



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0115338
(43) 공개일자 2012년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7019519
(22) 출원일자(국제) 2010년11월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년07월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/007132
(87) 국제공개번호 WO 2011/076325
국제공개일자 2011년06월30일
(30) 우선권주장
09015911.2 2009년12월23일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 패텐트 게엠베하
독일 64293 다틈스타트 프랑크푸르터 스트라세
250
(72) 발명자
제임스 마크
영국 에스오51 7엘유 롬지 너퀴스 클로즈 2
곤칼베스-미스키에비츠 마그다
영국 에스오16 7비에이 사우샘프턴 원체스터 로드
387-389 서리 포인트 플랫20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **중합체성 결합제를 포함하는 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질 및 중합체성 결합제를 포함하는 신규 조성물, 유기 발광 다이오드 (OLED) 소자의 제조를 위한 전도성 잉크로서의 이들의 용도, 신규 제형을 사용하는 OLED 소자의 제조 방법, 및 상기 방법 및 제형으로부터 제조되는 OLED 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

메이 필립 에드워드

영국 디에이16 9에이에스 시드컵 캔터버리 애비뉴
58

낸슨 라나

영국 피오13 0유지 햄프셔 고스포트 브릿지매리 글
러브 7

에펜베르거 루트

독일 55278 운덴하임 슈타트스라트-슈밥브-슈트라
쎄 154

본라트 클라우스

독일 64665 알스바흐-헨라인 임 에르펠 19

판 전유

독일 60320 프랑크푸르트 암 마인 한잘레 130

클루게 에드가

독일 64521 그로쓰-게라우 마인처 슈트라쎄 29

특허청구의 범위

청구항 1

최대 5000 g/mol 의 분자량을 갖는 하나 이상의 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질, 하나 이상의 유기 용매, 및 하나 이상의 중합체를 포함하는 조성물로서, 상기 중합체가 비활성 결합제인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 조성물이 20 mN/m 내지 60 mN/m 의 범위의 표면 장력을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 비활성 결합제가 스티렌 단량체 및/또는 올레핀으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비활성 결합제가 100000 g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 1.5 내지 100 mPas 의 범위의 25°C 에서의 점도를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비활성 결합제가 -70 내지 160°C 의 범위의 유리 전이 온도를 갖는 중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 0.25 내지 5 중량% 의 범위의 상기 비활성 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 용매가 방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 유기 용매가 방향족 에테르, 방향족 에스테르, 방향족 케톤, 헤테로방향족 용매 및 아닐린 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 용매가 최대 260°C 의 비등점을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 80 중량% 이상의 상기 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

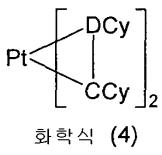
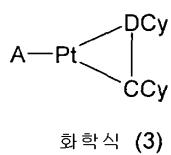
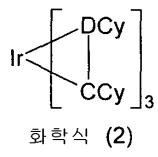
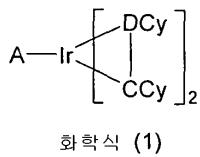
청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 최대 5000 g/mol 의 분자량을 갖는 하나 이상의 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질이, 광을 방출하고 38 초과의 원자 번호를 갖는 하나 이상의 원자를 추가로 함유하는

유기 인광 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인광 화합물이 하기 화학식 (1) 내지 (4)의 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물:



(식 중,

DCy 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 주계 원자, 바람직하게는 질소, 카르벤의 형태의 탄소 또는 인 (이를 통해 시클릭 기가 금속에 결합됨) 을 함유하고, 하나 이상의 치환기 R^1 을 가질 수 있는 시클릭 기이고; 기 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해 서로 연결됨;

CCy 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 탄소 원자 (이를 통해 시클릭 기가 금속에 결합됨) 를 함유하고, 하나 이상의 치환기 R^1 을 가질 수 있는 시클릭 기이고;

A 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 1-음이온성, 두자리 키페이트 리간드, 바람직하게는 디케토네이트 리간드이고;

R^1 은 각 경우 동일 또는 상이하고, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $-CONR^2-$, $-코-0-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비-방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 동일한 고리 상의 또는 2 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R^1 은 함께 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R^2 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-코-0-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비-방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기임).

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 최대 5000 g/mol 의 분자량을 갖는 0.5 내지 5 중량% 의 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

OLED 소자를 제조하기 위한 코팅 또는 인쇄 잉크로서의 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 제조된 OLED 소자.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질 및 중합체성 결합제를 포함하는 신규 조성물, 유기 발광 다이오드 (OLED) 소자의 제조를 위한 잉크로서의 이들의 용도, 신규 조성물을 사용하는 OLED 소자의 제조 방법, 및 상기 방법 및 조성물로부터 제조되는 OLED 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

OLED 소자의 제조시 통상적으로 잉크젯 인쇄, 롤 투 롤 (roll to roll) 인쇄, 슬롯 염료 코팅 또는 그라이버 인쇄와 같은 인쇄 기술이 능동층을 적용하기 위해 사용된다. 방출 물질 및/또는 전하 수송 물질로서 유용한 대부분의 현행 유기 화합물의 낮은 용해도에 근거하여, 상기 기술은 다량의 용매의 사용을 필요로 한다.

[0003]

필름 형성 능력을 향상시키기 위해, 결합제가 사용될 수 있다. 상기 첨가제는 작은 분자량을 갖는 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질 또는 저 분자량을 갖는 중합체성 화합물과 관련하여 특히 요구된다.

[0004]

EP 1 883 124 A1 에는 보호성 다공성 매트릭스 물질에 간힌 유기-발광 물질, 결합제 및 용매를 포함하는 인쇄 기술을 통한 디스플레이 및 램프의 형성에 특히 적합한 발광 물질 제형이 기재되어 있다. 그러나, OLED 물질은 또한 중합체성 물질을 포함한다. 게다가, 결합제 물질은 임의의 상세한 설명 없이 긴 목록으로만 기재되어 있다.

[0005]

US 2007/0103059 에는 OLED 물질 및 매우 특징적인 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하는 조성물이 기재되어 있다. 특징적인 반복 단위를 갖는 중합체는 OLED 의 발광 효율을 향상시키기 위해 첨가된다. 또한 중합체 성 OLED 물질이 사용될 수 있다.

[0006]

US 6,818,919 및 US 7,115,430 에 따르면, 높은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 중합체가 저 분자량 유기 발광 및 전하 수송 물질을 가공하기 위해 사용되어야만 한다. 그러나, 상기 물질은 비싸고 조성물의 적용을 제한한다.

[0007]

US 5,952,778 은 부동태화 금속의 제 1 층, 무기 유전체 물질의 제 2 층 및 중합체의 제 3 층을 포함하는 개선된 보호성 커버링을 갖는 캡슐화된 유기 발광 소자에 관한 것이다. 유기 발광 물질은 중합체성 또는 단량체 성일 수 있다. 조성물은 중합체 결합제를 함유할 수 있다. 그러나, 결합제 물질은 임의의 상세한 설명 없이 긴 목록으로만 기재되어 있다.

[0008]

US 6,277,504 B1 에는 특정 발광 화합물 및 이를 포함하는 조성물이 기재되어 있다. 조성물을 결합제를 포함할 수 있다. 그러나, 결합제에 대한 상세한 설명이 제공되지 않는다.

[0009]

US 6,294,273 B1 에는 메탄올에 가용성인 발광 화합물이 기재되어 있다. 상기 화합물을 포함하는 조성물은 중합체 결합제를 함유할 수 있다. 그러나, 결합제 물질은 임의의 상세한 설명 없이 긴 목록으로만 기재되어 있다.

[0010]

WO 2005/055248 A2 는 1000 Hz 에서 3.3 이하의 유전율을 갖는 유기 결합제 및 특정 유기 반도체 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 그러나, WO 2005/055248 A2 에 기재된 특정 유기 반도체 화합물은 높은 효율을 달성하기 위해 높은 결정화도를 갖는 층을 형성해야만 한다. 이와 반대로, 발광층은 높은 효율을 제공하기 위해서는 통상적으로 낮은 결정화도를 가져야만 한다. 그러므로, WO 2005/055248 A2 의 개념을 OLED 층에 적용할 수 없다.

[0011]

용매 중의 작은 문자 용액은 일반적으로 중합체로서 발생하면서 산출되는 용액의 점도에 큰 영향을 주지 않는다. 그러므로, 잉크젯 인쇄, 플렉소그래피 또는 그라이버 인쇄와 같은 통상의 인쇄 적용을 위한 작은 문자의 조성물은 잉크 점도를 증가시키고 필름 형성을 개선하기 위해 첨가제를 필요로 한다. 종래 기술은 저 분자량 유기 발광 및 전하 수송 물질을 가공하는데 유용한 조성물을 제공한다. 그러나, 특히 효율, 수명 및 산화 또는 물에 대한 민감성과 관련하여 OLED 층의 성능을 개선하는 것이 지속적으로 요망된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012]

그러므로 고 효율, 긴 수명, 및 물 또는 산화에 대해 낫은 민감성을 갖는 매우 균질한 OLED 소자의 제조를 가능하게 하는, 상기 언급된 용액 기반 공정에 의한 OLED 소자의 제조에 적합한 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 유체를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 하나의 목적은 이러한 개선된 유체를 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 이러한 유체 및 방법으로부터 OLED 소자를 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 이러한 유체 및 방법으로부터 수득된 개선된 OLED 소자를 제공하는 것이다. 추가의 목적은 하기 설명으로부터 당업자에게 즉시 명백하다.

[0013]

놀랍게도 본 발명에 청구된 방법, 물질 및 소자를 제공함으로써, 특히 중합체성 결합제를 포함하는 조성물을 사용하는 OLED 소자의 제조 방법을 제공함으로써, 상기 목적이 달성될 수 있고, 상기 언급된 문제가 해결될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

과제의 해결 수단

[0014]

본 발명은 최대 5000 g/mol 의 분자량을 갖는 하나 이상의 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질, 하나 이상의 유기 용매, 및 하나 이상의 중합체를 포함하는 조성물로서, 상기 중합체가 비활성 결합제인 것을 특징으로 하는 조성물에 관한 것이다.

[0015]

본 발명은 또한 OLED 소자, 특히 단단하고 유연한 OLED 소자의 제조를 위한 코팅 또는 인쇄 잉크로서의 상기 및 하기 기재된 제형의 용도에 관한 것이다.

[0016]

본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는, 유기 발광 다이오드 (OLED) 소자의 제조 방법에 관한 것이다:

a) 상기 및 하기 기재된 조성물을 기판 상에 중착시켜, 바람직하게는 필름 또는 층을 형성하는 단계, 및

[0018]

b) 용매(들) 을, 예를 들어 증발에 의해 제거하는 단계.

[0019]

본 발명은 또한 상기 및 하기 기재된 제형으로부터 및/또는 방법에 의해 제조된 OLED 소자에 관한 것이다.

[0020]

OLED 소자는 예를 들어 의료적 조명 목적을 위한 조명을 위해, 신호 소자로서, 신호체계 소자로서, 그리고 디스플레이에서 사용될 수 있다. 디스플레이에는 수동 매트릭스 드라이빙, 총 매트릭스 어드레싱 또는 능동 매트릭스 드라이빙을 사용하여 어드레싱될 수 있다. 투명 OLED 는 광학적으로 투명한 전극을 사용하여 제조될 수 있다. 유연성 OLED 는 유연성 기판의 사용을 통해 가능하다.

발명의 효과

[0021]

본 발명의 조성물, 방법 및 소자는 OLED 소자의 효율 및 이의 제조에 놀라운 개선을 제공한다. 예상치 않게, OLED 소자가 본 발명의 조성물을 사용하여 성립되는 경우 OLED 소자의 성능, 수명 및 효율이 개선될 수 있다. 게다가, 본 발명의 조성물은 놀라울 정도의 높은 필름 형성 수준을 제공한다. 특히, 필름의 균질성 및 품질이 향상될 수 있다. 이 외에도, 본 발명은 다층 소자의 더욱 우수한 용액 인쇄를 가능하게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질은 최대 5000 g/mol 의 분자량을 갖는 당업자에게 알려지고 문헌에 기재된 표준 물질로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 유기 발광 물질을 포함한다. 본 출원에 따른 유기 발광 물질은 300 내지 800 nm 의 범위의 $\lambda_{최대}$ 를 갖는 광을 방출하는 물질을 의미한다.

[0023]

본 발명에 따른 조성물은 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 10중량%, 가장 바람직하게는 0.25 내지 5중량% 의, 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질 또는 상응하는 혼련물을 포함할 수 있다. % 데이터는 100% 의 용매 또는 용매 혼합물에 대한 것이다.

[0024]

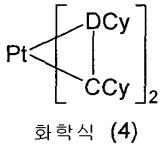
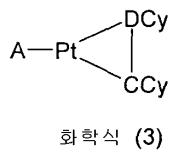
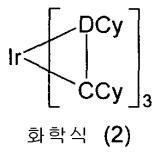
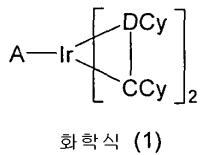
본원에서 사용되는 발광 물질 또는 전하 수송 물질 (하기 함께 유기 반도체로서 명명됨) 은 순수 성분 또는 2개 이상의 성분의 혼합물이다. 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질은 바람직하게는 인광 화합물을 포함한다.

[0025]

적합한 인광 화합물은 특히, 적합한 여기 시 광을 바람직하게는 가시 영역에서 방출하고 부가적으로 20 초파, 바람직하게는 38 초파 84 미만, 더욱 바람직하게는 56 초파 80 미만의 원자 번호를 갖는 하나 이상의 원자를 함유하는 화합물이다. 사용되는 인광 이미터는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텉스텐, 레늄, 루테늄, 오스뮴,

로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐 또는 백금을 함유하는 화합물이다.

[0026] 특히 바람직한 유기 인광 화합물은 하기 화학식 (1) 내지 (4) 의 화합물이다:



[0027]

[0028] (식 중,

[0029] DCy 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 주게 원자, 바람직하게는 질소, 카르벤의 형태의 탄소 또는 인 (이를 통해 시클릭 기가 금속에 결합됨) 을 함유하고, 하나 이상의 치환기 R^1 을 가질 수 있는 시클릭 기이고; 기 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해 서로 연결됨;

[0030]

CCy 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 탄소 원자 (이를 통해 시클릭 기가 금속에 결합됨) 를 함유하고, 하나 이상의 치환기 R^1 을 가질 수 있는 시클릭 기이고;

[0031]

A 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 1-음이온성, 두자리 칼레이트 리간드, 바람직하게는 디케토네이트 리간드이고;

[0032]

R^1 은 각 경우 동일 또는 상이하고, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $-CONR^2-$, $-COO-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비-방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 동일한 고리 상의 또는 2 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R^1 을 함께 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0033]

R^2 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-COO-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비-방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기임).

[0034]

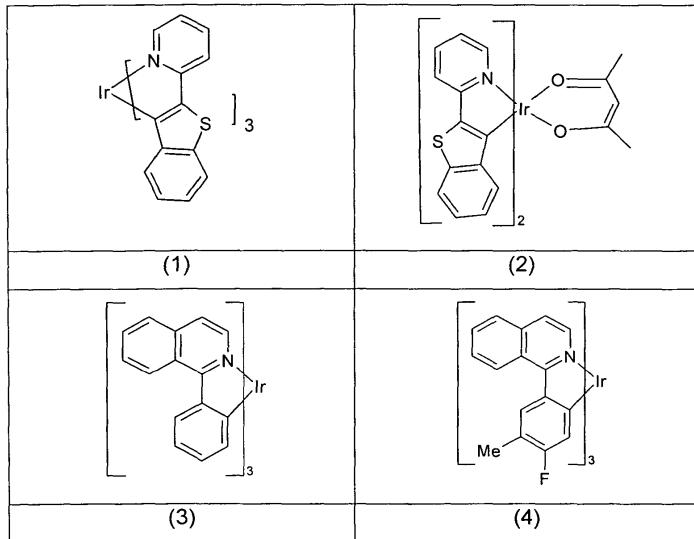
다수의 라디칼 R^1 사이의 고리계의 형성은 가교가 또한 기 DCy 와 CCy 사이에도 존재할 수 있는 것을 의미한다. 게다가, 다수의 라디칼 R^1 사이의 고리계의 형성은 가교가 또한 2 또는 3 개의 리간드 CCy-DCy 사이에 또는 1 또는 2 개의 리간드 CCy-DCy 와 리간드 A 사이에도 존재하여, 여러자리 또는 폴리포달 리간드계를 산출하는 것을 의미한다.

