



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0093267
(43) 공개일자 2017년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 51/0037 (2013.01)
H01L 51/0005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7021827(분할)

(22) 출원일자(국제) 2010년11월24일
심사청구일자 2017년08월03일

(62) 원출원 특허 10-2012-7019325
원출원일자(국제) 2010년11월24일
심사청구일자 2015년08월06일

(85) 번역문제출일자 2017년08월03일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/007131

(87) 국제공개번호 WO 2011/076324
국제공개일자 2011년06월30일

(30) 우선권주장
09015910.4 2009년12월23일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 패텐트 게엠베하
독일 64293 다클스타트 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

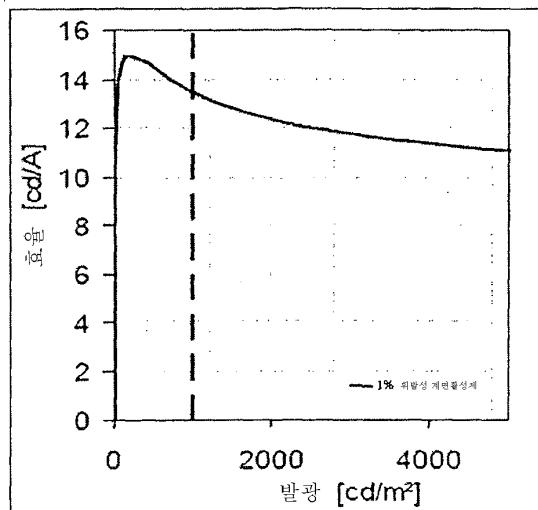
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유기 반도성 화합물을 포함하는 조성물

(57) 요 약

본 발명은 유기 반도체 (OSC) 및 습윤제를 포함하는 신규 조성물, 유기 전자 (OE) 소자, 특히 유기 광발전 (OPV) 전지 및 유기 발광 다이오드 (OLED) 소자의 제조를 위한 잉크로서의 이의 용도, 신규 조성물을 사용하여 OE 소자를 제조하는 방법, 특히 상기 방법 및 조성물로부터 제조된 OLED 소자 및 OPV 전지에 관한 것이다. 1 % 의 휘발성 계면활성제를 포함하는 OE 소자의 효율성은 100 cd/m^2 에서 13.5 cd/A 였다.

대 표 도 - 도30



(52) CPC특허분류

H01L 51/0007 (2013.01)

H01L 51/0043 (2013.01)

H01L 51/0055 (2013.01)

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/0085 (2013.01)

H01L 51/0087 (2013.01)

H01L 51/0097 (2013.01)

H01L 51/5016 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

(72) 발명자

메이 필립 에드워드

영국 디에이15 9에이에스 시드컵 캔터버리 애비뉴

58

낸슨 라나

영국 피오13 0유지 햄프셔 고스포트 브릿지매리 클

러브 7

에웬베르거 루트

독일 55278 운덴하임 슈타트스라트-슈밤브-슈트라

쎄 154

본라트 클라우스

독일 64665 알스바흐-헨라인 임 에르펠 19

클루게 에드가

독일 64521 그로쓰-게라우 마인처 슈트라쎄 29

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 유기 반도성 화합물 (OSC), 하나 이상의 유기 용매, 및 조성물의 표면 장력을 감소시키는 하나 이상의 첨가제 (습윤제)를 포함하는 조성물로서,

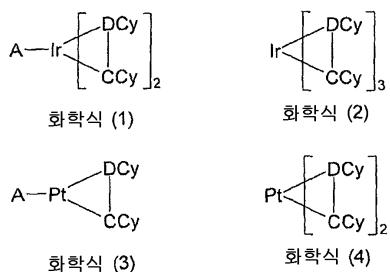
습윤제가 휘발성이고 유기 반도성 화합물과 화학적으로 반응할 수 없고,

습윤제가 메틸 실록산, C_7-C_{14} 알칸, C_7-C_{14} 알켄, 탄소수 7 내지 14의 알코올, 탄소수 7 내지 14의 플루오로 에테르, 탄소수 7 내지 14의 플루오로 에스테르 및 탄소수 7 내지 14의 플루오로 케톤으로부터 선택되고,

유기 반도성 화합물이 빛을 방사하고 또한 하나 이상의 38 초파의 원자 번호를 갖는 원자를 함유하는 유기 인광화합물이고, 2000 g/mol 이하의 분자량을 갖고,

습윤제와 유기 용매의 비점 차이는 -50°C 내지 50°C 의 범위이고,

유기 인광 화합물이 하기 화학식 (1) 내지 (4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물:



[식 중,

DCy 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 공여체 원자 (이를 통해 시클릭 기는 금속에 결합됨)를 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R^{18} 을 가질 수 있는 시클릭 기이고; 기 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해 서로 연결되고;

CCy 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 탄소 원자 (이를 통해 시클릭 기가 금속에 결합됨)를 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R^{18} 을 가질 수 있는 시클릭 기이고;

A 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 단일음이온성, 2좌 킬레이트 리간드이고;

R^{18} 은 각 경우에 동일 또는 상이하고, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 탄소수 1 내지 20의 적쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-0-$, $-S-$, $-NR^{19}-$, $-CONR^{19}-$, $-CO-O-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^{18} 라디칼로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 동일한 고리 또는 2개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R^{18} 은 결국 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R^{19} 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20의 적쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-0-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^{18} 라디칼에 의해 치환될 수 있는 아릴 또는 헤�테로아릴임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 습윤제가 비방향족 화합물 및/또는 비이온성 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 유기 용매가 방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 유기 용매가 방향족 탄화수소, 아니솔, 알킬아니솔, 나프탈렌 유도체, 알킬 나프탈렌, 디히드로나프탈렌 유도체, 테트라히드로나프탈렌 유도체, 방향족 에스테르, 방향족 케톤, 알킬케톤, 헤테로방향족 용매, 할로겐아릴, 아닐린 유도체 및/또는 이러한 화합물의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 조성물이 하나 이상의 불활성 중합체성 결합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, OE 소자의 제조를 위한 코팅 또는 인쇄 잉크로서 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 조성물로부터 제조된 OE 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET) 또는 유기 광발전 (OPV) 소자인 것을 특징으로 하는 OE 소자.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 습윤제가 대기압에서 250 °C 이하의 비점 또는 승화 온도를 갖는 조성물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 용매가 대기압에서 250 °C 이하의 비점 또는 승화 온도를 갖는 조성물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 습윤제와 유기 용매의 상대 증발 속도의 차이는 -20 내지 20 의 범위인 조성물.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기 반도체 (OSC) 및 습윤제를 포함하는 신규 조성물, 유기 전자 (OE) 소자, 특히 유기 광발전 (OPV) 전지 및 OLED 소자의 제조를 위한 전도성 잉크로서의 이의 용도, 신규 제형을 사용하는 OE 소자의 제조 방법, 및 상기 방법 및 조성물로부터 제조된 OE 소자 및 OPV 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] OFET 또는 OPV 전지, 특히 가요성 소자를 제조하는 경우, 보통 잉크젯 인쇄, 롤투롤 (roll to roll) 인쇄, 슬롯 염료 코팅 (slot dye coating) 또는 플렉소그래픽/그라비어 인쇄 (flexographic/gravure printing) 와 같은 인

쇄 또는 코팅 기술이 OSC 층을 적용하는데 사용된다. OSC로서 유용한 본 발명의 유기 화합물 대부분의 낮은 용해도에 기초하여, 이러한 기술은 다량의 용매의 사용을 필요로 한다. 용매 비습윤 (de-wetting)을 감소시키고 건조 필름 평탄함을 증가시키기 위해, 계면활성제가 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 특히 소분자 OSC 또는 저분자량을 갖는 중합체성 OSC와 관련하여 필요하다. 통상적인 계면활성제 또는 습윤제의 용도는 예를 들어 WO 2009/049744에 개시되어 있다. 그러나, 명백한 실시예가 언급되지는 않는다. OSC 물질 대부분의 낮은 용해도에 기초하여, 필요한 계면활성제의 양은 잉크 제형 중 OSC 물질의 양에 비례하여 높아진다.

[0003] US 5,326,672는 개선된 선 선명도 (line definition)를 산출하기 위하여 레지스트 구조의 행음을 제어하기 위한 휘발성 계면활성제의 사용을 개시하고 있다. 그러나, 휘발성 계면활성제를 포함하는 조성물은 임의의 성분을 표면에 적용하는데 사용되지 않지만 발생한 레지스트 패턴을 행구는데 사용된다. 임의의 OSC 물질을 포함하는 조성물은 개시되지 않는다.

[0004] 또한, 전기 및 전자 부품을 세정하기 위한 휘발성 계면활성제가 EP 1 760 140 B1에 개시되어 있다. 그러나, EP 1 760 140 B1은 표면에 임의의 층을 적용하기 위한 조성물에서 이러한 습윤제를 사용하기 위한 어떠한 암시도 제공하지 않는다.

