



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0058396
(43) 공개일자 2015년05월28일

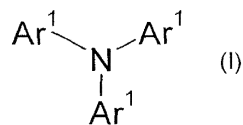
- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01)
 <i>H01L 51/50</i> (2006.01) <i>H05B 33/22</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09K 11/06</i> (2013.01)
 <i>H01L 51/006</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7009856
 (22) 출원일자(국제) 2013년08월20일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2015년04월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/002501
 (87) 국제공개번호 WO 2014/044344
 국제공개일자 2014년03월27일
 (30) 우선권주장
 12006553.7 2012년09월18일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
 슈퇴셀 필립
 독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 조핀슈트라쎄 30
 포게스 프랑크
 독일 67098 바트 뒤르크하임 바이트플라츠 2
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전자 소자용 물질

(57) 요약

본 발명은 둘 이상의 상이한 화학식 (I) 의 트리아릴 아미노 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 상기 혼합물은 전자 소자, 바람직하게는 유기 전계발광 소자에서 사용하기에, 특히 정공 수송층으로서 사용하기에 적합하다.



(52) CPC특허분류

H01L 51/5056 (2013.01)

H05B 33/22 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

(72) 발명자

뤼징 아르네

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 그라스뮌켄벡 26

폴름 크리스토프

독일 64291 다름슈타트-아르하일겐 비른가르텐벡
131

뤼히카-페르나우드 테레사

독일 64289 다름슈타트 구텐베르크슈트라쎄 41

크뢰버 요나스 팔렌틴

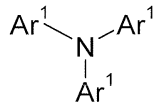
독일 60311 프랑크푸르트 암 마인 파르가쎄 4

명세서

청구범위

청구항 1

둘 이상의 상이한 하기 화학식 (I) 의 화합물을 포함하는 혼합물:



화학식 (I),

[식 중, 하기가 화학식 (I) 의 화합물에 적용됨:

Ar^1 이 각 경우에 동일 또는 상이하계, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

R^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, D, F, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, CN, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 또는 탄소수 2 내지 20 의 알케닐 또는 알키닐 기 (여기서, 상기 언급된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있고, 상기 언급된 기의 하나 이상의 CH_2 기는 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, SO 또는 SO_2 로 대체될 수 있고, 상기 언급된 기의 하나 이상의 H 원자는 D, F 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 여기서 둘 이상의 라디칼 R^1 은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고;

R^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, D, F 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼 (여기서 또한 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음) 이고; 둘 이상의 치환기 R^2 는 여기서 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고;

여기서 하나, 둘 또는 세 개의 기 Ar^1 은 동일 또는 상이하계, 12 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 로부터 선택됨].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 정확히 2, 3 또는 4 개의 상이한 화학식 (I) 의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 (I) 에 따르지 않는 화합물 10% 미만을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 p-도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 각각 개별적으로 고려되는 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물이

10% 이상의 비율을 갖는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 6

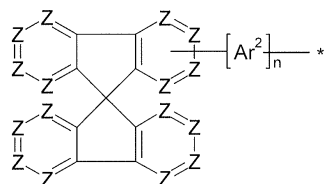
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물이 화학식 (I) 에 나타낸 질소 원자와 별개의 3 개의 치환기를 갖는 추가 질소 원자를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 7

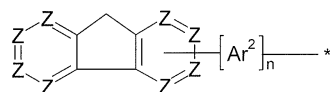
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 2 또는 3 개의 기 Ar^1 이 12 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 8

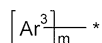
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물의 하나 이상의 기 Ar^1 이 하기 화학식 (II), (III) 또는 (IV) 에 따르는 것을 특징으로 하는 혼합물:



화학식 (II)



화학식 (III)



화학식 (IV),

[식 중, 표시된 결합은 질소 원자에 대한 결합에 해당하고,

Z 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, CR^1 또는 N (여기서 2 개 이하의 인접 기 Z 는 N 을 나타냄) 이고,

Ar^2 및 Ar^3 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, 5 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 제 1 항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고,

n 은 0 내지 3 의 값을 갖고,

m 은 2 내지 4 의 값을 갖고,

화학식 (II), (III) 및 (IV) 의 기는 모든 자유 위치에서 제 1 항에 정의된 바와 같은 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음].

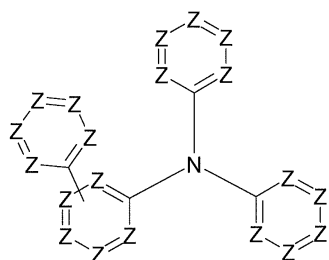
청구항 9

제 8 항에 있어서, 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물의 둘 이상의 기 Ar^1 이 화학식 (II), (III) 또는 (IV) 중 하나에 따르는 것을 특징으로 하는 혼합물.

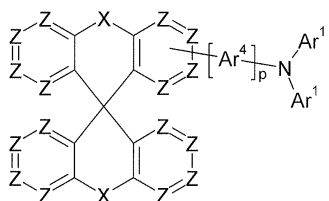
청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물 중 하나 이상이 하기 화학식

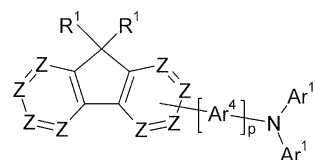
(V) 내지 (IX) 중 하나에 따르는 것을 특징으로 하는 혼합물:



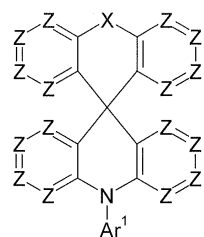
화학식 (V)



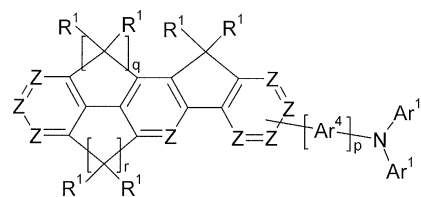
화학식 (VI)



화학식 (VII)



화학식 (VIII)



화학식 (IX),

[식 중, 하기가 적용됨:

Z 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, CR¹ 또는 N (여기서 2 개 이하의 인접 기 Z 는 N 을 나타냄) 이고,

X 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 단일 결합, O, S, Se, BR¹, C(R¹)₂, Si(R¹)₂, NR¹, PR¹, C(R¹)₂-C(R¹)₂, 또는 CR¹=CR¹이고;

Ar¹ 은 제 1 항과 같이 정의되고;

Ar⁴ 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고

리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

R^1 은 제 1 항과 같이 정의되고;

R^2 는 제 1 항과 같이 정의되고;

p 는 0 또는 1 이고;

q, r 은 동일 또는 상이하계, 0 또는 1 이고, 여기서 q 와 r 의 합은 1 또는 2 임].

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형.

청구항 12

유기층에 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄칭 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 소자 (OLED) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 소자.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물이 정공-수송층에서 사용되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자로부터 선택되는 전자 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 정공-수송층의 애노드 측면에 배열된 하나 이상의 추가 정공-수송층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 15

유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄칭 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 소자 (OLED) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 소자에서 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 둘 이상의 상이한 화학식 (I) 의 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 혼합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자, 특히 정공-수송층에서 사용하기에 적합하다.

배경 기술

[0002] 본 출원의 의미에서 전자 소자는 특히 관능성 물질로서 유기 반도체 물질을 포함하는 소위 유기 전자 소자를 의미한다. 또다시 특히, 이는 유기 전계발광 소자 (OLED) 및 아래 언급된 기타 전자 소자를 의미한다.

[0003] OLED 는 이미 많은 양상에서 우수한 결과를 달성하고 있지만, 특히 전력 효율, 수명 및 방사된 빛의 색채 좌표에 대한 개선이 계속해서 요구되고 있다. 상기 특성을 개선하기 위해, 소자에서 사용하기 위한 신규 물질 및 혼합물에 상당한 관심이 있다.

[0004] 선행 기술은 단순 트리아릴아미노 화합물, 예를 들어 트리스(파라-바이페닐)아민 또는 트리스(파라-트리페닐)아민의 OLED 에서의 용도를 개시한다 (JP 1995/053955 A). 또한 공지된 것은 개별적 페닐 기의 파라- 및 메타-연결을 갖는 단순 트리-아릴-아미노 화합물의 용도이다 (WO 2006/123667 A1 및 JP 2010/222268 A). 상기 화합물은 바람직하게는 정공-수송 물질로서 사용된다. 이는 단순하고 고순도로 제조하기 저렴하므로,

OLED 에서 기능성 물질로서 사용하기에 매우 매력적이다.

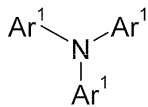
[0005] 그러나, 상기 화합물은 유리 전이 온도 초과로 가열시에 일부 결정화되는 특성을 갖는다. 이는 전형적으로 구동시에 OLED 의 성능 데이터 손상을 산출하는데, 이는 구동이 OLED 의 가운을 동반하기 때문이다.

[0006] 따라서 기술적 목적은 구동시에, 즉 구동의 결과로서의 가운 또는 기타 원인, 예를 들어 상승된 주변 온도로 인한 OLED 의 가운시에, OLED 의 성능 데이터의 일정한 유지를 가능하게 하는 물질을 제공하는 것이다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 이러한 목적은 둘 이상의 상이한 하기 화학식 (I) 의 화합물을 포함하는 혼합물에 의해 본 발명에 따라 달성된다:



[0008] 화학식 (I),

[0009] [식 중, 하기가 화학식 (I) 의 화합물에 적용됨:

[0010] Ar^1 이 각 경우에 동일 또는 상이하계, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0011] R^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, D, F, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, CN, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 또는 탄소수 3 내지 20 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 또는 탄소수 2 내지 20 의 알케닐 또는 알킬닐 기 (여기서, 상기 언급된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있고, 상기 언급된 기의 하나 이상의 CH_2 기는 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, C=O, C=S, $\text{C}=\text{NR}^2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, SO 또는 SO_2 로 대체될 수 있고, 상기 언급된 기의 하나 이상의 H 원자는 D, F 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 여기서 둘 이상의 라디칼 R^1 은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고;

[0012] R^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, D, F 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼 (여기서 또한 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음) 이고; 둘 이상의 치환기 R^2 는 여기서 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고;

[0013] 여기서 하나, 둘 또는 세 개의 기 Ar^1 은 동일 또는 상이하계, 12 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 로부터 선택됨].

[0014] 혼합물은 이들이 유리 전이 온도를 초과하여 가열시에 결정화되는 경향이 없거나 이러한 경향이 적다는 놀라운 이점을 갖는다. 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 OLED 는 심지어 가운시에도 이의 성능을 유지한다는 놀라운 이점을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 OLED 는 이들이 다르게는 일정한 성능 데이터와 함께 감소된 전압을 갖는다는 이점을 갖는다.

[0015] 하기 정의가 적용된다:

[0016] 본 발명에 있어서의 아릴기는 6 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 포함하고; 본 발명의 의미에 있어서의 헤테로아릴기는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 포함하고, 이 중 하나 이상은 헤테로원자이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S 에서 선택된다. 이는 기본적인 정의를 나타낸다. 다른 선택을 본 발명의 설명

에서 나타내는 경우 (예를 들어 존재하는 방향족 고리 원자 또는 헤테로원자의 수와 관련하여), 이를 적용한다.

[0017] 여기서 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합 (환식 (annellated)) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 퀴놀린 또는 카르바졸을 의미하는 것으로 의도된다. 본 출원에 있어서의 축합 (환식) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클은 서로 축합된 둘 이상의 단순 방향족 또는 헤테로방향족 고리로 이루어진다.

[0018] 각각의 경우 상기 언급한 라디칼에 의해 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오르안테, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프트이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸에서 유래한 기를 의미하는 것으로 의도된다.

[0019] 본 발명의 정의에 따른 아릴옥시기는 산소 원자를 통해 결합하는, 상기 정의한 바와 같은 아릴기를 의미하는 것으로 의도된다. 유사한 정의가 헤테로아릴옥시기에 적용된다.

