방법을 통해 최적화된다. 에너지 계산은, "LanL2DZ" 베이스 세트가 금속 원자에 대해 사용되고, "6-31G(d)" 베이스 세트가 리간드에 대해 사용되는 차이점 외에는, 유기 물질에 대해 상기에서 기술한 방법과 유사하게 수행된다. 에너지 계산은 하트리 단위의 HOMO 에너지 준위 HEh 또는 LUMO 에너지 준위 LEh 를 제공한다. 순환 전압

전류법 측정에 대해 교정된 전자 볼트 단위의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 하기와 같이 결정된다:

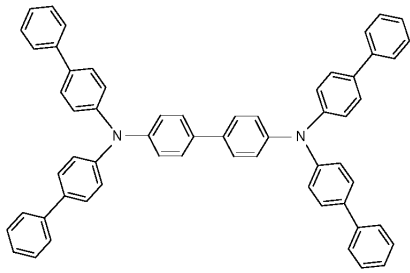
- [0073] HOMO(eV) = ((HEh\*27.212)-0.9899)/1.1206
- [0074] LUMO(eV) = ((LEh\*27.212)-2.0041)/1.385
- [0075] 본 출원의 목적을 위해, 이들 값은 재료의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위로서 각각 간주되어야 한다.
- [0076] 최저 삼중항 상태  $T_1$  은, 기재된 양자 화학 계산으로부터 발생하는 최저 에너지를 갖는 삼중항 상태의 에너지로서 정의된다.
- [0077] 최저 여기된 일중항 상태  $S_1$  은, 기재된 양자 화학 계산으로부터 발생하는 최저 에너지를 갖는 여기된 일중항 상태의 에너지로서 정의된다.
- [0078] 본원에 기재된 방법은 사용되는 소프트웨어 패키지와 독립적이며, 항상 동일한 결과를 제공한다. 이 목적을 위해 자주 사용되는 프로그램의 예는 "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) 및 Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.) 이다.
- [0079] 본원에서 정공 주입 재료로도 불리는, 정공 주입 특성을 갖는 화합물은 정공, 즉 양 전하의 애노드에서 유기층으로의 수송을 단순화시키거나 또는 촉진시킨다. 일반적으로, 정공 주입 재료는, 애노드의 준위 이상의 범위, 즉 일반적으로 적어도 -5.3 eV 인 HOMO 준위를 갖는다.
- [0080] 본원에서 정공 수송 재료로도 불리는, 정공 수송 특성을 갖는 화합물은, 일반적으로 애노드 또는 인접한 층, 예를 들어 정공 주입층으로부터 주입되는 정공, 즉 양 전하를 수송할 수 있다. 일반적으로, 정공 수송 재료는 바람직하게는 -5.4 eV 이상의 높은 HOMO 준위를 갖는다. 전자 소자의 구조에 따라, 또한 정공 주입 재료로서 정공 수송 재료를 사용하는 것이 가능할 수 있다.
- [0081] 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 갖는 바람직한 화합물은, 예를 들어, 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌-디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디하이드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란뿐만 아니라 이들의 유도체 및 높은 HOMO (HOMO = 최고 준위 점유 분자 궤도) 를 갖는 또 다른 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클을 포함한다.
- [0082] 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), 하이드라존 유도체 (US 3717462), 아실하이드라존, 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 다른 전기 전도성 거대 분자, 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 언급될 수 있다. 또한, 아릴아민 덴드리머 (JP Heisei 8 (1996) 193191), 단량체성 트리아릴아민 (US 3180730), 하나 이상의 비닐 라디칼 및/또는 활성 수소를 함유하는 하나 이상의 작용기를 함유하는 트리아릴아민 (US 3567450 및 US 3658520), 또는 테트라아릴디아민 (2 개의 3차 아민 단위는 아릴 기를 통해 연결된다) 을 사용하는 것이 가능하다. 보다 많은 트리아릴아미노기가 또한 분자 내에 존재할 수 있다. 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 부타디엔 유도체 및 퀴놀린 유도체, 예를 들어 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴놀살린헥사카르보니트릴이 또한 적합하다.
- [0083] 2 개 이상의 3차 아민 단위를 함유하는 방향족 3차 아민 (US 2008/0102311 A1, US 4720432 및 US 5061569), 예를 들어 NPD ( $\alpha$ -NPD = 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"-퀴터페닐, 마찬가지로 카르바졸 단위를 함유하는 3차 아민, 예를 들어 TCTA (= 4-(9H-카르바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카르바졸-9-일)페닐]벤젠아민) 이 바람직하다. 마찬가지로, US 2007/0092755 A1 에 따른 헥사아자트리페닐렌 화합물 및 프



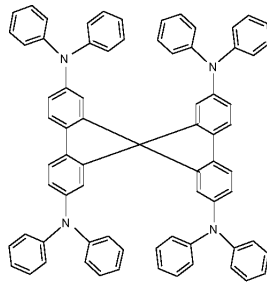
탈로시아닌 유도체 (예를 들어  $H_2Pc$ ,  $CuPc$  (= 구리 프탈로시아닌),  $CoPc$ ,  $NiPc$ ,  $ZnPc$ ,  $PdPc$ ,  $FePc$ ,  $MnPc$ ,  $ClAlPc$ ,  $ClGaPc$ ,  $ClInPc$ ,  $ClSnPc$ ,  $Cl_2SiPc$ ,  $(HO)AlPc$ ,  $(HO)GaPc$ ,  $VOpc$ ,  $TiOPc$ ,  $MoOPc$ ,  $GaPc-O-GaPc$ ) 가 바람직하다.

[0084]

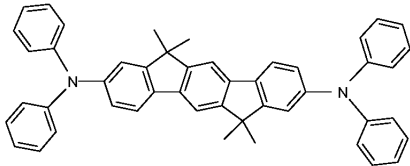
EP 1162193 B1, EP 650 955 B1, *Synth.Metals* **1997**, 91(1-3), 209, DE 19646119 A1, WO 2006/122630 A1, EP 1 860 097 A1, EP 1834945 A1, JP 08053397 A, US 6251531 B1, US 2005/0221124, JP 08292586 A, US 7399537 B2, US 2006/0061265 A1, EP 1 661 888 및 WO 2009/041635 에 개시되어 있는, 하기 화학식 (TA-1) 내지 (TA-12) 의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



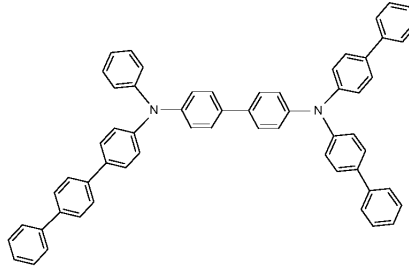
화학식 TA-1



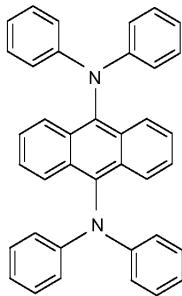
화학식 TA-2



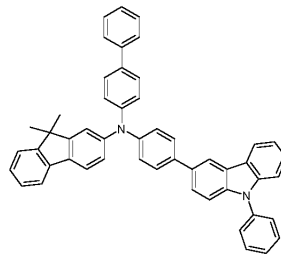
화학식 TA-3



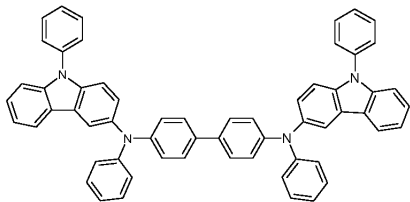
화학식 TA-4



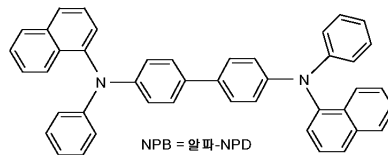
화학식 TA-5



화학식 TA-6

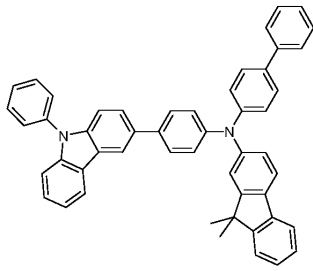


화학식 TA-7

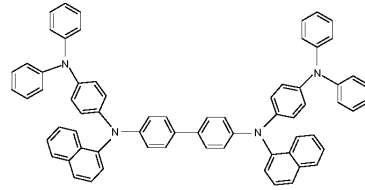


화학식 TA-8

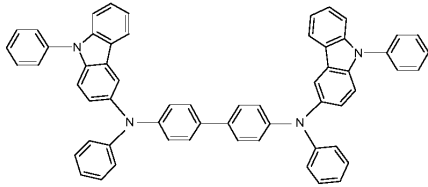
[0085]



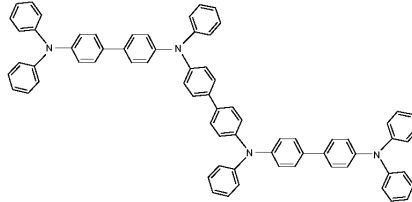
화학식 TA-9



화학식 TA-10



화학식 TA-11



화학식 TA-12

[0086]

[0087]

정공 주입 재료로서 사용될 수 있는 또 다른 화합물은 EP 0891121 A1 및 EP 1029909 A1 에 기재되어 있으며, 주입층은 일반적으로 US 2004/0174116 A1 에 기재되어 있다.

[0088]

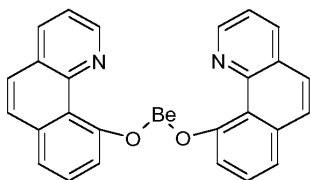
일반적으로 정공 주입 및/또는 정공 수송 재료로 사용되는 이들 아릴아민 및 헤테로사이클은 바람직하게는 -5.8 eV 초과 (대 진공 준위), 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과의 중합체의 HOMO 를 야기한다.

[0089]

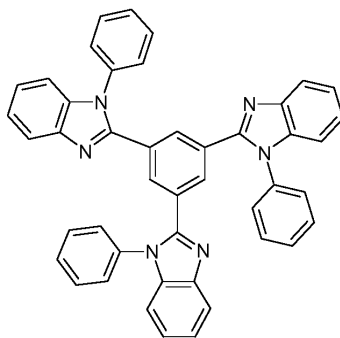
전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는 화합물은, 예를 들어, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페틸렌, 벤즈이미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 옥사이드 및 페나진 및 이들의 유도체, 또한 트리아릴보란 및 낮은 LUMO (LUMO = 최저 준위 비점유 분자 궤도) 를 갖는 또 다른 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이다.

[0090]

전자 수송 및 전자 주입층에 대하여 특히 적합한 화합물은 8-하이드록시퀴놀린의 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, 화학식 ET-1 참조), 부타디엔 유도체 (US 4356429), 헤테로시클릭 광학 증백제 (US 4539507), 벤즈이미다졸 유도체 (US 2007/0273272 A1), 예를 들어 TPBI (US 5766779, 화학식 ET-2 참조), 1,3,5-트리아진, 예를 들어 스피로바이폴루오레닐트리아진 유도체 (예를 들어 DE 10 2008 064200 에 따름), 피렌, 안트라센, 테트라센, 플루오렌, 스피로플루오렌, 텐드리머, 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 를 함유하는 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 다른 방향족 기를 통해 연결된 여러 페난트롤린 (US-2007-0252517 A1) 또는 안트라센에 연결된 페난트롤린 (US 2007-0122656 A1, 화학식 ET-4 및 ET-5 참조) 이다.