[0035]

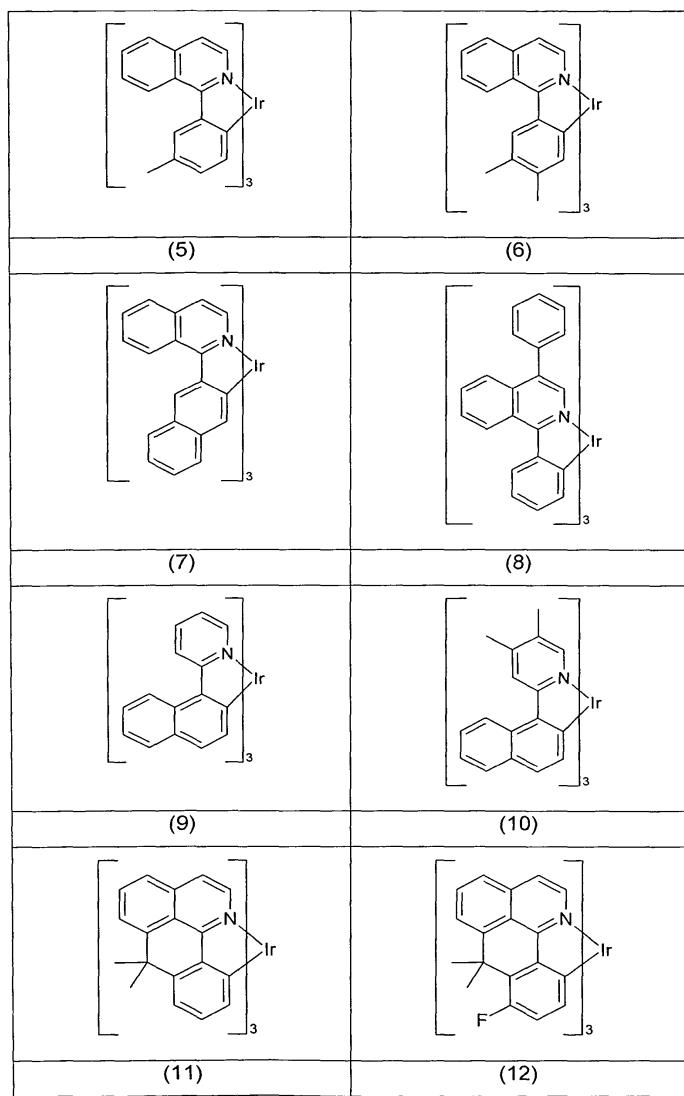
상기 기재된 이미터의 예는 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 04/081017, WO 05/033244, WO 05/042550, WO 05/113563, WO 06/008069, WO 06/061182, WO 06/081973 및 DE 102008027005 에 의해 밝혀진다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대한 종래 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 영역에서 당업자에게 공지된 모든 인광 착물이 적합하고, 당업자는 진보성 없이 추가의 인광 화합물을 사용할 것이다. 특히, 어떤 인광 착물이 어떠한 방출 색상을 방출하는 지는 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0036]

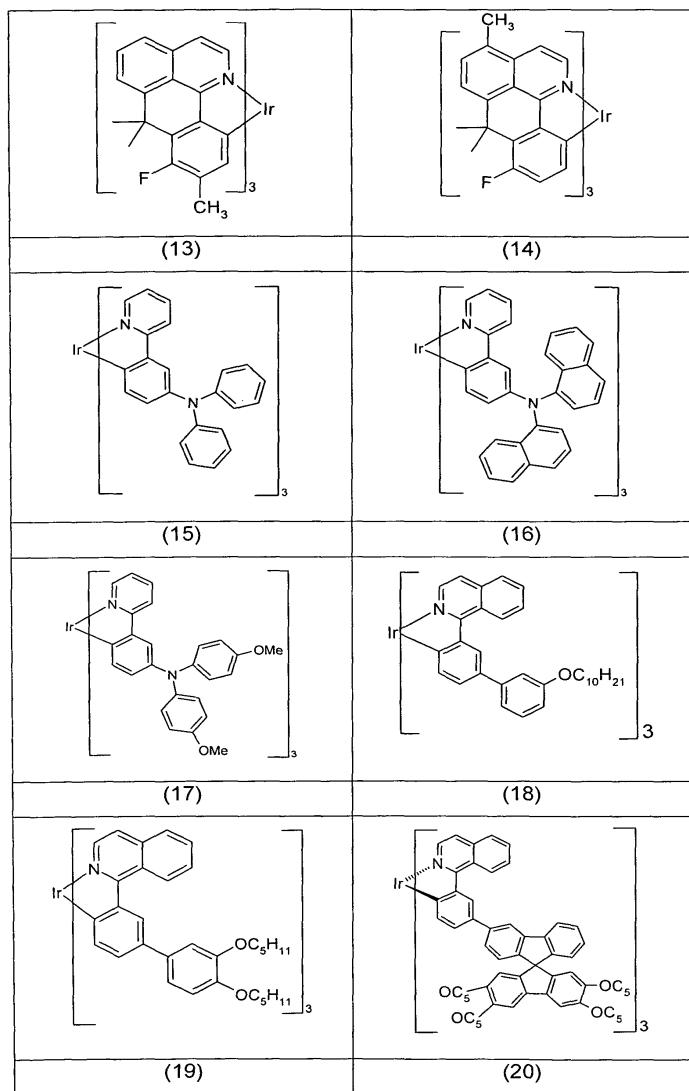
바람직한 인광 화합물의 예는 하기 표에 제시되어 있다.



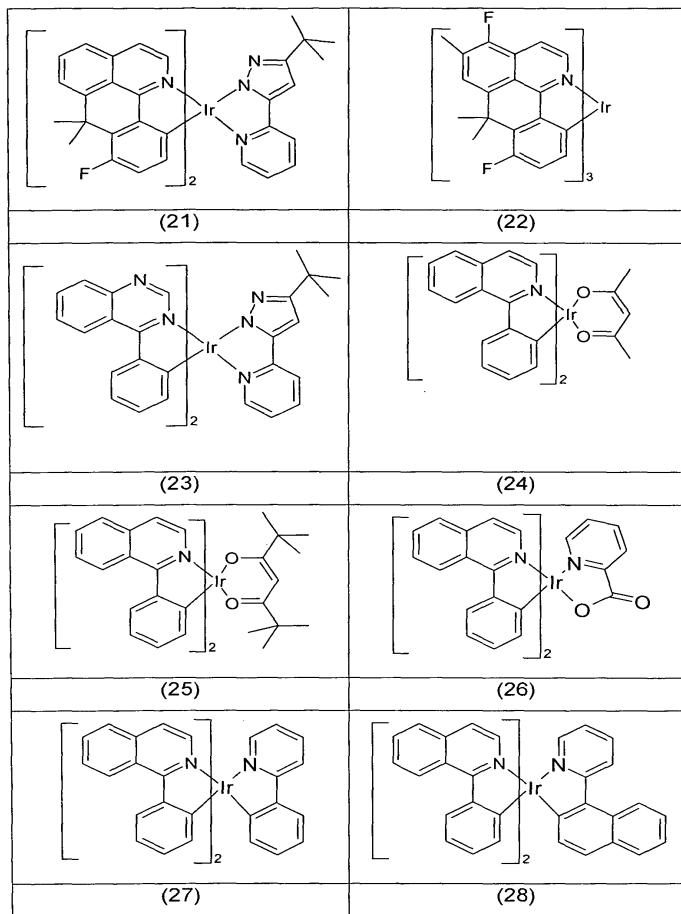
[0037]



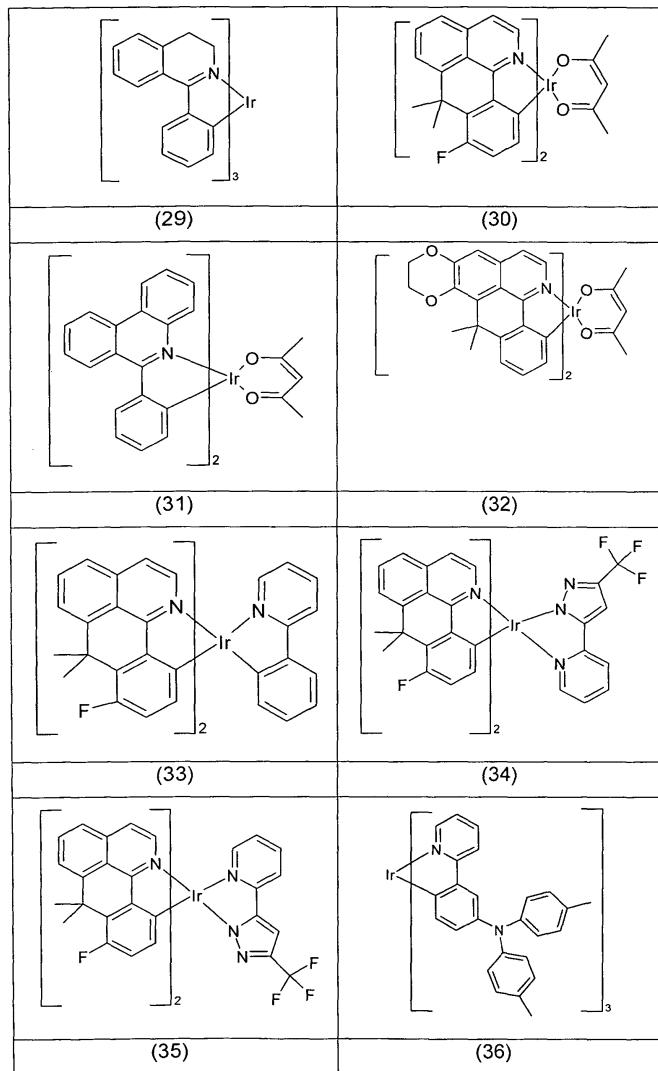
[0038]



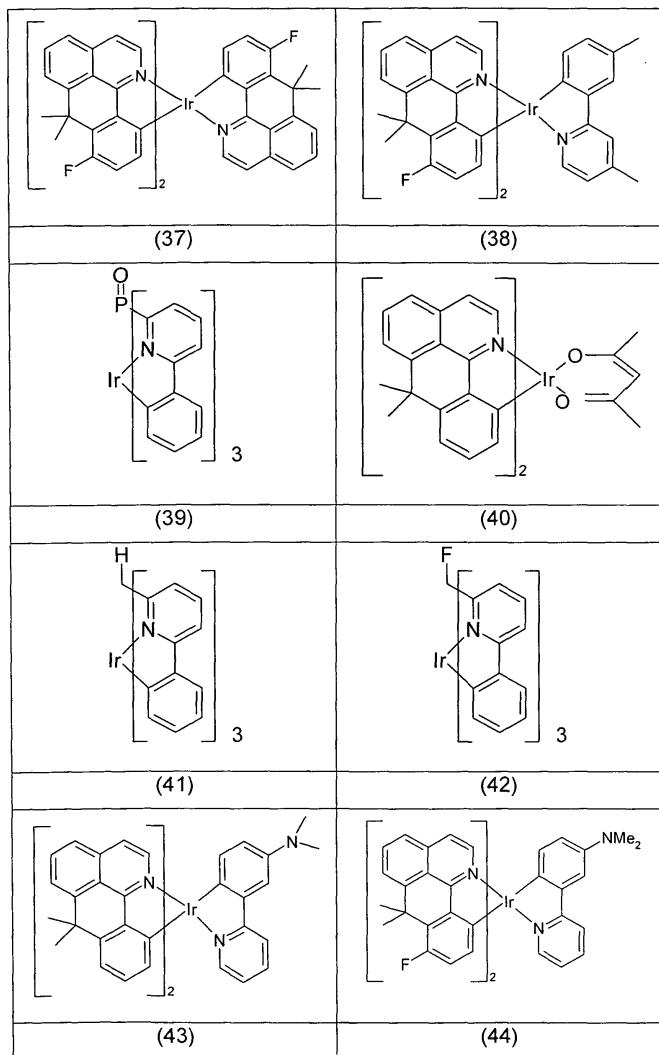
[0039]



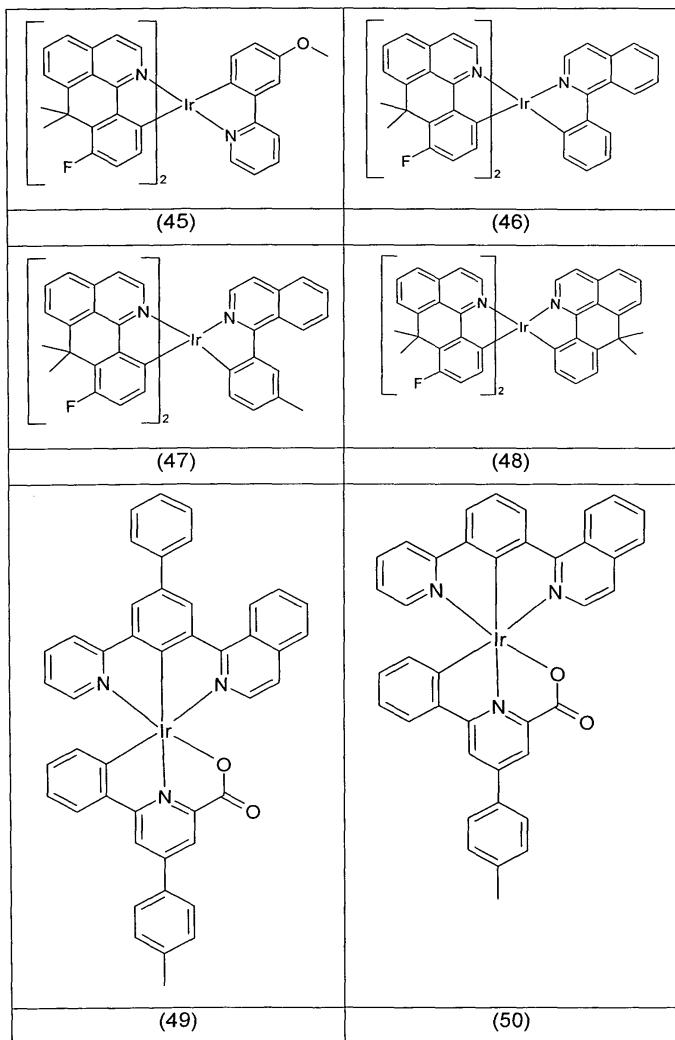
[0040]



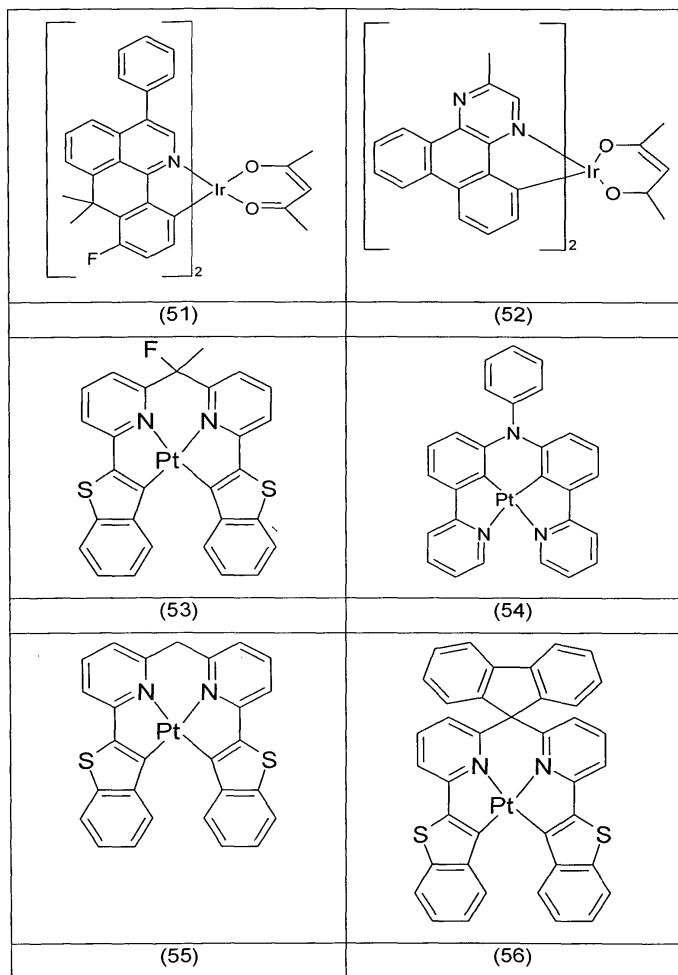
[0041]



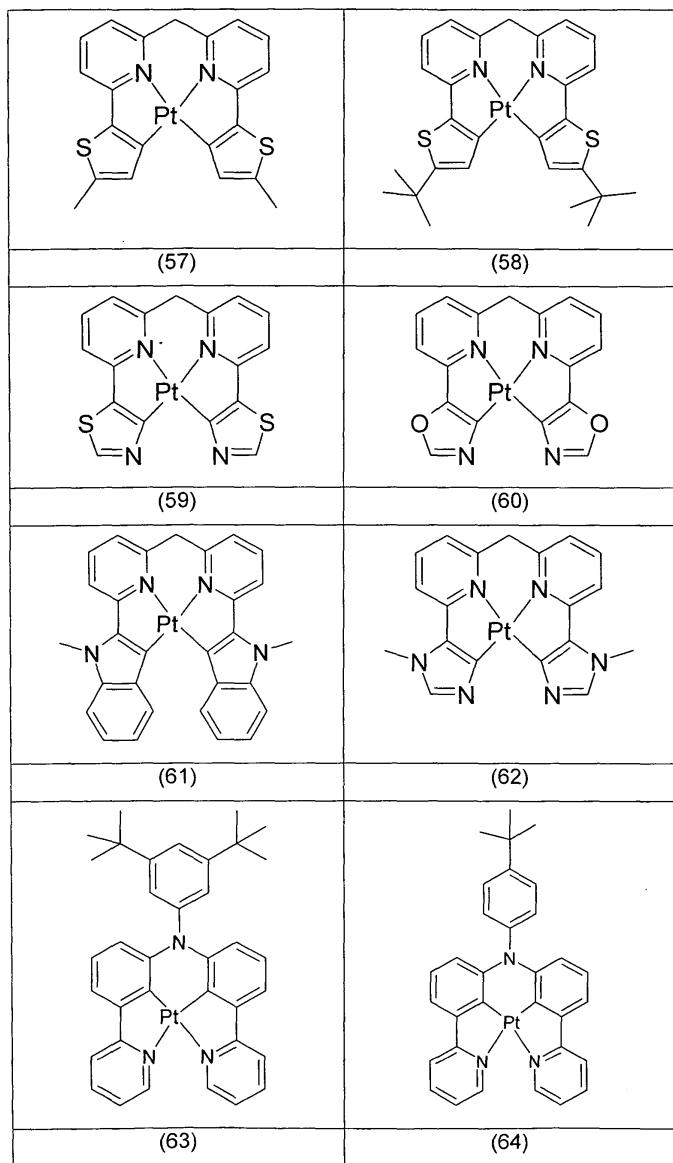
[0042]



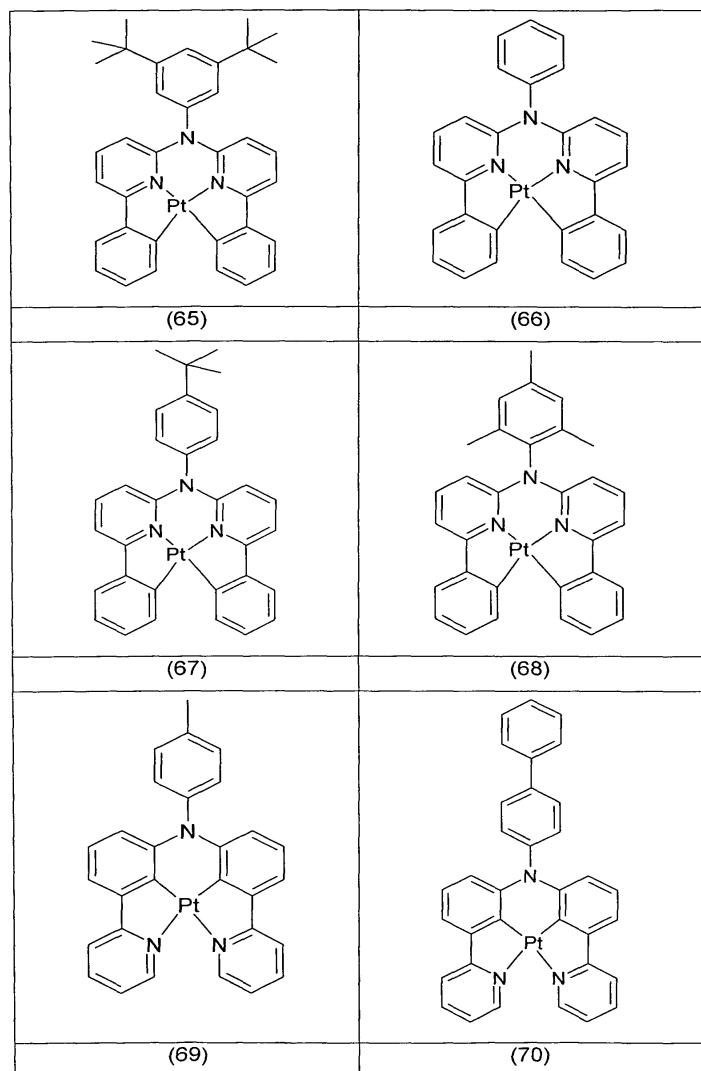
[0043]