[0020] 본 발명에 있어서의 방향족 고리계는 고리계에서 6 내지 60 개의 탄소 원자를 포함한다. 본 발명에 있어서의 헤테로방향족 고리계는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 포함하며, 이들 중 하나 이상은 헤테로원자이다. 상기 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 본 발명에 있어서의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 아릴 또는 헤테로아릴기만을 반드시 함유하지는 않으나, 그 대신 추가로, 다수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비(非)-방향족 단위 (바람직하게는 10% 미만의 H 외 원자), 예를 들어, sp^3 -혼성 C, Si, N 또는 O 원자, sp^2 -혼성 C 또는 N 원자 또는 sp -혼성 C 원자에 의해 연결될 수 있는 시스템을 의미하는 것으로 의도된다. 따라서 예를 들어, 9,9'-스피로바이플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스티벤 등과 같은 시스템이 또한 둘 이상의 아릴기가, 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 또는 알키닐기 또는 실릴기에 의해 연결되는 시스템과 같은, 본 발명에 있어서의 방향족 고리계인 것으로 의도된다. 또한, 둘 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 시스템이 또한 본 발명에 있어서의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 것으로 의도된다 (예를 들어, 바이페닐, 테르페닐 또는 디페닐트리아진과 같은 시스템).

[0021] 5 - 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 각각의 경우 또한 상기 정의한 바와 같은 라디칼에 의해 치환될 수 있으며 임의의 바람직한 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족기에 연결될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오르안테, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 퀴터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프트이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트

리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸, 또는 이들 기의 조합에서 유래한 기를 의미하는 것으로 의도된다.

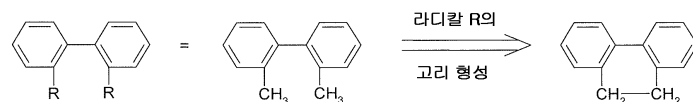
[0022]

본 발명의 목적을 위해서, 또한, 개별적인 H 원자 또는 CH₂ 기가 라디칼의 정의 하에 상기 언급한 기에 의해 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 탄소수 2 내지 40 의 알케닐 또는 알키닐기는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 의도된다.

탄소수 1 내지 40 의 알콕시 또는 티오알킬기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥소키, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미하는 것으로 의도된다.

[0023]

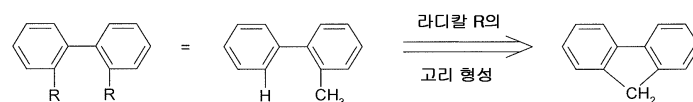
본 발명의 목적을 위해서, 둘 이상의 라디칼이 서로 고리를 형성할 수 있는 제형은 그 중에서도, 2 개의 라디칼이 화학적 결합에 의해 서로 연결되는 것을 의미하는 것으로 의도된다. 이를 하기 도식에 의해 설명한다:



[0024]

[0025]

그러나 또한, 상기 언급한 제형은, 2 개의 라디칼 중 하나가 수소를 나타내는 경우, 2 번째 라디칼이 수소 원자가 결합한 위치에 결합하면서, 고리가 형성되는 것을 의미하는 것으로 의도된다. 이를 하기 도식에 의해 설명한다:



[0026]

[0027]

본 발명에 따른 혼합물은 바람직하게는 정확히 2, 3 또는 4 개, 특히 바람직하게는 정확히 2 또는 3 개의 상이한 화학식 (I) 의 화합물을 포함한다.

[0028]

혼합물은 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물 이외에 추가 화합물을 포함할 수 있다. 여기서 이들은 작은 비율, 특히 바람직하게는 20% 미만의 비율로 존재하는 것이 바람직하다.

[0029]

본 출원의 목적을 위하여, "%" 는 물질이 용액으로부터 예를 들어 인쇄 공정에 의해 적용되는 경우 중량% 를 의미하고, "%" 는 예를 들어 증발에 의해 기체 상으로부터의 적용의 경우 부피% 를 의미한다. 본 출원의 목적의 경우, "%" 는 바람직하게는 중량% 를 의미한다.

[0030]

본 발명에 따른 혼합물은 화학식 (I) 에 따르지 않는 화합물 10% 미만을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이는 매우 특히 바람직하게는 화학식 (I) 에 따르지 않는 화합물을 5% 미만, 더 바람직하게는 2% 미만, 보다 더 바람직하게는 1% 미만 포함한다.

[0031]

혼합물은 본질적으로 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물 이외에 추가 화합물을 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0032]

화학식 (I) 의 화합물 이외에 본 발명에 따른 혼합물에 존재하는 화합물은 바람직하게는 전형적으로 OLED 에서 정공-수송층, 정공-주입층 또는 전자-차단층의 성분으로 사용되는 화합물로부터 선택된다. 인데노플루오렌아민 유도체 (예를 들어 WO 06/122630 또는 WO 06/100896 에 따름), EP 1661888 에 개시된 아민 유도체, 헥

사아자트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 01/049806 에 따름), 축합 방향족 고리를 함유하는 아민 유도체 (예를 들어 US 5,061,569 에 따름), WO 95/09147 에 개시된 아민 유도체, 모노벤조인테노플루오렌아민 (예를 들어 WO 08/006449 에 따름) 또는 디벤조인테노플루오렌아민 (예를 들어 WO 07/140847 에 따름) 이 바람직하다. 또한, 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 5061569 에 개시된 바와 같은 이러한 화합물의 유도체가 존재할 수 있다.

[0033]

바람직한 구현예에 따르면, 혼합물은 하나 이상의 p-도펀트를 포함한다. 본 발명에 따라 사용된 p-도펀트는 바람직하게는 혼합물의 다른 화합물 중 하나 이상을 산화시킬 수 있는 유기 전자-수용체 화합물이다. p-도펀트의 특히 바람직한 구현예는 WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600 및 WO 2012/095143 에 개시된 화합물이다.

[0034]

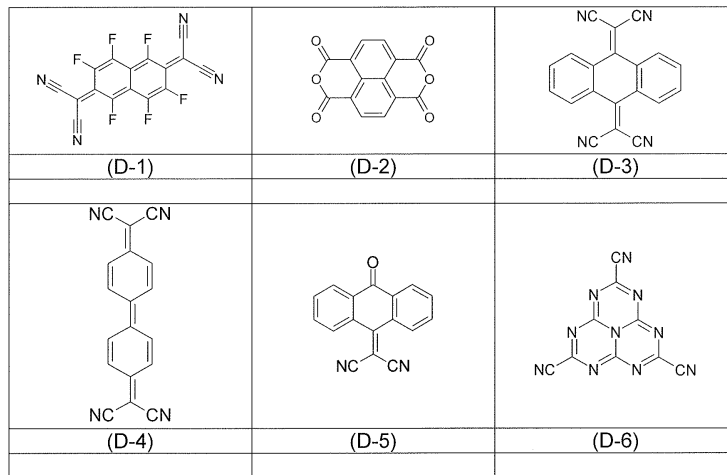
US 8057712 에 개시된 자유-라디칼 화합물, WO 2009/003455 에 개시된 퀴노이드 유기 화합물, WO 2011/120709 에 개시된 2차-평면 (quadratic-planar) 전이-금속 착물, 특히 Cu 착물, WO 2011/033023 에 개시된 다핵 Cu 착물, 특히 카르복실레이트 리간드를 갖는 것, 및 US 2010/0096600 에 개시된 8 족 - 12 족으로부터의 중심 금속, 특히 니켈을 함유하는 2차-평면 전이-금속 착물이 매우 특히 바람직하다.

[0035]

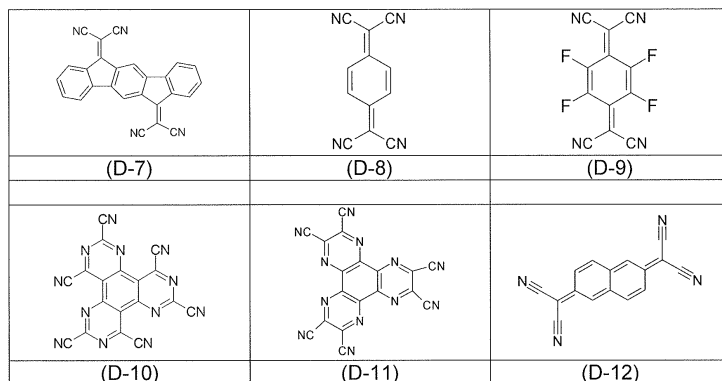
특히 바람직한 p-도펀트는 퀴노디메탄 화합물, 아자-인테노플루오렌디온, 아자페날렌, 아자트리페닐렌, I₂, 금속 할라이드, 바람직하게는 전이-금속 할라이드, 금속 산화물, 바람직하게는 하나 이상의 전이 금속 또는 제 3 주 족으로부터의 금속을 함유하는 금속 산화물, 및 전이금속 착물, 바람직하게는 결합 부위로서 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 리간드와 Cu, Co, Ni, Pd 및 Pt 의 착물이다. 바람직한 도펀트는 또한 전이-금속 산화물, 바람직하게는 레늄, 몰리브데늄 및 텅스텐의 산화물, 특히 바람직하게는 Re₂O₇, MoO₃, WO₃ 및 ReO₃ 이다.

[0036]

매우 특히 바람직한 p-도펀트는 하기 화합물이다:



[0037]



[0038]

[0039]

p-도펀트가 혼합물에 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 0.1 내지 20%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 12%, 매우

특히 바람직하게는 1 내지 8%, 가장 바람직하게는 2 내지 6%의 농도로 존재한다.

[0040] 각각 개별적으로 고려되는 둘 이상의 화학식 (I)의 화합물은 5% 이상, 바람직하게는 10% 이상, 특히 바람직하게는 25% 이상, 매우 특히 바람직하게는 30% 이상의 비율을 갖는 것이 바람직하다.

[0041] 둘 이상의 화학식 (I)의 화합물은 바람직하게는 각 경우에 유사한 비율로 본 발명에 따른 혼합물에 존재한다. %에 의한 비율의 차이는 바람직하게는 0 내지 20 퍼센트 점, 특히 바람직하게는 0 내지 10 퍼센트 점, 매우 특히 바람직하게는 0 내지 5 퍼센트 점이다.

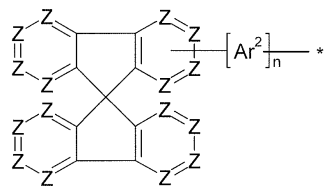
[0042] 둘 이상의 화학식 (I)의 화합물과 관련하여, 화학식 (I)에 나타낸 질소 원자와 별개의 3개의 치환기를 갖는 추가 질소 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0043] 특히 바람직하게는 화학식 (I)에 나타낸 질소 원자와 별개의 질소 원자를 추가로 함유하지 않는다.

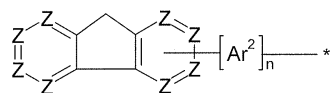
[0044] 둘 이상의 화학식 (I)의 화합물과 관련하여, 2 또는 3개의 기 Ar^1 은 12 내지 60개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음)로부터 선택되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 3개의 기 Ar^1 은 12 내지 60개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음)로부터 선택된다.

[0045] Ar^1 은 바람직하게는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 5 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음)로부터 선택된다.

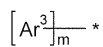
[0046] 둘 이상의 화학식 (I)의 화합물과 관련하여, 화학식 (I)의 화합물의 하나 이상의 기 Ar^1 은 하기 화학식 (II), (III) 또는 (IV)에 따른다:



화학식 (II)



화학식 (III)



화학식 (IV),

[0047] [식 중, 표시된 결합은 질소 원자에 대한 결합에 해당하고,

[0049] Z는 각 경우에 동일 또는 상이하게, CR^1 또는 N (여기서 2개 이하의 인접 기 Z는 N을 나타냄)이고,

[0050] Ar^2 및 Ar^3 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, 5 내지 10개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음)이고,

[0051] n은 0 내지 3의 값을 갖고,

[0052] m은 2 내지 4의 값을 갖고,

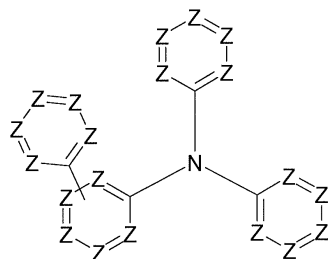
[0053] 화학식 (II), (III) 및 (IV)의 기는 모든 자유 위치에서 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음].