화학식 ET-1

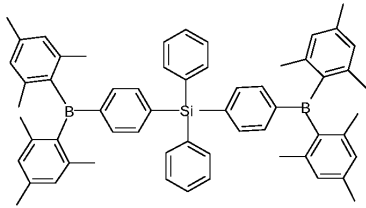


TPBI

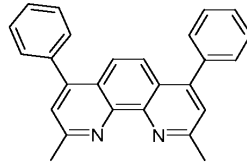
2,2',2''-(1,3,5-벤젠트리일)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)

화학식 ET-2

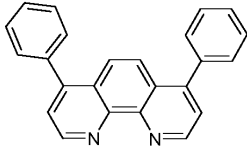
[0091]



화학식 ET-3



화학식 ET-4

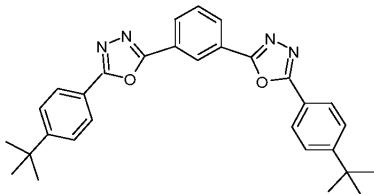


화학식 ET-5

[0092]

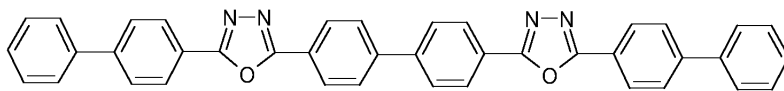
[0093]

마찬가지로, 헤테로시클릭 유기 화합물, 예를 들어 티오피란 디옥사이드, 옥사졸, 트리아졸, 이미다졸 또는 옥사디아졸이 적합하다. N 을 함유하는 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 사용의 예. 바람직한 화합물은 하기 화학식 (ET-6) 내지 (ET-10) 의 것이다:

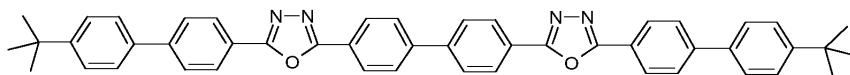


화학식 ET-6

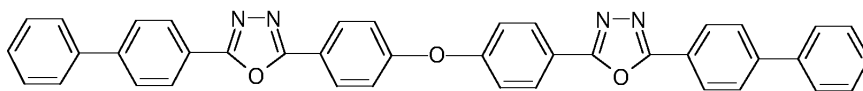
[0094]



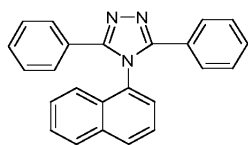
화학식 ET-7



화학식 ET-8



화학식 ET-9



화학식 ET-10

[0095]

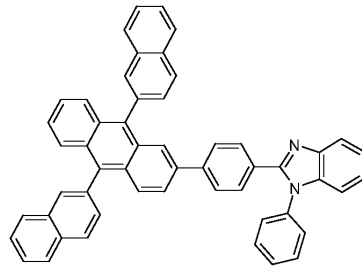
[0096]

또한, 플루오레논, 플루오레닐리덴메탄, 페릴렌테트라카본산, 안트라퀴논디메탄, 디페노퀴논, 안트론 및 안트라퀴논디에틸렌디아민 및 이들의 유도체와 같은 유기 화합물을 사용하는 것이 가능하다.

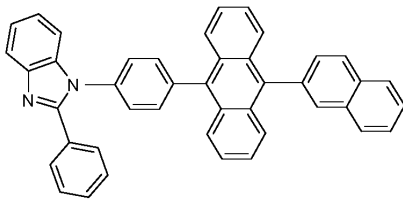
[0097]

2,9,10-치환된 안트라센 (1- 또는 2-나프틸 및 4- 또는 3-바이페닐을 가짐) 또는 2 개의 안트라센 단위를 함유

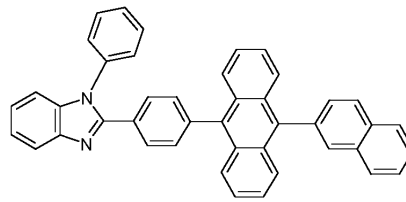
하는 분자가 바람직하다 (US 2008/0193796 A1, 화학식 ET-11 참조). 또한, 벤즈이미다졸 유도체에 대한 9,10-치환된 안트라센 단위의 연결이 매우 유리하다 (US 2006/147747 A 및 EP 1551206 A1, 화학식 ET-12 및 ET-13 참조).



화학식 ET-11



화학식 ET-12



화학식 ET-13

[0098]

[0099]

전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 화합물은 바람직하게는 -2.5 eV 미만 (대 진공 준위), 특히 바람직하게는 -2.7 eV 미만의 LUMO 를 야기한다.

[0100]

본 발명의 제형은 방사체를 포함할 수 있다. 상기 용어 방사체는, 임의의 유형의 에너지의 전달에 의해 일어날 수 있는 여기 후에, 빛의 방사에 의해 기저 상태로의 방사성 전이를 허용하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 2 가지 부류의 방사체, 즉 형광 및 인광 방사체가 공지되어 있다. 용어 형광 방사체는, 여기된 일중항 상태에서부터 기저 상태로의 방사성 전이가 일어나는 재료 또는 화합물을 나타낸다. 용어 인광 방사체는, 바람직하게는 전이 금속을 함유하는 발광 재료 또는 화합물을 나타낸다.

[0101]

방사체는, 도판트가 시스템에서 상기 기재한 특성을 일으키는 경우, 종종 도판트라고도 불린다. 매트릭스 재료 및 도판트를 포함하는 시스템에서의 도판트는, 혼합물에서의 비율이 보다 적은 성분을 의미하는 것으로 간주된다. 이에 상응하여, 매트릭스 재료 및 도판트를 포함하는 시스템에서의 매트릭스 재료는, 혼합물에서의 비율이 보다 큰 성분을 의미하는 것으로 간주된다. 따라서, 용어 인광 방사체는 또한, 예를 들어 인광 도판트를 의미하는 것으로 간주될 수 있다.

[0102]

빛을 방사할 수 있는 화합물은 특히 형광 방사체 및 인광 방사체를 포함한다. 이들은 특히 스티벤, 스티벤아민, 스티릴아민, 쿠마린, 루브렌, 로다민, 티아졸, 티아디아졸, 시아닌, 티오펜, 파라페닐렌, 페틸렌, 프탈로시아닌, 포르피린, 케톤, 퀴놀린, 이민, 안트라센 및/또는 피렌 구조를 함유하는 화합물을 포함한다. 실온에서조차도 고효율로 삼중항 상태에서부터 빛을 방사할 수 있는, 즉 에너지 효율의 증가를 빈번하게 야기하는, 전계 형광 대신에 전계 인광을 나타내는 화합물이 특히 바람직하다. 이 목적에 적합한 것은, 첫째로 36 초과와 원자 번호를 갖는 무거운 원자를 함유하는 화합물이다. 상기에서 언급한 조건을 만족시키는 d- 또는 f-전이 금속을 함유하는 화합물이 바람직하다. 여기에서, 8 내지 10 족으로부터의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 상응하는 화합물이 특히 바람직하다. 여기에서, 적합한 기능성 화합물은, 예를 들어 WO 02/068435 A1, WO 02/081488 A1, EP 1239526 A2 및 WO 2004/026886 A2 에 기재된 다양한 착물이다.

[0103]

형광 방사체로서 작용할 수 있는 바람직한 화합물은 하기의 예에 의해 기재된다. 바람직한 형광 방사체는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류에서 선택된다.

[0104]

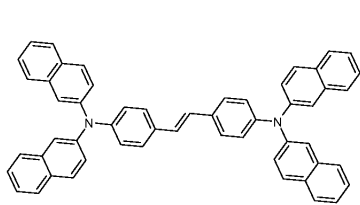
모노스티릴아민은, 하나의 치환된 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 간주된다. 디스티릴아민은, 2 개의 치환된 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 간주된다. 트리스티릴아민은, 3 개의 치환된 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하

는 것으로 간주된다. 테트라스티릴아민은, 4 개의 치환된 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 간주된다. 스티릴기는 특히 바람직하게는 스티벤이며, 이것은 또한 추가로 치환될 수 있다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 상기 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 의미에서의 아릴아민 또는 방향족 아민은, 질소에 직접 결합된 3 개의 치환된 또는 미치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 간주된다. 이들 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 중 하나 이상은 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는, 바람직하게는 축합된 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 간주된다. 방향족 안트라센디아민은, 2 개의 디아릴아미노기가 바람직하게는 2,6- 또는 9,10-위치에서 안트라센기에 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 간주된다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되며, 여기에서 디아릴아미노기는 바람직하게는 1-위치에서 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합된다.

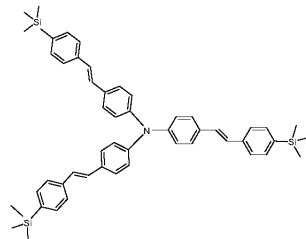
[0105] 또 다른 바람직한 형광 방사체는, 특히 WO 2006/122630 에 기재된 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민; 특히 WO 2008/006449 에 기재된 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민; 및 특히 WO 2007/140847 에 기재된 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민에서 선택된다.

[0106] 형광 방사체로서 사용될 수 있는 스티릴아민의 부류로부터의 화합물의 예는 WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 및 WO 2007/115610 에 기재된 치환된 또는 미치환된 트리스틸벤아민 또는 도판트이다. 디스티릴벤젠 및 디스티릴바이페닐 유도체는 US 5121029 에 기재되어 있다. 또 다른 스티릴아민은 US 2007/0122656 A1 에서 확인할 수 있다.

[0107] 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:



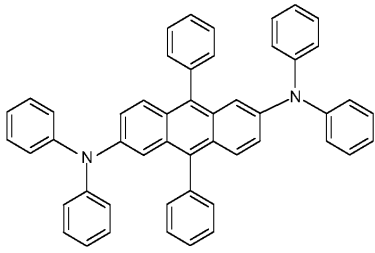
화학식 EM-1



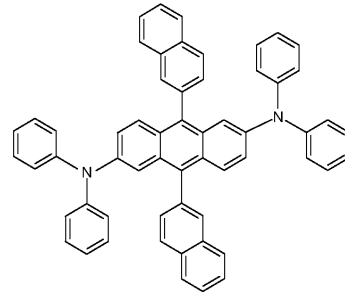
화학식 EM-2

[0108]

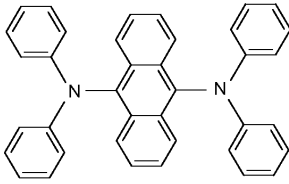
[0109] 특히 바람직한 트리아릴아민 화합물은 CN 1583691 A, JP 08/053397 A 및 US 6251531 B1, EP 1957606 A1, US 2008/0113101 A1, US 2006/210830 A, WO 2008/006449 및 DE 10 2008 035413 에 개시된 화학식 EM-3 내지 EM-15 의 화합물 및 이의 유도체이다:



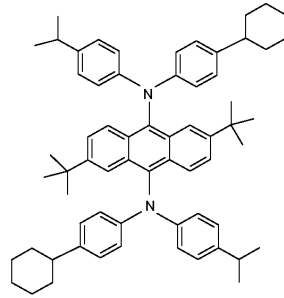
화학식 EM-3



화학식 EM-4

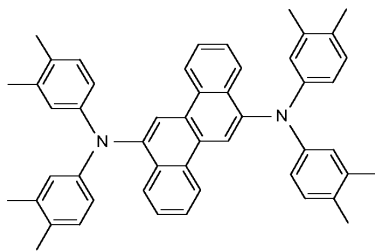


화학식 EM-5

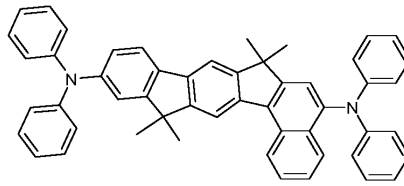


화학식 EM-6

[0110]

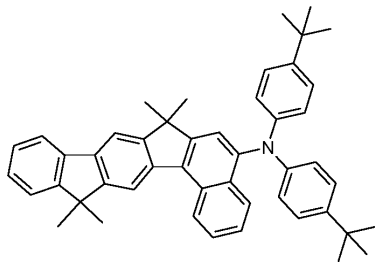


화학식 EM-7

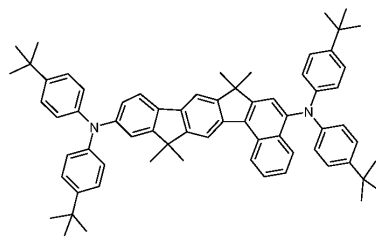


화학식 EM-8

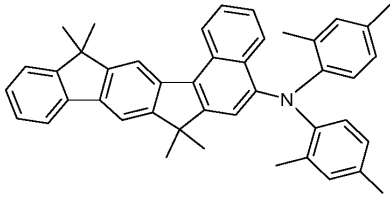
[0111]