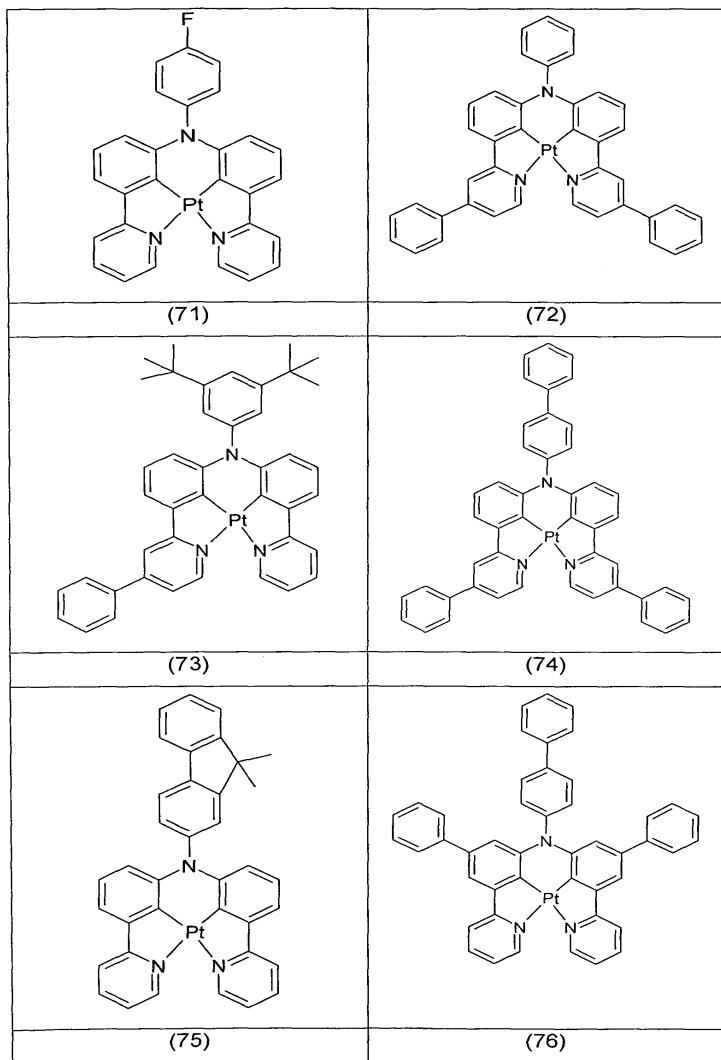
[0044]



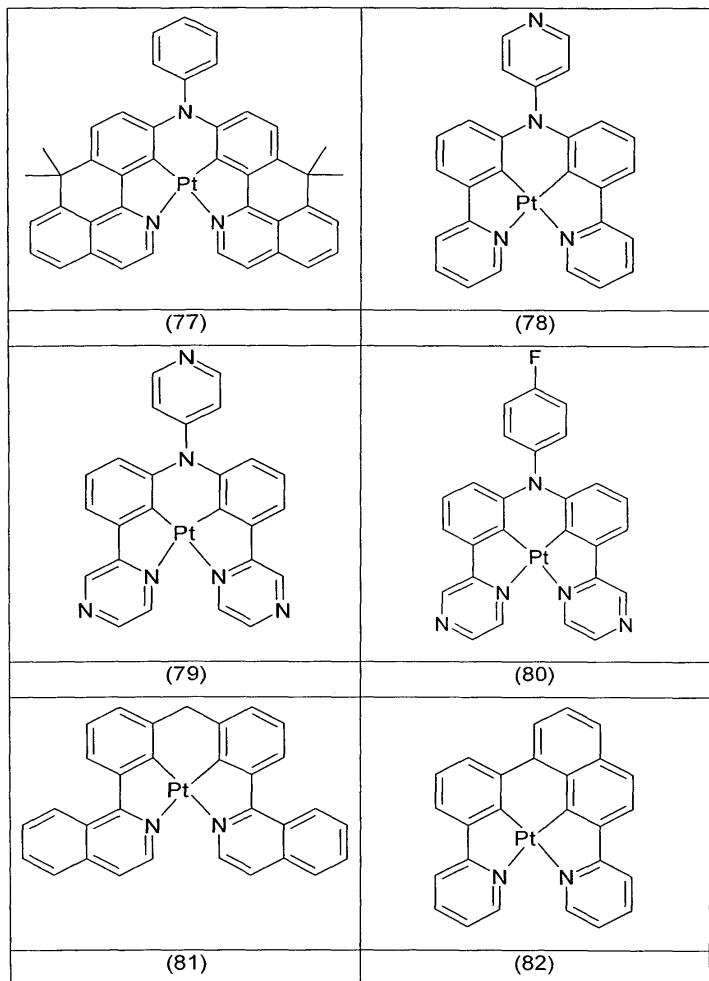
[0045]



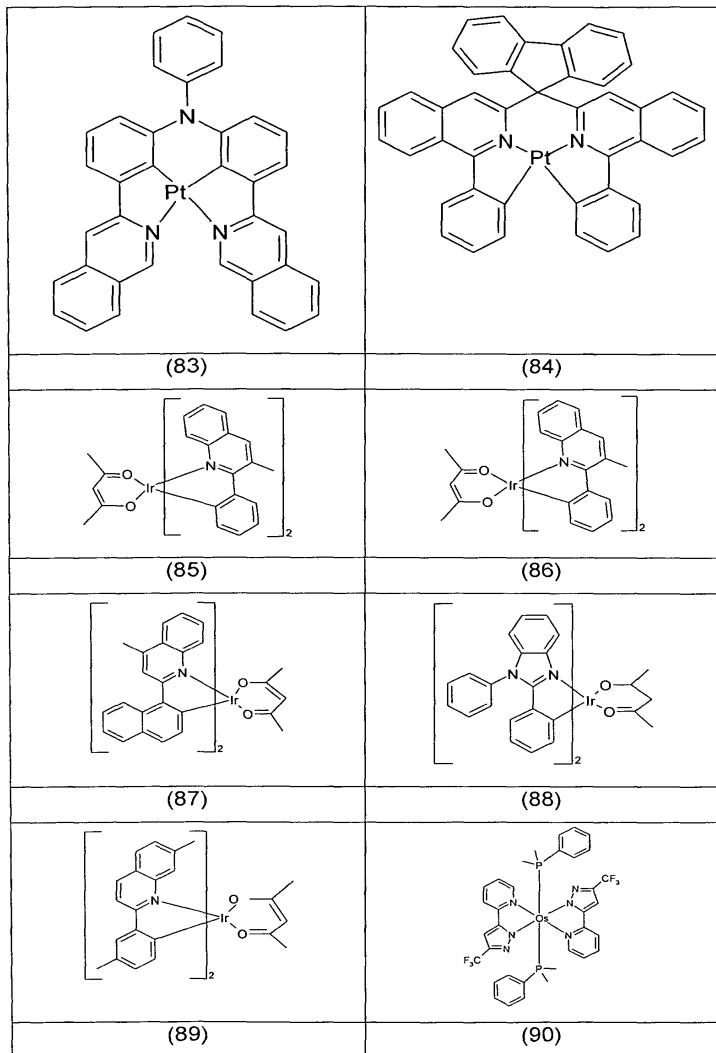
[0046]



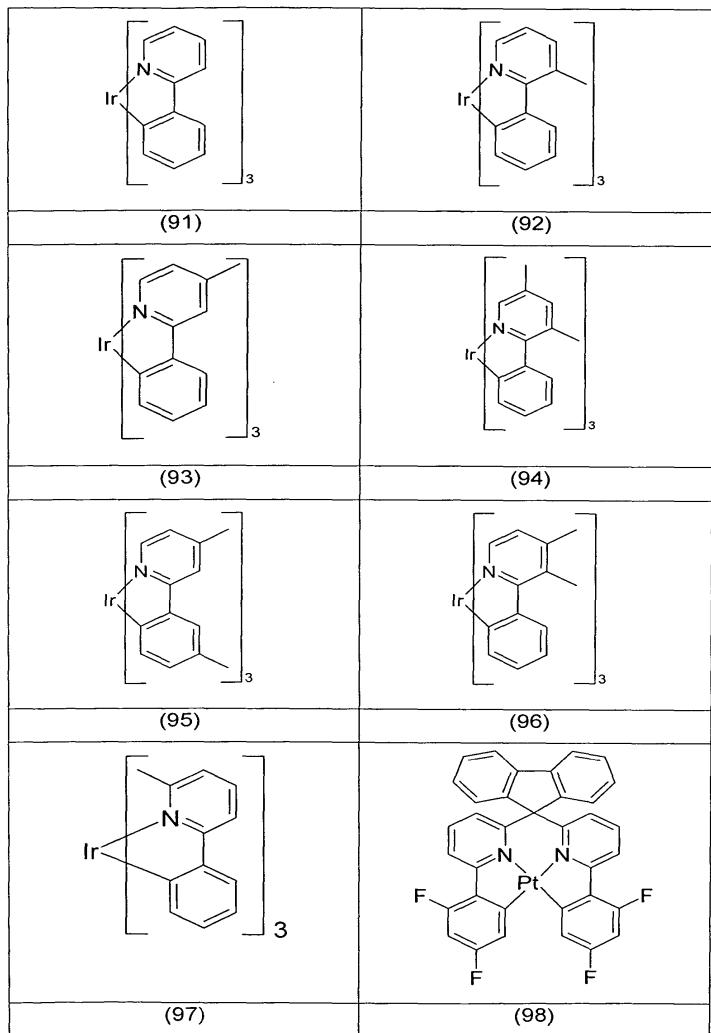
[0047]



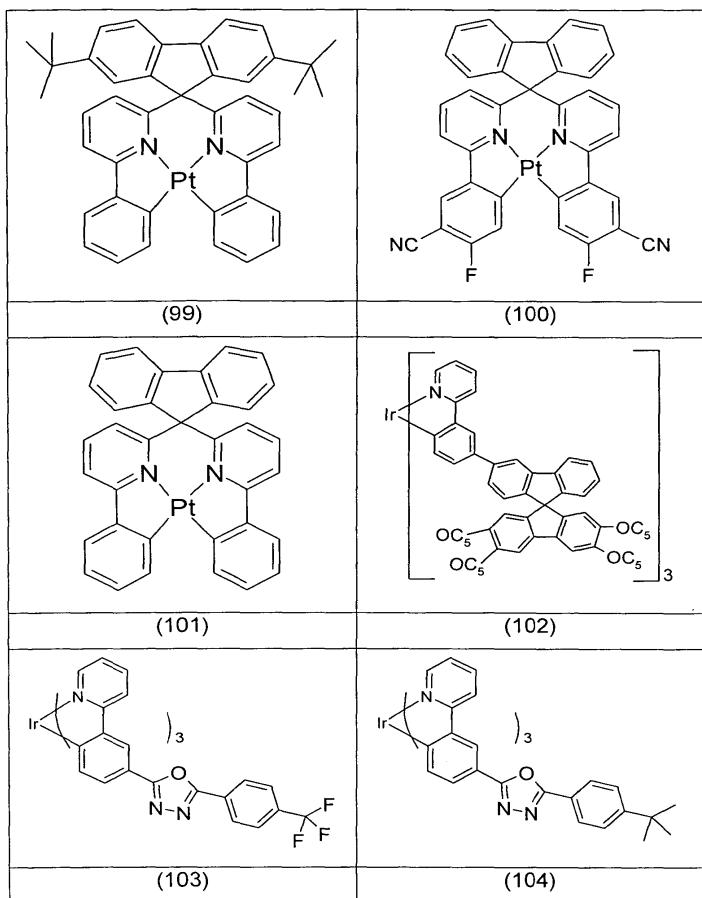
[0048]



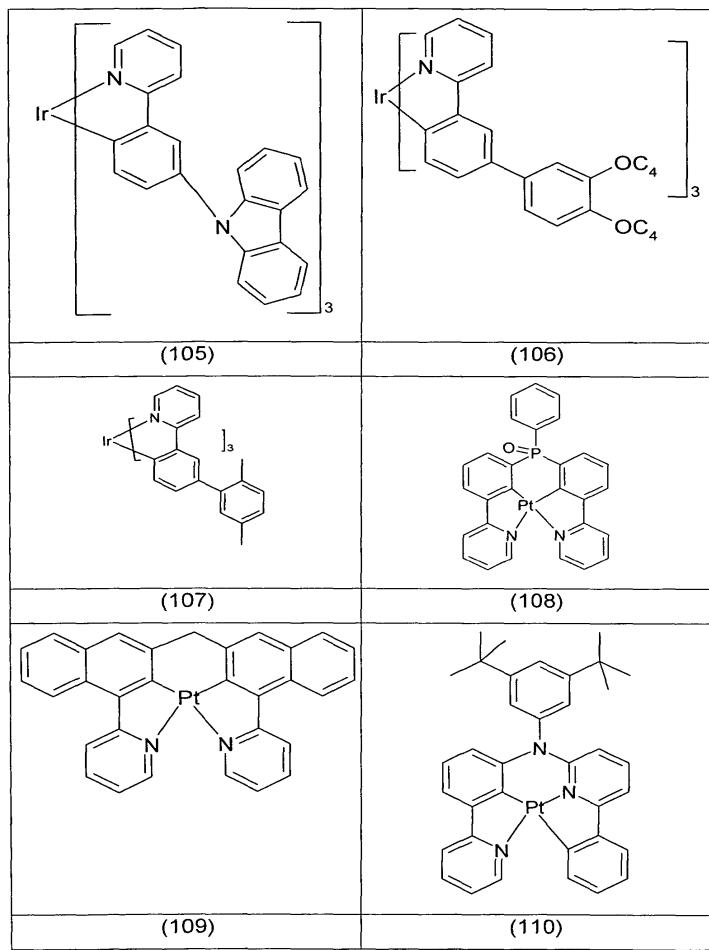
[0049]



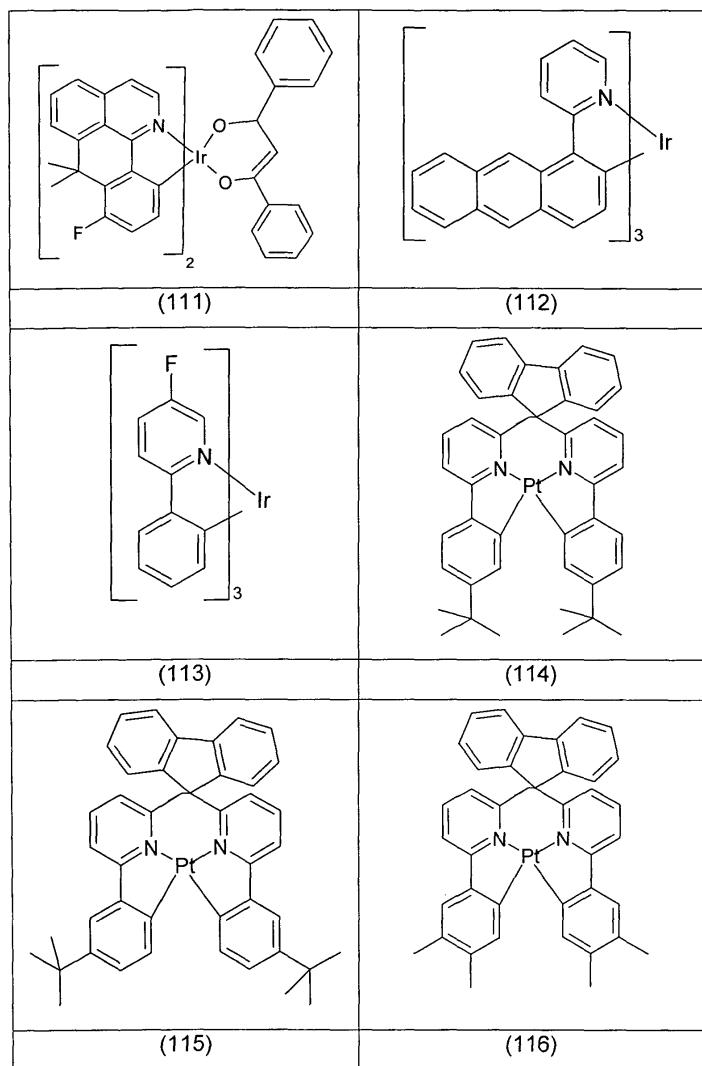
[0050]



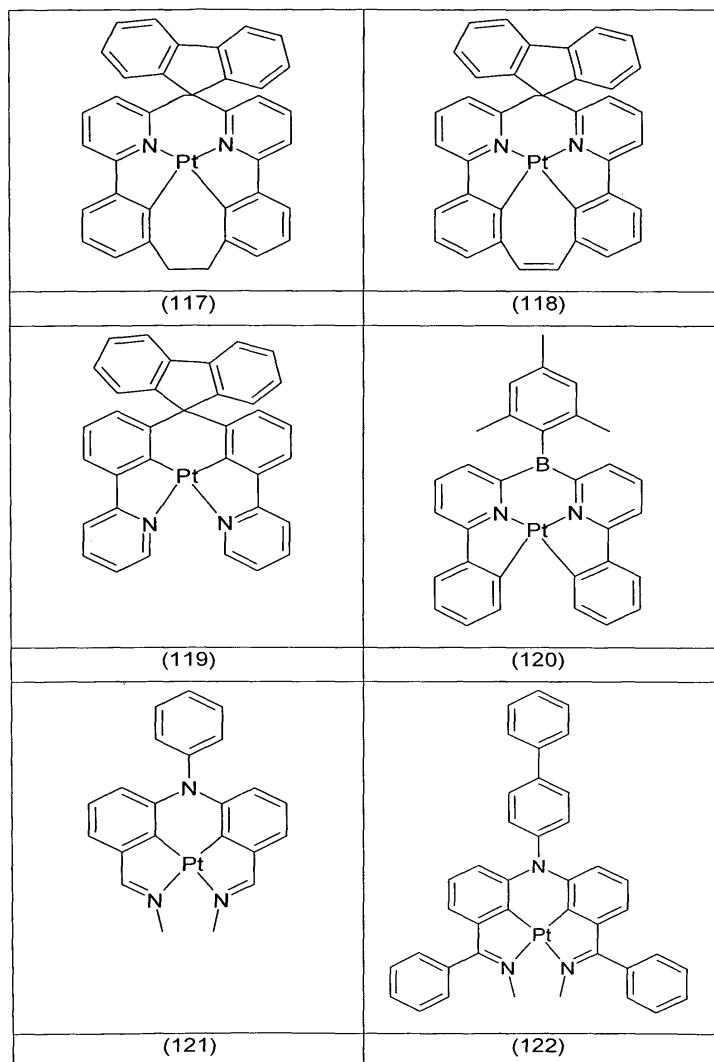
[0051]