[0005] JP 2003-128941 A는 강화된 저항 특성을 산출하는 광-경화 제형의 제형을 논의하고 있다. JP 2003-128941A의 교시에 따르면, 포토레지스트 층을 적용하기 위한 물 에멀젼은 환경적 증진을 산출하기 위해 사용될 수 있다. 임의의 OSC 물질을 포함하는 조성물은 개시되지 않는다.

[0006] JP 5171117 A는 에멀젼을 형성하기 위한 반응성 계면활성제 및 점성 아크릴 수지에 대한 휘발성 계면활성제의 첨가에 관한 것이다. 조성물은 웨이퍼 가공에서 테이프를 형성하는데 사용된다. 임의의 OSC 물질을 포함하는 조성물은 개시되지 않는다.

[0007] 선행기술에서, 휘발성 계면활성제 또는 습윤제는 습윤제를 포함하는 조성물을 적용하기 전에 형성된 층 또는 행음 단계 이후 적용된 층의 접착력을 증진시키는데 사용된다. 그러나, OSC 물질 분야의 경우, 통상적인 계면활성제에 의해 형성된 층의 접착력이 중대하지는 않다. 또한, WO 2009/049744에 개시된 OE 소자는 유용한 효율성 및 수명을 나타낸다. 그러나, OSC 층의 성능, 예컨대 효율성, 수명 및 산화 또는 물에 대한 민감도를 증진시키는 것이 영구적으로 요구된다.

[0008] 따라서, 높은 성능, 긴 수명 및 물 또는 산화에 대한 낮은 민감성을 갖는 고효율 OE 소자의 제조를 허용하는, OE 소자, 특히 박막 트랜지스터, 다이오드, OLED 디스플레이 및 OPV 전지의 제조에 적합한 OSC를 포함하는 유체를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 한 목적은 상기 개선된 유체를 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 개선된 상기 유체로부터의 OE 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 상기 유체 및 방법으로부터 수득된 개선된 OE 소자를 제공하는 것이다. 추가적인 목적은 하기 상세한 설명으로부터 당업자에게 즉시 명백하다.

[0009] 놀랍게도, 본 발명에서 청구된 방법, 물질 및 소자를 제공함으로써, 특히 휘발성 습윤제를 포함하는 조성물을 사용하는 OE 소자의 제조 방법을 제공함으로써, 이러한 목적이 달성될 수 있고, 상기 언급된 문제가 해결될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

발명의 내용

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1A는 예시적으로 및 도식적으로 본 발명에 따른 전형적 하부 게이트 (BG), 상부 접촉 (TC) OFET 소자에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 습윤제가 휘발성이고 유기 반도성 화합물과 화학적으로 반응할 수 없는 것을 특징으로 하는, 하나 이상의 유기 반도체 화합물 (OSC), 하나 이상의 유기 용매, 및 조성물의 표면 장력을 감소시키는 하나 이상의 첨가제 (습윤제)를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0012] 본 발명은 또한 특히 OE 소자, 특히 박막 트랜지스터, 다이오드, OLED 소자 및 강직성 또는 가요성 유기 광발전 (OPV) 전지 및 소자의 제조를 위한 코팅 또는 인쇄 잉크로서 상기 및 이하 기재된 제형의 용도에 관한 것이다.