[0054] 바람직하게는, 둘 이상의 화학식 (I)의 화합물에서 둘 이상, 특히 바람직하게는 모든 3개의 기 Ar^1 은 화학식

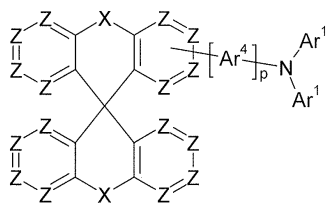
(II), (III) 또는 (IV) 중 하나에 따른다.

[0055]

또한, 본 발명에 따른 혼합물의 경우 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물 중 하나 이상이 하기 화학식 (V) 내지 (IX) 중 하나에 따르는 것이 바람직하다:

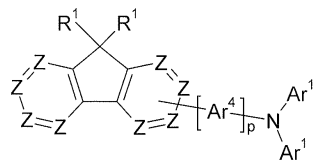


화학식 (V),

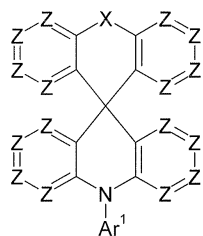


화학식 (VI)

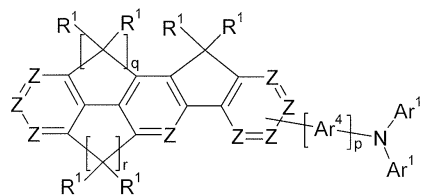
[0056]



화학식 (VII)



화학식 (VIII)



화학식 (IX),

[0057]

[0058]

[식 중, 하기가 적용됨:

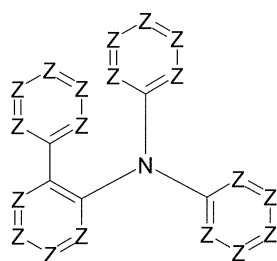
[0059]

Z 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, CR¹ 또는 N (여기서 2 개 이하의 인접 기 Z 는 N 을 나타냄) 이고,

[0060]

X 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 단일 결합, O, S, Se, BR¹, C(R¹)₂, Si(R¹)₂, NR¹, PR¹, C(R¹)₂-C(R¹)₂, 또는 CR¹=CR¹이고;

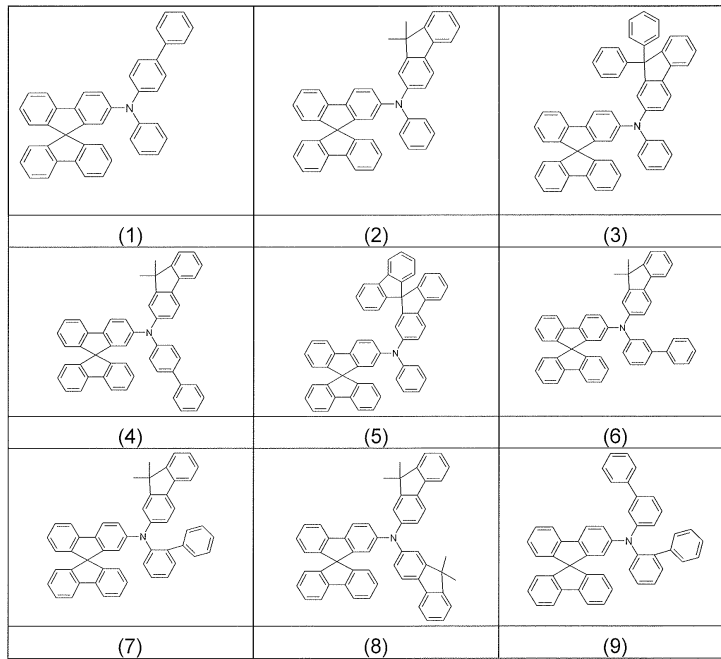
- [0061] Ar^1 은 상기와 같이 정의되고;
- [0062] Ar^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;
- [0063] R^1 은 상기와 같이 정의되고;
- [0064] R^2 는 상기와 같이 정의되고;
- [0065] p 는 0 또는 1 이고;
- [0066] q, r 은 동일 또는 상이하게, 0 또는 1 이고, q 와 r 의 합은 1 또는 2 임].
- [0067] 바람직하게는, 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물 중 2 개는 상기 언급된 화학식 (V), (VI), (VII), (VIII) 또는 (IX) 중 하나에 따른다.
- [0068] 본 발명에 따른 혼합물의 경우 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물 중 하나 이상이 하기 화학식 (V-1) 에 따르는 것이 특히 바람직하다:



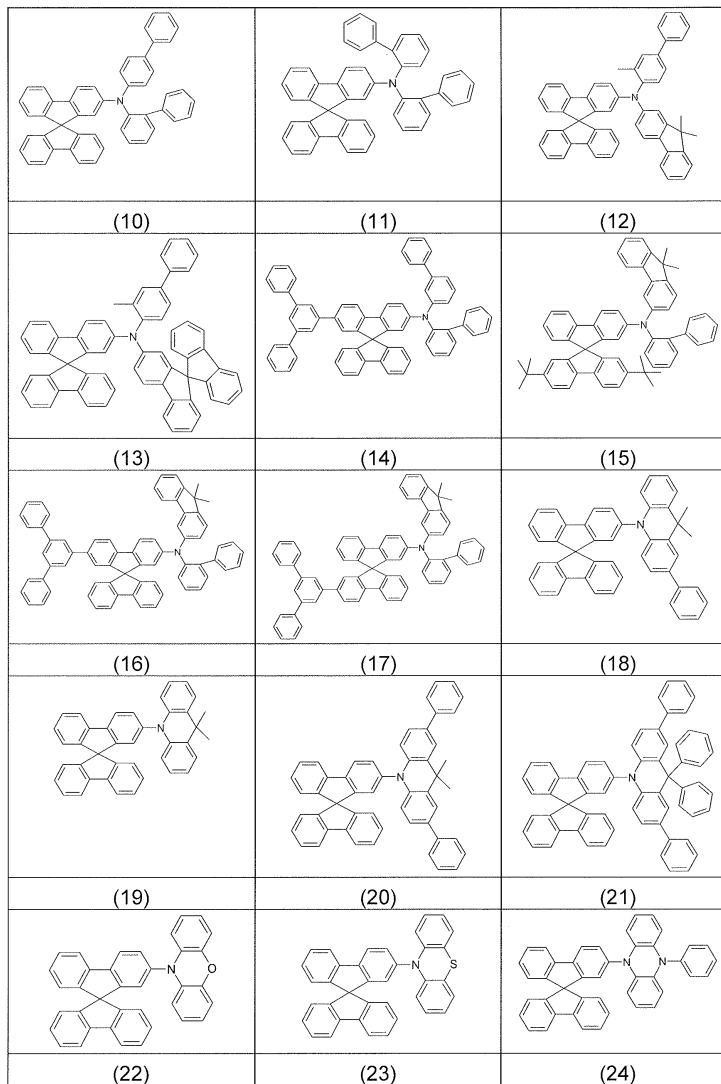
- [0069] 화학식 (V-1),
- [0070] [식 중, Z 는 각 경우에 동일 또는 상이하게 CR^1 또는 N 을 나타내고, 2 개 이하의 인접 기 Z 는 N 을 나타냄].
- [0071] 또한 상기 언급된 화학식과 관련된 기 Z 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, CR^1 인 것이 바람직하다.
- [0072] R^1 은 또한 바람직하게는 각 경우에 동일 또는 상이하게, $H, D, F, CN, Si(R^2)_3$, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서, 상기 언급된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고, 상기 언급된 기에서 하나 이상의 CH_2 기는 $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2, C=O, C=NR^2, -NR^2-, -O-, -S-, -C(=O)O-$ 또는 $-C(=O)NR^2-$ 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 여기서 둘 이상의 라디칼 R^1 은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있다.

[0073]

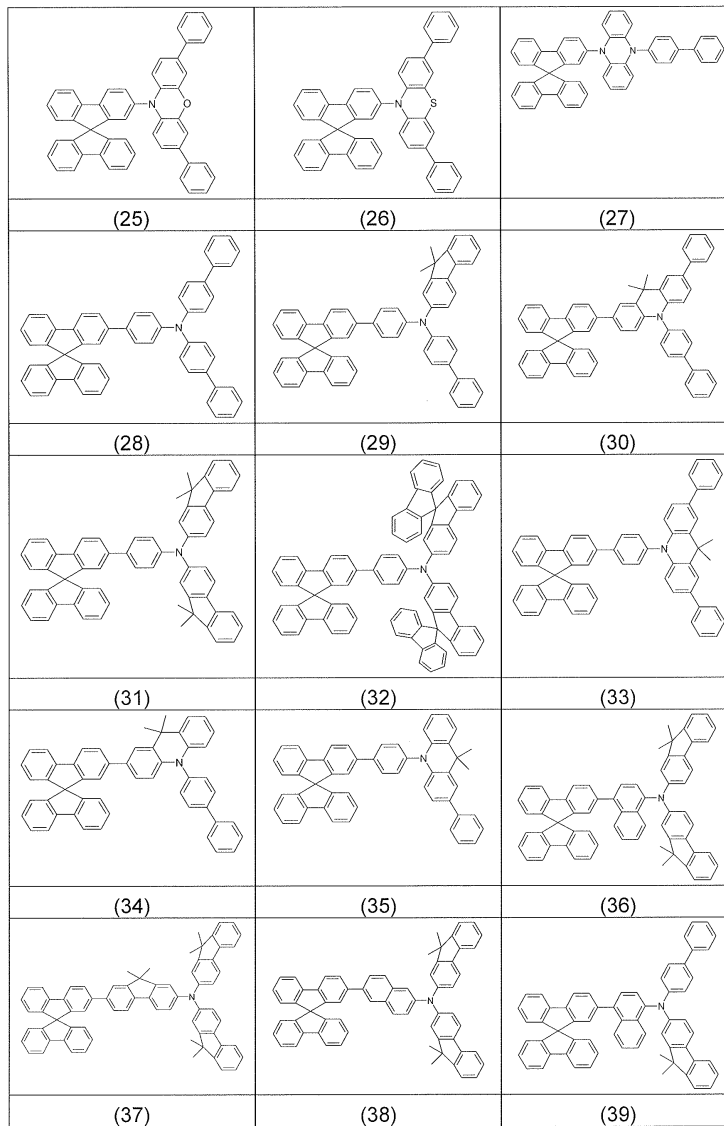
화학식 (I) 의 화합물의 예는 아래 나타나 있다.