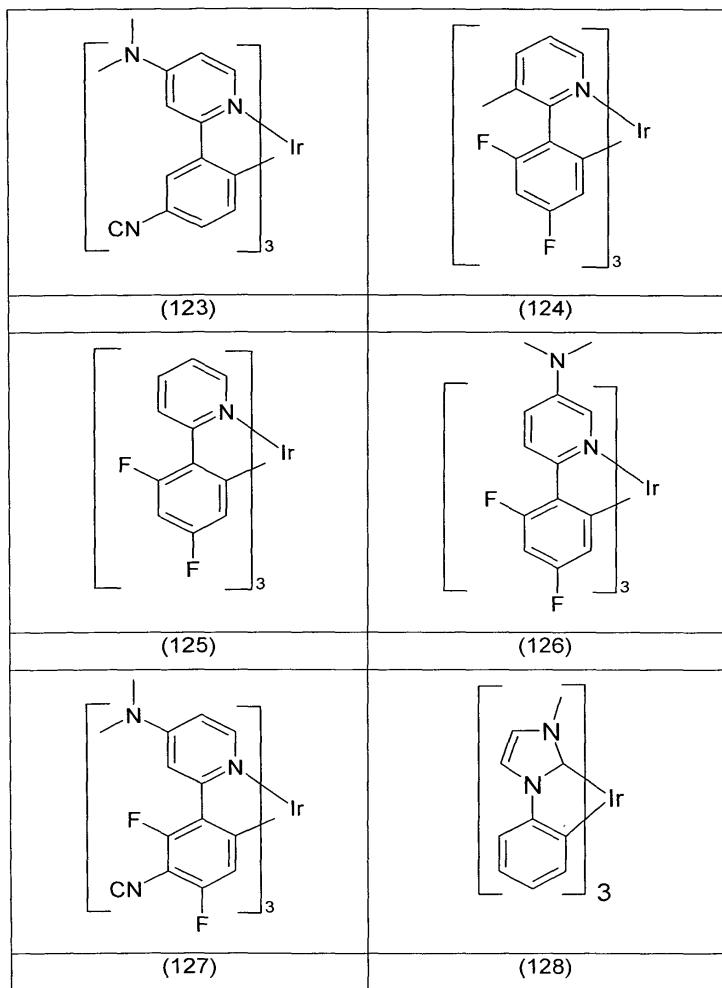
[0052]



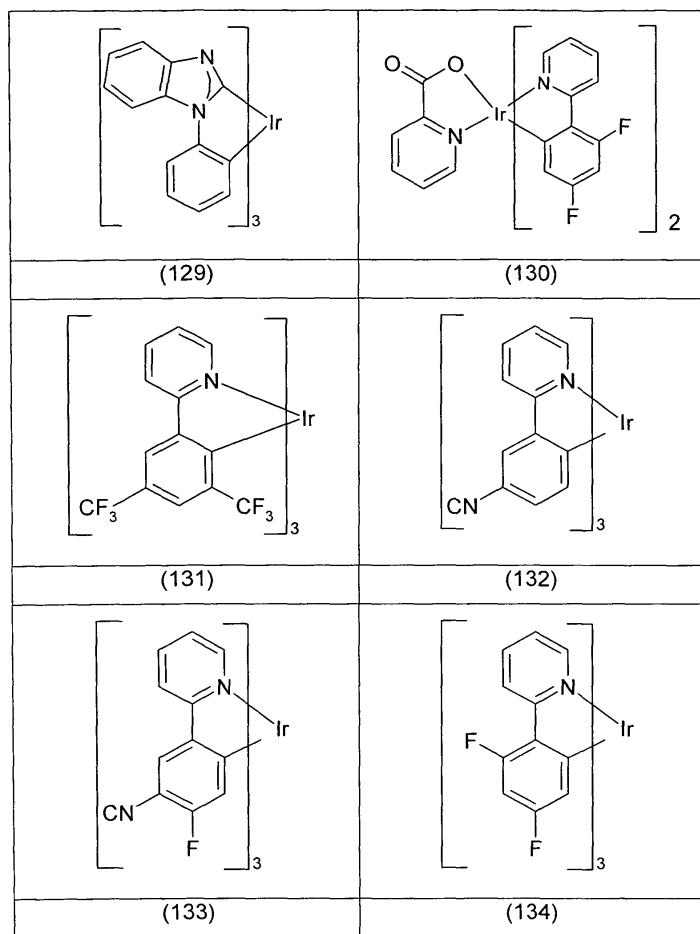
[0053]



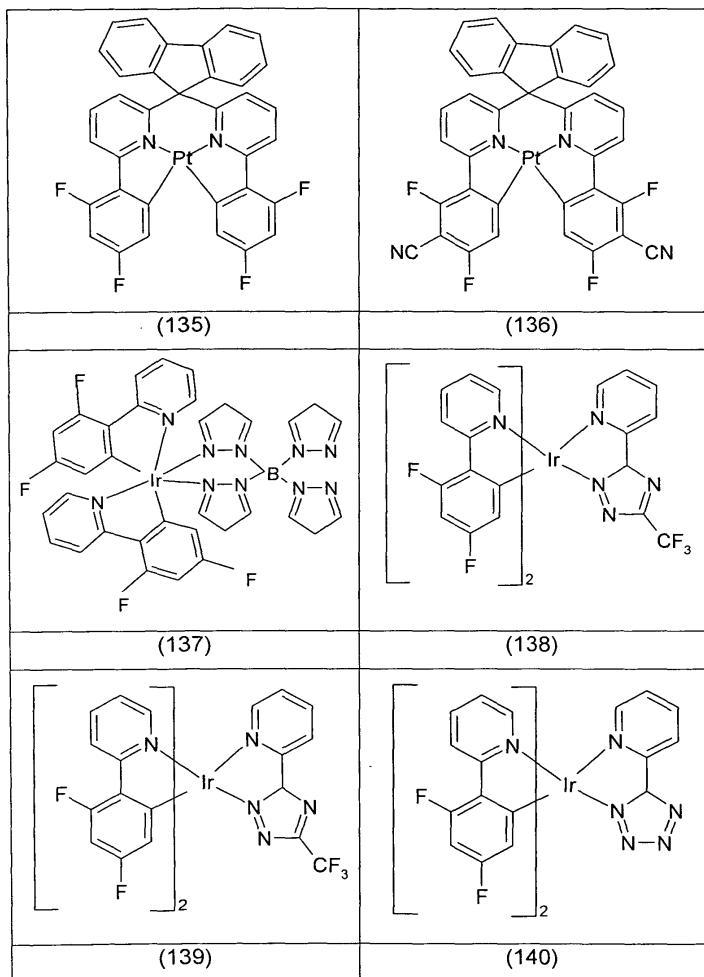
[0054]



[0055]



[0056]



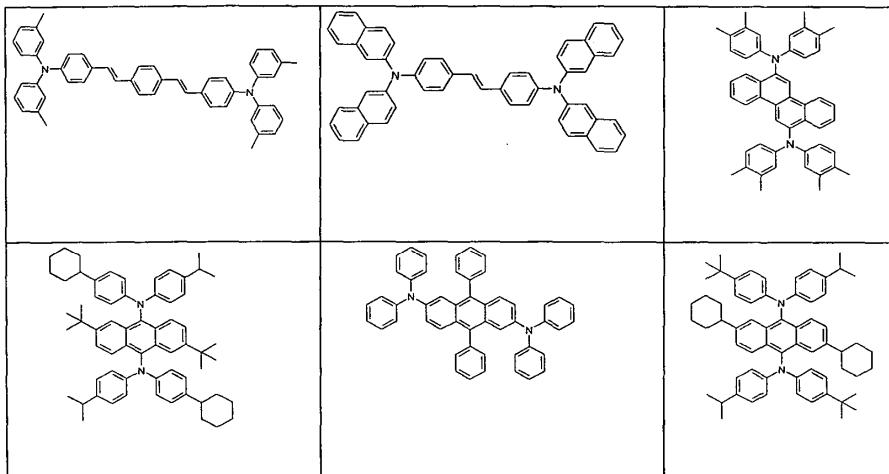
[0057]

[0058]

바람직한 도편트는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴에테르 및 아릴아민의 종류로부터 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 디스티릴아민은 2 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 트리스티릴아민은 3 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 테트라스티릴아민은 4 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 스티릴기는 특히 바람직하게는 스틸벤이고 이것은 또한 추가로 치환될 수 있다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 목적을 위해, 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접 결합된 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 상기 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나 이상은 바람직하게는 축합 고리계, 특히 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는 축합 고리계이다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 하나의 디아릴아미노기가 안트라센 기 (바람직하게는 9-위치에서)에 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가 안트라센기 (바람직하게는 9,10-위치에서)에 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되고, 이때 디아릴아미노기는 바람직하게는 1-위치에서 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합된다. 추가로 바람직한 도편트는 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 06/122630 에 따름), 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 08/006449 에 따름), 및 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 07/140847 에 따름)으로부터 선택된다. 스티릴아민 종류로부터의 도편트의 예는 치환 또는 비치환 트리스틸벤아민 또는 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610에 기재된 도편트이다. 바람직한 것은 게다가 DE 102008035413에 기재된 축합 탄화수소이다.

[0059]

적합한 도편트는 추가로 하기 표에 묘사된 구조, 및 JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 및 WO 04/092111에 기재된 상기 구조의 유도체이다.



[0060]

[0061]

도편트의 또 다른 군은 짧은 (올리고-) 아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi)이다.

[0062]

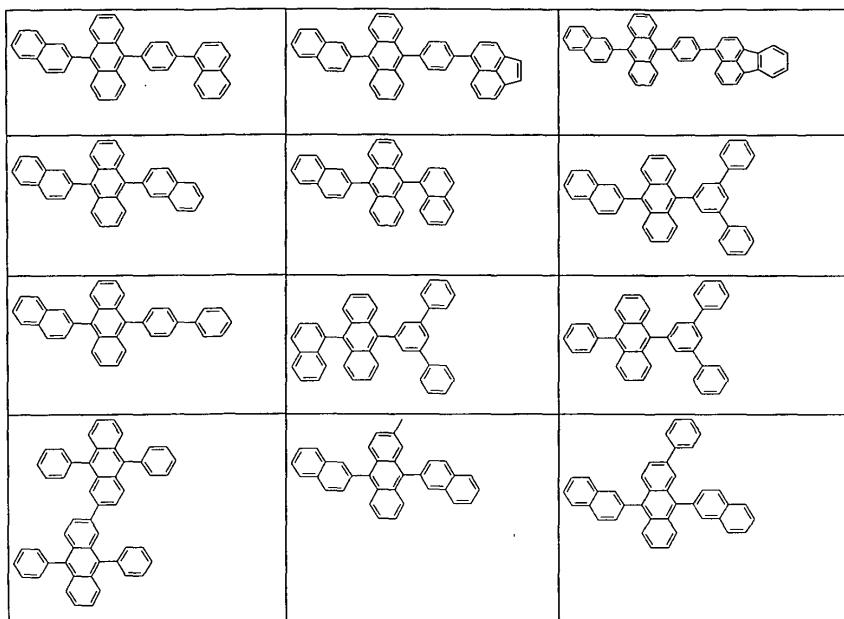
발광층의 혼합물 중의 도편트의 비율은 0.1 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 중량%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 10.0 중량%이다. 따라서, 호스트 물질의 비율은 50.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 중량%, 특히 바람직하게는 90.0 내지 99.0 중량%이다.

[0063]

상기 목적을 위한 적합한 호스트 물질은 다양한 종류의 성분으로부터의 물질이다. 바람직한 호스트 물질은 올리고아릴렌 (예를 들어 EP 676461에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스페로비풀루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌, 폴리포달 금속 착물 (예를 들어, WO 04/081017에 따른), 정공-전도성 화합물 (예를 들어, WO 04/058911에 따른), 전자-전도성 화합물, 특히 케톤, 산화포스핀, 술폴시드 등 (예를 들어, WO 05/084081 및 WO 05/084082에 따른), 아트로프이성질체 (예를 들어, WO 06/048268에 따른), 보론산 유도체 (예를 들어, WO 06/117052에 따른), 벤즈안트라센 (예를 들어, WO 08/145239에 따른), 트리아진 또는 벤즈이미다졸로부터 선택된다. 적합한 호스트 물질은 추가로 또한 상기 기재된 본 발명에 따른 벤조[c]페난트렌 화합물이다. 본 발명에 따른 화합물 외에, 특히 바람직한 호스트 물질은 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 함유하는 올리고아릴렌 종류 또는 상기 화합물의 아트로프이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 산화포스핀 및 술폴시드로부터 선택된다. 본 발명에 따른 벤조[c]페난트렌 화합물 외에, 매우 특히 바람직한 호스트 물질은 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 함유하는 올리고아릴렌 종류 또는 상기 화합물의 아트로프이성질체로부터 선택된다. 본 발명의 목적을 위해, 올리고아릴렌은 3개 이상의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 의도된다.

[0064]

적합한 호스트 물질은 게다가, WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 및 US 2005/0211958에 기재된 바와 같은 예를 들어, 하기 표에 기재된 물질, 및 상기 물질의 유도체이다.



[0065]

본 발명의 목적을 위해, 정공-주입층은 애노드에 바로 인접한 층이다. 본 발명의 목적을 위해, 정공-수송층은 정공-주입층과 방출층 사이에 위치하는 층이다. 이들을 전자-받개 화합물, 예를 들어 F_4 -TCNQ 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445에 기재된 화합물로 도핑하는 것이 바람직할 수 있다.

[0067]

본 발명에 따른 물질 외에도, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 정공-주입 또는 정공-수송층에서 또는 전자-주입 또는 전자-수송층에서 사용될 수 있는 적합한 전하-수송 물질은, 예를 들어, 문헌 [Y. Shirota et al., *Chem. Rev.* 2007, 107(4), 953-1010]에 기재된 화합물, 또는 당업계에 따라 상기 층에 사용될 수 있는 다른 화합물이다.

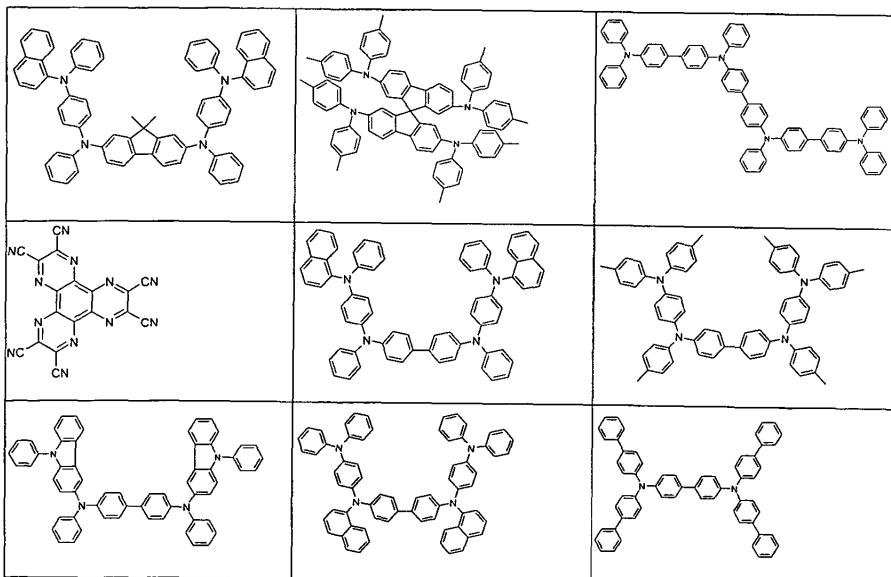
[0068]

본 발명에 따른 전계발광 소자의 정공-수송 또는 정공-주입층에 사용될 수 있는 바람직한 정공-수송 물질의 예는 인데노플루오렌아민 및 유도체 (예를 들어, WO 06/122630 또는 WO 06/100896에 따름), EP 1661888에 기재된 아민 유도체, 헥사이자트리페닐렌 유도체 (예를 들어, WO 01/049806에 따름), 축합 방향족을 갖는 아민 유도체 (예를 들어, US 5,061,569에 따름), WO 95/09147에 기재된 아민 유도체, 모노벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어, WO 08/006449에 따름) 또는 디벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어, WO 07/140847에 따름)이다.

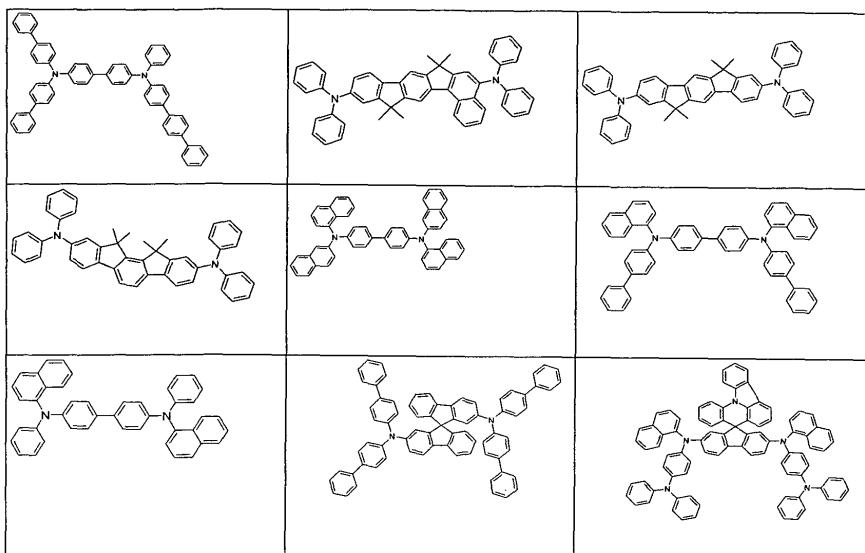
적합한 정공-수송 및 정공-주입 물질은 추가로 JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054 및 US 5061569에 기재된 바와 같은, 상기 기재된 화합물의 유도체이다.

[0069]

적합한 정공-수송 또는 정공-주입 물질은 추가로, 예를 들어, 하기 표에 표시된 물질이다.



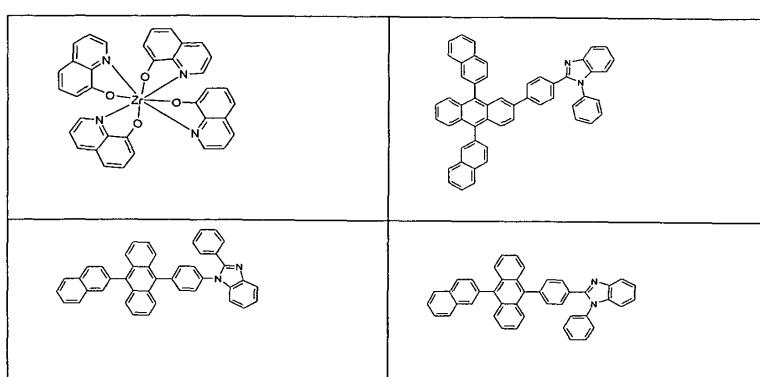
[0070]



[0071]

[0072]

본 발명에 따른 전계발광 소자에 사용될 수 있는 적합한 전자-수송 또는 전자-주입 물질은 예를 들어, 하기 표에 표시된 물질이다. 적합한 전자-수송 및 전자-주입 물질은 게다가 JP 2000/053957, WO 03/060956, WO 04/028217 및 WO 04/080975에 기재된 바와 같은, 상기 묘사된 화합물의 유도체이다.