- [0013] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는, 유기 전자 (OE) 소자를 제조하는 방법에 관한 것이다:
- [0014] a) 상기 및 하기에 기재된 조성물을 기판에 침착시켜 필름 또는 층을 형성하는 단계, 및
- [0015] b) 휘발성인 임의의 습윤제(들) 및 용매(들)을 제거하는 단계.
- [0016] 본 발명은 또한 제형으로부터 및/또는 상기 및 하기에 기재된 방법에 의해 제조된 OE 소자에 관한 것이다.
- [0017] OE 소자는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 집적 회로 (IC), 박막 트랜지스터 (TFT), 무선 주파수 식별 (RFID) 태그, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 전계발광 디스플레이, 유기 광발전 (OPV) 전지, 유기 태양 전지 (O-SC), 가요성 OPV 및 O-SC, 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 유기 집적 회로 (O-IC), 발광 소자, 센서 소자, 전극 물질, 광전도체, 광검출기, 전자사진 기록 소자, 축전기, 전하 주입 층, 쇼트키 다이오드, 평탄화 층 (planarising layer), 대전방지 필름, 전도성 기판, 전도성 패턴, 광전도체, 전자사진 소자, 유기 메모리 소자, 바이오센서 및 바이오칩을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0018] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 유기 발광 다이오드 (OLED)를 제공한다. OLED 소자는 예를 들어 의료 조명 목적의 발광을 위해, 신호 소자로서, 신호체계 소자 (signage device)로서, 및 디스플레이에서 사용될 수 있다. 디스플레이는 수동 매트릭스 구동, 능동 매트릭스 구동의 총 매트릭스 어드레싱 (matrix addressing)을 사용하여 어드레싱될 수 있다. 투명 OLED는 임의로 투명 전극을 사용하여 제조될 수 있다. 가요성 OLED는 가요성 기판의 사용을 통해 접근 가능하다.
- [0019] 본 발명의 조성물, 방법 및 소자는 OE 소자의 효율성 및 이의 제조에 있어서 놀라운 개선을 제공한다. 예상치 못하게도, OE 소자의 성능, 수명 및 효율성은 이러한 소자가 본 발명의 조성물을 사용하여 수득되는 경우에 개선될 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물은 필름 형성의 놀랄 만큼 높은 수준을 제공한다. 특히, 필름의 동종성 및 품질은 개선될 수 있다. 이에 더하여, 본 발명은 다층 소자의 더 양호한 용액 인쇄를 가능하게 한다.
- [0020] 본 발명의 상세한 설명
- [0021] 하나 이상의 OSC 화합물을 포함하는 OSC 물질의 영구 도핑을 피하기 위하여, 습윤제는 휘발성이고 OSC 화합물과 화학적으로 반응할 수 없는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 특히 이는 (예를 들어, 산화 또는 다르게는 OSC 물질과의 화학적 반응에 의한) OSC 물질에 대한 영구 도핑 효과를 갖지 않는 화합물로부터 선택된다. 따라서, 제형은 바람직하게는 이온성 생성물을 형성함으로써 OSC 물질과 반응하는 예를 들어 산화제 또는 양자 또는 루이스 산과 같은 첨가제를 함유하지 않아야 한다.
- [0022] 또한 예를 들어 산화제, 루이스 산, 양성자성 무기 산 또는 비휘발성 양성자성 카르복실산과 같은 첨가제를 제형에 첨가하는 것이 용인될 수 있다. 그러나, 제형 중 이러한 첨가제의 총 농도는 5 중량% 미만, 바람직하게는 2.5 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.1 중량% 미만이어야 한다. 그러나, 바람직하게는 제형은 이러한 군으로부터 선택되는 도편트를 함유하지 않는다.
- [0023] 따라서, 바람직하게는 습윤제는 이것이 OSC 물질을 영구히 도핑하지 않고 가공 (여기서 가공은 예를 들어 OSC 물질을 기판에 침착시키거나 이의 층 또는 필름을 형성하는 것을 의미함) 이후 OSC 물질로부터 제거되도록 선택되고, 및/또는 이는 예를 들어 영구 도핑에 의해 야기되는 OSC 특성에 대한 유의한 효과를 피하기에 충분히 낮은 농도로 존재한다. 또한, 바람직하게는 습윤제는 OSC 물질 또는 이를 포함하는 필름 또는 층에 화학적으로 결합되지 않는다.
- [0024] 바람직한 습윤제는 OSC 물질을 산화시키지 않거나 다르게는 이러한 물질과 화학적으로 반응하지 않는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 상기 및 하기에서 사용된 용어 "산화" 및 "화학적 반응"은 제형 및 OE 소자의 제조, 저장, 수송 및/또는 사용에 이용되는 조건 하에 가능한 산화, 또는 습윤제와 OSC 물질과의 기타 화학적 반응을 나타낸다.
- [0025] 습윤제는 휘발성 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 상기 및 하기에 사용된 용어 "휘발성"은 OSC 물질 또는 OE 소자를 유의하게 손상시키지 않는 조건 (예컨대 온도 및/또는 감압) 하에 OE 소자의 기판에 OSC 물질이 침착된 후에, 증발에 의해 OSC 물질로부터 작용제가 제거될 수 있다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 이는 습윤제가 사용된 압력, 매우 바람직하게는 대기압 (1013 hPa)에서 350 °C 미만, 더 바람직하게는 300 °C 이하, 가장 바람직하게는 250 °C 이하의 비점 또는 승화 온도를 갖는다는 것을 의미한다. 증발은 또한 예를 들어 열 및/또는 감압을 적용함으로써 가속될 수 있다.