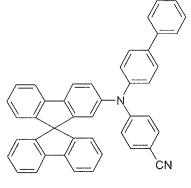
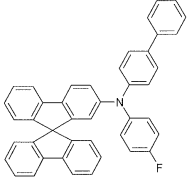
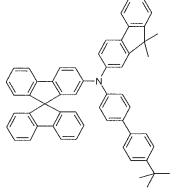
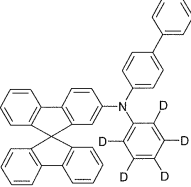
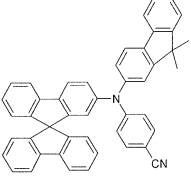
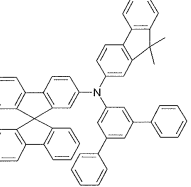
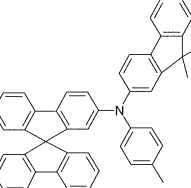
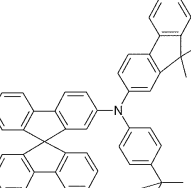
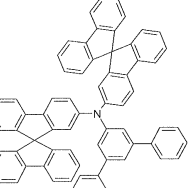
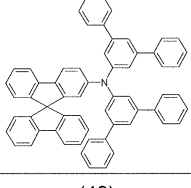
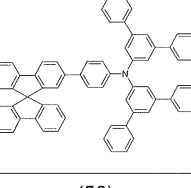
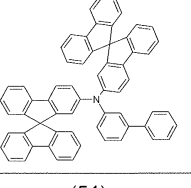
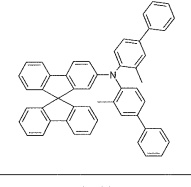
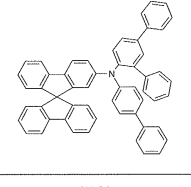
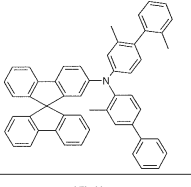
[0074]



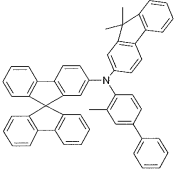
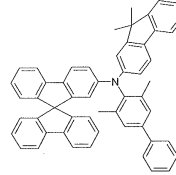
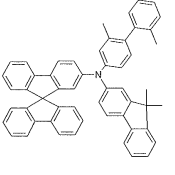
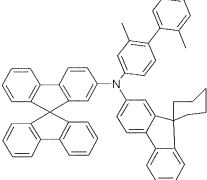
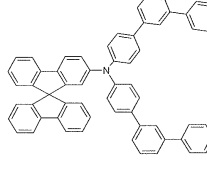
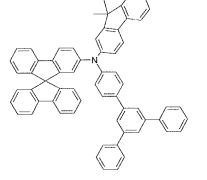
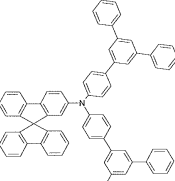
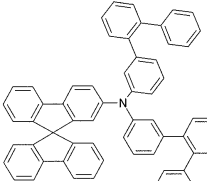
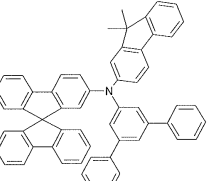
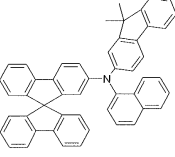
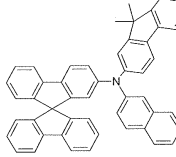
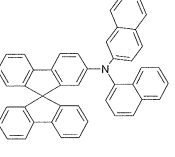
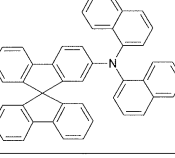
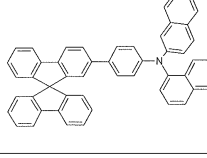
[0075]



[0076]

		
(40)	(41)	(42)
		
(43)	(44)	(45)
		
(46)	(47)	(48)
		
(49)	(50)	(51)
		
(52)	(53)	(54)

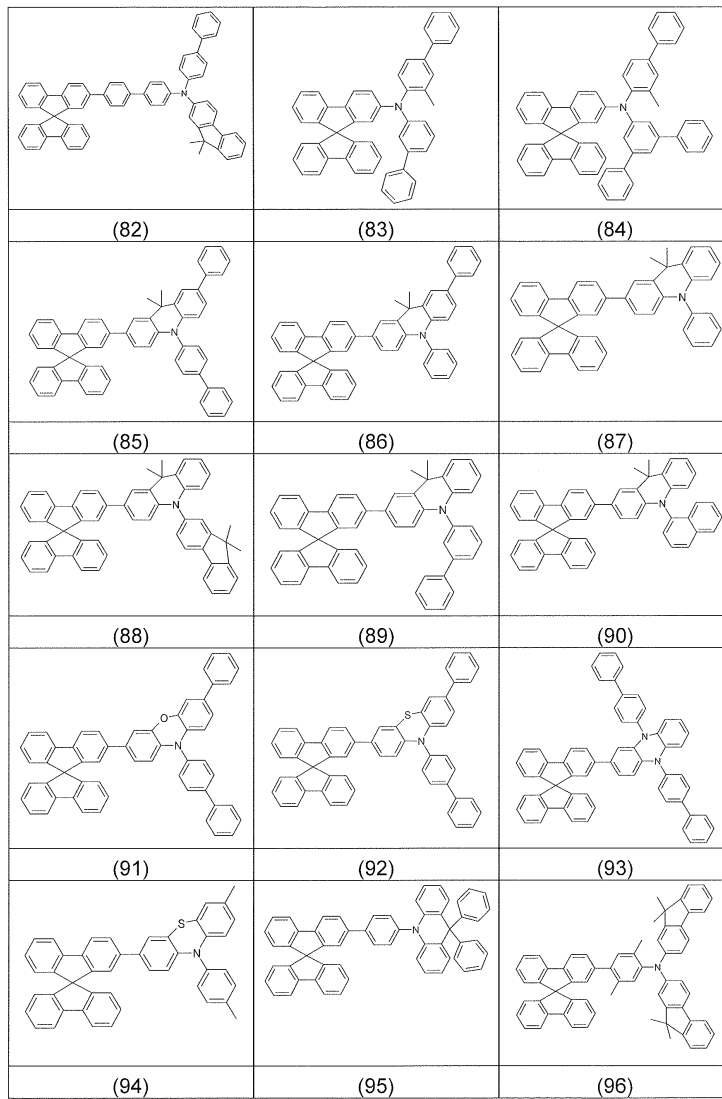
[0077]

		
(55)	(56)	(57)
		
(58)	(59)	(60)
		
(61)	(62)	(63)
		
(64)	(65)	(66)
		
(67)	(68)	(69)

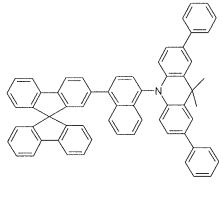
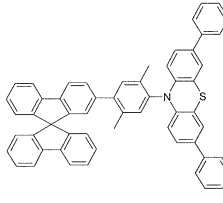
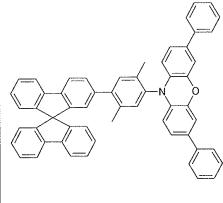
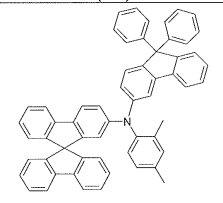
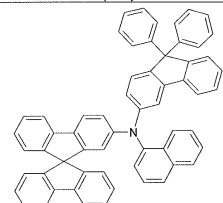
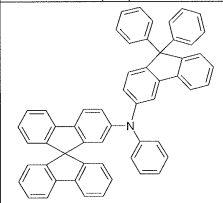
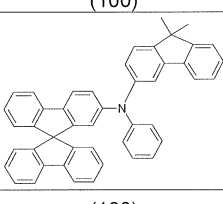
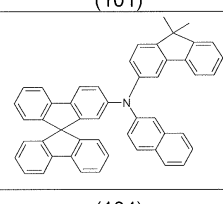
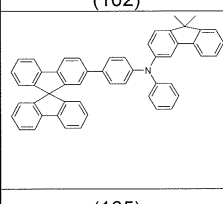
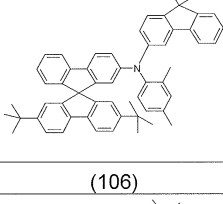
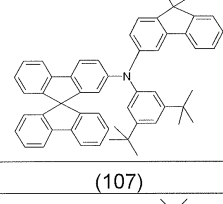
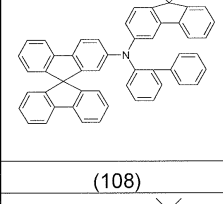
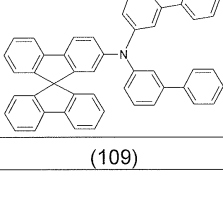
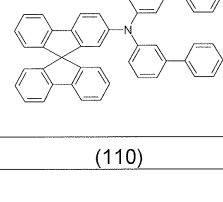
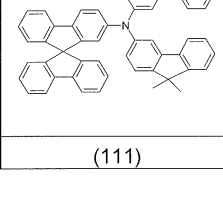
[0078]

(70)	(71)	(72)
(73)	(74)	(75)
(76)	(77)	(78)
(79)	(80)	(81)

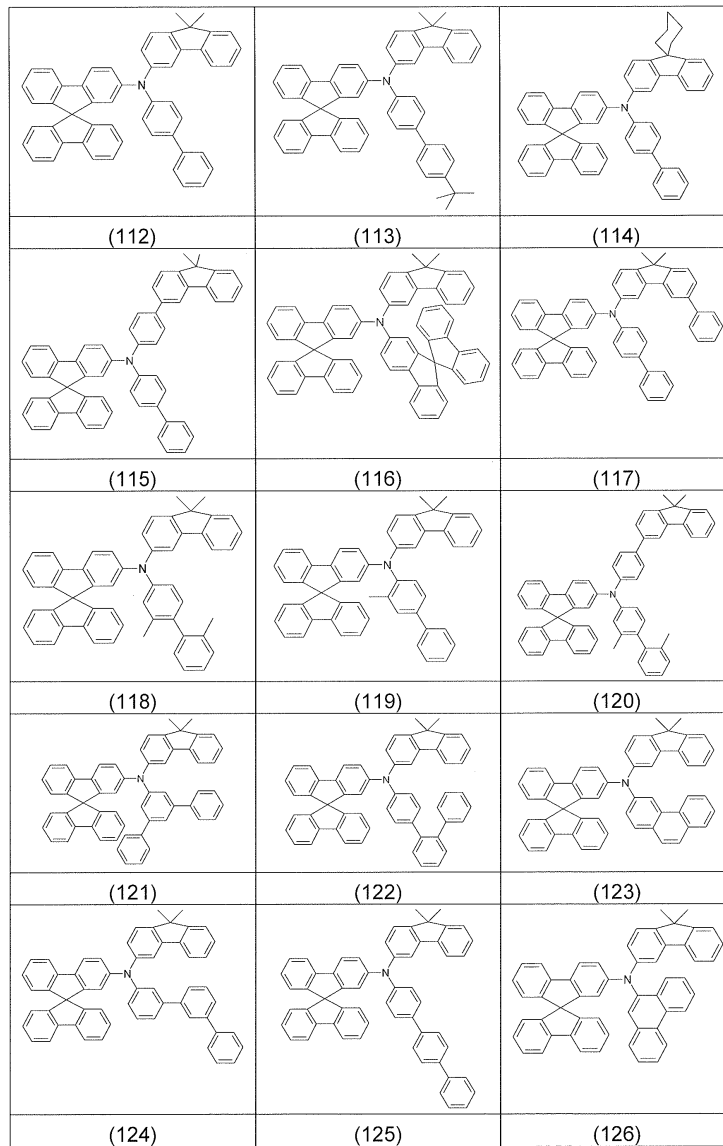
[0079]



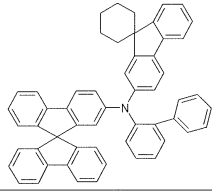
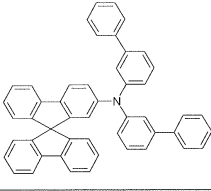
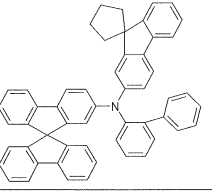
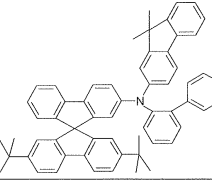
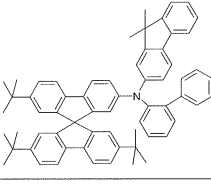
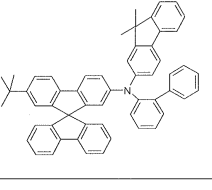
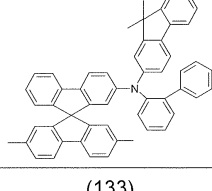
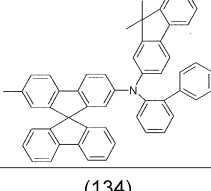
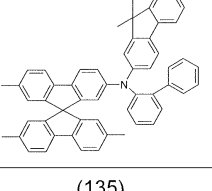
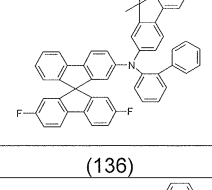
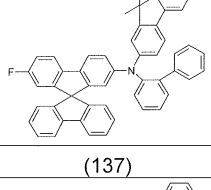
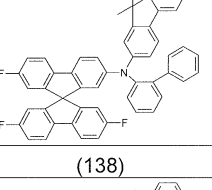
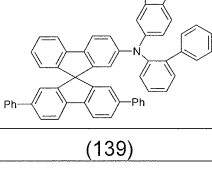
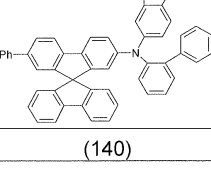
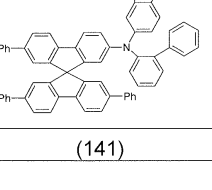
[0080]