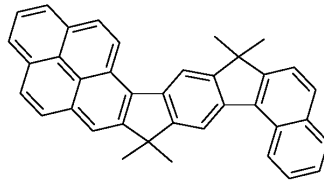
화학식 EM-9



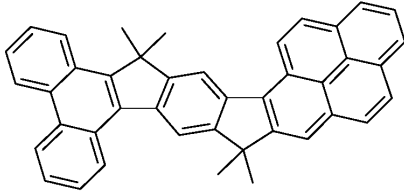
화학식 EM-10



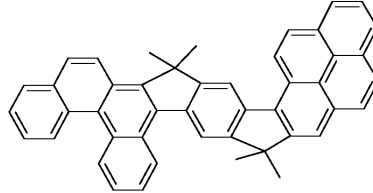
화학식 EM-11



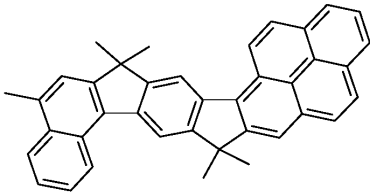
화학식 EM-12



화학식 EM-13



화학식 EM-14



화학식 EM-15

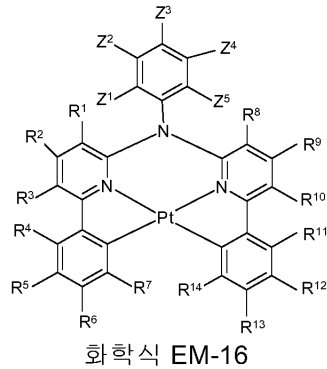
- [0112]
- [0113] 형광 방사체로서 사용될 수 있는 또 다른 바람직한 화합물은 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 (DE 10 2009 005746), 플루오렌, 플루오란텐, 페리플란텐, 인데노페릴렌, 페난트렌, 페릴렌 (US 2007/0252517 A1), 피렌, 크리센, 테카사이클렌, 코로넨, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 플루오렌, 스피로플루오렌, 루브렌, 쿠마린 (US 4769292, US 6020078, US 2007/0252517 A1), 피란, 옥사졸, 벤족사졸, 벤조티아졸, 벤즈이미다졸, 피라진, 신남산 에스테르, 디케토피롤로피롤, 아크리돈 및 퀴나크리돈 (US 2007/0252517 A1) 의 유도체에서 선택된다.
- [0114] 안트라센 화합물 중에서, 예를 들어 9,10-디페닐안트라센 및 9,10-비스(페닐에틸)안트라센과 같은 9,10-치환된 안트라센이 특히 바람직하다. 1,4-비스(9'-에틸닐안트라세닐)벤젠은 또한 바람직한 도판트이다.
- [0115] 마찬가지로, 루브렌, 쿠마린, 로다민, 퀴나크리돈, 예를 들어 DMQA (= N,N'-디메틸퀴나크리돈), 디시아노메틸렌 피란, 예를 들어 DCM (= 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란), 티오피란, 폴리메틴, 피릴륨 및 티아피릴륨 염, 페리플란텐 및 인데노페릴렌의 유도체가 바람직하다.
- [0116] 청색 형광 방사체는 바람직하게는 폴리방향족 화합물, 예를 들어 9,10-디(2-나프틸안트라센) 및 다른 안트라센 유도체, 테트라센, 크산텐, 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)이민-붕소 화합물 (US 2007/0092753 A1), 비스(아지닐)메텐 화합물 및 카르보스티릴 화합물의 유도체이다.
- [0117] 또 다른 바람직한 청색 형광 방사체는 [C.H. Chen et al.: "Recent developments in organic electroluminescent materials" Macromol. Symp. 125, (1997) 1 48 and "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices" Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143-222] 에 기재되어 있다.
- [0118] 또 다른 바람직한 청색 형광 방사체는 DE 10 2008 035413 에 개시된 탄화수소이다.
- [0119] 인광 방사체로서 작용할 수 있는 바람직한 화합물은 하기의 예에 의해 기재된다.
- [0120] 인광 방사체의 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 대해 종래 기술에 따라서 사용되며, 유기 전계발광의 분야에서 당업자에게 공지된 바와 같은 모든 인광성 착물이 적합하며, 당업자는 진보적인

단계 없이 추가의 인광성 착물을 사용할 수 있을 것이다.

[0121] 인광성 금속 착물은 바람직하게는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 또는 Re, 더 바람직하게는 Ir 을 함유한다.

[0122] 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. 청색을 위해, 모든 이들 화합물은, 예를 들어 플루오로, 시아노 및/또는 트리플루오로메틸 치환기로 치환될 수 있다. 보조 리간드는 바람직하게는 아세틸아세토네이트 또는 피콜린산이다.

[0123] 특히, 화학식 EM-16 의 Pt 또는 Pd 와 네자리 리간드의 착물이 적합하다.



[0124]

[0125] 화학식 EM-16 의 화합물은 US 2007/0087219 A1 에서 보다 상세히 기재되어 있으며, 여기에서 상기 화학식에서의 치환기 및 지수의 설명을 위해, 개시 목적으로 이 명세서를 참조한다. 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 et al. *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, 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 et al. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), 1622-1624) 이 있다.

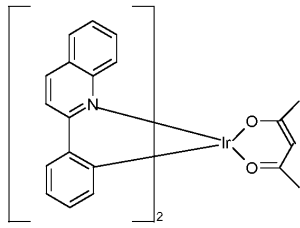
[0126] 마찬가지로, 예를 들어 Tb<sup>3+</sup> 및 Eu<sup>3+</sup> 와 같은 3가의 란탄족의 착물 (J. Kido et al. *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994), 2124, Kido et al. *Chem. Lett.* 657, 1990, US 2007/0252517 A1), 또는 Pt(II), Ir(I), Rh(I) 와 말레오니트릴 디티올레이트의 인광성 착물 (Johnson et al., *JACS* 105, 1983, 1795), Re(I) 트리카르보닐-다이민 착물 (특히, Wrighton, *JACS* 96, 1974, 998), 시아노 리간드 및 바이피리딜 또는 페난트롤린 리간드와의 Os(II) 착물 (Ma et al., *Synth. Metals* 94, 1998, 245) 이 적합하다.

[0127] 세자리 리간드를 갖는 또 다른 인광 방사체는 US 6824895 및 US 10/729238 에 기재되어 있다. 적색-방사 인광성 착물은 US 6835469 및 US 6830828 에서 확인된다.

[0128] 인광 도판트로서 사용될 수 있는 특히 바람직한 화합물은, 그 중에서도, 특히 US 2001/A1 및 *Inorg. Chem.*



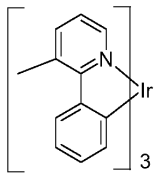
2001, 40(7), 1704-1711, JACS 2001, 123(18), 4304-4312 에 기재된 화학식 EM-17 의 화합물, 및 이들의 유도체이다.



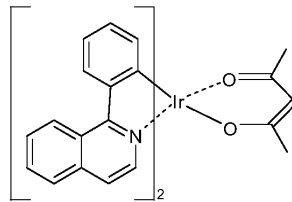
화학식 EM-17

- [0129] 유도체는 US 7378162 B2, US 6835469 B2 및 JP 2003/253145 A 에 기재되어 있다.
- [0130] 뿐만 아니라, US 7238437 B2, US 2009/008607 A1 및 EP 1348711 에 기재된 화학식 EM-18 내지 EM-21 의 화합물, 및 이의 유도체는 방사체로서 사용될 수 있다.

[0131] 뿐만 아니라, US 7238437 B2, US 2009/008607 A1 및 EP 1348711 에 기재된 화학식 EM-18 내지 EM-21 의 화합물, 및 이의 유도체는 방사체로서 사용될 수 있다.

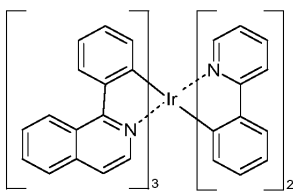


화학식 EM-18

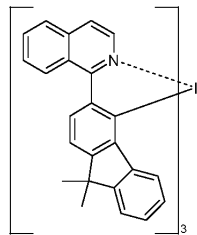


화학식 EM-19

[0132]



화학식 EM-20



화학식 EM-21

- [0133] 양자 점은 마찬가지로 방사체로서 사용될 수 있으며, 이들 재료는 WO 2011/076314 A1 에 상세히 개시되어 있다.
- [0134] 호스트 재료로서 특히 방사 화합물과 함께 사용되는 화합물은 다양한 부류의 물질로부터의 재료를 포함한다.

[0135] 호스트 재료는 일반적으로, 사용되는 방사체 재료보다 HOMO 와 LUMO 사이의 보다 큰 밴드갭을 갖는다. 또한, 바람직한 호스트 재료는 정공- 또는 전자 수송 재료의 특성을 나타낸다. 또한, 호스트 재료는 전자- 및 정공 수송 특성을 모두 가질 수 있다.

[0136] 호스트 재료는 일부 경우에 있어서, 특히 호스트 재료가 OLED 에서 인광 방사체와 함께 사용되는 경우, 매트릭스 재료라고도 불린다.

[0137] 특히 형광 도판트와 함께 사용되는 바람직한 호스트 재료 또는 공-호스트 재료는 올리고아릴렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌 또는 디아프틸안트라센), 특히 축합된 방향족 기를 함유하는 올리고아릴렌, 예를 들어 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 (DE 10 2009 005746, WO 2009/069566), 페난트렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오렌, 스피로플루오렌, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 데카사이클렌, 루브렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi = 4,4'-비스(2,2-디페닐에테닐)-1,1'-바이페닐 또는 스피로-DPVBi), 다지형 금속 착물 (예를 들어 WO 04/081017 에 따름), 특히 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착물, 예를 들어 AlQ<sub>3</sub> (= 알루미늄(III) 트리스(8-하이드록시퀴놀린)) 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)-4-(페닐페놀리놀레이토)알루미늄, 또한 이미다졸 킬레이트 (US 2007/0092753 A1) 및 퀴놀린-금속 착물, 아미노퀴놀린-금속 착물, 벤조퀴놀린-금속 착물, 정공 전도성 화합물 (예를 들어 WO 2004/058911 에 따름), 전자 전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폭사이드 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 회전 장애 이성질체 (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 부류에서 선택된다.

[0139] 호스트 재료 또는 공-호스트 재료로서 작용할 수 있는 특히 바람직한 화합물은 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌, 또는 이들 화합물의 회전 장애 이성질체를 포함하는, 올리고아릴렌의 부류에서 선택된다. 본 발명의 의미에서의 올리고아릴렌은 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 간주된다.

[0140] 바람직한 호스트 재료는 특히 하기 화학식 (H-1) 의 화합물에서 선택된다:



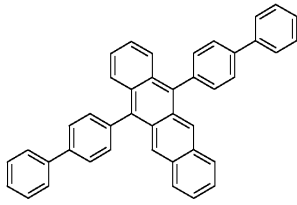
[0142] [식 중,  $\text{Ar}^4$ ,  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$  은, 각 경우에 동일하게 또는 상이하게, 임의로 치환될 수 있는, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, p 는 1 내지 5 의 범위의 정수를 나타내며;  $\text{Ar}^4$ ,  $\text{Ar}^5$  및  $\text{Ar}^6$  에서의  $\pi$  전자의 합은, p = 1 인 경우 30 이상이고, p = 2 인 경우 36 이상이고, p = 3 인 경우 42 이상임].

[0143] 화학식 (H-1) 의 화합물에 있어서, 기  $\text{Ar}^5$  는 특히 바람직하게는 안트라센을 나타내고, 기  $\text{Ar}^4$  및  $\text{Ar}^6$  은 9- 및 10-위치에서 결합되며, 여기에서 이들 기는 임의로 치환될 수 있다. 매우 특히 바람직하게는, 기  $\text{Ar}^4$  및/또는  $\text{Ar}^6$  중 하나 이상은 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3- 또는 9-페난트레닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐에서 선택되는 축합된 아릴 기이다. 안트라센-기반 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. 또한, 2 개의 안트라센 단위를 함유하는 화합물 (US 2008/0193796 A1), 예를 들어 10,10'-비스[1,1',4',1"]터페닐-2-일-9,9'-비스안트라세닐이 바람직하다.

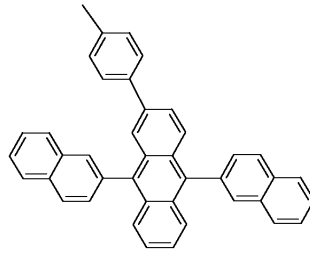
[0144] 또 다른 바람직한 화합물은 아릴아민, 스티릴아민, 플루오레세인, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 시클로펜타디엔, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 비스벤족사졸린, 옥사졸, 피리딘, 피라진, 이민, 벤조티아졸, 벤족사졸, 벤즈이미다졸의 유도체 (US 2007/0092753 A1), 예를 들어 2,2',2"- (1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸], 알다진, 스티벤, 스티릴아릴렌 유도체, 예를 들어 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]안트라센, 및 디스티릴아릴렌 유도체 (US 5121029), 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 디케토피롤로피롤, 폴리메틴, 신남산 에스테르 및 형광 염료이다.

[0145] 아릴아민 및 스티릴아민의 유도체, 예를 들어 TNB (= 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐) 이 특히 바람직하다. LiQ 또는 AlQ<sub>3</sub> 와 같은 금속-옥시노이드 착물은 공-호스트로서 사용될 수 있다.

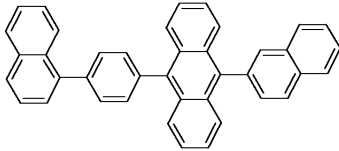
[0146] 올리고아릴렌을 매트릭스로서 갖는 바람직한 화합물은 US 2003/0027016 A1, US 7326371 B2, US 2006/043858 A, WO 2007/114358, WO 2008/145239, JP 3148176 B2, EP 1009044, US 2004/018383, WO 2005/061656 A1, EP 0681019B1, WO 2004/013073A1, US 5077142, WO 2007/065678 및 DE 10 2009 005746 에 개시되어 있으며, 여기에서 특히 바람직한 화합물은 화학식 H-2 내지 H-8 로 기재된다.