[0073]

[0074]

본 발명에 따른 화합물에 적합한 매트릭스 물질은 케톤, 산화포스핀, 슬록시드 및 술폰 (예를 들어, WO

04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 또는 DE 102008033943에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 08/086851에 기재된 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어, WO 07/063754 또는 WO 08/056746에 따름), 아자카르바졸 (예를 들어, EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160에 따름), 2-극성 매트릭스 물질 (예를 들어, WO 07/137725에 따름), 실란 (예를 들어, WO 05/111172), 아자보를 또는 보론 에스테르 (예를 들어, WO 06/117052에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어, DE 102008036982, WO 07/063754 또는 WO 08/056746에 따름), 또는 아연 착물 (예를 들어, DE 102007053771에 따름)이다.

[0075] 더욱 바람직하게는 전하 수송 물질은 트리아센 구조, 예컨대 안트라센 및 페난트렌 구조를 갖는 것이 사용될 수 있다. 트리아센 구조는 정확히 3개의 축합 방향족 고리를 갖는 축합 방향족 탄화수소 구조를 의미한다. 본 발명의 상기 구현예와 관련하여, 트리아센 구조는 테트라센 또는 웨타센 구조를 포함하지 않는다.

[0076] 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질은 최대 5000 g/mol, 바람직하게는 최대 2000 g/mol, 특히 최대 1500 g/mol, 더욱 바람직하게는 최대 1000 g/mol의 분자량을 갖는다.

[0077] 본 발명의 특별한 구현예에 따르면, 조성물은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 5% 더욱 바람직하게는 0.5 내지 4 중량%의, 방출 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함할 수 있다.

[0078] 게다가, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 중합체를 포함한다. 중합체는 비활성 결합제로서 유용하다. 이것은 중합체가 반-전도성을 갖지 않거나, 조성물 중의 임의의 반-전도성 화합물과 화학적으로 반응한다는 것을 의미한다. 비활성 중합체성 결합제의 낮은 전도성은 낮은 유전율로서 측정될 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 결합제는 낮은 유전율의 물질, 즉, 3.3 이하의 1,000 Hz에서의 유전율 (ϵ)을 갖는 물질이다. 유기 결합제는 바람직하게는 3.0 이하, 더욱 바람직하게는 2.9 이하의 1,000 Hz에서의 유전율을 갖는다. 바람직하게는 유기 결합제는 1.7 초과의 1,000 Hz에서의 유전율을 갖는다. 결합제의 유전율이 2.0 내지 2.9의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다. 상기 및 하기에 사용되는 바와 같은 용어 "화학적으로 반응하다"는 제형 및 OLED 소자의 제조, 저장, 수송 및/또는 사용에 사용되는 조건 하에서 비-전도성 첨가제와 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질의 가능한 산화 또는 다른 화학적 반응을 말한다.

[0079] 바람직하게는, 중합체성 결합제는 1000 내지 5,000,000 g/mol, 특히 1500 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 2000 내지 500,000 g/mol의 범위의 중량 평균 분자량을 포함한다. 10000 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 100000 g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체로 놀라운 효과가 달성될 수 있다.

[0080] 특히, 중합체는 1.0 내지 10.0의 범위의, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 5.0의 범위의, 가장 바람직하게는 1.2 내지 3의 범위의 다분산 지수 M_w/M_n 을 가질 수 있다.

[0081] 통상적으로, 중합체성 결합제는 상기 및 하기에 기재된 본 발명의 용매에 분산성이거나 가용성이다. 바람직하게는, 중합체성 결합제는 유기 용매에 가용성이며, 용매 중의 중합체성 결합제의 용해도는 1 g/1 이상, 특히 5 g/1 이상, 더욱 바람직하게는 10 g/1 이상이다.

[0082] 본 발명의 특별한 구현예에 따르면, 조성물은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 5% 더욱 바람직하게는 0.5 내지 4 중량%의 중합체성 결합제를 포함할 수 있다.

[0083] 중합체성 결합제 대 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질의 중량비는 바람직하게는 30:1 내지 1:30의 범위, 특히 5:1 내지 1:20의 범위, 더욱 바람직하게는 1:2 내지 1:5의 범위이다.

[0084] 특별한 구현예에 따르면, 중합체성 결합제는 바람직하게는 스티렌 및/또는 올레핀으로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. 바람직한 중합체성 결합제는 80% 이상, 바람직하게는 90%, 더욱 바람직하게는 99 중량%의, 스티렌 단량체 및/또는 올레핀으로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0085] 스티렌 단량체는 당업계에 잘 알려져 있다. 상기 단량체에는 스티렌, 측쇄 중의 알킬 치환기로 치환된 스티렌, 예컨대 α -메틸스티렌 및 α -에틸스티렌, 고리 상의 알킬 치환기로 치환된 스티렌, 예컨대 비닐톨루엔 및 p -메틸스티렌, 할로겐화 스티렌, 예컨대 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 및 테트라브로모스티렌이 포함된다.

[0086] 올레핀은 수소 및 탄소 원자로 이루어진 단량체이다. 상기 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소프렌 및 1,3-부타디엔을 포함한다.

[0087] 본 발명의 특별한 양상에 따르면, 중합체성 결합제는 50,000 내지 2,000,000 g/mol의 범위의, 바람직하게는

100,000 내지 750,000 g/mol 의 범위의, 더욱 바람직하게는 150,000 내지 600,000 g/mol 의 범위의, 가장 바람직하게는 200,000 내지 500,000 g/mol 의 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌이다.

[0088] 본 발명의 추가의 구현예에 따르면, 중합체성 결합제는 40,000 내지 120,000 g/mol 의 범위의, 더욱 바람직하게는 60,000 내지 100,000 g/mol 의 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리-4-메틸스티렌이다.

[0089] 특히, 결합제는 1,000 내지 20,000 g/mol 의 범위의, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 6,000 g/mol 의 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리- α -메틸 스티렌일 수 있다.

[0090] 유용하고 바람직한 중합체성 결합제는 15.7 내지 23.0 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 0.0 내지 20.0 MPa^{0.5} 의 범위의 H_p 및 0.0 내지 12.5 MPa^{0.5} 의 범위의 H_h 의 한센 용해도 파라미터를 포함한다. 더욱 바람직한 중합체성 결합제는 17.0 내지 21.0 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 1.0 내지 5.0 MPa^{0.5} 의 범위의 H_p 및 2.0 내지 10.0 MPa^{0.5} 의 범위의 H_h 의 한센 용해도 파라미터를 포함한다. 가장 바람직한 중합체성 결합제는 19.0 내지 21.0 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 1.0 내지 3.0 MPa^{0.5} 의 범위의 H_p 및 2.5 내지 5.0 MPa^{0.5} 의 범위의 H_h 의 한센 용해도 파라미터를 포함한다.

[0091] 한센 용해도 파라미터는 Hanson and Abbot et al 에 의해 공급된 Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP) 프로그램 (제 2 판)에 따라 측정될 수 있다.

[0092] 유용한 중합체성 결합제의 예는 하기 표 1에 기재된다.

[0093] 표 1: 유용한 중합체성 결합제의 한센 용해도 파라미터

중합체	H _d [MPa ^{0.5}]	H _h [MPa ^{0.5}]	H _p [MPa ^{0.5}]	Tg
1,4-폴리이소프렌	16.8	2.9	5.2	
폴리노르보르넨	19.7	0	0.0*	
폴리(스티렌-블록-부타디엔); 31% wt 스티렌	17.7	2.3	5.4	

[0094]

종합체	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	Tg
폴리(스티렌-블록-부타디엔-블록-스티렌); 30% wt 스티렌	17.7	2.3	5.5	
폴리(스티렌-코-알레 무수율) (및 에틸렌/부틸렌) 1 - 1.7% 알레 무수율	17.3	5.1	5.4	
폴리(스티렌-블록-에틸렌/부틸렌-블록-스티렌) 3 블록 종합체; 13% 스티렌	16.4	5.2	3.5	
폴리(스티렌-블록-에틸렌-프로필렌-블록-스티렌) 3 블록 종합체; 37% wt 스티렌	17.5	4.6	5.2	
폴리(스티렌-블록-에틸렌/부틸렌-블록-스티렌) 3 블록 종합체; 29% wt 스티렌	17	4.5	3.5	
폴리(1-비닐나프탈렌)	22.8	19.7	8.3	162
폴리(1-비닐파롤리돈-코-스티렌); 64% 스티렌	19.7	4.4	5.6	
폴리(1-비닐파롤리돈-코-비닐 아세테이트) 1.3:1	18.8	9.2	10.4	64
폴리(2-클로로스티렌)	19.8	15.8	2.1	103
폴리(2-비닐파리딘-코-스티렌); 1:1	22.8	19.7	8.3	135
폴리(4,5-디플루오로-2,2-비스(CF ₃)-1,3-디옥솔-코-	19.5	0.9	5.9	96
	16.2	5.8	3.7	160

[0095]

종합 채	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	Tg
테트라플루오로에틸렌) Teflon				
폴리(4-클로로스티렌)	19.8	7.1	3	106
폴리(4-메틸-1-펜텐)	16.3	7.7	4.9	
폴리(4-메틸스티렌)	19.3	3.1	3.6	106
폴리(4-비닐파리딘-코-스티렌) 1:1	19.5	0.9	5.9	
폴리(알파-메틸스티렌)	18.5	7.2	3.8	
폴리(부타디엔-그래프트-폴리(메틸 아크릴레이트-코-아크릴로니트릴)) 1:1:1	17.2	5.4	8	
폴리(부틸 메타크릴레이트-코-이소부틸 메타크릴레이트) 1:1	16.8	3.6	9.7	35
폴리(부틸 메타크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트) 1:1	16.5	7	10.3	52
폴리(시클로헥실메타크릴레이트)	17.1	4.5	7.9	
폴리(에틸렌-코-1-부텐-코-1-헥센) 1:1:1	16.2	6	3.6	95
폴리(에틸렌-코-에틸아크릴레이트-코-말레이수율); 2% 무수율, 32% 에틸 아크릴레이트	16.4	8.7	6.7	65
폴리(에틸렌-코-글리시딜메타크릴레이트) 8% 글리시딜메타크릴레이트	16.2	7.3	6.1	87
폴리(에틸렌-코-메틸아크릴레이트-코-글리시딜 메타크릴레이트); 8%글리시딜메타크릴레이트; 25%에틸 아크릴레이트	16.5	7.7	7.2	
폴리(에틸렌-코-옥텐) 1:1	16.4	5.8	3.9	

[0096]

종합 체	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	Tg
폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-5-메틸렌-2-노르보르넨); 50% 에틸렌	18.1	4.4	6.7	
폴리(에틸렌-코-테트라플루오로에틸렌) 1:1	16.9	3.9	3.3	
폴리(이소부틸 메타크릴레이트)	16.9	2.8	11.2	
폴리(이소부틸렌)	15.8	3.7	1.3	
폴리(메틸 메타크릴레이트)-코-(플루오레세인 O-메타크릴레이트) 80% 메틸 메타크릴레이트	17.2	10.5	11.3	148
폴리(메틸 메타크릴레이트-코-부틸 메타크릴레이트) 85% 메틸 메타크릴레이트	16.3	8.9	11.8	105
폴리(메틸 메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트) 5% 에틸 아크릴레이트	16.2	9.7	12.2	
폴리(프로필렌-코-부텐) 12% 1-부텐	16.4	4.5	6	138
폴리(스티렌-코-알릴 알코올) 40% 알릴 알코올	18.9	1.2	12.1	63
폴리(스티렌-코-말레이 우수율) 7% 말레이 우수율	19.8	3	3.8	120
폴리(스티렌-코-말레이 우수율) 큐멘 말단화됨 (1.3:1)	20	9.5	5.6	154
폴리(스티렌-코-메틸 메타크릴레이트); 40% 스티렌	17.6	6.5	8.8	101
폴리(비닐톨루엔-코-알파-	18.9	5.2	3.7	52

[0097]

종합체	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	Tg
메틸스티렌) 1:1				
폴리-2-비닐피리딘	19.3	0	8.2	
폴리-4-비닐피리딘	19.3	0	8.2	137
폴리-알파-파넨	17	1.5	4.5	25
폴리 벤질 메타크릴레이트	18.2	5.7	8.4	54
폴리 에틸 메타크릴레이트	16	7.7	10.3	
폴리 에틸렌	16.1	7.7	5.7	
폴리 에틸렌 테레프탈레이트	19.3	1.2	0.0	115
폴리 에틸렌-코- 에틸아크릴레이트: 18% 에틸 아크릴레이트	16.2	8.1	6.2	116
폴리 에틸렌-코-비닐아세테이트 12% 비닐 아세테이트	16.3	7.9	6.4	61
폴리 에틸렌-그래프트-말레 무수율 0.5% 말레 무수율	16.1	7.8	5.7	
폴리메틸 메타크릴레이트	16.2	4.6	9.3	
폴리프로필렌	16.4	4.8	6.6	105
폴리프로필렌-그래프트- 말레 무수율 8-10% 말레 무수율	16.8	6.2	6.8	157
폴리스티렌	19.7	1.7	3.5	
폴리(스티렌-블록- 에틸렌/부틸렌-블록- 스티렌) 그래프트-말레 무수율 ; 2% 말레 무수율 ; 1:1:1 기타	17.6	4.3	5.2	
폴리(스티렌-블록- 부타디엔) 분자형 ; 1:1	18.3	2.1	4.9	
폴리(스티렌-블록-	17.7	2.3	5.5	

[0098]

종합체	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	Tg
부타디엔-블록-스티렌) 30% 스티렌				
폴리(스티렌-블록-이소프렌) 10% wt 스티렌	17.1	2.8	5	
폴리(스티렌-블록-이소프렌- 블록-스티렌) 17% wt 스티렌	17.3	2.7	4.9	
폴리(스티렌-코-4- 클로로메틸스티렌-코-4- 메톡시메틸스티렌 2:1:1	19.6	5.5	4.5	
폴리스티렌-코-아크릴로니트릴 25% 아크릴로니트릴	19.2	2.5	4.5	
폴리스티렌-코-알파- 메틸스티렌 1:1	19.1	4.5	3.7	67
폴리스티렌-코-부타디엔 4% 부타디엔	19.6	1.7	3.6	
폴리스티렌-코-부타디엔 45% 스티렌	18.1	2.1	5	
폴리스티렌-코- 클로로메틸스티렌 1:1	19.9	8.6	3.2	
폴리비닐클로라이드	18.2	15.1	4.7	
폴리비닐신나메이트	19.9	3.3	7.8	
폴리비닐시클로헥산	17.6	3.1	1.9	
폴리비닐리텐플루오라이드	17.3	1.9	2.8	
폴리비닐리텐플루오라이드-코- 헥사플루오로프로필렌 주정 1:1	16.4	2	1.7	
폴리(스티렌-블록- 에틸렌/프로필렌-블록- 스티렌); 30% 스티렌	17.4	2.8	4.2	

[0099]

종합체	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	Tg
폴리(스티렌-블록-에틸렌/프로필렌-블록-스티렌); 18% 스티렌	17	3	4.3	
폴리(스티렌-블록-에틸렌/프로필렌-블록-스티렌); 13% 스티렌	16.8	3.1	4.4	
폴리(스티렌-블록-에틸렌 블록-에틸렌/프로필렌-블록-스티렌); 32% 스티렌	17.5	3	3.5	
폴리(스티렌-블록-에틸렌 블록-에틸렌/프로필렌-블록-스티렌); 30% 스티렌	17.4	3	3.5	
폴리(스티렌-블록-에틸렌/부틸렌-블록-스티렌); 31% 스티렌	17.5	3.1	2.9	
폴리(스티렌-블록-에틸렌/부틸렌-블록-스티렌); 34% 스티렌	17.6	3.1	2.9	
폴리(스티렌-블록-에틸렌/부틸렌-블록-스티렌); 30% 스티렌	17.5	3.2	2.9	
폴리(스티렌-블록-에틸렌/부틸렌-블록-스티렌); 60% 스티렌	18.4	2.5	3.1	

[0100]

[0101] H_d 는 분산 기여를 말한다[0102] H_p 는 극성 기여를 말한다[0103] H_h 는 수소 결합 기여를 말한다

[0104] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 비활성 결합체는 -70 내지 160°C, 바람직하게는 0 내지 150°C, 더욱 바람직하게는 50 내지 140°C, 가장 바람직하게는 70 내지 130°C의 범위의 유리 전이 온도를 갖는 중합체이다. 유리 전이 온도는 중합체의 DSC (DIN EN ISO 11357, 가열 속도 10°C/분)의 측정에 의해 측정될 수 있다.

[0105] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 용매, 바람직하게는 하나 이상의 방향족 용매를 포함한다. 용매는 바람직하게는, 방향족 탄화수소, 에킨대 톨루엔, o-, m- 또는 p-자일렌, 트리메틸 벤젠 (예를 들어, 1,2,3-, 1,2,4- 및 1,3,5-트리메틸 벤젠), 테트랄린, 기타 모노-, 디-, 트리- 및 테트라알킬벤젠 (예를 들어, 디에틸벤젠, 메틸 쿠멘, 테트라메틸벤젠 등), 방향족 에테르 (예를 들어, 아니솔, 알킬 아니솔, 예를 들어, 메틸아니솔의 2, 3 및 4 이성질체, 디메틸아니솔의 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 및 3,5- 이성질체), 나프탈렌 유도체, 알킬나프탈렌 유도체 (예를 들어, 1- 및 2- 메틸나프탈렌), 디- 및 테트라하이드로나프탈렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한 바람직한 것은 방향족 에스테르 (예를 들어, 알킬 벤조에이트), 방향족 케톤 (예를 들어, 아세토페논, 프로피오페논), 알킬 케톤 (예를 들어, 시클로헥사논), 헤테로방향족 용매 (예를 들어, 티오펜, 모노-, 디- 및 트리알킬 티오펜, 2-알킬티아졸, 벤즈티아졸 등, 퍼리딘), 할로겐아릴렌 및 아닐린 유도체이다. 상기 용매는 할로겐 원자를 포함할 수 있다.