		
(97)	(98)	(99)
		
(100)	(101)	(102)
		
(103)	(104)	(105)
		
(106)	(107)	(108)
		
(109)	(110)	(111)

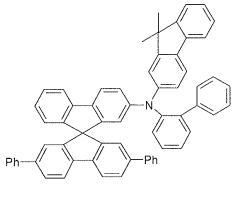
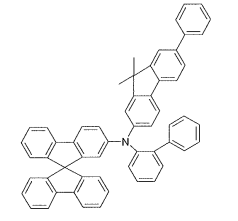
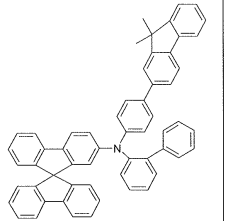
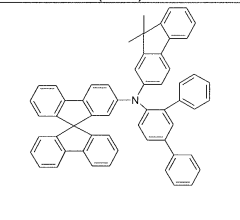
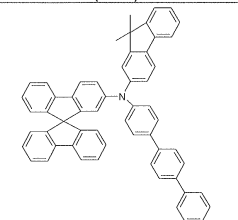
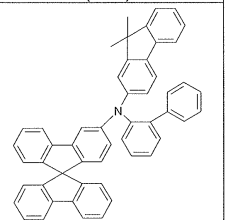
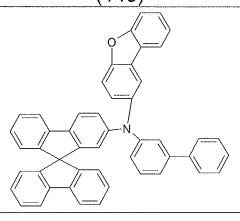
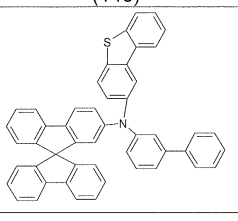
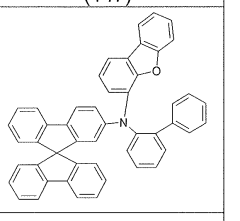
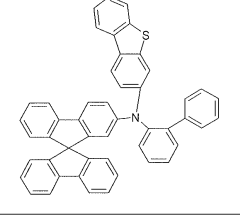
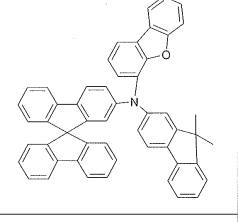
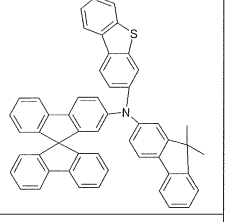
[0081]



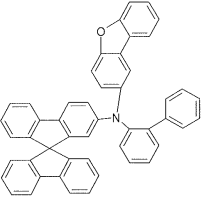
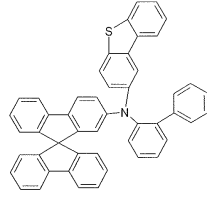
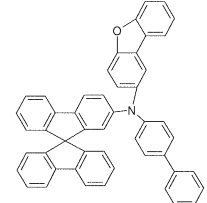
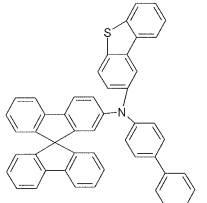
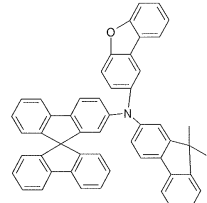
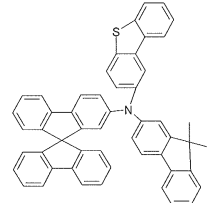
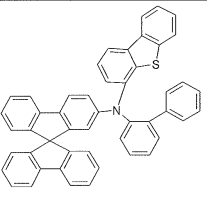
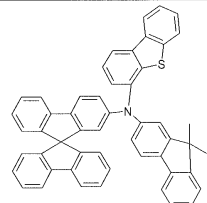
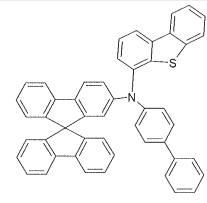
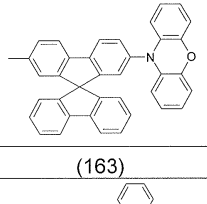
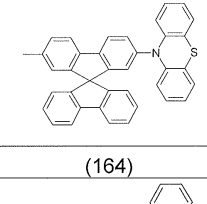
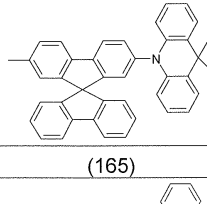
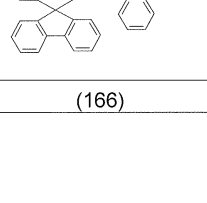
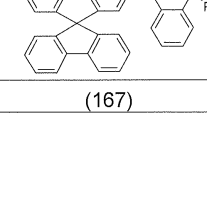
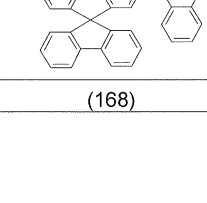
[0082]

		
(127)	(128)	(129)
		
(130)	(131)	(132)
		
(133)	(134)	(135)
		
(136)	(137)	(138)
		
(139)	(140)	(141)

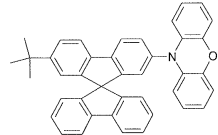
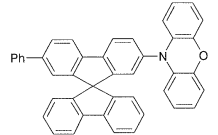
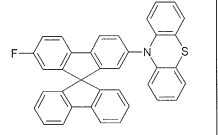
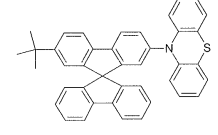
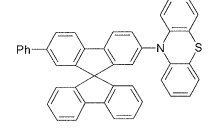
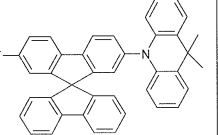
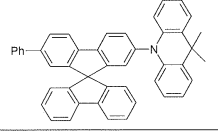
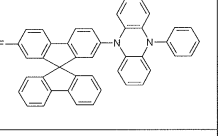
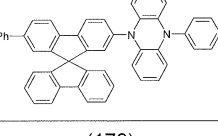
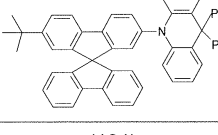
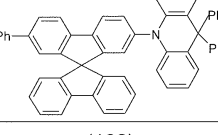
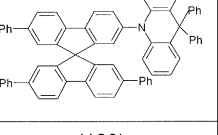
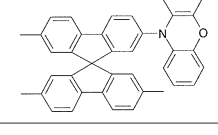
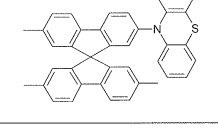
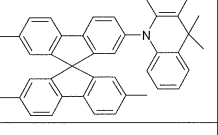
[0083]

		
(142)	(143)	(144)
		
(145)	(146)	(147)
		
(148)	(149)	(150)
		
(151)	(152)	(153)

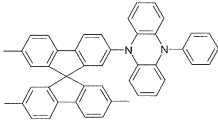
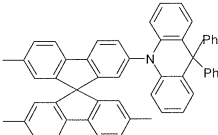
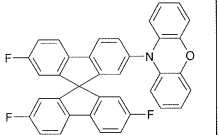
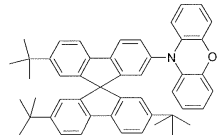
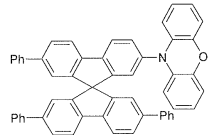
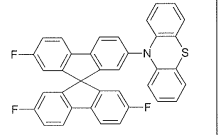
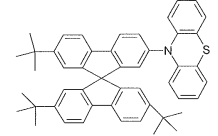
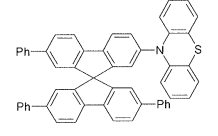
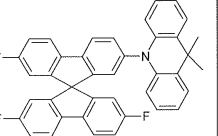
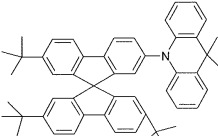
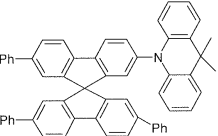
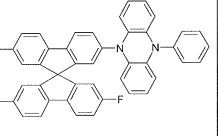
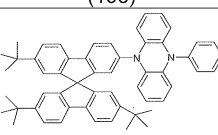
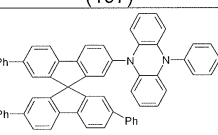
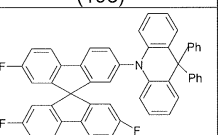
[0084]

		
(154)	(155)	(156)
		
(157)	(158)	(159)
		
(160)	(161)	(162)
		
(163)	(164)	(165)
		
(166)	(167)	(168)

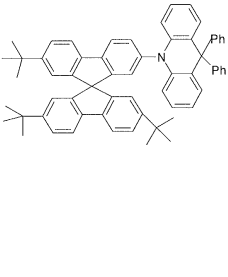
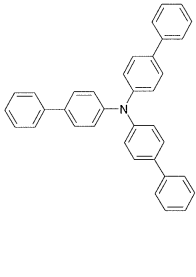
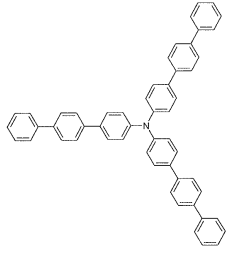
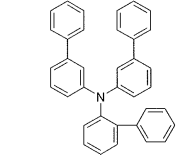
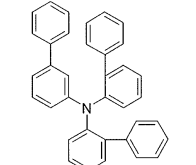
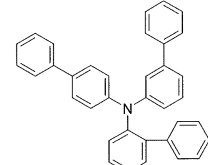
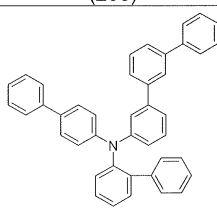
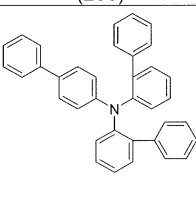
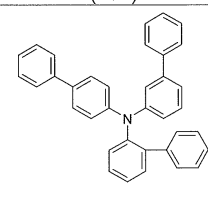
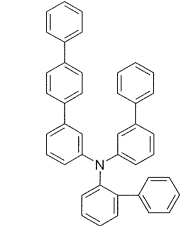
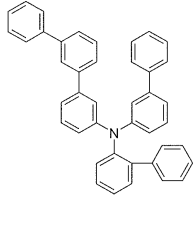
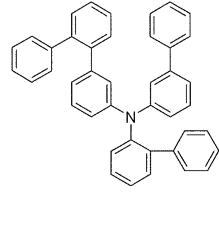
[0085]

		
(169)	(170)	(171)
		
(172)	(173)	(174)
		
(175)	(176)	(177)
		
(178)	(179)	(180)
		
(181)	(182)	(183)
		
(184)	(185)	(186)

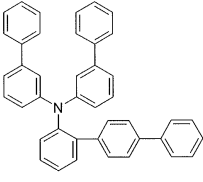
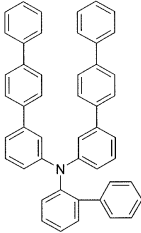
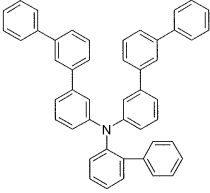
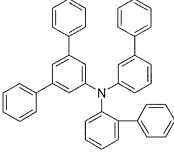
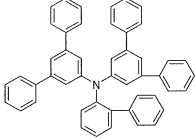
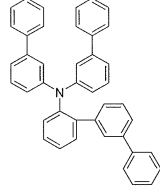
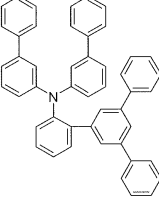
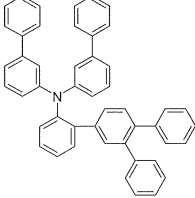
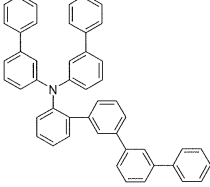
[0086]