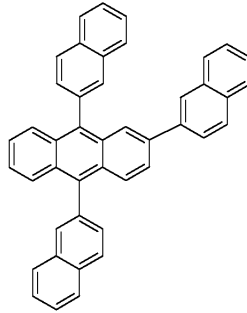
화학식 H-2



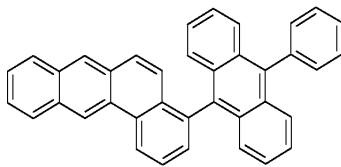
화학식 H-3



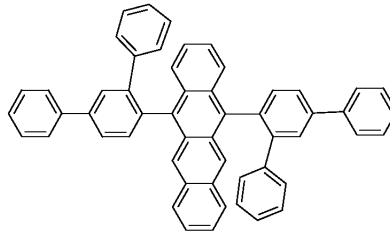
화학식 H-4



화학식 H-5

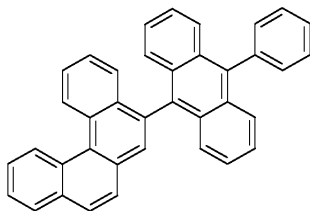


화학식 H-6



화학식 H-7

[0147]



화학식 H-8

[0148]

[0149]

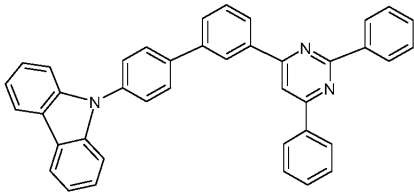
또한, 호스트 또는 매트릭스로서 사용될 수 있는 화합물은, 인광 방사체와 함께 사용되는 재료를 포함한다.

[0150]

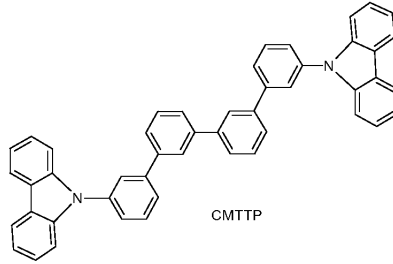
중합체에서 구조 요소로 사용될 수도 있는 이들 화합물은 CBP (N,N-비스카르바졸릴마이페닐), 카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 따름), 아자카르바졸 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584 또는 JP 2005/347160 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2004/093207 또는 DE 10 2008 033943 에 따름), 포스핀 옥사이드, 술폭사이드 및 술폰 (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 10 2008 017591 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 DE 10 2008 036982 에 따름), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 DE 10 2009 023155 및 DE 10 2009 031021 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 DE 10 2009 022858 에 따름), 트리아졸 유도체, 옥사졸 및 옥사졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 티오피란 디옥사이드 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 3차 방향족 아민, 스티릴아민, 아미노-치환된 켈콘 유도체, 인돌, 하이드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 디메틸리덴 화합물, 카르보다이

미드 유도체, 8-하이드록시퀴놀린 유도체의 금속 착물, 예를 들어  $AlQ_3$  (트리아릴아미노페놀 리간드를 또한 함유할 수 있다) (US 2007/0134514 A1), 금속 착물/폴리 실란 화합물, 및 티오펜, 벤조티오펜 및 디벤조티오펜 유도체를 포함한다.

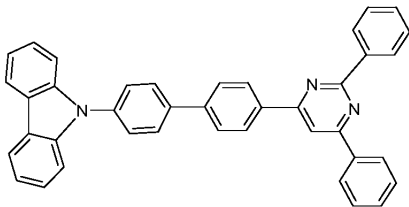
[0151] 바람직한 카르바졸 유도체의 예는 mCP (= 1,3-N,N-디카르바졸릴벤젠 (= 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카르바졸)) (화학식 H-9), CDBP (= 9,9'-(2,2'-디메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-디일)비스-9H-카르바졸), 1,3-비스(N,N'-디카르바졸릴)벤젠 (= 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠), PVK (폴리비닐카르바졸), 3,5-디(9H-카르바졸-9-일)바이페닐 및 CMTTP (화학식 H-10) 이다. 특히 언급되는 화합물은 US 2007/0128467 A1 및 US 2005/0249976 A1 (화학식 H-11 및 H-13) 에 개시되어 있다.



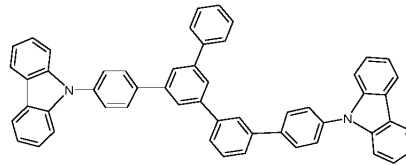
화학식 H-9



화학식 H-10

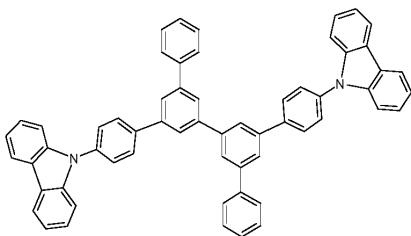


화학식 H-11



화학식 H-12

[0152]

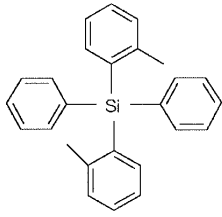


화학식 H-13

[0153]

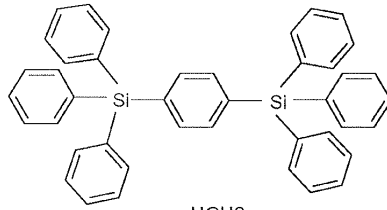
[0154] 바람직한 테트라아릴-Si 화합물은, 예를 들어 US 2004/0209115, US 2004/0209116, US 2007/0087219 A1 및 [H. Gilman, E.A. Zuech, Chemistry & Industry (London, United Kingdom), 1960, 120] 에 개시되어 있다.

[0155] 특히 바람직한 테트라아릴-Si 화합물은 화학식 H-14 내지 H-21 로 기재된다.



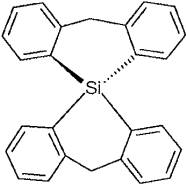
UGH1

화학식 H-14



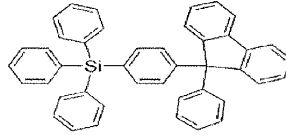
UGH2

화학식 H-15



UGH4

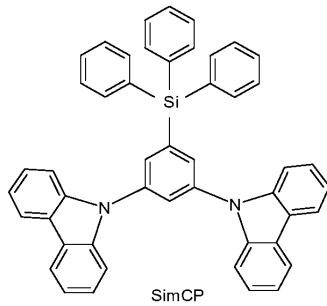
화학식 H-16



TPSi-F

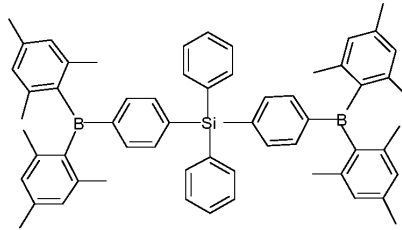
화학식 H-17

[0156]

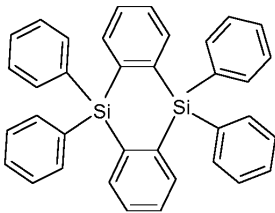


SimCP

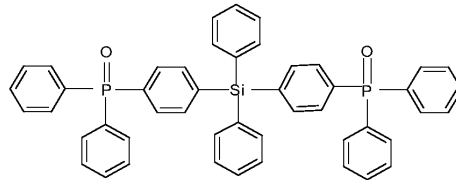
화학식 H-18



화학식 H-19



화학식 H-20

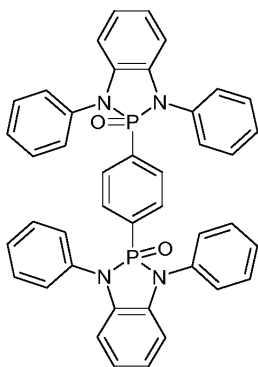


화학식 H-21

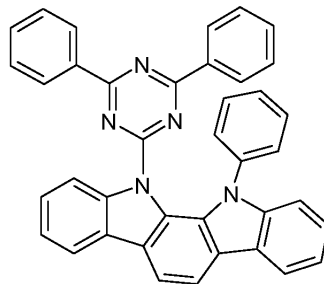
[0157]

[0158]

인광 도판트를 위한 매트릭스 제조에 특히 바람직한 4 족 화합물은 특히 DE 10 2009 022858, DE 10 2009 023155, EP 652273 B1, WO 2007/063754 및 WO 2008/056746 에 개시되어 있으며, 여기에서 특히 바람직한 화합물은 화학식 H-22 내지 H-25 로 기재된다.

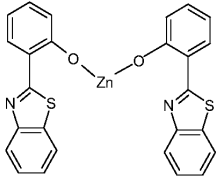


화학식 H-22

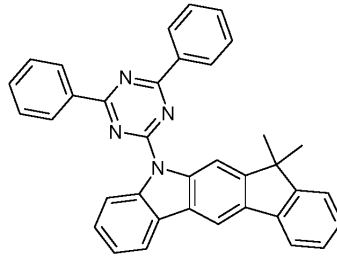


화학식 H-23

[0159]



화학식 H-24



화학식 H-25

[0160]

[0161]

본 발명에 따라서 사용될 수 있으며, 호스트 재료로서 작용할 수 있는 기능성 화합물과 관련하여, 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 물질이 특히 바람직하다. 이들은 바람직하게는 방향족 아민, 트리아진 유도체 및 카르바졸 유도체를 포함한다. 따라서, 카르바졸 유도체는 특히 놀랍게도 높은 효율을 나타낸다. 트리아진 유도체는 전자 소자의 예상외로 긴 수명을 야기한다.

[0162]

또한, 혼합물로서 복수의 상이한 매트릭스 재료, 특히 하나 이상의 전자 전도성 매트릭스 재료 및 하나 이상의 정공 전도성 매트릭스 재료를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 만약 그렇다면, 예를 들어 WO 2010/108579 에 기재된 바와 같은, 전하 수송 매트릭스 재료와, 유의한 정도로 전하 수송에 관여하지 않는 전기적으로 불활성인 매트릭스 재료의 혼합물을 사용하는 것이 마찬가지로 바람직하다.

[0163]

또한, 일중항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 개선시키며, 방사체 특성을 갖는 기능성 화합물의 지지체에 사용되는 화합물을 사용하여, 이들 화합물의 인광 특성을 개선시키는 것이 가능하다. 이 목적에 적합한 것은, 특히 예를 들어 WO 2004/070772 A2 및 WO 2004/113468 A1 에 기재된 바와 같은, 카르바졸 및 가교된 카르바졸 이량체 단위이다. 또한, 이 목적에 적합한 것은, 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폭사이드, 술폰, 실란 유도체 및, 예를 들어 WO 2005/040302 A1 에 기재된 바와 같은 유사한 화합물이다.

[0164]

n-도판트는 본원에서 환원제, 즉 전자 공여체를 의미하는 것으로 간주된다. n-도판트의 바람직한 예는 W(hpp)<sub>4</sub> 및 WO 2005/086251 A2 에 따른 다른 전자-풍부 금속 착물, P=N 화합물 (예를 들어 WO 2012/175535 A1, WO 2012/175219 A1), 나프틸렌카르보디이미드 (예를 들어 WO 2012/168358 A1), 플루오렌 (예를 들어 WO 2012/031735 A1), 자유 라디칼 및 디라디칼 (예를 들어 EP 1837926 A1, WO 2007/107306 A1), 피리딘 (예를 들어 EP 2452946 A1, EP 2463927 A1), N-헤테로시클릭 화합물 (예를 들어 WO 2009/000237 A1) 및 아크리딘, 뿐만 아니라 페나진 (예를 들어 US 2007/145355 A1) 이다.

[0165]

또한, 제형은 기능성 재료로서 와이드 밴드갭 재료를 포함할 수 있다. 와이드 밴드갭 재료는, US 7,294,849 의 개시 내용의 의미에서의 재료를 의미하는 것으로 간주된다. 이들 시스템은 전계발광 소자에서 특히 유리한 성능 데이터를 나타낸다.

[0166]

와이드 밴드갭 재료로서 사용되는 화합물은 바람직하게는 2.5 eV 이상, 바람직하게는 3.0 eV 이상, 특히 바람직하게는 3.5 eV 이상의 밴드갭을 가질 수 있다. 밴드갭은 특히 최고 준위 점유 분자 궤도 (HOMO) 및 최저 준위 비점유 분자 궤도 (LUMO) 의 에너지 준위에 의해 계산될 수 있다.

[0167]

또한, 제형은 기능성 재료로서 정공 차단 재료 (HBM) 를 포함할 수 있다. 정공 차단 재료는, 특히 이 재료가 방사층 또는 정공 전도성 층에 인접한 층의 형태로 배열되는 경우, 다층 시스템에서 정공 (양 전하) 의 투과를 방지하거나 또는 최소화하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 정공 차단 재료는 인접한 층에서의 정공 수송 재료보다 낮은 HOMO 준위를 갖는다. 정공 차단층은 종종 OLED 에서의 발광층과 전자 수송층 사이에 배열된다.