[0106] 특히 바람직한 것은, 3-플루오로-트리플루오로메틸벤젠, 트리플루오로메틸벤젠, 디옥산, 트리플루오로메톡시벤젠, 4-플루오로-벤젠트리플루오라이드, 3-플루오로피리딘, 톨루엔, 2-플루오로톨루엔, 2-플루오로-벤젠트리플루

오라이드, 3-플루오로톨루엔, 피리딘, 4-플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 1-클로로-2,4-디플루오로벤젠, 2-플루오로피리딘, 3-클로로플루오로벤젠, 1-클로로-2,5-디플루오로벤젠, 4-클로로플루오로벤젠, 클로로벤젠, 2-클로로플루오로벤젠, p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌, 2,6-루티딘, 2-플루오로-m-자일렌, 3-플루오로-o-자일렌, 2-클로로벤젠트리플루오라이드, 디메틸포름아미드, 2-클로로-6-플루오로톨루엔, 2-플루오로아니솔, 아니솔, 2,3-디메틸피라진, 브로모벤젠, 4-플루오로아니솔, 3-플루오로아니솔, 3-트리플루오로메틸아니솔, 2-메틸아니솔, 페네톨, 벤젠디옥솔, 4-메틸아니솔, 3-메틸아니솔, 4-플루오로-3-메틸아니솔, 1,2-디클로로-벤젠, 2-플루오로벤젠니트릴, 4-플루오로베라트롤, 2,6-디메틸아니솔, 아닐린, 3-플루오로벤젠니트릴, 2,5-디메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 벤젠니트릴, 3,5-디메틸아니솔, N,N-디메틸아닐린, 1-플루오로-3,5-디메톡시벤젠, 페닐아세테이트, N-메틸아닐린, 메틸벤조에이트, N-메틸파롤리돈, 모르폴린, 1,2-디히드로나프탈렌, 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, o-톨루니트릴, 베라트롤, 에틸벤조에이트, N,N-디에틸아닐린, 프로필벤조에이트, 1-메틸나프탈렌, 부틸벤조에이트, 2-메틸비페닐, 2-페닐피리딘 또는 2,2'-비톨릴이다.

[0107] 더욱 바람직한 것은 방향족 탄화수소는 특히 틀루엔, 디메틸벤젠 (자일렌), 트리메틸 벤젠, 테트랄린 및 메틸나프탈렌, 방향족 에테르, 특히 아니솔 및 방향족 에스테르, 특히 메틸 벤조에이트이다.

[0108] 가장 바람직한 것은 방향족 에테르, 특히 아니솔 및 이의 유도체, 예컨대 알킬 아니솔, 및 방향족 에스테르, 특히 메틸벤조에이트이다.

[0109] 상기 용매는 2, 3 가지 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0110] 바람직한 유기 용매는 17.0 내지 23.2 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 0.2 내지 12.5 MPa^{0.5} 의 범위의 H_p 및 0.9 내지 14.2 MPa^{0.5} 의 범위의 H_h의 한센 용해도 파라미터를 포함한다. 더욱 바람직한 유기 용매는 18.5 내지 21.0 MPa^{0.5} 범위의 H_d, 2.0 내지 6.0 MPa^{0.5} 의 범위의 H_p 및 2.0 내지 6.0 MPa^{0.5} 의 범위의 H_h의 한센 용해도 파라미터를 포함한다.

[0111]

표 2: 유용한 용매의 한센 용해도 파라미터

용매	$H_d [\text{MPa}^{0.5}]$	$H_h [\text{MPa}^{0.5}]$	$H_p [\text{MPa}^{0.5}]$
1,2,3,4-테트라하이드로-1-나프톨	19.6	9.2	12.8
1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌	19.1	2.3	4.0
1,2,3,4-테트라메틸벤젠	18.7	1.8	1.6
1,2,3,5-테트라메틸벤젠	18.7	1.8	1.6
1,2,3-트리메틸벤젠	19.0	2.9	1.6
1,2,4,5-테트라메틸벤젠	18.7	1.8	1.6
1,2,4-트리클로로벤젠	20.5	6.9	2.7
1,2,4-트리메틸벤젠	19.0	2.9	1.6
1,2-디하이드로나프탈렌	20.1	5.5	4.9
1,2-디메틸나프탈렌	21.0	1.7	5.2
1,3,3-트리메틸-2-메틸렌인돌	17.9	1.0	3.0
1,3-벤조디옥솔	19.7	7.4	7.9
1,3-디이소프로필벤젠	17.5	0.2	1.1
1,3-디메틸나프탈렌	21.0	1.7	5.2
1,4-벤조디옥산	19.5	8.7	7.2
1,4-디이소프로필벤젠	17.5	0.6	1.6
1,4-디메틸나프탈렌	21.0	1.7	5.2
1,5-디메틸테트랄린	19.3	5.5	2.6
1-벤조티오펜	19.7	12.3	6.3
1-브로모나프탈렌	23.1	10.3	6.1
1-클로로메틸나프탈렌	22.1	9.9	5.3
1-에틸나프탈렌	20.7	7.8	4.4
1-메톡시나프탈렌	21.4	10.5	7.5
1-메틸나프탈렌	21.7	8.4	4.5
1-메틸인돌	19.4	5.7	2.5
1-메틸인돌	19.2	8.1	10.2
2,3,3-트리메톡시인돌레닌	19.6	6.8	4.2
2,3-벤조푸란	21.3	5.5	5.6
2,3-디하이드로벤조푸란	19.9	9.5	6.6

[0112]

용매	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]
2,3-디메틸아니솔	18.9	4.6	4.5
2,4-디메틸아니솔	18.9	4.6	4.5
2,5-디메틸아니솔	18.9	4.6	4.5
2,6-디이소프로필 나프탈렌	18.3	3.5	2.2
2,6-디메틸아니솔	18.9	4.6	4.5
2,6-디메틸나프탈렌	20.1	5.0	3.0
2-브로모-3-브로모메틸)티오펜	19.3	7.3	6.6
2-브로모메틸 나프탈렌	22.0	9.4	7.2
2-브로모나프탈렌	23.1	10.3	6.1
2-에톡시나프탈렌	20.5	10.0	7.0
2-에톡시나프탈렌	20.7	7.8	4.4
2-이소프로필아니솔	17.7	4.3	5.4
2-메틸 퀴놀린	20.0	7.8	4.0
2-메틸아니솔	18.3	5.1	6.2
2-메틸인돌	17.8	9.7	4.8
2-페녹시에탄올	18.7	8.5	13.0
3,4-디메틸아니솔	18.9	4.6	4.5
3,5-디메틸아니솔	18.9	4.6	4.5
3-브로모퀴놀린	21.4	8.7	5.1
3-이소프로필비페닐	19.1	1.3	1.9
3-메틸아니솔	18.7	5.7	5.4
4-벤질아세톤	18.3	8.8	5.0
4-이소프로필비페닐	19.0	2.5	1.9
4-에톡시벤질 알코올	19.0	8.5	13.3
4-메틸아니솔	18.6	5.9	7.2
4-페닐-2-부타논	18.3	8.8	5.0
5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프톨	19.6	7.2	10.9
5,6,7,8-테트라하이드로-2-나프톨	19.6	7.2	10.9
5,6,7,8-테트라하이드로-2-나프틸아민	20.1	7.9	8.6
5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프틸아민	20.1	7.9	8.6

용매	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]
5-데카놀리드	17.1	7.8	3.8
5-메톡시인단	19.8	9.8	4.0
5-메톡시인돌	17.4	12.3	7.8
5-tert-부틸-m-자일렌	17.6	3.4	2.2
6-메톡시-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌	19.4	6.8	5.4
6-메틸 퀴놀린	21.7	8.4	4.5
8-메틸 퀴놀린	21.7	8.4	4.5
아세토페논	18.8	10.8	5.5
아니솔	18.5	5.5	5.2
α -파넨	17.4	3.0	3.2
벤조니트릴	19.2	11.9	4.7
벤조티아졸	21.3	5.5	5.6
벤질 아세테이트	18.2	7.3	6.4
벤질 알코올	19.1	6.7	14.2
브로모벤젠	19.8	7.6	4.3
무틸벤젠	17.6	2.6	1.7
무틸벤조에이트	17.7	5.9	5.2
시클로헥실벤젠	18.6	1.0	1.6
데카하이드로나프탈렌	17.5	0.4	1.0
디페닐 에테르	19.9	2.9	3.3
에틸페닐케톤 (프로피오페논)	18.3	8.9	5.3
에틸벤젠	18.2	2.7	2.1
에틸벤조에이트	18.1	6.6	5.9
푸르푸릴 알코올	18.1	6.7	11.9
감마-테르피넨	18.0	2.5	2.8
헥실벤젠	17.4	2.9	1.6
인단	19.7	7.3	5.8
인덴	20.3	4.4	5.4
이소-아밀벤젠	17.1	3.7	1.8
이소-부틸벤젠	17.1	2.9	1.6

용매	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]
이소프로필벤젠 (쿠엔)	17.8	2.0	1.1
m-사이렌	18.1	2.0	2.1
메시틸렌	19.0	2.9	1.6
메틸 벤조에이트	18.5	7.9	6.4
메틸페닐아세테이트	18.2	7.3	6.4
m-자일렌	18.8	3.1	2.7
n-부톡시벤젠	17.5	4.4	4.1
n-부틸벤젠	17.6	2.6	1.7
n-프로필 벤조에이트	17.8	6.6	6.3
n-프로필벤젠	17.8	3.4	2.8
o-디클로로벤젠	19.5	8.7	3.3
o-디에틸벤젠	17.7	0.7	1.9
o-에틸톨루엔	18.0	1.9	2.8
o-자일렌	18.4	2.0	2.9
펜틸벤젠	17.4	3.0	1.8
p-에틸톨루엔	18.3	3.5	2.8
페네톨	18.1	4.6	4.6
페닐 아세테이트	18.5	7.9	6.4
p-이소프로필톨루엔 (p-사이렌)	18.0	2.5	2.8
프로피오페논	18.3	8.9	5.3
프로필벤조에이트	17.8	6.6	6.3
p-자일렌	18.7	3.3	3.3
sec-부틸벤젠	17.2	2.2	1.6
t-부틸벤젠	17.2	1.3	2.9
테트랄린	19.1	2.3	4.0
티오펜	18.8	5.2	7.4
톨루엔	18.6	4.0	2.2
베라트롤	18.2	6.3	7.5

[0115]

[0116] H_d 는 분산 기여를 말한다

[0117]

 H_p 는 극성 기여를 말한다

[0118]

 H_h 는 수소 결합 기여를 말한다

[0119]

바람직하게는 용매는 사용된 압력에서, 매우 바람직하게는 대기압 (1013 hPa)에서 < 300°C, 더욱 바람직하게는 ≤ 260°C, 가장 바람직하게는 ≤ 220°C의 비등점 또는 승화 온도를 갖는다. 증발은 또한, 예를 들어 열 및 / 또는 감압의 적용에 의해 가속화될 수 있다. 100°C 이상, 바람직하게는 130°C 이상의 비등점을 갖는 용매를 사용하여 예상치 못한 개선이 달성될 수 있다.

[0120]

통상적으로, 유기 용매는 28 mN/m 이상, 바람직하게는 30 mN/m 이상, 더욱 바람직하게는 32 mN/m 이상, 가장 바람직하게는 35 mN/m 이상의 표면 장력을 포함할 수 있다. 표면 장력은 25°C에서 FTA (First Ten Angstrom) 125 접촉각 측각기를 사용하여 측정할 수 있다. 방법의 상세한 사항은 문헌 [First Ten Angstrom, Roger P. Woodward, Ph.D. "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method"]에서 이 용가능하다. 바람직하게는, 표면 장력을 측정하기 위해 펜던트 드롭 방법을 사용할 수 있다.

[0121]

충분한 추정치의 산출 목적을 위해, 표면 장력은 ["Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, C. M. Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC (HSPiP manual)"]에 자세히 설명된 식에 의해 한센 용해도 파라미터를 사용하여 계산할 수 있다.

[0122] 표면 장력 = $0.0146 \times (2.28 \times \delta H_d^2 + \delta H_p^2 + \delta H_h^2) \times MVol^{0.2}$

[0123] H_d 는 분산 기여를 말한다

[0124] H_p 는 극성 기여를 말한다

[0125] H_h 는 수소 결합 기여를 말한다

[0126] $MVol$ 은 물 부피를 말한다.

[0127] 한센 용해도 파라미터는 Hanson and Abbot et al 에 의해 공급된 Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP) 프로그램 (제 2 판)에 따라 측정될 수 있다.

[0128] 바람직하게는, 용매는 0.01 이상, 바람직하게는 0.1 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상, 더욱 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 20 이상의 상대 증발률 (부틸 아세테이트 = 100)을 포함할 수 있다. 상대 증발률은 DIN 53170: 2009-08에 따라 측정될 수 있다. 대략의 추정치의 산출 목적을 위해, 상대 증발률은 상기 및 하기 언급된 바와 같이 HSPiP 프로그램의 한센 용해도 파라미터를 사용하여 계산될 수 있다.

[0129] 바람직하게는, 비활성 결합제는 상기 유기 용매에 1 % w/w의 비활성 결합제를 용해시킬 때 용매 점도를 적어도 0.4 cps 증가시킨다.

[0130] 본 발명의 조성물은 특히 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량% 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0131] 본 발명에 따른 조성물은 예를 들어 표면-활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성화제, 점착제, 유동 개선제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비-반응성일 수 있는 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료, 증감제, 안정화제, 나노입자 또는 억제제와 같은 하나 이상의 추가의 성분을 부가적으로 포함할 수 있다. 그러나, 상기 추가의 성분은 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 산화시키거나 또는 다르게는 이것과 화학적으로 반응할 수 있거나 또는 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질에 대해 전기적 도핑 효과를 가져서는 안된다.

[0132] 휘발성 습윤제로 놀라운 개선이 달성될 수 있다. 상기 및 하기 사용되는 바와 같은 용어 "휘발성"은 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질 또는 OLED 소자에 유의하게 손상을 주지 않는 조건 (예컨대, 온도 및/또는 감압) 하에서, 상기 물질이 OLED 소자의 기판 상에 증착된 후, 작용제가 증발에 의해 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질로부터 제거될 수 있는 것을 의미한다. 바람직하게는 이것은 습윤제가 사용된 압력에서, 매우 바람직하게는 대기압 (1013 hPa)에서, < 350°C, 더욱 바람직하게는 ≤ 300°C, 가장 바람직하게는 ≤ 250°C의 비등점 또는 승화 온도를 갖는 것을 의미한다. 증발은 또한 예를 들어, 열 및/또는 감압의 적용에 의해 가속화될 수 있다.

[0133] 유사한 비등점을 갖는 휘발성 성분을 포함하는 조성물에 의해 놀라운 효과가 달성될 수 있다. 바람직하게는, 습윤제와 유기 용매의 비등점의 차이는 -50°C 내지 50°C의 범위, 더욱 바람직하게는 -30°C 내지 30°C의 범위, 가장 바람직하게는 -20°C 내지 20°C의 범위이다.

[0134] 바람직한 습윤제는 비-방향족 화합물이다. 더욱 바람직하게는, 습윤제는 비-이온성 화합물이다. 특히 유용한 습윤제는 최대 35 mN/m, 바람직하게는 최대 30 mN/m, 더욱 바람직하게는 최대 25 mN/m의 표면 장력을 포함한다. 표면 장력은 25°C에서 FTA (First Ten Angstrom) 125 접촉각 측각기를 사용하여 측정될 수 있다. 방법의 상세한 사항은 문헌 [First Ten Angstrom, Roger P. Woodward, Ph.D. "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method"]에서 이용가능하다. 바람직하게는, 표면 장력을 측정하기 위해 펜던트 드롭 방법을 사용할 수 있다.

[0135] 본 발명의 특이적인 양상에 따르면, 유기 용매와 습윤제의 표면 장력의 차이는 바람직하게는 1 mN/m 이상, 바람직하게는 5 mN/m 이상, 더욱 바람직하게는 10 mN/m 이상이다.

[0136] 본 발명의 특이적인 양상에 따르면, 습윤 첨가제는 0.01 이상, 바람직하게는 0.1 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상, 더욱 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 20 이상의 상대 증발률 (부틸 아세

테이트 = 00) 을 포함할 수 있다.

[0137] 유사한 상대 증발률 (부틸 아세테이트 = 100) 을 갖는 용매 및 습윤제를 포함하는 조성물로 예상치 못한 개선이 달성될 수 있다. 바람직하게는, 습윤제와 유기 용매의 상대 증발률 (부틸 아세테이트 = 100) 의 차이는 -20 내지 20 의 범위, 더욱 바람직하게는 -10 내지 10 의 범위이다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 습윤제의 상대 증발률 (부틸 아세테이트 = 00) 대 유기 용매의 상대 증발률 (부틸 아세테이트 = 100) 의 비는 230:1 내지 1:230, 바람직하게는 20:1 내지 1:20, 더욱 바람직하게는 5:1 내지 1:5 의 범위일 수 있다.

[0138] 100 g/mol 이상, 바람직하게는 150 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 180 g/mol 이상, 가장 바람직하게는 200 g/mol 이상의 분자량을 포함하는 습윤제에 의해 예상치 못한 개선이 달성될 수 있다. OSC 물질로 산화되지 않는 또는 다르게는 이것과 화학적으로 반응하지 않는 적합하고 바람직한 습윤제는 실록산, 알칸, 아민, 알켄, 알킨, 알코올 및/또는 상기 화합물의 할로겐화 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 게다가, 플루오로에테르, 플루오로에스테르 및/또는 플루오로케톤이 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 화합물은 6 내지 20 개의 탄소 원자, 특히 8 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 메틸 실록산; C₇-C₁₄ 알칸, C₇-C₁₄ 알켄, C₇-C₁₄ 알킨, 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 알코올, 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 플루오로에테르, 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 플루오로에스테르 및 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 플루오로케톤으로부터 선택된다. 가장 바람직한 습윤제는 8 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 메틸실록산이다.

[0139] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 알칸은 햅탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 3-메틸헵탄, 4-에틸헵탄, 5-프로필데칸, 트리메틸시클로헥산 및 데칼린을 포함한다.

[0140] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 할로겐화 알칸은 1-클로로헵탄, 1,2-디클로로옥탄, 테트라플루오로옥탄, 테카플루오로도데칸, 퍼플루오로노난, 1,1,1-트리플루오로메틸데칸, 및 퍼플루오로메틸데칼린을 포함한다.

[0141] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 알켄은 햅텐, 옥텐, 노넨, 1-데센, 4-데센, 운데센, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 3-메틸헵텐, 4-에틸헵텐, 5-프로필데센, 및 트리메틸시클로헥센을 포함한다.

[0142] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 할로겐화 알켄은 1-클로로헵텐, 1,2-디클로로옥텐, 테트라플루오로옥텐, 테카플루오로도데센, 퍼플루오로노넨, 및 1,1,1-트리플루오로메틸데센을 포함한다.