		
(187)	(188)	(189)
		
(190)	(191)	(192)
		
(193)	(194)	(195)
		
(196)	(197)	(198)
		
(199)	(200)	(201)

[0087]

		
(202)	(203)	(204)
		
(205)	(206)	(207)
		
(208)	(209)	(210)
		
(211)	(212)	(213)

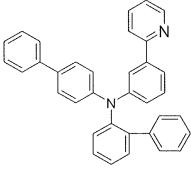
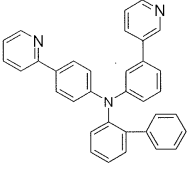
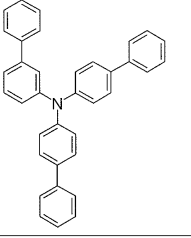
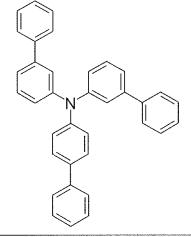
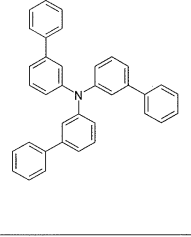
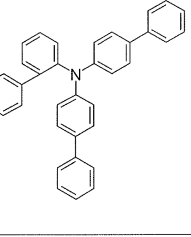
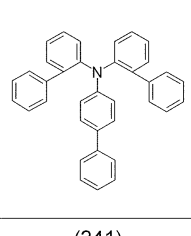
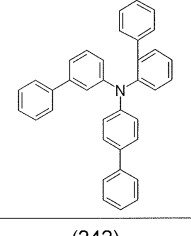
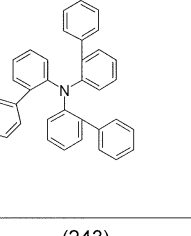
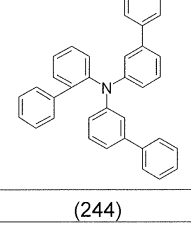
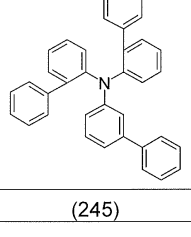
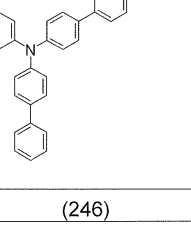
[0088]

		
(214)	(215)	(216)
		
(217)	(218)	(219)
		
(220)	(221)	(222)

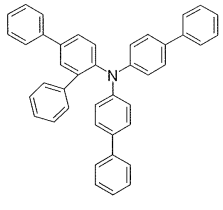
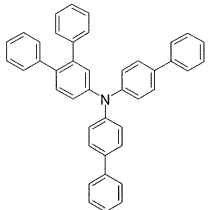
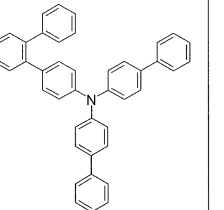
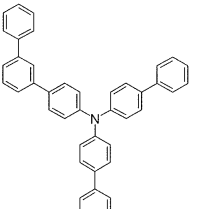
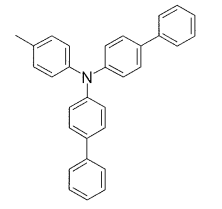
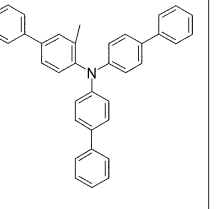
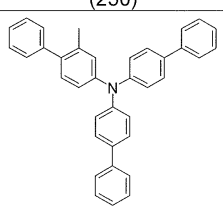
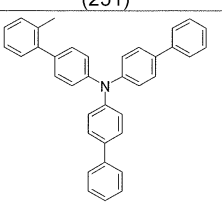
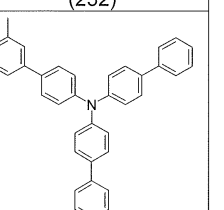
[0089]

(223)	(224)	(225)
(226)	(227)	(228)
(229)	(230)	(231)
(232)	(233)	(234)

[0090]

		
(235)	(236)	(237)
		
(238)	(239)	(240)
		
(241)	(242)	(243)
		
(244)	(245)	(246)

[0091]

		
(247)	(248)	(249)
		
(250)	(251)	(252)
		
(253)	(254)	(255)

[0092]

[0093]

둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물의 구현예의 추가 예는 출원 EP 12005369.9 (아직 공개되지 않음, 플루오렌모노아민), EP 12005370.7 (아직 공개되지 않음, 플루오렌모노아민), EP 12005371.5 (아직 공개되지 않음, 플루오렌모노아민), EP 12000929.5 (아직 공개되지 않음, 스피로바이플루오렌모노아민), EP 11009779.7 (아직 공개되지 않음, 트리스바이페닐아민), EP 11009127.9 (아직 공개되지 않음, 스피로벤조피란아민), WO 2012/150001 (아릴-치환 디히드로아크리딘), WO 2012/034627 (스피로바이플루오렌모노아민), JP 1995/053955 (트리스바이페닐아민), WO 2006/123667 (트리스바이페닐아민) 및 JP 2010/222268 (트리스바이페닐아민) 에서 상응하는 작업예 및 표 예시에 개시되어 있다.

[0094]

화학식 (I) 의 화합물의 제조 방법은 당업자에 공지되어 있다. 화학식 (V-1) 의 바람직한 화합물의 제조 방법은 아직 공개되지 않은 출원 EP 11009779.7 에 기재되어 있다.

[0095]

본 발명에 따른 혼합물은 본 발명의 화합물, 특히 둘 이상의 화학식 (I) 의 화합물을 혼합하여 제조된다. 혼합물은 다양한 방법으로 추가 가공될 수 있다.

[0096]

액체 상으로부터, 예를 들어 스핀 코팅 또는 인쇄 공정에 의한 본 발명에 따른 혼합물의 가공을 위하여, 본 발명에 따른 혼합물의 제형이 필요하다. 이러한 제형은 예를 들어 용액, 분산액 또는 에멀전일 수 있다. 둘 이상의 용매를 포함하는 혼합물을 이러한 목적으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니솔, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산 또는 이러한 용매의 혼합물이다. 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 제형은 하나 이상의 중합체, 올리고머 또는 덴드리머를 포함하는 것이 바람직하다. 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 바람직하게는 1-80%, 특히 바람직하게는 5-65%, 매우 특히 바람직하게는 10-50% 의 농도로 제형에 존재한다. 이는 특히 제형의 특성, 예를 들어 점도 조절을 위한 역할을 한다. 폴리아릴아민, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트 및 폴리에스테르의 사용, 특히 WO 2011/076325 에 개시된 중합체의 사용이 바람직하다.

[0097]

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 혼합물, 하나 이상의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액 또는 에멀전에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액이 제조될 수 있는 방법은 당업자에 공지되어 있고 예를 들어 WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 여기서 언급된 문헌에 기재되어 있다.

[0098]

본 발명에 따른 혼합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED) 에서 사용하기에 적합하다.

- [0099] 따라서 본 발명은 또한 전자 소자에서 본 발명에 따른 혼합물의 용도, 및 유기 층에서 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.
- [0100] 여기서 전자 소자는 바람직하게는 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 로 이루어지는 군에서 선택되며, 특히 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED) 에서 선택된다.
- [0101] 특히 하나 이상의 소자의 유기 층이 하나 이상의 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 방사층을 포함하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다.
- [0102] 캐소드, 애노드 및 방사층과는 별개로, 유기 전계발광 소자는 또한 추가적인 층을 포함할 수 있다. 이는 예를 들어 각각의 경우 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 전자-차단층, 여기자-차단층, 중간층, 전하-생성층 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsu-moto, 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 접합부에서 선택된다. 그러나, 이러한 층 각각이 반드시 존재할 필요는 없으며 층의 선택이 항상 사용한 화합물 및 또한 전계발광 소자의 형광 또는 인광 여부에 따라 달라진다는 것이 언급되어야 한다.
- [0103] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 층의 순서는 바람직하게는 하기와 같다:
- [0104] 애노드/정공-주입층/정공-수송층/전자-차단층/방사층/전자-수송층/전자-주입층/캐소드.
- [0105] 여기서 모든 상기 층이 반드시 존재해야 하는 것은 아니고/거나 추가 층이 추가로 존재할 수 있고, 개별적인 기능성 층이 여러번 발생할 수 있다.
- [0106] 특히 하기 유기 전계발광 소자의 층 순서가 바람직하다:
- [0107] 애노드 / 정공-주입층 1 / 정공-주입층 2 / 정공-주입층 3 / 정공-수송층 / 전자-차단층 / 방사층 / 전자-수송층 / 캐소드.
- [0108] 여기서 모든 상기 층이 반드시 존재해야 하는 것은 아니고/거나 추가 층이 추가로 존재할 수 있고, 개별적인 기능성 층이 여러번 발생할 수 있다.
- [0109] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 다수의 방사층을 포함할 수 있다. 이러한 경우 이들 방사층은 특히 바람직하게는 통틀어 380 nm 내지 750 nm 의 다수 방사 최대치를 가져 전체적으로 백색 방사를 초래하는데, 즉 형광 또는 인광을 낼 수 있고 청색 또는 황색 또는 오렌지색 또는 적색 광을 방사하는 다양한 방사성 화합물이 방사층에서 사용된다. 3-층 시스템, 즉 3 개 방사층을 갖는 시스템이 특히 바람직하며, 이때 3 개 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방사를 나타낸다 (기본적 구조에 대해서는 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 백색광의 생성을 위해, 넓은 파장 범위에서 방사하는 단일 방사체 화합물이 또한 유색으로 방사하는 다수의 방사체 화합물 대신에 적합할 수 있다.
- [0110] 본 발명에 따른 혼합물은 정공-수송 기능을 갖는 층에서 사용되는 것이 바람직하다. 이는 특히 바람직하게는 정공-주입층, 정공-수송층 또는 전자-차단층이다. 정공-수송층 또는 전자-차단층, 가장 바람직하게는 전자-차단층에서 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0111] 본 출원의 목적을 위하여, 용어 정공-수송층은 애노드와 방사층 사이에 위치한 모든 유기층, 즉 특히 정공-주입층, 정공-수송층, 전자-차단층 및 간층을 포함한다. 본 출원의 의미에서 정공-주입층은 애노드에 바로 인접하거나 이의 단일 코팅에 의해 애노드로부터 분리되는 유기층을 의미한다. 전자-차단층은 애노드측의 방사층에 바로 인접한 유기층을 의미한다.
- [0112] 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 층은 p-도핑된 층일 수 있다. 본 발명에 따른 혼합물과 관련하여 나타난 p-도핑 및 p-도펀트의 바람직한 구현예를 적용한다.
- [0113] 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 층은 바람직하게는 애노드측의 방사층에 바로 인접한다.
- [0114] 추가 바람직한 구현예에 따르면, 유기 전계발광 소자는 또한 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 층의 애노드측에 배열된 추가 정공-수송층 하나 이상을 포함한다.
- [0115] 추가 정공-수송층은 바람직하게는 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 층에 바로 인접한다.