[0168]

기본적으로, 임의의 공지된 정공 차단 재료를 사용하는 것이 가능하다. 본 출원에서의 다른 곳에 기재된 다른 정공 차단 재료 이외에, 유리한 정공 차단 재료는 금속 착물 (US 2003/0068528), 예를 들어 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄(III) (BAIQ) 이다. Fac-트리스(1-페닐피라졸레이트-N,C2)이리듐(III) (Ir(ppz)<sub>3</sub>) 이 마찬가지로 이 목적에 사용된다 (US 2003/0175553 A1). 페난트롤린 유도체, 예를 들어 BCP, 또는 프탈이미드, 예를 들어 TMPP 가 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0169]

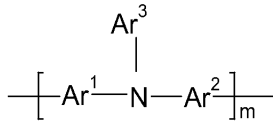
또한, 유리한 정공 차단 재료는 WO 00/70655 A2, WO 01/41512 및 WO 01/93642 A1 에 기재되어 있다.

[0170]

또한, 제형은 기능성 재료로서 전자 차단 재료 (EBM) 를 포함할 수 있다. 전자 차단 재료는, 특히 이 재료

가 방사층 또는 전자 전도성 층에 인접한 층의 형태로 배열되는 경우, 다층 시스템에서 전자의 투과를 방지하거나 또는 최소화하는 재료를 나타낸다. 일반적으로, 전자 차단 재료는 인접한 층에서의 전자 수송 재료보다 높은 LUMO 준위를 갖는다.

- [0171] 기본적으로, 임의의 공지된 전자 차단 재료를 사용하는 것이 가능하다. 본 출원에서의 다른 곳에 기재되어 있는 다른 전자 차단 재료 이외에, 유리한 전자 차단 재료는 전이 금속 착물, 예를 들어  $\text{Ir}(\text{ppz})_3$  이다 (US 2003/0175553).
- [0172] 전자 차단 재료는 바람직하게는 아민, 트리아릴아민 및 이의 유도체에서 선택될 수 있다.
- [0173] 뿐만 아니라, 제형에서 유기 기능성 재료로 사용될 수 있는 기능성 화합물은, 저분자량 화합물인 경우, 바람직하게는  $\leq 3,000 \text{ g/mol}$ , 더 바람직하게는  $\leq 2,000 \text{ g/mol}$ , 가장 바람직하게는  $\leq 1,000 \text{ g/mol}$  의 분자량을 갖는다.
- [0174] 특히 관심의 대상은, 또한 높은 유리 전이 온도에 의해 구별되는 기능성 화합물이다. 이와 관련하여, 제형에서 유기 기능성 재료로서 사용될 수 있는 특히 바람직한 기능성 화합물은, DIN 51005 에 따라서 결정되는,  $\geq 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 더 바람직하게는  $\geq 125 \text{ }^\circ\text{C}$ , 가장 바람직하게는  $\geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  의 유리 전이 온도를 갖는 것이다.
- [0175] 제형은 또한 유기 기능성 재료로서 중합체를 포함할 수 있다. 흔히 비교적 낮은 분자량을 갖는 유기 기능성 재료로 상기 기재된 화합물은 또한 중합체와 혼합될 수 있다. 마찬가지로, 이들 화합물을 중합체에 공유 결합시킬 수도 있다. 이는 특히 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르와 같은 반응성 이탈기, 또는 올레핀 또는 옥세탄과 같은 반응성, 중합성 기로 치환된 화합물로 가능하다. 이들은 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위한 단량체로 사용될 수 있다. 여기서 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 작용기 또는 보론산 작용기를 통해 또는 중합성 기를 통해 일어난다. 또한, 이러한 유형의 기를 통해 중합체를 가교시킬 수 있다. 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 가교 또는 비가교 층으로 사용될 수 있다.
- [0176] 유기 기능성 재료로 사용될 수 있는 중합체는 종종 상기 기재된 화합물의 메락에서 기재된 단위 또는 구조 요소, 특히 WO 02/077060 A1, WO 2005/014689 A2 및 WO 2011/076314 A1 에 개시되고 광범위하게 나열된 바와 같은 것들을 함유한다. 이들은 참조로서 본 출원에 포함된다. 기능성 재료는 예를 들어 다음과 같은 부류에서 유래할 수 있다:
- [0177] 군 1: 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;
- [0178] 군 2: 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 생성할 수 있는 구조 요소;
- [0179] 군 3: 군 1 및 2 에 관련되어 기재된 특성을 조합한 구조 요소;
- [0180] 군 4: 발광 특성을 갖는 구조 요소, 특히 인광기;
- [0181] 군 5: 소위 일중항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 개선시키는 구조 요소;
- [0182] 군 6: 수득된 중합체의 모폴로지(morphology) 또는 또한 발광 색상에 영향을 미치는 구조 요소;
- [0183] 군 7: 전형적으로 백본으로서 사용되는 구조 요소.
- [0184] 여기서 구조 요소는 또한 다양한 기능을 가질 수 있기 때문에, 명확한 지정이 유리하지 않다. 예를 들어, 군 1 의 구조 요소는 백본으로서 또한 작용할 수 있다.
- [0185] 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.
- [0186] 군 1 의 보다 바람직한 구조 요소는, 예를 들어, 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-*para*-페닐렌디아민, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 및 이들의 유도체 및 높은 HOMO 를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이다. 이러한 아릴아민 및 헤테로사이클은 바람직하게는 (진공 준위에 대하여)  $-5.8 \text{ eV}$  초과, 특히 바람직하게는  $-5.5 \text{ eV}$  초과 HOMO 를 갖는다.
- [0187] 특히, 하기 화학식 HTP-1 의 반복 단위를 적어도 하나 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체가 바람직하다:



**HTP-1**

[0188]

[0189]

[식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:

[0190]

$\text{Ar}^1$  은, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 단일 결합, 또는 임의로 치환될 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 기이고;

[0191]

$\text{Ar}^2$  는, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 임의로 치환될 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 기이고;

[0192]

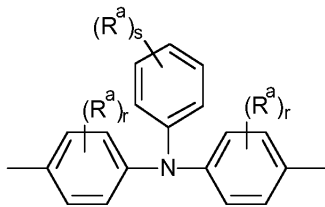
$\text{Ar}^3$  은, 각각의 경우 상이한 반복 단위에 대하여 동일하거나 상이하게, 임의로 치환될 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 기이고;

[0193]

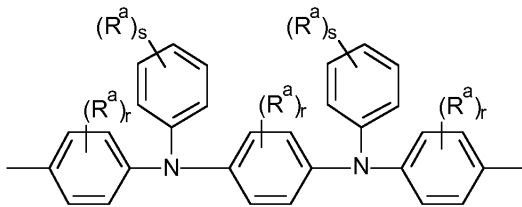
$m$  은 1, 2 또는 3 임].

[0194]

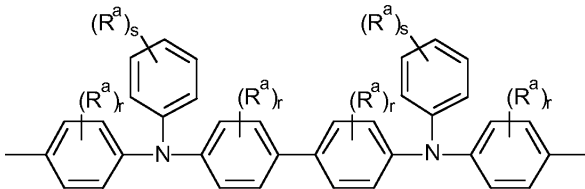
화학식 HTP-1A 내지 HTP-1C 의 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 HTP-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



**HTP-1A**



**HTP-1B**



**HTP-1C**

[0195]

[0196]

[식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:

[0197]

$\text{R}^a$  는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, 치환된 또는 미치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아릴알킬, 아릴옥시, 아릴티오, 알콕시카르보닐, 실릴 또는 카르복실 기, 할로젠 원자, 시아노 기, 니트로 기 또는 하이드록실 기이고;

[0198]

$r$  은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0199]

$s$  는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 임].



- [0200] 특히, 하기 화학식 HTP-2 의 반복 단위를 적어도 하나 함유하는, 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체가 바람직하다:
- [0201]  $-(T^1)_c-(Ar^7)_d-(T^2)_e-(Ar^8)_f-$  HTP-2
- [0202] [식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:
- [0203]  $T^1$  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;
- [0204]  $R^b$  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 하이드로카르빌 기 (이는 임의로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있음) 로부터 독립적으로 선택되고;
- [0205]  $R^0$  및  $R^{00}$  는 각각 독립적으로 H, 또는 탄소수 1 내지 40 의 임의로 치환된 카르빌 또는 하이드로카르빌 기 (이는 임의로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있음) 이고;
- [0206]  $Ar^7$  및  $Ar^8$  은, 서로 독립적으로, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 임의로 치환될 수 있고, 임의로 인접한 티오펜 또는 셀레노펜 기 중 하나 또는 둘 모두의 2,3-위치에 결합될 수 있음) 를 나타내고;
- [0207] c 및 e 는, 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 여기서  $1 < c + e \leq 6$  이고;
- [0208] d 및 f 는, 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4 임].
- [0209] 정공 수송 또는 정공 주입 특성을 갖는 중합체의 바람직한 예는, 특히 WO 2007/131582 A1 및 WO 2008/009343 A1 에 기재되어 있다.
- [0210] 군 2 의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성을 갖는 중합체는, 바람직하게는 상기 기재된 전자 주입 및/또는 전자 수송 재료에 해당하는 단위를 함유할 수 있다.
- [0211] 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 페나진 및 이들의 유도체, 뿐만 아니라 트리아릴보란 또는 낮은 LUMO 준위를 갖는 추가의 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클로부터 유도된다. 군 2 의 이러한 구조 요소는 바람직하게는 (진공 준위에 대하여) -2.7 eV 미만, 특히 바람직하게는 -2.8 eV 미만의 LUMO 를 갖는다.
- [0212] 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 방사체로서 작용할 수 있으며, 여기서 방사 색상이, 예를 들어 녹색, 적색 또는 황색으로 변할 수 있다. 따라서, 이의 사용은, 예를 들어 본래 청색을 방사하는 중합체에 의한 다른 방사 색상 또는 브로드 밴드 방사의 생성에 유리하다.
- [0213] 군 4 의 구조 요소를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 발광 특성을 갖는 중합체는, 바람직하게는 상기 기재된 방사체 재료에 상응하는 단위를 함유할 수 있다. 인광 기를 함유하는 중합체, 특히 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 상응하는 단위를 함유하는 상기 기재된 방사성 금속 착물이 바람직하다.
- [0214] 소위 일중항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 개선시키는 군 5 의 단위를 함유하는, 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는, 바람직하게는 인광 화합물, 바람직하게는 상기 기재된 군 4 의 구조 요소를 함유하는 중합체의 지지체에 이용될 수 있다. 여기에 중합체성 삼중항 매트릭스가 사용될 수 있다.
- [0215] 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.

[0216] 추가의 유기 기능성 재료는 바람직하게는 중합체의 모폴로지 및/또는 방사 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.

[0217] 이러한 유형의 구조 단위는 수득되는 중합체의 모폴로지 및/또는 방사 색상에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 구조 단위에 따라, 이러한 중합체는 또한 방사체로서 사용될 수 있다.

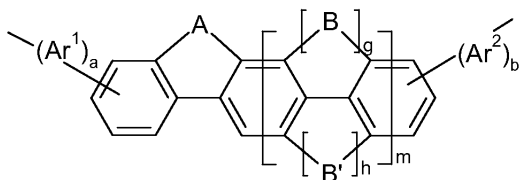
[0218] 따라서, 형광 OLED 의 경우, 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조 요소 또는 또한 톨란, 스티벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체 단위가 바람직하며, 이들은 각각 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있다. 여기서, 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6-, 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-바이페닐렌, 4,4"-테르페닐렌, 4,4'-바이-1,1'-나프틸렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스티베닐렌 또는 4,4"-비스스티릴아릴렌 유도체에서 유도된 기를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0219] 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는, 바람직하게는 흔히 백본으로서 사용되는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조를 함유하는, 군 7 의 단위를 함유한다.

[0220] 이에는, 특히 4,5-디하이드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라하이드로피렌 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-디하이드로페난트렌 유도체 (예를 들어 WO 2005/014689 A2 에 개시됨), 5,7-디하이드로디벤조세핀 유도체, 및시스- 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.

[0221] 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.