[0143] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 알킨은 햅틴, 옥틴, 노닌, 1-데신, 4-데신, 운데신, 도데신, 트리데신, 테트라데신, 3-메틸헵틴, 4-에틸헵틴, 5-프로필데신, 및 트리메틸시클로헥신을 포함한다.

[0144] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 할로겐화 알킨은 1-클로로헵틴, 2-디클로로옥틴, 테트라플루오로옥틴, 테카플루오로도데신, 퍼플루오로노닌, 및 1,1,1-트리플루오로메틸데신을 포함한다.

[0145] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 알코올은 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 햅탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 3-메틸헵탄올, 4-에틸헵탄올, 5-프로필데칸올, 트리메틸시클로헥산올 및 히드록실데칼린을 포함한다.

[0146] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 할로겐화 알카놀은 1-클로로헵탄올, 1,2-디클로로옥탄올, 테트라플루오로옥탄올, 테카플루오로도데칸올, 퍼플루오로노난올, 1,1,1-트리플루오로메틸데칸올, 및 2-트리플루오로메틸-1-히드록시데칼린을 포함한다.

[0147] 4 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 아민은 헥실아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디부틸아민, 피페라진, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 운데실아민, 도데실아민, 트리데실아민, 테트라데실아민, 3-메틸헵틸아민, 4-에틸헵틸아민, 5-프로필데실아민, 트리메틸시클로헥실아민을 포함한다.

[0148] 4 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 할로겐화 아민은 1-클로로헵틸아민, 1,2-디클로로옥틸아민, 테트라플루오로옥틸아민, 테카플루오로도데실아민, 퍼플루오로노닐아민, 1,1,1-트리플루오로메틸데실아민, 퍼플루오로트리부틸아민, 및 퍼플루오로트리펜틸아민을 포함한다.

[0149] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 플루오로에테르는 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산, 3-프로포시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산, 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 테트라데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헵탄, 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜탄, 및 3-프로포시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜탄을 포함한다.

[0150] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 플루오로에스테르는 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카

플루오로-2-트리플루오로메틸-헥실) 에타노에이트, 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥실) 프로파노에이트, 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 테트라데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헵틸) 에타노에이트, 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 에타노에이트, 및 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 프로파노에이트를 포함한다.

[0151] 7 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 유용하고 바람직한 플루오로케톤은 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥실) 에틸케톤, 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥실) 프로필-케톤, 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 테트라데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헵틸) 에틸케톤, 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 에틸케톤, 및 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 프로필케톤을 포함한다.

[0152] 유용하고 바람직한 실록산은 헥사메틸디실록산, 옥타메틸트리실록산, 데카메틸테트라실록산, 도데카메틸펜타실록산, 및 테트라데카메틸헥사실록산을 포함한다.

[0153] 습윤제로서 유용한 화합물의 예는 표 3에 기재되어 있다. 제시된 상대 증발률 (RER) 및 표면 장력 값은 상기 및 하기 기재되는 바와 같이 Hanson and Abbott et al.에 의해 제공된 HSPiP 프로그램의 한센 용해도 파라미터를 사용하여 계산될 수 있다.

[0154]

표 3: 바람직한 습윤제

습윤제	비등점 [°C]	H_d [MPa ^{0.5}]	H_h [MPa ^{0.5}]	H_p [MPa ^{0.5}]	M_{Vol}	RER	표면 장력 [mN/m]
데칸	174	15.5	0	0	194	19.9	23.0
3-옥탄올	175	15.5	6	10	159.3	2.2	27.5
1-데센	169	15.5	1.5	2.3	188.4	13.9	23.1
1-옥탄-3-올	195	15.5	8.8	10.2	147	2.6	28.9
4-옥탄	129	14.6	0	2.6	148.3	81.8	19.6
1-데신	174	15.5	0.1	3.3	181.4	15.1	23.1
1-도데신	215	15.7	0.1	3.3	213.5	1.4	24.5
페플루오로노난	125	13.3	0	-0.3	283.6	393.1	18.2
헥사메틸 디실록산	128	13	1.5	0.8	207.2	505.2	16.5
옥타메틸 트리실록산	153	12.6	1.5	0.4	283.4	56	16.5
데카메틸 테트라실록산	194	12.3	1.4	0.1	359.7	7.4	16.4
도데카메틸 펜타실록산	230	12	1.3	-0.1	436	1.1	16.2
페플루오로메틸 데칼린	150	11.8	0	1.2	275.8	16.6	14.3
3,5 디메틸 -1- 헥신 -3-올	160	15.2	5.5	13.2	145.7	0.8	28.9
3-에톡시 -1,1,1,2, 3,4,4,5,5, 6,6,6 도데카플루오로 -2- 트리플루오로메틸 - 헥산	128	13.2	2.7	1.8	266.9	1946	18.2
페플루오로트리부 틸아민	174	12.9	0	0	383.3	0.2	18.2
페플루오로트리펜 틸아민	215	13.2	0	0	462.7	<0.1	19.8
트리프로필아민	156	15.5	3.9	2.1	189	28.6	23.6
트리부틸아민	216	15.7	2.1	1.7	240.4	2.2	24.9
디부틸아민	159	15.3	2.2	4.4	171.0	22.4	22.8
헥실아민	132	15.7	5.0	9.3	132.1	30.5	26.1
피페라진	145	16.9	4.4	6.7	97	22.8	26.1

[0155]

[0156] H_d 는 분산 기여를 말한다[0157] H_p 는 극성 기여를 말한다[0158] H_h 는 수소 결합 기여를 말한다[0159] M_{Vol} 은 물 부피를 말한다.

[0160]

바람직하게는, 조성물은 최대 5 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 3 중량% 의 습윤 첨가제를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 조성물은 0.01 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량% 의 습윤제를 포함한다.

[0161]

바람직하게는, 용매는 바람직하게는 동일한 공정 단계에서, 습윤제와 함께 OSC 물질을 포함하는 코팅 또는 인쇄된 층으로부터 증발될 수 있도록 선택되어야만 한다. 용매 및 휘발성 첨가제의 제거를 위해 사용된 가공 온도는 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 층이 손상을 받지 않도록 선택되어야만 한다. 바

람직하게는 증착 가공 온도는 실온 (RT; 약 25°C) 내지 135°C, 더욱 바람직하게는 RT 내지 80°C 이다.

[0162] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 20 내지 60 mN/m, 더욱 바람직하게는 25 내지 45 mN/m 의 범위의 표면 장력을 포함한다. 표면 장력은 상기 및 하기 기재된 바와 같이 FTA (First Ten Angstrom) 125 접촉각 측각기를 사용하여 측정될 수 있다. 표면 장력은 적합한 방식으로 중합체성 결합제 및 용매를 선택함으로써 달성될 수 있다. 상기 언급된 바와 같은 한센 용해도 파라미터의 사용은 당업자에게 유용한 보조수단을 제공한다. 게다가, 표면 장력은 습윤제, 바람직하게는 상기 언급된 바와 같은 휘발성 습윤제를 사용하여 달성될 수 있다.

[0163] 바람직하게는, 조성물은 1.5 내지 100 mPas 의 범위의, 바람직하게는 2.0 내지 40 mPas 의 범위의, 더욱 바람직하게는 2.1 내지 20 mPas 의 범위의, 가장 바람직하게는 2.1 내지 15 mPas 의 범위의 점도를 갖는다. 점도는 TA Instruments 에 의해 제조된 AR-G2 유량계에서의 측정에 의해 25°C 의 온도에서 측정된다. 이것은 평형 판 기하학을 사용하여 측정된다.

[0164] 바람직하게는, 조성물은 예를 들어, 1 마이크론 이하로 여과될 수 있다.

[0165] OLED 소자의 제조 공정 동안, 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 층을 기판 상에 증착한 후, 존재하는 임의의 휘발성 전도성 첨가제(들) 과 함께 용매를 제거하여 필름 또는 층을 형성한다.

[0166] 기판은 OLED 소자의 제조에 적합한 임의의 기판일 수 있거나, OLED 소자, 또는 이의 일부일 수 있다. 적합하고 바람직한 기판은 예를 들어, 유리, ITO 코팅 유리, PEDOT, PANI 등을 포함하는 미리 코팅된 층을 갖는 ITO 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리이미드의 유연성 필름, 및 ITO 를 갖는 유연성 필름, 또는 기타 전도성 층 및 장애물 층, 예를 들어 Vitex 필름이다.

[0167] 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 층의 증착은, 당업자에게 공지되고 문헌에 기재된 표준 방법에 의해 달성될 수 있다. 적합하고 바람직한 증착 방법은 액체 코팅 및 인쇄 기술을 포함한다. 매우 바람직한 증착 방법은 딥 코팅, 스펜 코팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 활판 인쇄, 스크린 인쇄, 그라이버 인쇄, 닥터 날 코팅, 롤러 인쇄, 역-롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 웹 인쇄, 분무 코팅, 커튼 코팅, 브러쉬 코팅, 에어브러쉬 코팅, 슬롯 염료 코팅 또는 패드 인쇄를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 그라이버, 플렉소그래피 및 잉크젯 인쇄가 특히 바람직하다.

[0168] 용매 및 임의의 휘발성 전도성 첨가제(들) 의 제거는 바람직하게는 증발에 의해, 예를 들어 증착된 층을 고온 및/또는 감압, 바람직하게는 50 내지 200°C, 더욱 바람직하게는 60 내지 135°C 에 노출시켜 달성된다.

[0169] 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 층의 두께는 바람직하게는 1 nm 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 2 내지 150 nm 이다.

[0170] 상기 및 하기 기재된 물질 및 방법 외에, OLED 소자 및 그의 성분은 당업자에게 공지되고 문헌에 기재된 표준 물질 및 표준 방법으로부터 제조될 수 있다.

[0171] 본 발명의 하기 구현예에 대한 변형이 여전히 본 발명의 범주 내에 있으면서 이루어질 수 있음이 명백할 것이다. 본 명세서에 기재된 각각의 특징은 다르게 언급되지 않는다면, 동일, 동등 또는 유사한 목적을 담당하는 대안적인 특징에 의해 대체될 수 있다. 그러므로, 다르게 언급되지 않는다면, 기재된 각각의 특징은 동등한 또는 유사한 특징의 포괄적인 종류의 단지 하나의 예이다.

[0172] 본 명세서에 기재된 모든 특징은 적어도 일부 이러한 특징 및/또는 단계가 상호 배타적인 조합을 제외하고는, 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 양상에 적용가능하고 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 마찬가지로, 비-필수 조합에 기재된 특징은 단독으로 사용될 수 있다 (조합이 아님).

[0173] 상기 기재된 특징의, 특히 바람직한 구현예의 다수는 그 권리가 발명적이고 본 발명의 구현예의 단지 일부만은 아닌 것으로 인식될 것이다. 현재 청구된 임의의 발명 외에 또는 이에 대한 대안으로서 상기 특징에 대한 독립적인 보호가 모색될 수 있다.

[0174] 문맥상 명백하게 다르게 표시되지 않는다면, 본원에 사용된 바와 같이 본원의 용어의 다수 형태는 단수 형태를 포함하는 것으로 해석되고 반대도 성립한다.

[0175] 본 발명의 명세서 및 특허청구범위를 통틀어, 단어 "포함하다" 및 "함유하다" 및 단어의 변형, 예를 들어 "~ 를 포함하는" 및 "포함한다" 는 "~ 을 포함하나 이에 제한되지 않음" 을 의미하고 다른 성분을 배제하는 것으로 의

도되지 않는다 (배제하지 않음).

[0176] 용어 "중합체"는 동종중합체 및 공중합체, 예를 들어, 통계적인, 교대 또는 복록 공중합체를 포함한다. 또한, 본원 하기에 사용되는 용어 "중합체"는 또한 올리고머 및 덴드리머를 포함한다. 덴드리머는 전형적으로 예를 들어, 문헌 [M. Fischer and F. Vogtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 885]에 기재되는 바와 같이 추가의 분지형 단량체가 나무 같은 구조를 산출하는 규칙적인 방식으로 첨가되는 다기능성 코어 기로 이루어진 분지형 거대분자 화합물이다.

[0177] 용어 "공액 중합체"는 그의 골격 (또는 주쇄) 내에, 개입 σ -결합을 가로질러 하나의 π -오비탈과 또 다른 것의 상호작용을 가능하게 하는 sp^2 -혼성화, 또는 임의로 sp -혼성화가 있는 C 원자 (이는 또한 헤테로 원자로 대체될 수 있음)를 주로 함유하는 중합체를 의미한다. 가장 간단한 경우에서, 이것은 예를 들어 교대하는 탄소-탄소 (또는 탄소-헤테로 원자) 단일 및 다중 (예를 들어, 이중 또는 삼중) 결합을 갖는 골격이나, 또한 1,3-페닐렌과 같은 단위를 갖는 중합체도 포함된다. "주로"는 본 문맥에서 공액 개입을 야기할 수 있는 자연적으로 (자발적으로) 발생하는 결합이 있는 중합체가 여전히 공액 중합체로서 간주된다는 것을 의미한다. 또한 상기 의미에 포함되는 것은, 골격이 예를 들어 아릴 아민, 아릴 포스핀 및/또는 특정 헤테로사이클 (즉, N-, O-, P- 또는 S-원자를 통한 공액) 및/또는 금속 유기 착물 (즉, 금속 원자를 통한 공액)과 같은 단위를 포함하는 중합체이다. 용어 "공액된 연결기"는 sp^2 -혼성화 또는 sp -혼성화가 있는 C 원자 또는 헤테로 원자로 이루어지는 2 개의 고리 (통상적으로 방향족 고리)를 연결하는 기를 의미한다. 또한 "IUPAC Compendium of Chemical terminology, Electronic version"을 참조한다.

[0178] 다르게 언급되지 않는다면, 분자량은 수 평균 분자량 M_n 또는 중량 평균 분자량 M_w 로서 제시되며, 다르게 언급되지 않는다면 폴리스티렌 표준에 대해 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된다.

[0179] 중합도 (n)는 다르게 언급되지 않는다면 $n = M_n/M_w$ (식 중, M_w 는 단일 반복 단위의 분자량임)로서 제공된, 수 평균 중합도를 의미한다.

[0180] 용어 "작은 분자"는 단량체성, 즉, 비-중합체성 화합물을 의미한다.

[0181] 다르게 언급되지 않는다면, 고체의 백분율은 중량% ("wt. %")이고, (예를 들어, 용매 혼합물 중의) 액체의 백분율 또는 비는 부피% ("vol. %")이고, 모든 온도는 섭씨 ($^{\circ}\text{C}$)로 제시된다.

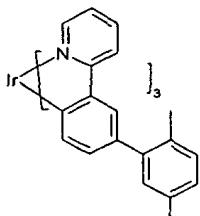
[0182] 다르게 언급되지 않는다면, 백분율 또는 ppm으로 제시된 전도성 첨가제와 같은 혼합물 성분의 농도 또는 비율은 용매를 포함하는 전체 제형에 대한 것이다.

[0183] 본 발명은 이제 하기 실시예를 참조로 하여 더욱 상세히 기재될 것이며, 이것은 오직 예시이지 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

작업예

비교예 1

하기 화학식 107에 따른 인광 화합물:

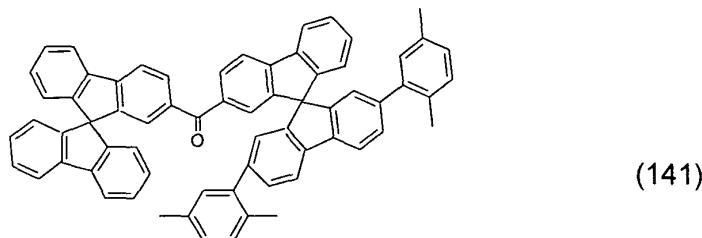


(107)

[0187]

[0188]

및 하기 화학식 141 을 갖는 호스트 물질을:



[0189]

[0190]

1:4 의 중량비 (인광 화합물 107: 호스트 물질 141) 로 혼합하고, 수득된 혼합물을 3,4-디메틸아니솔 (3,4-DMA)에 용해함으로써 인쇄 잉크를 제조하였다. 반-전도성 화합물의 농도는 약 1.6 중량% 였다.

[0191]

4 팩셀 구조의 ITO, PEDOT 층 및 HIL-012 층이 덮힌 유리 기판 (30 mm 폭) 상에 Dimatix DMP 2800 프린터를 사용하여 OLED 잉크로 잉크젯 인쇄하였다. 15, 20, 35 및 40 드롭 스페이싱 (drop spacing: ds) 을 사용하여 6 mm 정사각형을 인쇄하였다. 100°C 의 핫 플레이트 및 실온의 진공에서의 2 회의 건조 절차를 사용하여 필름 품질의 차이를 평가하였다.

[0192]

HIL-012 층은 35 및 40 ds 를 사용하였을 때 습윤화되거나 자취가 병합되지 않았다. 인쇄는 15 및 20 ds 를 사용하여 우수한 습윤화로 우수하게 수행되었으나 앞부분 건조가 필름 상에서 관찰되었다.

[0193]

실시예 1

[0194]

본질적으로는, 비교예 1 을 반복하였다. 그러나, 비활성 중합체성 결합제를 인쇄 잉크에 첨가하였다. 인쇄 잉크는 0.4 중량% 의, 200,000 g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌 (Sigma Aldrich 에서 공급됨) 및 1.6 중량% 의, 비교예 1 에 언급된 반-전도성 화합물을 포함한다.

[0195]

HIL-012 층은 25 - 40 ds 에 대해 허용가능하게 습윤화되었고, 인쇄 후에 모든 자취가 병합되지는 않았다. 그러나, 결과는 비교예에 비해 개선되었다.

[0196]

실시예 2

[0197]

본질적으로는, 비교예 1 을 반복하였다. 그러나, 비활성 중합체성 결합제 및 습윤제를 인쇄 잉크에 첨가하였다. 인쇄 잉크는 0.4 중량% 의, 200,000 g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌 (Sigma Aldrich 에서 공급됨), 1 중량% 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산 (HFE 7500, 3M™ NOVEC™ Engineered Fluid 에서 시판됨) 및 1.6 중량% 의, 비교예 1 에 언급된 반-전도성 화합물을 포함한다.

[0198]

HIL-012 층의 우수한 습윤화가 달성되었다. 그럼에도 불구하고, 20 ds 및 초과에 대해 층 상에서 작은 편홀이 보였다. 그러나, 결과는 비교예에 비해 개선되었다.

[0199]

실시예 3

[0200]

본질적으로는, 비교예 1 을 반복하였다. 그러나, 비활성 중합체성 결합제 및 습윤제를 인쇄 잉크에 첨가하였다. 인쇄 잉크는 0.4 중량% 의, 200,000 g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌 (Sigma Aldrich 에서 공급됨), 1 중량% 에톡실화 아세틸렌 디올 (Dynol™ 604, Air Products Inc. 에서 시판됨) 및 1.6 중량% 의, 비교예 1 에 언급된 반-전도성 화합물을 포함한다.