- [0116] 추가 정공-수송층은 바람직하게는 하나 이상의 모노-트리아릴아민을 포함한다. 추가 정공-수송층은 특히 바람직하게는 하나 이상의 화학식 (I) 의 화합물을 포함한다. 상기 나타낸 화학식 (I) 의 바람직한 구현에는 또한 추가 정공-수송층의 화학식 (I) 의 화합물에 적용된다. 화학식 (I) 의 화합물이 추가 정공-수송층에서 순수한 성분으로서, 바람직하게는 10% 미만의 층 내 기타 화합물, 특히 바람직하게는 5% 미만의 층 내 기타 화합물, 매우 특히 바람직하게는 1% 미만의 층 내 기타 화합물과 함께 존재하는 것이 바람직하다.
- [0117] 모노트리아릴아민은 단일 트리아릴아민 기를 함유하는 화합물을 의미한다. 트리아릴아민 기는 3 개의 아릴 또는 헤테로아릴 기가 공통 질소 원자에 결합되는 기이다. 모노트리아릴아민은 바람직하게는 추가 아릴아미노 기를 함유하지 않는다. 모노트리아릴아민은 특히 바람직하게는 추가 아미노 기를 함유하지 않는다.
- [0118] 추가 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 혼합물은 유기 전계발광 소자의 방사층에서 호스트 물질로서 사용된다. 여기서 방사층은 형광층 또는 인광층일 수 있다. 이러한 경우, 하나 이상의 추가 호스트 화합물이 바람직하게는 본 발명에 따른 혼합물 및 방사체 화합물 이외에 존재한다.
- [0119] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 혼합물은 전자 소자의 커플링-아웃 층에서 사용된다. 커플링-아웃 층은 애노드로부터 돌아선 측면에, 캐소드 상에 배치된 층이다. 이는 특히 상부-방사 소자, 즉 빛이 캐소드를 통해 방사되는 소자에서 사용된다.
- [0120] 본 발명에 따른 소자의 상응하는 기능성 층에서 사용된 물질의 바람직한 구현예가 아래 개시된다.
- [0121] 용어 인광 방사체 (= 도펀트) 는 전형적으로 빛 방사가 스핀-금지 전이, 예를 들어 여기된 삼중항 상태 또는 비교적 높은 스핀 양자 수를 갖는 상태, 예를 들어 5중항 상태로부터의 전이를 통해 이루어지는 화합물을 포함한다.
- [0122] 적합한 인광 도펀트는 특히 적합한 여기시에 바람직하게는 가시광 영역의 빛을 방사하고 또한 원자 번호가 20 초과, 바람직하게는 38 초과 및 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 및 80 미만인 원자 하나 이상을 함유하는 화합물이다. 사용된 인광 도펀트는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다.
- [0123] 본 발명의 목적의 경우, 모든 발광 이리듐, 백금 또는 구리 착물이 인광 화합물로서 고려된다.
- [0124] 상기 기재된 인광 도펀트의 예는 출원 WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 및 US 2005/0258742 에 의해 밝혀진다. 일반적으로, 인광 OLED 에 관한 선행 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 소자 영역에서 당업자에 공지된 모든 인광 착물은 본 발명에 따른 소자에서 사용하기에 적합하다. 당업자는 또한 OLED 에서 본 발명에 따른 화합물과 함께 발명 단계 없이 추가 인광 화합물을 사용할 수 있을 것이다.
- [0125] 바람직한 형광 도펀트는 아릴아민의 부류에서 선택된다. 본 발명에 있어서 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접적으로 결합한 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 이러한 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나 이상은 바람직하게는 축합 고리계이고, 특히 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 하나의 디아릴아미노기가 안트라센기에, 바람직하게는 9-위치에 직접적으로 결합하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가 안트라센기에 바람직하게는 9,10-위치에서 직접적으로 결합하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 상기와 유사하게 정의되고, 이때 디아릴아미노기는 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합한다.
- [0126] 본 발명에 따른 혼합물 이외에, 바람직하게는 형광 도펀트에 적합한 매트릭스 물질은 다양한 성분 부류의 물질이다. 바람직한 매트릭스 물질은 올리고아릴렌의 부류 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이폴루오렌, 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기를 포함하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들어 WO 2004/081017 에 따름), 정공-전도성 화합물 (예를 들어 WO 2004/058911 에 따름), 전자-전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 산화물, 술폰시드 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 아트로프이성질체 (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) 에서 선택된다. 특히 바람직한 매트릭스 물질은 올리고아릴렌의 부류, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 산화물 및 술폰시드에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 물질은 올리고아릴렌의 부류, 예를 들어 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프이성질체에서 선택된다. 본 발명에 있어서의 올리고아릴렌은 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다.

[0127]

본 발명에 따른 혼합물 외에 인광 도펀트용의 바람직한 매트릭스 물질은 방향족 아민, 특히 트리아릴아민 (예를 들어 US 2005/0069729 에 따름), 카르바졸 유도체 (예를 들어 CBP, N,N-비스카르바졸릴바이페닐), 또는 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 따른 화합물, 가교된 카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2011/088877 및 WO 2011/128017 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109 및 WO 2011/000455 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2004/093207 또는 WO 2010/006680 에 따름), 포스핀 산화물, 술폰시드 및 술폰 (예를 들어 WO 2005/003253 에 따름), 올리고페닐렌, 이극성 매트릭스 물질 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 알루미늄 착물, 예를 들어 BA1q, 디아자실롤 및 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 및 알루미늄 착물, 예를 들어 BA1Q 이다.

[0128]

본 발명에 따른 혼합물 외에, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 정공-주입 또는 정공-수송층 또는 전자-차단층 또는 전자-수송층에서 사용될 수 있는 적합한 전하-수송 물질의 예는 [Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010] 에 개시된 화합물, 또는 이러한 층에서 선행 기술에 따라 이용되는 기타 물질이다.

[0129]

본 발명에 따른 전계발광 소자에서 정공-수송, 정공-주입 또는 전자-차단 층에서 사용될 수 있는 바람직한 정공-수송 물질의 예는 이미 상기 개시되었다.

[0130]

본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 캐소드는 바람직하게는 낮은 일 함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 예를 들어 알칼리-토금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란타노이드 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 와 같은 다양한 금속을 포함하는 다중층 구조를 포함한다. 알칼리 금속 또는 알칼리-토금속 및 은을 포함하는 합금, 예를 들어 마그네슘 및 은을 포함하는 합금이 또한 적합하다. 다중층 구조의 경우, 예를 들어 Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ba/Ag 와 같은 금속의 조합물을 일반적으로 사용하는 경우에 있어서 상기 금속에 추가로 예를 들어 Ag 또는 Al 과 같은 상대적으로 높은 일 함수를 갖는 추가 금속을 또한 사용할 수 있다. 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 물질의 얇은 중간층을 도입하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 금속 플루오라이드 또는 알칼리-토금속 플루오라이드 뿐만 아니라 상응하는 산화물 또는 카르보네이트 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ 등) 가 이러한 목적에 적합하다. 또한, 리튬 퀴놀리네이트 (LiQ) 를 이러한 목적에 사용할 수 있다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

[0131]

애노드는 바람직하게는 높은 일 함수를 갖는 물질을 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 대하여 4.5 eV 초과인 일 함수를 갖는다. 한편, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 와 같은 높은 산화 환원 전위를 갖는 금속이 이러한 목적에 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용에 대하여, 유기 물질의 조사 (유기 태양 전지) 또는 광의 커플링-아웃 (OLED, O-레이저) 을 촉진시키기 위해 하나 이상의 전극은 투명하거나 부분적으로 투명해야 한다. 이때 바람직한 애노드 물질은 전도성 혼합 금속 산화물이다. 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이 특히 바람직하다. 또한, 전도성의 도핑된 유기 물질, 특히 전도성의 도핑된 중합체가 바람직하다.

[0132]

본 발명에 따른 소자의 수명이 물 및/또는 공기의 존재 하에 단축되기 때문에, 소자를 상응하여 (용도에 따라) 구조화하고, 접촉부를 제공하고, 최종 밀봉시킨다.

[0133]

바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 하나 이상의 층, 특히 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 층이 승화법에 의해 코팅되고, 이때 상기 물질이 10⁻⁵ mbar 미만, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 장치에서 증착에 의해 적용되는 것을 특징으로 한다. 그러나, 초기 압력은 또한 예를 들

어 10^{-7} mbar 미만으로 더 낮아질 수 있다.

[0134] 본 발명에 따른 혼합물의 적용은 한편으로는 혼합물의 증발에 의해 수행될 수 있다. 다른 한편으로는, 혼합물은 다양한 혼합물 성분의 공증발에 의해 제자리에서 제조될 수 있다.

[0135] 하나 이상의 층, 특히 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 층이 OVPD (유기 증기상 침착) 법에 의하거나 또는 운반체 기체 승화의 도움으로 코팅되고, 이때 상기 물질이 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 또한 바람직하다. 이러한 방법의 특별한 경우는 상기 물질이 노즐을 통해 직접 적용되고 이로써 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 법이다 (예를 들어 M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0136] 더욱이, 하나 이상의 층이, 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 노즐 인쇄 또는 오프셋 (offset) 인쇄와 같은 임의의 원하는 인쇄법, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미징, 열 전사 인쇄) 또는 잉크-제트 인쇄에 의해 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 또한 바람직하다.

[0137] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자를 제조하기 위해서, 승화법에 의해 하나 이상의 층 및 용액으로부터의 하나 이상의 층을 적용하는 것이 또한 바람직하다.

[0138] 본 발명에 따른 전자 소자는 조명 적용물에서의 광원으로서 및 의학 및/또는 미용 적용물 (예를 들어 광 치료요법)에서의 광원으로서 디스플레이에서 이용될 수 있다.

[0139] 작업예

[0140] 실시예 1: DSC 조사

[0141] 사용된 물질: 표 6 참조

[0142] 샘플에 개별적 물질 HTM1 내지 6 (HPLC 에 따른 각 경우의 순도 > 99.95%, 2 회 승화) 각각 1 g 을 칭량하고, 샘플을 소개 (evacuating) 시키고 (베이스 압력 약 10^{-6} mbar), 진공 하에 용융시켜 샘플을 밀봉하고, 샘플 내 용물을 용융시키고, 실온으로 냉각함으로써, 투명한 유기 유리의 형태로 물질 혼합물을 수득하였다.

물질 또는 물질 혼합물	혼합물 조성 (중량%)	Tg / °C	Tm / °C
HTM1	100%	136	257
HTM2	100%	59	n.o.
HTM3	100%	67	194
HTM4	100%	63	224
HTM5	100%	148	n.o.
HTM6	100%	143	301
M1	HTM2 (50%) / HTM3 (50%)	62	n.o.
M2	HTM1 (50%) / HTM5 (50%)	139	n.o.
M3	HTM1 (50%) / HTM2 (50%)	79	n.o.
M4	HTM2 (33.3%) / HTM3 (33.3%) / HTM4 (33.3%)	64	n.o.
M5	HTM1 (33.3%) / HTM2 (33.3%) / HTM5 (33.3%)	75	n.o.
M6	HTM1 (33.3%) / HTM5 (33.3%) / HTM6 (33.3%)	139	n.o.
M7	HTM3 (50%) / HTM4 (50%)	65	n.o.
M8	HTM5 (50%) / HTM6 (50%)	145	n.o.
M9	HTM2 (50%) / HTM4 (50%)	62	n.o.

[0143] n.o.: 관찰되지 않음

[0144] TA Instruments Q 2000 시리즈에서 DSC 측정을 수행하였다. 제 1 및 제 2 가열/냉각 사이클에 대한 온도 범위는 20 K/분의 가열 또는 냉각 속도에서 0 내지 290 °C 이다.

[0145] 혼합물 M1 내지 M9 의 경우, 결정화는 Tg 초과로의 가열시에 수 회 가열 및 냉각 사이클 동안 관찰되지 않았고, 재결정화는 상응하는 후속 냉각시에 관찰되지 않았다. 따라서, 이는 계속해서 유리 형태로 남는다.

[0146] 비교로써 개별적 화합물 HTM1, HTM3, HTM4 및 HTM6 의 경우, 결정화가 Tg 초과로의 가열, 이후 후속 냉각시의 용

용 및 재결정화시에 관찰된다.

[0147] 실시예 2: OLED 및 일반적 소자 데이터의 제조

[0148] 본 발명에 따른 OLED 및 선행 기술에 따른 OLED 는 WO 2004/058911 에 따른 일반 공정 (이는 본원에 기재된 상황에 적합화됨 (층-두께 변화, 물질) 에 의해 제조된다.