[0222] 특히 바람직한 군 7 의 구조 요소는 일반식 PB-1 로 표시된다:



화학식 PB-1

[0223]

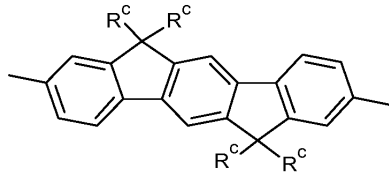
[0224] [식 중, 기호 및 지수는 하기 의미를 가짐:

[0225] A, B 및 B' 는 각각, 또한 상이한 반복 단위에 대하여, 동일하거나 상이하게, 바람직하게는  $-CR^cR^d-$ ,  $-NR^c-$ ,  $-PR^c-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-CS-$ ,  $-CSe-$ ,  $-P(=O)R^c-$ ,  $-P(=S)R^c-$  및  $-SiR^cR^d-$  로부터 선택되는 2가 기이고;

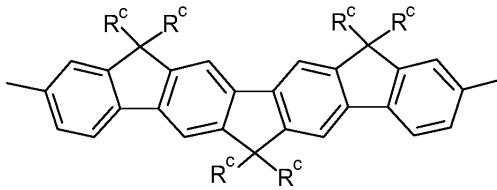
[0226]  $R^c$  및  $R^d$  는 각각의 경우, 독립적으로, H, 할로젠,  $-CN$ ,  $-NC$ ,  $-NCO$ ,  $-NCS$ ,  $-OCN$ ,  $-SCN$ ,  $-C(=O)NR^0R^0$ ,  $-C(=O)X$ ,  $-C(=O)R^0$ ,  $-NH_2$ ,  $-NR^0R^0$ ,  $-SH$ ,  $-SR^0$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2R^0$ ,  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-SF_5$ , 탄소수 1 내지 40 의 임의로 치환된 실릴, 카르빌 또는 하이드로카르빌 기 (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 스피로 기를 형성할 수 있고;

[0227] X 는 할로젠이고;

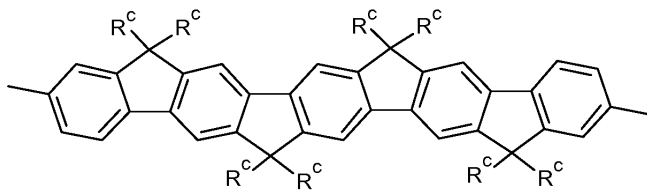
- [0228]  $R^0$  및  $R^{00}$  는 각각, 독립적으로, H, 또는 탄소수 1 내지 40 의 임의로 치환된 카르빌 또는 하이드로카르빌 기 (이는 임의로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있음) 이고;
- [0229]  $g$  는 각각의 경우, 독립적으로, 0 또는 1 이고,  $h$  는 각각의 경우, 독립적으로, 0 또는 1 이고, 여기서 하위단 위에서  $g$  및  $h$  의 합은 바람직하게는 1 이고;
- [0230]  $m$  은  $\geq 1$  의 정수이고;
- [0231]  $Ar^1$  및  $Ar^2$  는, 서로 독립적으로, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 임의로 치환될 수 있고, 인데노플루오렌기의 7,8-위치 또는 8,9-위치에 임의로 결합될 수 있음) 를 나타내고;
- [0232]  $a$  및  $b$  는, 서로 독립적으로, 0 또는 1 임].
- [0233] 기  $R^c$  및  $R^d$  가 이들 기에 결합된 플루오렌기와 함께 스피로 기를 형성하는 경우, 이러한 기는 바람직하게는 스피로바이플루오렌을 나타낸다.
- [0234] 하기 화학식 PB-1A 내지 PB-1E 의 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 PB-1 의 반복 단위가 특히 바람직하다:



화학식 PB-1A

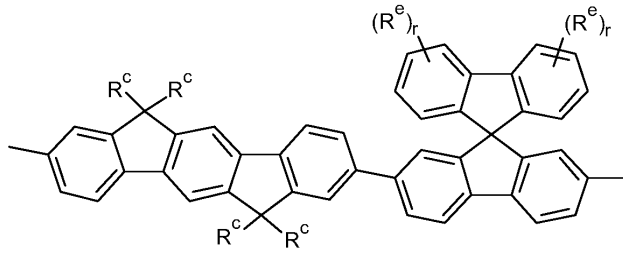


화학식 PB-1B

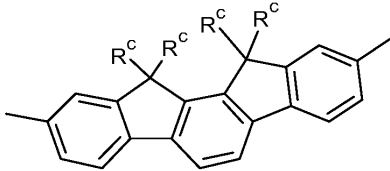


화학식 PB-1C

[0235]



화학식 PB-1D



화학식 PB-1E

[0236]

[0237]

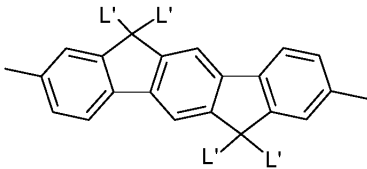
[식 중,  $R^c$  는 화학식 PB-1 에 대하여 상기 기재된 의미를 갖고,  $r$  은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고,  $R^e$  는 라디칼  $R^c$  와 동일한 의미를 가짐].

[0238]

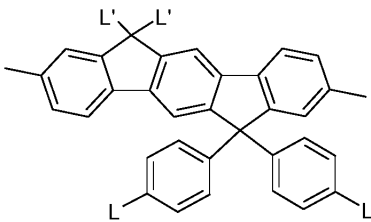
$R^e$  는 바람직하게는 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, -C(=O)X, -C(=O)R<sup>0</sup>, -NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, 탄소수 4 내지 40, 바람직하게는 6 내지 20 의 임의로 치환된 실릴, 아릴 또는 헤테로아릴 기, 또는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시 기이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F 또는 Cl 로 임의로 치환될 수 있고, 기 R<sup>0</sup>, R<sup>00</sup> 및 X 는 화학식 PB-1 에 대하여 상기 기재된 의미를 갖는다.

[0239]

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

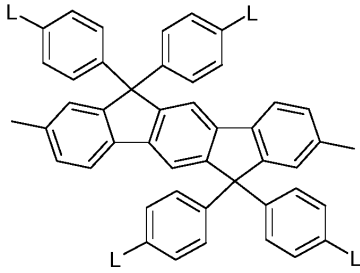


화학식 PB-1F

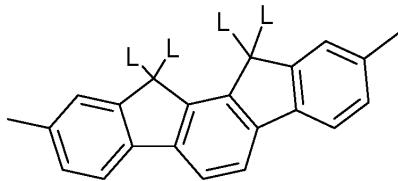


화학식 PB-1G

[0240]



화학식 PB-1H



화학식 PB-1I

- [0241]
- [0242] [식 중, 기호는 하기의 의미를 가짐:
- [0243] L 은 H, 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 12 의 임의로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시 기이고, 바람직하게는 H, F, 메틸, i-프로필, t-부틸, n-펜톡시 또는 트리플루오로메틸을 나타내고;
- [0244] L' 는 탄소수 1 내지 12 의 임의로 플루오르화된, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시 기이고, 바람직하게는 n-옥틸 또는 n-옥틸옥시를 나타냄].
- [0245] 본 발명을 수행하기 위하여, 상기 기재된 군 1 내지 7 의 구조 요소를 하나 초과로 함유하는 중합체가 바람직하다. 나아가, 상기 기재된 하나의 군으로부터의 구조 요소를 하나 초과로 함유하는, 즉 하나의 군으로부터 선택되는 구조 요소의 혼합물을 포함하는 중합체가 제공될 수 있다.
- [0246] 특히, 발광 특성을 갖는 적어도 하나의 구조 요소 (군 4), 바람직하게는 적어도 하나의 인광기 이외에, 부가적으로 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.
- [0247] 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  $\geq 5 \text{ mol}\%$ , 특히 바람직하게는 각각의 경우  $\geq 10 \text{ mol}\%$  인 경우, 놀라운 이점이 달성될 수 있다.
- [0248] 백색 방사성 공중합체의 제조는 특히 DE 10343606 A1 에 상세하게 기재되어 있다.
- [0249] 용해도를 개선시키기 위하여, 중합체는 상응하는 기를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 중합체가, 반복 단위 당 평균 적어도 2 개의 비방향족 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 0 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.
- [0250] 유기 기능성 재료로서 본 발명에 따라 이용되는 중합체는, 랜덤, 교대 또는 위치규칙적 (regioregular) 공중합체, 블록 공중합체 또는 이러한 공중합체 형태의 조합일 수 있다.
- [0251] 추가의 구현예에서, 유기 기능성 재료로서 이용되는 중합체는 측쇄를 갖는 비(非)공액 중합체일 수 있으며, 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 방사체를 갖는 적어도 하나의 단위 및/또는 적어도 하나의 전하 수송 단위를 함유한다 (특히 US 7250226 B2 에 개시됨). 추가의 인광 중

합체는, 특히 JP 2007/211243 A2, JP 2007/197574 A2, US 7250226 B2 및 JP 2007/059939 A 에 기재되어 있다.

- [0252] 보다 바람직한 구현예에서, 비공액 중합체는 스페이서 단위에 의해 서로 연결되는 백본 단위를 함유한다. 백본 단위 기반의 비공액 중합체를 기반으로 하는 이러한 삼중항 방사체의 예는, 예를 들어 DE 102009023154 에 개시되어 있다.
- [0253] 보다 바람직한 구현예에서, 비공액 중합체는 형광 방사체로서 고안될 수 있다. 측쇄를 갖는 비공액 중합체를 기반으로 하는 바람직한 형광 방사체는, 측쇄에 안트라센 또는 벤즈안트라센 기, 또는 이러한 기의 유도체를 함유하며, 이러한 중합체는, 예를 들어 JP 2005/108556, JP 2005/285661 및 JP 2003/338375 에 개시되어 있다.
- [0254] 이러한 중합체는 흔히 전자 또는 정공 수송 재료로서 이용될 수 있으며, 여기서 이러한 중합체는 바람직하게는 비공액 중합체로서 고안된다.
- [0255] 나아가, 제형에서 유기 기능성 재료로서 이용되는 기능성 화합물은 바람직하게는, 중합체성 화합물의 경우,  $\geq 10,000$  g/mol, 특히 바람직하게는  $\geq 20,000$  g/mol, 특히 바람직하게는  $\geq 40,000$  g/mol 의 분자량  $M_w$  을 갖는다.
- [0256] 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, 매우 특히 바람직하게는 40,000 내지 300,000 g/mol 범위이다. 분자량  $M_w$  은 내부 폴리스티렌 표준에 대하여 GPC (= 겔 투과 크로마토그래피) 를 이용하여 측정된다.
- [0257] 기능성 화합물의 설명에 대하여 상기 인용된 문헌은 개시의 목적으로 본 출원에 참조로서 인용된다.
- [0258] 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. 방사층이, 예를 들어 매트릭스 또는 호스트 재료와 조합으로 방사체를 포함하는 경우, 제형은, 유기 기능성 재료로서, 정확하게, 본 출원의 다른 부분에서 보다 상세하게 기재된 바와 같은, 매트릭스 또는 호스트 재료와 방사체의 혼합물을 포함한다.
- [0259] 상기 성분 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, 부산제, 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.
- [0260] 본 발명은 또한 전자 소자의 기능성 층의 제조에 사용될 수 있는 적어도 하나의 유기 기능성 재료, 및 적어도 둘의 상이한 유기 용매, 바람직하게는 적어도 셋의 상이한 유기 용매가 혼합되는 본 발명에 따른 제형의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0261] 본 발명에 따른 제형은 바람직한 전자적 또는 광전자적 성분, 예컨대 OLED 의 제조에 요구되는 바와 같이, 유기 기능성 재료가 층에 존재하는, 하나의 층 또는 다층 구조의 제조에 이용될 수 있다.
- [0262] 본 발명의 제형은 바람직하게는 기판에 적용되는 층들 중 하나 또는 기판 상의 기능성 층의 형성에 이용될 수 있다. 기판은 बैं크(bank) 구조를 갖거나 갖지 않을 수 있다.
- [0263] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제형이 기판에 적용되고 건조되는, 전자 소자의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0264] 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.
- [0265] 기판 또는 이미 적용된 기능성 층에의 본 발명에 따른 제형의 적용 후, 상기 기재된 연속상으로부터 용매를 제거하기 위하여 건조 단계가 수행될 수 있다. 건조는 바람직하게는 기포 형성을 방지하고 균일한 코팅을 수득하기 위하여, 비교적 저온에서 및 비교적 장기간 동안 수행될 수 있다. 건조는 바람직하게는 80 내지 300 °C, 더 바람직하게는 150 내지 250 °C, 가장 바람직하게는 160 내지 200 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 여기서 건조는 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar 내지 2 bar 범위, 더 바람직하게는  $10^{-2}$  mbar 내지 1 bar 범위, 가장 바

람직하게는  $10^{-1}$  mbar 내지 100 mbar 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 건조 과정 동안, 기판의 온도는  $-15^{\circ}\text{C}$  내지  $250^{\circ}\text{C}$  로 달라질 수 있다. 건조의 기간은 달성하고자 하는 건조 정도에 따라 다르며, 여기서 소량의 물이 임의로 비교적 고온에서, 및 바람직하게는 수행되어야 하는 소결과 조합으로 제거될 수 있다.