[0201]

HIL-012 층의 우수한 습윤화가 달성되었다. 결과는 비교예에 비해 개선되었다.

[0202]

실시예 4

[0203]

본질적으로는, 비교예 1 을 반복하였다. 그러나, 비활성 중합체성 결합제를 인쇄 잉크에 첨가하였다. 인쇄 잉크는 0.4 중량% 의, 382,000 g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌 (Sigma Aldrich 에서 공급됨) 및 1.6 중량% 의, 비교예 1 에 언급된 반-전도성 화합물을 포함한다.

[0204]

가온 또는 진공에서의 건조 후 HIL-012 에 대해 우수한 필름 품질 및 습윤화가 달성되었다. 결과는 비교예에 비해 개선되었다.

[0205]

실시예 5

[0206] 본질적으로는, 비교예 1 을 반복하였다. 그러나, 비활성 중합체성 결합제를 인쇄 잉크에 첨가하였다. 인쇄 잉크는 0.4 중량% 의, 560,000 g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌 (Sigma Aldrich 에서 공급됨) 및 1.6 중량% 의, 비교예 1 에 언급된 반-전도성 화합물을 포함한다.

[0207] 건조 후 HIL-012 에 대해 우수한 필름 품질 및 습윤화가 달성되었다. 결과는 비교예에 비해 개선되었다. 그러나, 일부 커피 얼룩이 관찰되었다.

[0208] 소자 실시예 6 내지 13:

[0209] 용액-가공된 OLED 의 소자 제조

[0210] 대부분 중합체 소자 ("PLED", 예를 들어, WO 2004/037887 A2) 의 경우, 용액으로부터 유기 발광 다이오드의 제조에 대해서는 문헌에 이미 많은 실시예가 있다. 본 발명으로부터 산출되는 소자가 더욱 우수한 필름을 산출할 뿐 아니라 성능이 우수하다는 것을 예증하기 위해, 표준 시험 설정에서 OLED 소자를 제조하였다. 전형적인 설정은 도 1 에 묘사되고, 사용된 소자 레이아웃은 도 2 에 제시된다 (좌: ITO-구조, 우: ITO, 캐소드 및 픽셀에 대한 납의 광학 금속화가 있는 완전한 전자 레이아웃). ITO (Indium-Tin-Oxide) 는 스퍼터링에 의해 소다석회 유리 상에 증착되고 구조화되어 4, 2 x 2 mm 픽셀을 수득하였던 투명한, 정공 주입 애노드이다. 이 경우, 기판은 Technoprint 로부터 구입하였으나, 임의의 다른 공급처 또는 디자인도 동일하게 작동할 것이다.

[0211] 기판을 DI 수 및 산업적 세제 (Deconex 15 PF) 로 청정실 환경에서 세정하였다. 이후 표면을 UV/오존 플라즈마-처리로 능동화시켰다. 제 1 층으로서, 80 nm PEDOT 를 기판 상에 스핀-코팅하고, 10 분 동안 180°C 에서 건조시켰다. (PEDOT 는 PEDOT 의 수계 분산액, 폴리티오펜, 및 PSSH, 폴리솔폰산이고, H. C. Starck, Goslar 로부터 이용가능하다; 본원에 사용된 것은 Clevios P 4083 A1 이나, H. C. Starck 로부터의 다른 PEDOT-제품 또는 다른 공급처로부터의 "완충제" 물질도 동일하게 작용한다). 그렇게 제조된 기판을 비활성 분위기 (아르곤 또는 질소로 채워진 글로브박스) 로 옮기고, 여기서 20 nm 의 중간층을 스핀코팅하였다. 전형적으로 이러한 중간층은 정공-수송 중합체이고, 종종 또한 HTL 로 불리는 임의의 시판 중합체가 본 발명으로부터의 물질로 소자를 제조하는데 사용될 수 있다. 본 예에서, HIL-012 (Merck 사제) 를 툴루엔 중의 5 g/l 용액으로부터 코팅한다. 필름을 60 분 동안 180°C 에서 어닐링한 후, 방출층 (EML) 을 상부에 스핀-코팅한다. EML 의 필름 두께는 80 nm 이고, 기판을 다시 10 분 동안 180°C 에서 어닐링하여, 나머지 용매를 제거한다. 고체 농도 및 스핀-속도는 용액의 점도에 따라 다르다 (즉, 작은 문자 및 결합제 함량에 따라). 하기 예에서, 툴루엔이 용매로서 사용되나, 다른 용매 (명세서 참조) 가 또한 사용될 수 있다. 이 경우, 스핀-코팅 조건 및 건조 절차는 그에 따라 조정되어야만 한다.

[0212] 전기 접점을 만들기 위해, 캐소드 구조는 유기 필름의 상부에서 금속 마스크를 통해 진공 증착된다. 캐소드는 단지 1 개의 금속 (예를 들어, Yb) 으로 이루어지거나, 반응성인 그러므로 캡핑 금속 (전형적으로 Al 또는 Ag) 과 조합된 전자 주입 금속 (예컨대, Mg, Ba, Sr 등) 의 2-층 구조이거나, 제 1 증착층으로서 알칼리 또는 알칼리 토금속 불소화물 또는 산화물 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, BaO, gO, NaF, 등) 을 함유하는 2- 또는 3-층 구조이거나, 또는 하나 이상의 전공 증착 전자 수송층에 이어 올바른 전자 주입 금속 또는 금속 불소화물, 산화물 또는 퀴놀레이트를 가질 수 있다. 본 경우에서, 오직 Ba 및 Al 만이 증착되어 소자를 간단하게 유지하여, 심지어 이러한 간단한 설정이 매우 우수한 소자가 될 수 있음을 보여준다. 습기 및 산소에 대해 유기 및 캐소드 구조를 폐쇄하기 위해, 소자를 캡슐화한 후, 글로브박스 외부에서 취급할 수 있다.

[0213] 특징분석을 도 3 에서와 같은 설정으로 수행한다. 측정 회로에 애노드와 캐소드를 연결하는 스프링-접점이 있는 샘플 홀더에 소자를 고정시킨다. 육안-교정 필터가 있는 광다이오드를 상부에 단단하게 두어, 외부 빛이 결과를 왜곡하는 것을 방지한다. 이후, 전압을 0.2 V 의 단계로 20 V 까지 단계식으로 증가시키면서, 샘플을 통한 전류 및 광다이오드로부터의 광전류를 측정한다. 상기 방식으로 소위 IVL-데이터 (전류, 전압, 밝기) 를 수집한다. 중요한 데이터는 최대 효율 (cd/A), 외부 양자 효율 (EQE) (%), 및 특정 휘도에 필요한 전압이다. EL 스펙트럼 및 색상 좌표를 측정하기 위해, 광다이오드를 Ocean Optics 분광계에 연결되는 섬유 광학 커플러로 대체할 수 있다. 스펙트럼은 전형적으로 특정 휘도 (100 또는 1000 cd/m²) 에서 측정되고, CIE 계 (CIE: Commission International de l'Eclairage, standard observer 1931) 의 색상 좌표로 변환하였다.

[0214] 소자에 사용된 물질이 디스플레이 또는 광 적용에 실제로 유용한지를 판단하기 위해, 소자의 수명이 또한 매우 중요하다. 수명은 전형적으로 출발 휘도로부터 측정되고, 초기 밝기의 절반에 도달할 때까지의 시간으로서

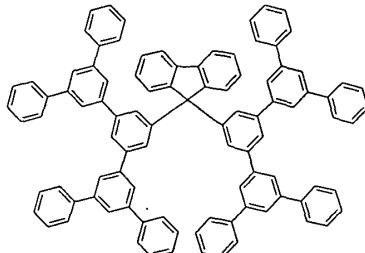
정의된다. 1000 시간 초과의 수명은 측정하기 어렵기 때문에, 출발 휙도는 종종 통상적으로 증가되고, 수명은 관련 휙도에 대해 추정된다. 여기서 소자에 대한 추정 인자는 1.9이다.

[0215] 실시예 6 내지 13: 결합제로서 PS 가 있는 또는 없는 소자의 비교

[0216] 실시예 6 (비교):

[0217] 화합물 107 및 141 을 툴루엔에 24 g/1 (4 g/1 화합물 107, 20 g/1 화합물 141) 의 농도로 용해하고, HIL-012-총 상에 1540 rpm 의 스픈-속도로 스픈-코팅하였다. 소자 특징분석 결과를 표 1에 제시한다.

[0218] 실시예 7 (비교):



(142)

[0219]

[0220] 화합물 107, 141, 및 142 를 툴루엔에 24 g/1 (4 g/1 화합물 107, 10 g/1 화합물 141 및 10 g/1 화합물 142) 의 농도로 용해하고, HIL-012-총 상에 1940 rpm 의 스픈-속도로 스픈-코팅하였다. 본 조성물에서, 화합물 107 은 모든 화합물 중 가장 높은 점유 분자 오비탈 (HOMO) 을 갖고, 화합물 141 은 모든 화합물 중 가장 낮은 미-점유 분자 오비탈 (LUMO) 을 갖는다. 그러므로 화합물 142 는 결합제와 같이 넓은-밴드갭 성분이다. 소자 특징분석 결과를 표 1에 제시한다.

[0221] 실시예 8:

[0222] 화합물 107 및 141 및 폴리스티렌 (135 000 g/mol, Aldrich) 를 툴루엔에 25 g/1 (4 g/1 화합물 107, 16 g/1 화합물 141 및 5 g/1 PS) 의 농도로 용해하고, HIL-012-총 상에 2230 rpm 의 스픈-속도로 스픈-코팅하였다. 80 nm 을 수득하기 위한 더 높은 스픈-속도는 용액의 증가된 점도를 반영한다. 소자 특징분석 결과를 표 1에 제시한다.

[0223] 실시예 9:

[0224] 화합물 107 및 141 및 폴리스티렌 (200 000 g/mol, Alfa-Aesar) 를 툴루엔에 25 g/1 (4 g/1 화합물 107, 16 g/1 화합물 141 및 5 g/1 PS) 의 농도로 용해하고, HIL-012-총 상에 3000 rpm 의 스픈-속도로 스픈-코팅하였다. 80 nm 을 수득하기 위한 더 높은 스픈-속도는 용액의 증가된 점도를 반영하고, 또한 실시예 7에 비해, 적은 Mw-PS 가 사용되었다. 소자 특징분석 결과를 표 1에 제시한다.

[0225] 표 1

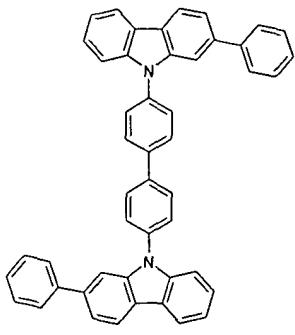
실시예	$U_{(100 \text{ cd/m}^2)}$ [V]	최대 효율 [cd/A]	최대 효율 [EQE]	CIE [x/y]	수명 @1000cd/m ² [h]
6	4.3	21.8	6.2 %	0.35 / 0.61	2200
7	4.9	32.5	9.1 %	0.34 / 0.62	2080
8	4.0	27.2	7.8 %	0.34 / 0.61	4750
9	4.2	27.2	7.8 %	0.34 / 0.61	4000

[0226]

[0227] 결과는 긴 수명의 소자가 EML 중의 중성 결합제로 제조될 수 있다는 것을 보여준다. 초기 전자적 특성이 또 한 일반적으로 더욱 우수하다 (실시예 7의 효율 제외)

[0228]

실시예 10 (비교):



(143)

[0229]

[0230] 화합물 107, 141, 142 및 143 을 가온 클로로벤젠 (70°C) 에 24 g/1 (4 g/1 화합물 107, 7.5 g/1 화합물 141, 7.5 g/1 화합물 143, 및 5 g/1 화합물 142) 의 농도로 용해하고, HIL-012-층 상에 1390 rpm 의 스핀-속도로 스핀-코팅하였다. 본 조성물에서, 화합물 107 은 모든 화합물 중 가장 높은 점유 분자 오비탈 (HOMO) 을 갖고, 화합물 141 은 모든 화합물 중 가장 낮은 미-점유 분자 오비탈 (LUMO) 을 갖는다. 그러므로 화합물 142 는 결합제와 같이 넓은-밴드갭 성분이다. 화합물 143 은 삼중 소자 내의 전형적인 코-호스트 분자이다. 소자 특징분석 결과를 표 2 에 제시한다.

[0231]

실시예 11:

[0232]

화합물 107, 141, 143 및 PS (200 000 g/mol, Alfa-Aesar) 를 클로로벤젠에 24 g/l (4 g/l 화합물 107, 7.5 g/l 화합물 141, 7.5 g/l 화합물 143, 및 5 g/l PS) 의 농도로 용해하고, HIL-012-층 상에 1490 rpm 의 스플-속도로 스플-코팅하였다. 결과를 표 2 에서 실시예 10 과 비교한다.

[0233]

2

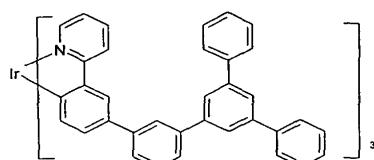
실시예	$U_{(100\text{ cd/m}^2)}$ [V]	최대 효율 [cd/A]	최대 효율 [EQE]	CIE [x/y]	수명 @1000cd/m ² [h]
10	4.0	23.5	6.5 %	0.33 / 0.62	2600
11	4.8	31.2	8.6 %	0.33 / 0.63	3300

[0234]

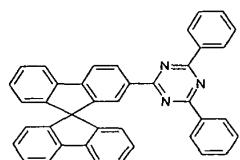
실시예 10 및 11은 EML-용액의 가공성이 결합제에 의해 개선되었고, 그럼에도 불구하고 결합제 함유 소자 (실시예 11)가 결합제 비-함유 소자 (실시예 10)에 비해 효율 및 수명이 우수하였다는 것을 보여준다.

[0236]

실시예 12 (비교):



(144)



(145)

[0237]

화합물 144, 145 및 142 를 틀루엔에 25 g/l (5 g/l 화합물 144, 10 g/l 화합물 145, 및 10 g/l 화합물 142)의 농도로 용해하고, HIL-012-층 상에 1920 rpm 의 스피-속도로 스피-코팅하였다. 소자 평가 결과를 표 3에 요약한다.

[0239]

실시예 13:

[0240]

화합물 144, 145, 142 및 PS (200 000 g/mol, Alfa-Aesar) 를 톨루엔에 25 g/l (5 g/l 화합물 144, 10 g/l 화합물 145, 5 g/l 화합물 142 및 5 g/l PS) 의 농도로 용해하고, HIL-012-층 상에 2100 rpm 의 스피ن-속도로 스피ن-코팅하였다. 상기 소자에서, 작은 분자 넓은-밴드-캡 물질이 용액의 유동학적 특성 만을 변화시키므로 이것은 넓은-밴드-캡 결합제에 의해 대체되었다. 소자 평가 결과를 표 3 에 요약한다. 도 4 는 실시에 12 및 13 의 소자에 대한 수명 곡선을 보여준다. 곡선은 마지막에 약간 우수한 값을 야기하는 "우수한" 소

자 내의 노이즈이므로, 추정에서 수명 차이가 유의한 차이가 없다는 것을 명백하게 보여준다. 유동학적 특성을 개선하기 위한 PS 와 같은 중성 중합체성 결합제에 의한 EML 중의 넓은-밴드-갭 작은 분자 성분의 대체 부분은 그러므로 소자 성능, 심지어 매우 긴 수명의 소자에서 부정적인 영향을 주지 않는다.

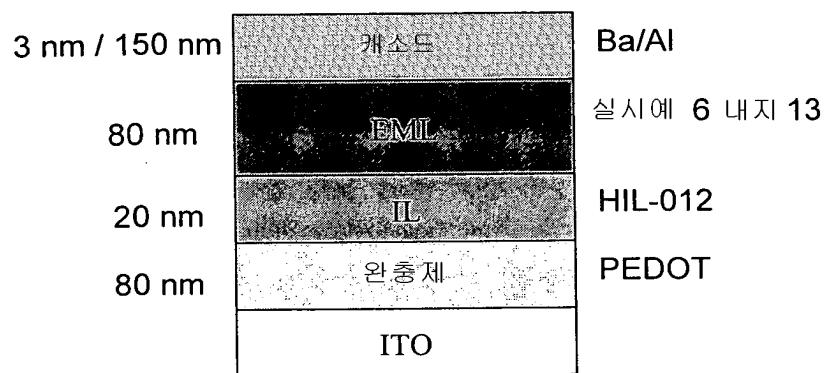
표 3

실시예	$U_{(1000 \text{ cd/m}^2)}$ [V]	최대 효율 [cd/A]	최대 효율 [EQE]	CIE [x/y]	수명 @1000cd/m ² [h]
12	5.7	28.9	8.3 %	0.33 / 0.62	50000
13	5.6	30.3	8.0 %	0.34 / 0.62	48000

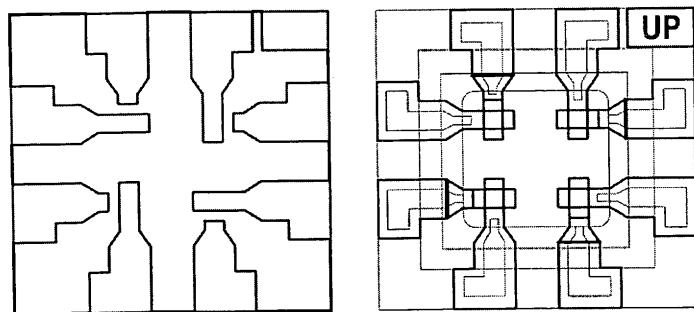
[0242]

도면

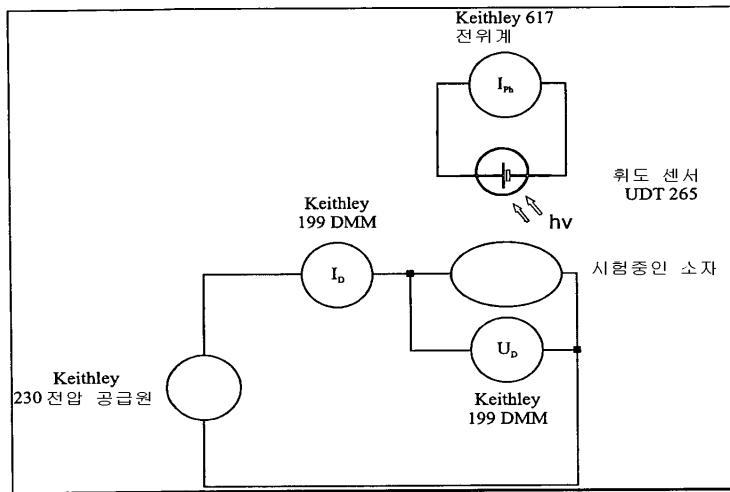
도면1



도면2



도면3



도면4

실시예 12 및 13 으로로터의 수명 곡선 (표 3)