[0149] 다양한 OLED 의 데이터를 아래 표에 나타냈다 (표 1 내지 4 참조). 두께 50 nm 의 구조화 ITO (인듐 주석 산화물) 로 코팅된 유리 플레이트를 사용하였다. 이러한 코팅된 유리 플레이트는 OLED 가 적용되는 기판을 형성한다. OLED 는 이론적으로 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 정공-주입층 (HIL) / 정공-수송층 (HTL) / 간층 (IL) / 임의의 정공-수송층 (HTL2), 전자-차단층 (EBL) / 방사층 (EML) / 전자-수송층 (ETL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 두께 100 nm 를 갖는 알루미늄 층에 의해 형성된다. OLED 의 정확한 구조는 표 1 및 3 에 나타나 있다. OLED 의 제조에 필요한 물질은 아래 표 6 에 나타나 있다.

[0150] 모든 물질은 진공 챔버에서 열 증착에 의해 적용된다. 여기서 방사층은 항상 하나 이상의 매트릭스 물질 (호스트 물질) 및 하나 이상의 방사성 도펀트 (방사체) 로 이루어지고, 이는 공증발에 의해 특정 부피비로 매트릭스 물질(들) 과 혼합된다. 표현 예컨대 H1:SEB1 (95%:5%) 은 여기서 물질 H1 이 95% 의 부피비로 층에 존재하고 SEB1 이 5% 의 비율로 층에 존재함을 의미한다. 본 발명에 따른 전자-수송층 또는 정공-수송층은 유사하게는 또한 두 물질의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0151] OLED 는 표준 방법을 특징으로 한다. 이러한 목적으로, 전계발광 스펙트럼 및 람베르트 방사 특징 (Lambert emission characteristic) 을 가정한 전류/전압/광 밀도 특징 선 (IUL 특징 선) 으로부터 계산된 광 밀도의 함수로서 외부 양자 효율 (EQE, % 로 측정됨) 이 측정된다. 전계발광 스펙트럼은 1000 cd/m^2 의 광 밀도로 측정되고, CIE 1931 x 및 y 색채 좌표는 이로부터 계산된다. 표 2 및 4 에서 표현 U @ 1000 cd/m^2 은 1000 cd/m^2 의 광 밀도에 필요한 전압을 나타낸다. 마지막으로, EQE @ 1000 cd/m^2 은 1000 cd/m^2 의 작동 광 밀도에서 외부 양자 효율을 나타낸다. 다양한 OLED 의 데이터는 표 2 및 4 에 요약되어 있다.

[0152] 본 발명에 따른 혼합물은 선행 기술에 따라 개별적 화합물로서 사용된 화합물에 비하여, 정공-수송 물질로서 사용시에 전압 및/또는 전력 효율을 위한 개선된 값을 갖는다. 이는 측정된 모든 혼합물에 대해 지속적으로 명백하고, 예로써 V5 (HTM5) 및 V6 (HTM6) 과 비교된 E8 (HTM5 및 HTM6 을 포함하는 혼합물 8) 이 참조된다.

[0153]

이점은 또한 인광 방사체를 포함하는 OLED 에서의 사용시에 발생한다 (표 4 참조).

표 1: OLED 의 구조							
Ex.	IL	HIL	IL	HTL	EBL	EML	ETL
	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm
V1	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V2	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V3	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM3 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V4	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM4 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V5	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM5 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V6	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM6 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E1	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(50%): HTM3(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E2	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(50%): HTM5(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E3	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(50%): HTM2(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm

[0154]

E4	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(33.3%): HTM3(33.3%): HTM4(33.3%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E5	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(33.3%): HTM2(33.3%): HTM5(33.3%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E6	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(33.3%): HTM5(33.3%): HTM6(33.3%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E7	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM3(50%): HTM4(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E8	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM5(50%): HTM6(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E9	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(50%): HTM4(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm

[0155]

표 2: 표 1로부터의 OLED의 데이터				
실시예	<i>U</i> @ 1000 cd/m ²	<i>EQE</i> @ 1000 cd/m ²	<i>CIE</i>	
	<i>V</i>	%	<i>x</i>	<i>y</i>
<i>V1</i>	4.0	8.1	0.14	0.16
<i>V2</i>	4.1	8.3	0.14	0.16
<i>V3</i>	4.1	8.4	0.14	0.16
<i>V4</i>	4.1	8.3	0.14	0.16
<i>V5</i>	4.3	8.5	0.14	0.16
<i>V6</i>	4.3	8.5	0.14	0.16
<i>E1</i>	4.0	8.3	0.14	0.16
<i>E2</i>	4.1	8.4	0.14	0.16
<i>E3</i>	3.9	8.2	0.14	0.16
<i>E4</i>	3.9	8.3	0.14	0.16
<i>E5</i>	4.1	8.3	0.14	0.16
<i>E6</i>	4.2	8.4	0.14	0.16
<i>E7</i>	4.0	8.3	0.14	0.16
<i>E8</i>	4.2	8.5	0.14	0.16
<i>E9</i>	4.0	8.3	0.14	0.16

[0156]

표 3: OLED 의 구조

Ex.	IL	HIL	IL	HTL	EBL	EML	ETL
	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm
V7	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V8	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V9	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM3 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V10	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM4 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V11	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM5 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V12	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM6 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E10	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(50%): HTM3(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E11	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(50%): HTM5(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E12	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(50%): HTM2(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E13	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(33.3%): HTM3(33.3%): HTM4(33.3%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm

E14	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(33.3%): HTM2(33.3%): HTM5(33.3%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E15	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(33.3%): HTM5(33.3%): HTM6(33.3%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E16	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM3(50%): HTM4(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E17	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM5(50%): HTM6(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E18	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(50%): HTM4(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm

표 4: 표 3 으로부터의 OLED 의 데이터				
실시예	U @ 1000 cd/m2	EQE @ 1000 cd/m2	CIE	
	V	%	x	y
V7	3.6	17.8	0.32	0.63
V8	3.7	18.1	0.32	0.63
V9	3.7	18.5	0.32	0.63
V10	3.7	18.3	0.32	0.63
V11	3.9	18.7	0.32	0.63
V12	3.9	18.9	0.32	0.63
E10	3.6	18.1	0.32	0.63
E11	3.7	18.5	0.32	0.63
E12	3.5	18.2	0.32	0.63
E13	3.5	18.3	0.32	0.63
E14	3.7	18.3	0.32	0.63
E15	3.8	18.4	0.32	0.63
E16	3.6	18.3	0.32	0.63
E17	3.8	18.7	0.32	0.63
E18	3.6	18.1	0.32	0.63

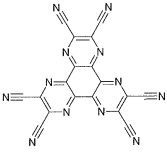
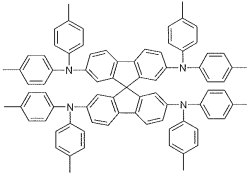
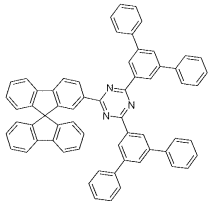
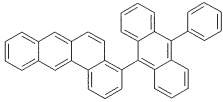
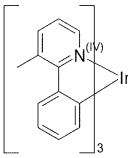
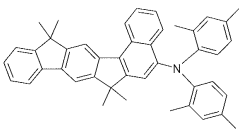
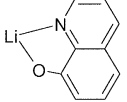
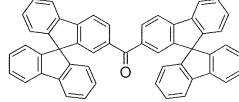
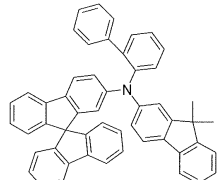
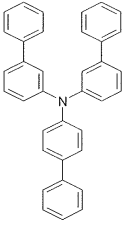
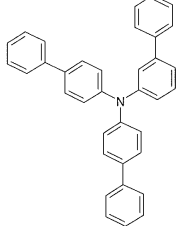
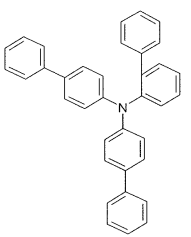
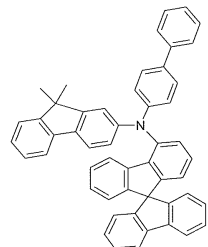
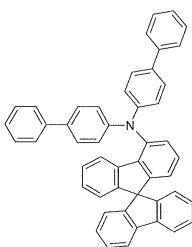
실시예 3: 가열시에 OLED 의 거동

표 1 및 3 에 나타낸 구조를 갖는 OLED 가 사용된다.

본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 OLED 는 이들이 최고 유리 전이 온도를 갖는 개별적 화합물의 유리 전이 온도 T_g 에 해당하는 온도에서 1 시간 동안 저장되는 경우에 감소된 효율을 나타내지 않는다 (표 5, E7, E9, E16 및 E18).

대조적으로, 동일한 저장 조건 하의 비교적 OLED 의 효율 (표 5, V2-V4 및 V8-V10) 은 상당히 감소된 효율을 나타낸다 (10% 초과, 정확한 효율 감소는 오로지 가장 선호되는 값이 나타나도록 각각의 개별적 OLED 소자의 운동학에 가변적임).

표 5: 가열 이후 OLED 효율의 변화			
실시예	가열 이전의 EQE @ 1000 cd/m2	1 시간 동안 가열 이후의 EQE @ 1000 cd/m2	온도
	%	%	°C
V2	8.3	<7.1	63
V3	8.4	<7.2	67
V4	8.3	<7.1	67
V8	18.1	<16.0	63
V9	18.5	<16.5	67
V10	18.3	<16.1	67
E7	8.3	8.2	67
E9	8.3	8.3	63
E16	18.3	18.1	67
E18	18.1	18.0	63

표 6: 사용된 물질의 구조		
		
HIL1	HIL2	ETM1
		
H1	Irpy	SEB1
		
LiQ	H2	
		
HTM1	HTM2	HTM3
		
HTM4	HTM5	HTM6

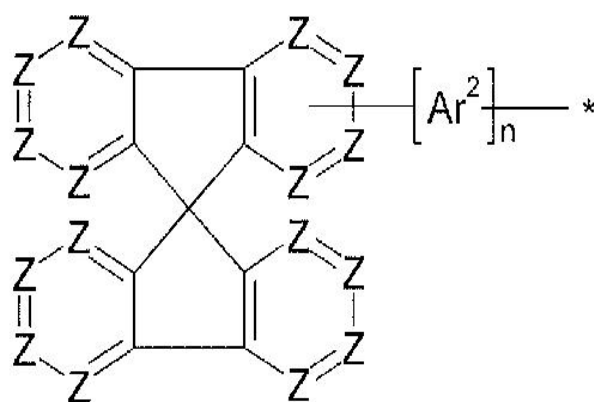
화합물 HTM1-HTM6 의 합성

화합물 중 일부는 이의 합성과 함께 선행 기술에 공지되어 있다. 모든 경우에서, 유사한 화합물의 합성은 선행 기술에 공지되어 있다. HTM4 의 합성 및 용도는 아직 공개되지 않은 출원 EP 11009779.7 에 기재되어 있다. HTM5 및 HTM6 의 합성 및 용도는 아직 공개되지 않은 출원 EP 12000929.5 에 기재되어 있다.

专利名称(译)	电子设备的材料		
公开(公告)号	KR1020150058396A	公开(公告)日	2015-05-28
申请号	KR1020157009856	申请日	2013-08-20
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립 VOGES FRANK 포게스프랑크 BUESING ARNE 뷔징아르네 PFLUMM CHRISTOF 플룸크리슈토프 MUJICA FERNAUD TERESA 무히카페르나우드테레사 KROEBER JONAS VALENTIN 크뢰버요나스팔렌틴		
发明人	슈퇴셀필립 포게스프랑크 뷔징아르네 플룸크리슈토프 무히카 페르나우드테레사 크뢰버요나스팔렌틴		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/22		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2012006553 2012-09-18 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有至少两种不同的式 (I) 的三芳基氨基化合物的混合物。该混合物适用于电子器件，优选用于有机电致发光器件，特别是用作空穴传输层。



화학식 (II)