- [0266] 또한, 상이하거나 동일한 기능성 층의 형성과 함께, 공정이 수 회 반복될 수 있다. 여기서, 형성된 기능성 층의 가교가, 예를 들어 EP 0 637 899 A1 에 개시된 바와 같이, 이의 용해를 방지하기 위하여 일어날 수 있다.
- [0267] 본 발명은 또한 전자 소자의 제조 방법에 의해 획득할 수 있는 전자 소자에 관한 것이다.
- [0268] 상기 언급한 전자 소자의 제조 방법에 의해 획득할 수 있는 적어도 하나의 유기 기능성 재료를 포함하는 적어도 하나의 기능성 층을 갖는 전자 소자에 관한 것이다.
- [0269] 전자 소자는 애노드, 캐소드 및 중간에 적어도 하나의 기능성 층을 포함하는 소자를 의미하며, 이 기능성 층은 적어도 하나의 유기 또는 유기금속 화합물을 포함한다.
- [0270] 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 광전 (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), 더 바람직하게는 유기 전계 발광 소자 (OLED) 또는 중합체성 전계발광 소자 (PLED) 이다.
- [0271] 활성 성분은 일반적으로 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 또는 무기 재료이며, 이들 활성 성분은 전자 소자의 특성, 예를 들어 이의 성능 및/또는 이의 수명에 영향을 주고, 유지시키며 및/또는 개선시키고, 예를 들어 전하 주입, 전하 수송 또는 전하 차단 재료이며, 그러나 특히 방사 재료 및 매트릭스 재료이다. 따라서, 전자 소자의 기능성 층의 제조에 사용될 수 있는 유기 기능성 재료는 바람직하게는 전자 소자의 활성 성분을 포함한다.
- [0272] 유기 전계발광 소자는 본 발명의 바람직한 구현예이다. 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 하나 이상의 방사층을 포함한다.
- [0273] 또한, 매트릭스와 함께, 2 개 이상의 삼중항 방사체의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서, 단파 방사 스펙트럼을 갖는 삼중항 방사체는 장파 방사 스펙트럼을 갖는 삼중항 방사체에 대한 공-매트릭스로서 작용한다.
- [0274] 이러한 경우, 방사층 중 매트릭스 재료의 비율은, 형광 방사층의 경우 바람직하게는 50 내지 99.9 부피%, 더 바람직하게는 80 내지 99.5 부피%, 가장 바람직하게는 92 내지 99.5 부피% 이고, 인광 방사층의 경우 85 내지 97 부피% 이다.
- [0275] 따라서, 도판트의 비율은, 형광 방사층의 경우 바람직하게는 0.1 내지 50 부피%, 더 바람직하게는 0.5 내지 20 부피%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 8 부피% 이고, 인광 방사층의 경우 3 내지 15 부피% 이다.
- [0276] 유기 전계발광 소자의 방사층은 또한 복수의 매트릭스 재료 (혼합-매트릭스 시스템) 및/또는 복수의 도판트를 포함하는 시스템을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 마찬가지로, 도판트는 일반적으로 시스템 중 그 비율이 보다 작은 재료이고, 매트릭스 재료는 시스템 중 그 비율이 보다 큰 재료이다. 하지만, 개별적인 경우, 시스템 중 개별적인 매트릭스 재료의 비율은 개별적인 도판트의 비율보다 작을 수 있다.
- [0277] 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 2 또는 3 가지 상이한 매트릭스 재료, 더 바람직하게는 2 가지 상이한 매트릭스 재료를 포함한다. 여기서 2 가지 재료 중 하나는 바람직하게는 정공 수송 특성을 갖는 재료이고, 나머지 재료는 전자 수송 특성을 갖는 재료이다. 하지만, 혼합-매트릭스 성분의 목적하는 전자 수송 및 정공 수송 특성은 또한 단일 혼합-매트릭스 성분에 주로 또는 전부 조합될 수 있으며, 여기서 추가 혼합-매트릭스 성분(들)은 다른 기능을 충족시킨다. 여기서, 2 가지 상이한 매트릭스 재료는 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1, 더 바람직하게는 1:10 내지 1:1, 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 추가의 상세한 내용은, 예를 들어 WO 2010/108579 에서 확인할 수 있다.
- [0278] 이러한 층 이외에, 유기 전계발광 소자는 또한 추가의 층, 예를 들어 각각의 경우 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 엑시톤 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 수송층은, 예를 들어 금속 산화물, 예컨대 MoO<sub>3</sub> 또는 WO<sub>3</sub>, 또는 (퍼)플루오르화된 전자-결핍 방향족 화합물로 p-도핑되고/되거나, 하나 이상의 전자 수송층은 n-도핑될 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어 전계발광 소자에서 엑시톤 차단 기능을 갖고/갖거나 전하 균형을 제어하는 중간층이, 2 개의 방사층 사이에 도입될 수 있다. 하지만, 각각의 이러한 층이 반드시 존재해야 할 필요는 없다는 점에 유의해야 한다. 이러한 층은 상기 정의된 바와 같은 본 발명에 따른 제형의 사용시에도 마찬가지로 존재할 수 있다.

- [0279] 본 발명의 추가의 구현예에서, 소자는 복수의 층을 포함한다. 본 발명에 따른 제형은 본원에서 바람직하게는 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송, 전자 주입 및/또는 방사층의 제조에 이용될 수 있다.
- [0280] 따라서, 본 발명은 정공 주입, 정공 수송, 방사, 전자 수송, 전자 주입, 전하 차단 및/또는 전하 생성층으로부터의 3 개 이상의 층, 바람직한 구현예에서는 모든 상기 층을 포함하는 전자 소자로서, 하나 이상의 층이 본 발명에 따라 이용되는 제형에 의해 수득된 전자 소자에 관한 것이다. 층, 예를 들어 정공 수송 및/또는 정공 주입층의 두께는, 바람직하게는 1 내지 500 nm 범위, 더 바람직하게는 2 내지 200 nm 범위일 수 있다.
- [0281] 소자는 또한 본 발명에 따른 제형의 사용에 의해 적용되지 않는 추가의 저분자량 화합물 또는 중합체로부터 구축된 층을 포함할 수 있다. 이는 또한 고 진공에서 저분자량 화합물의 증발에 의해 제조될 수 있다.
- [0282] 또한, 이용되는 화합물은 순수한 물질로서가 아니라, 임의의 목적하는 유형의 추가의 중합체성, 올리고머성, 덴드리머성 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (블렌드) 로서 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이는 예를 들어 전자적 특성을 개선시키거나, 그 자체로 방사할 수 있다.
- [0283] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 제형은 방사층에 호스트 재료 또는 매트릭스 재료로서 이용되는 유기 기능성 재료를 포함한다. 본원에서 제형은 호스트 재료 또는 매트릭스 재료 이외에 상기 기재된 방사체를 포함할 수 있다. 여기서, 유기 전계발광 소자는 하나 이상의 방사층을 포함할 수 있다. 복수의 방사층이 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 방사 최대값을 가짐으로써, 전체적으로 백색 방사를 야기하며, 즉 형광 또는 인광을 나타낼 수 있는 각종 방사 화합물이 방사층에 사용된다. 3 개의 층이 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 방사를 나타내는 3 층 시스템이 매우 특히 바람직하다 (기본 구조에 대하여, 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 백색 방사 소자는, 예를 들어 LCD 디스플레이의 백라이트로서 또는 일반 조명 적용에 있어서 적합하다.
- [0284] 또한, 복수의 OLED 가 서로 겹치게 배치됨으로써, 달성되는 광 수율에 대한 효율을 추가로 증가시킬 수 있다.
- [0285] 광의 커플링 아웃(coupling-out)을 개선하기 위하여, OLED 에서 광 방출 측 상의 최종 유기층은, 총 반사율의 감소를 유도하도록, 예를 들어 나노-발포체 형태일 수 있다.
- [0286] 또한, 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 적용되고, 여기서 재료가 진공 승화 장치 내에서 10<sup>-5</sup> mbar 미만, 바람직하게는 10<sup>-6</sup> mbar 미만, 더 바람직하게는 10<sup>-7</sup> mbar 미만의 압력에서 증기 침착에 의해 적용되는 유기 전계발광 소자가 바람직하다.
- [0287] 또한, 본 발명에 따른 전자 소자의 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기상 침착) 공정에 의해 또는 캐리어 기체 승화에 의해 적용되고, 여기서 재료가 10<sup>-5</sup> mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용될 수 있다.
- [0288] 또한, 본 발명에 따른 전자 소자의 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 목적하는 프린팅 공정, 예를 들어 스크린 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅 또는 오프셋 프린팅, 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미지화(light induced thermal imaging), 열 전사 프린팅) 또는 잉크젯 프린팅에 의해 제조될 수 있다.
- [0289] 소자는 통상적으로 캐소드 및 애노드 (전극) 를 포함한다. 전극 (캐소드, 애노드) 은, 고 효율의 전자 또는 정공 주입을 보장하기 위하여, 이의 밴드 에너지가 인접한 유기층의 밴드 에너지와 가능한 근접하도록 하는 방식으로, 본 발명의 목적을 위하여 선택된다.
- [0290] 캐소드는 바람직하게는 금속 착물, 낮은 일함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 각종 금속을 포함하는 다층 구조를 포함한다 (금속은 예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란탄족 (예를 들어 Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등)). 다층 구조의 경우, 비교적 높은 일함수를 갖는 추가의 금속, 예를 들어 Ag 및 Ag



나노와이어 (Ag NW) 가, 또한 상기 금속 이외에 사용될 수 있고, 이러한 경우, 금속의 조합, 예를 들어, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 가 일반적으로 사용된다. 또한, 금속성 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 얇은 중간층의 재료를 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 이를 위하여, 예를 들어, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드뿐 아니라, 상응하는 산화물 또는 탄산염 (예를 들어 LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF 등) 도 적합하다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.1 내지 10 nm, 더 바람직하게는 0.2 내지 8 nm, 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

[0291] 애노드는 바람직하게는 높은 일함수를 갖는 재료를 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 대하여 4.5 eV 초과인 포텐셜을 갖는다. 이를 위하여, 한편으로는 높은 산화환원 포텐셜을 갖는 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 이 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용에 있어서, 하나 이상의 전극은 유기 재료의 조사 (O-SC) 또는 광의 커플링-아웃 (OLED/PLED, O-레이저) 을 가능하게 하기 위하여 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명 애노드를 사용한다. 여기서, 바람직한 애노드 재료는 전도성, 혼합 금속 산화물이다. 산화인듐주석 (ITO) 또는 산화인듐아연 (IZO) 이 특히 바람직하다. 뿐만 아니라 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 중합체, 예를 들어 폴리(에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린 (PANI) 또는 이러한 중합체의 유도체가 바람직하다. 뿐만 아니라 p-도핑된 정공 수송 재료가 정공 주입층으로서 애노드에 적용되는 것이 바람직하며, 여기서 적합한 p-도판트는 금속 산화물, 예를 들어 MoO<sub>3</sub> 또는 WO<sub>3</sub>, 또는 (피)플루오르화 전자-결핍 방향족 화합물이다. 보다 적합한 p-도판트는 HAT-CN (헥사시아노헥사아자트리페닐렌) 또는 Novald 사의 화합물 NDP9 이다. 이러한 유형의 층은 낮은 HOMO, 즉 큰 값의 HOMO 를 갖는 재료에 정공 주입을 용이하게 한다.

[0292] 일반적으로, 선행 기술에 따라 상기 층에 사용되는 모든 재료가 추가 층에 사용될 수 있고, 당업자는 진보적인 단계 없이 전자 소자에서 각각의 이러한 재료와 본 발명에 따른 재료를 조합할 수 있을 것이다.

[0293] 소자의 수명은 물 및/또는 공기 존재 하에서 극적으로 단축되기 때문에, 이러한 소자는 적용에 따라, 공지된 방식 그 자체로 구조화되고, 접촉부와 함께 제공되고, 최종적으로 밀폐 밀봉된다.

[0294] 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:

[0295] 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.

[0296] 2. 본 발명에 따른 제형은 종래의 방법을 사용하여 가공될 수 있기 때문에, 이에 의한 비용 이점이 또한 달성될 수 있다.

[0297] 3. 본 발명에 따른 제형에 이용되는 유기 기능성 재료는 임의의 특별한 제한 없이 적용되어, 본 발명의 방법이 포괄적으로 이용될 수 있도록 한다.

[0298] 4. 본 발명의 제형을 사용하여 수득 가능한 코팅은, 특히 코팅의 균일성에 있어서, 탁월한 품질을 나타낸다.

[0299] 상기 언급된 이러한 이점은 다른 전자적 특성의 저하를 동반하지 않는다.

[0300] 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 제공되는 대안적인 특징으로 대체될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 각각의 특징은, 달리 언급되지 않는 한, 일반적인 시리즈의 일례로서 또는 동등하거나 유사한 특징으로서 간주되어야 한다.

[0301] 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.

[0302] 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.

[0303] 본 발명에 개시된 기술적 행위에 대한 교시는 추출 및 다른 예와 조합될 수 있다.

[0304] 본 발명은 실시예를 참조로 하기에 보다 상세하게 예시되지만, 이에 의해 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0305] 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.

[0306] 작업예

[0307] A) 필름 형성

[0308] 표 4 에 나타낸 바와 같이 정공 주입층 (HIL) 에 대해 6 개의 잉크를 제조 하였다. 잉크를 잉크젯 프링팅하고 건조 후에 필름 프로파일을 측정하였다. 도 2 에서 볼 수 있는 바와 같이, 용매 3-페녹시 톨루엔을 기준으로 선택하였고, U-형 필름 프로파일을 나타냈다. 수소 결합을 함유하는 용매 (실시예 1 에서 디에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르 및 실시예 2 에서 트리에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르) 를 첨가함으로써, 필름 프로파일은 상당한 개선을 나타냈고, 평탄한 필름을 획득할 수 있었다. 또 다른 수소 결합을 함유하는 용매, 2-페녹시 에탄올을 용매 1-에틸나프탈렌 (실시예 3) 에 첨가하였다. 필름 프로파일은 평탄한 필름 형성을 나타냈다. 뿐만 아니라, 각각 수소 결합을 갖는 용매 (2-페녹시 에탄올; 실시예 4 및 5) 를 함유하는 3-용매 시스템도 시험하였으며, 기본보다 훨씬 더 평탄한 필름을 나타냈다.

[0309] 2 μm 스타일러스가 있는 KLA-Tencor Corporation 의 프로파일-미터 알파-스텝 D120 을 사용하여 필름 프로파일을 측정하였다. 평탄도 인자(flatness factor)는 다음 공식으로 계산되고 평탄도를 결정하는 데 사용된다:

$$\text{평탄도 인자} = \frac{\left| \left( H_{\text{엣지}} - H_{\text{센터}} \right) \right|}{H_{\text{센터}}} \times 100\%$$

[0310]

[0311] 식 중,

[0312]  $H_{\text{엣지}}$  는 엣지의 높이이고,  $H_{\text{센터}}$  는 센터의 높이이다.

[0313] 평탄도 인자가 10% 이하일 때 필름은 평탄한 것으로 간주된다.

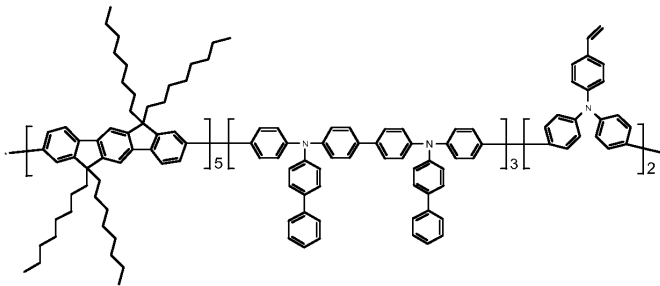
**표 4**

표 4: 수소 결합을 함유하는 용매 시스템 및 이들의 상응하는 프로파일

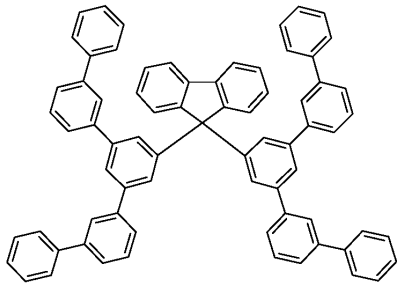
	용매(들)	비율 (%)	도면에 나타낸 필름 프로파일	평탄도 인자 (%)	필름 프로파일
참조예	3-페녹시 톨루엔	100	2	45	U-형
실시예 1	디에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르	5	3	3	평탄
	3-페녹시 톨루엔	95			
실시예 2	트리에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르	5	4	5	평탄
	3-페녹시 톨루엔	95			
실시예 3	2-페녹시 에탄올	55	5	7	평탄
	1-에틸나프탈렌	45			
실시예 4	2-페녹시 에탄올	40	6	4	평탄
	1-에틸나프탈렌	20			
	펜틸벤젠	40			
실시예 5	2-페녹시 에탄올	45	7	15	약간 U-형
	1,4-디메틸나프탈렌	35			
	펜틸벤젠	20			

[0314]

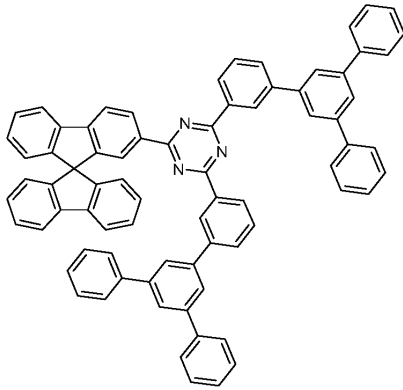
- [0315] B) 소자 성능
- [0316] 잉크가 소자 성능에 적합한지 추가로 확인하기 위해, 표 4의 HIL 잉크의 몇 가지 예를 선택하여 소자를 제조하였다. 소자 구조는 표 1에 나타났다.
- [0317] 제조 과정의 설명
- [0318] 미리 구조화된 ITO 및 बैं크 재료로 덮인 유리 기판을 이소프로판올에서 그 다음 탈이온수에서 초음파 세척한 다음, 에어-건을 사용하여 건조시킨 후 230°C에서 2시간 동안 핫-플레이트에서 어닐링하였다.
- [0319] PCT/EP2015/002476에 기재되어 있는 중합체(예를 들어, 중합체 P2) 및 염(예를 들어, 염 D1)의 조성물을 사용하는 정공 주입층(HIL)을 기판 상에 잉크젯 프린팅하고 진공에서 건조시켰다. HIL 잉크는 표 4에서 언급한 용매 혼합물을 사용하여 각각의 실시예에 대하여 제조하였다. HIL은 이후 공기 중에서 30분 동안 185°C에서 어닐링되었다.
- [0320] HIL의 상부에, 정공 수송층(HTL)을 잉크젯 프린팅하고, 진공 건조시키고, 210°C에서 30분 동안 질소 분위기에서 어닐링시켰다. 정공 수송층을 위한 재료로, 7 g/l의 농도로 3-페녹시 톨루엔에 용해된 중합체 HTM-1을 사용하였다. 중합체 HTM-1의 구조는 다음과 같다:



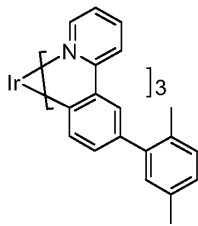
- [0321]
- [0322] 녹색 방사층(G-EML)을 또한 잉크젯 프린팅하고, 진공 건조시키고, 160°C에서 10분 동안 질소 분위기에서 어닐링시켰다. 녹색 방사층용 잉크는 모든 작업예에서 2개의 호스트 재료(즉, HM-1 및 HM-2)뿐만 아니라 12 g/l의 농도로 3-페녹시 톨루엔에서 제조된 1개의 삼중항 방사체(EM-1)를 함유하였다. 재료는 다음의 비로 사용하였다: HM-1 : HM-2 : EM-1 = 40 : 40 : 20. 재료의 구조는 다음과 같다:



HM-1



HM-2



EM-1

[0323]

[0324]

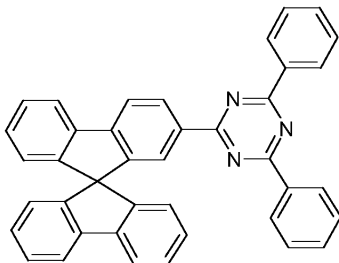
모든 프린팅 공정은 황색광 및 주위 조건 하에서 수행하였다.

[0325]

이어서, 소자를 진공 침착 챔버로 이동시키고, 여기에서 열 증발을 이용하여 일반적인 정공 차단층 (HBL), 전자 수송층 (ETL) 및 캐소드 (A1) 의 침착을 수행하였다 (도 1 참조). 이어서, 소자를 글러브 박스 내에서 특성화하였다.

[0326]

정공 차단층 (HBL) 에서 ETM-1 을 정공 차단 재료로 사용하였다. 재료는 다음과 같은 구조를 갖는다:



ETM-1

[0327]

[0328]

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

[0329]

마지막으로, A1 전극을 증착하였다. 이어서, 글러브 박스에서 소자를 봉지하고, 물리적 특징 분석을 주위 공기에서 수행하였다. 도 1 은 소자 구조 나타낸다.

[0330]

소자는 Keithley 230 전압원에 의해 제공되는 일정한 전압으로 구동된다. 소자에 흐르는 전류와 소자의 전압은 2 개의 Keithley 199 DMM 멀티미터로 측정된다. 소자의 명도는 SPL-025Y 명도 센서, 포토다이오드와

포톤 필터의 조합으로 감지된다. 광전류는 Keithley 617 일렉트로미터 측정된다. 스펙트럼을 위해, 명도 센서가 분광계 입력에 연결된 유리 섬유로 교체된다. 소자 수명은 주어진 전류하에 초기 휘도로 측정된다. 휘도는 교정된 포토다이오드에 의해 시간에 따라 측정된다.

[0331] 결과 및 토의

[0332] 표 5 는 1000 cd/m<sup>2</sup> 에서의 휘도 효율 및 외부 양자 효율 (EQE) 과 3000 cd/m<sup>2</sup> 에서의 소자 수명 (LT80) 을 요약한다. 작업예의 소자는 기준과 거의 동일한 성능을 나타낸다. 수명은 특히 기준만큼 높은 값을 나타낸다. 이러한 결과는 신규한 용매 시스템이 소자를 손상시키지 않으며 필름 프로파일을 크게 개선한다는 것을 나타낸다. 평탄한 필름 프로파일을 갖는 실시예에서 작동 전압이 더 낮다는 것을 확인할 수 있다. 이는 전류 및 전압이 픽셀에 균일하게 분포되어 보다 양호한 작동 조건 및 발광 색상을 야기한다는 것을 나타낸다. 픽셀에서의 색상 균일성은 OLED 소자의 중요한 점이다.

**표 5**

표 5: 휘도 효율, 외부 양자 효율, 작동 전압 및 소자 수명.

	1000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 휘도 효율 (cd/A)	1000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 외부 양자 효율 (%)	1000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 작동 전압 (V)	3000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 수명 (LT80) (시간)
참조예 1	70	18.8	5.3	6,500
실시예 1	68	18.4	5.1	6,300
실시예 2	70	18.8	5.1	6,600
실시예 4	68	18.4	5.2	6,500

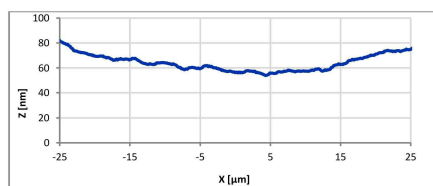
[0333]

**도면**

**도면1**

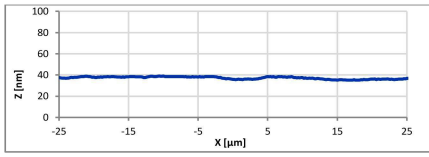
100 nm	Al 캐소드
20 nm	ETL
20 nm	HBL
60 nm	G-EML
20 nm	HTL
30 nm	HIL (참조예, 실시예 1,2,4)
50 nm	ITO 애노드
	기판

**도면2**



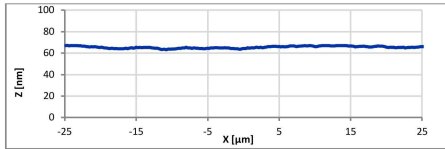
참조예의 필름의 필름 프로파일

도면3



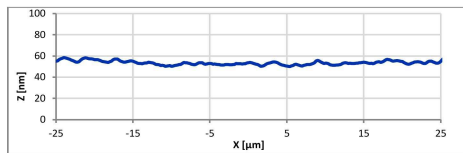
실시예 1의 필름의 필름 프로파일

도면4



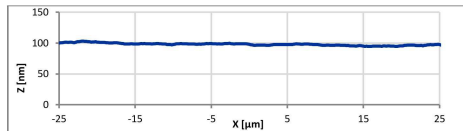
실시예 2의 필름의 필름 프로파일

도면5



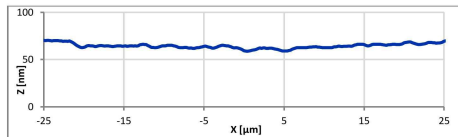
실시예 3의 필름의 필름 프로파일

도면6



실시예 4의 필름의 필름 프로파일

도면7



실시예 5의 필름의 필름 프로파일