- [0026] 바람직한 습윤제는 비방향족 화합물이다. 더 바람직하게는 비이온성 화합물이다. 특히 유용한 습윤제는 35 mN/m 이하, 바람직하게는 30 mN/m 이하, 더 바람직하게는 25 mN/m 이하의 표면 장력을 포함한다.
- 표면 장력은 25 °C에서 FTA (First Ten Angstrom) 125 접촉각 측정기를 사용하여 측정될 수 있다. 방법의 상세한 설명은 [First Ten Angstrom, Roger P. Woodward, Ph.D 간행, "Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method"]으로부터 입수할 수 있다. 바람직하게는, 매달린 방울법 (pendant drop method)이 표면 장력을 측정하는데 사용될 수 있다.
- [0027] 어떤 목적을 산출할 목적의 경우, [Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, C. M. Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC (HSPiP manual)]에서 자세히 설명된 식에 의한 한센 용해도 매개변수 (Hansen Solubility Parameter)를 사용하여 표면 장력이 계산될 수 있다.
- [0028] 표면 장력 = $0.0146 \times (2.28 \times \delta_{H_d}^2 + \delta_{H_p}^2 + \delta_{H_h}^2) \times MVol^{0.2}$, 식 중:
- [0029] H_d 는 분산 기여를 나타내고,
- [0030] H_p 는 극성 기여를 나타내고,
- [0031] H_h 는 수소 결합 기여를 나타내고,
- [0032] $MVol$ 는 물 부피를 나타냄.
- [0033] 한센 용해도 매개변수는 Hanson 및 Abbot 등에 의해 제공된 Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) program (2nd edition)에 따라 측정될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 특정 양상에 따르면, 습윤 첨가제는 0.01 이상, 바람직하게는 0.1 이상, 더 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 20 이상의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100)를 포함할 수 있다. 상대 증발 속도는 DIN 53170:2009-08에 따라 측정될 수 있다.
- [0035] 어떤 목적을 산출할 목적의 경우, 상기 및 하기에 언급된 HSPiP 프로그램에 의해 한센 용해도 매개변수를 사용하여 상대 증발 속도가 계산될 수 있다.
- [0036] 100 g/mol 이상, 바람직하게는 150 g/mol 이상, 더 바람직하게는 180 g/mol 이상, 가장 바람직하게는 200 g/mol 이상의 분자량을 포함하는 습윤제에 의해 예상치 못한 개선이 달성될 수 있다.
- [0037] 산화시키지 않거나 다르게는 OSC 물질과 화학적으로 반응하지 않는 적합하고 바람직한 습윤제는 실록산, 알칸, 아민, 알켄, 알킨, 알코올 및/또는 이러한 화합물의 할로겐화 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한, 플루오로 에테르, 플루오로 에스테르 및/또는 플루오로 케톤이 사용될 수 있다. 더 바람직하게는, 이러한 화합물은 탄소수 6 내지 20, 특히 탄소수 8 내지 16의 메틸 실록산, C₇-C₁₄ 알칸, C₇-C₁₄ 알켄, C₇-C₁₄ 알킨, 탄소수 7 내지 14의 알코올, 탄소수 7 내지 14의 플루오로 에테르, 탄소수 7 내지 14의 플루오로 에스테르 및 탄소수 7 내지 14의 플루오로 케톤으로부터 선택된다. 가장 바람직한 습윤제는 탄소수 8 내지 14의 메틸 실록산이다.
- [0038] 탄소수 7 내지 14의 유용하고 바람직한 알칸은 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 3-메틸 헵탄, 4-에틸 헵탄, 5-프로필 데칸, 트리메틸 시클로헥산 및 데칼린을 포함한다.
- [0039] 탄소수 7 내지 14의 할로겐화 알칸은 1-클로로 헵탄, 1,2-디클로로 옥탄, 테트라플루오로 옥탄, 데카플루오로 도데칸, 퍼플루오로 노난, 1,1,1-트리플루오로메틸 데칸 및 퍼플루오로 메틸 데칼린을 포함한다.
- [0040] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14의 알켄은 헵텐, 옥텐, 노넨, 1-데센, 4-데센, 운데센, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 3-메틸 헵텐, 4-에틸 헵텐, 5-프로필 데센 및 트리메틸 시클로헥센을 포함한다.
- [0041] 탄소수 7 내지 14의 할로겐화 알켄은 1-클로로 헵텐, 1,2-디클로로 옥텐, 테트라플루오로 옥텐, 데카플루오로 도데센, 퍼플루오로 노넨 및 1,1,1-트리플루오로메틸 데센을 포함한다.
- [0042] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14의 알킨은 헵틴, 옥틴, 노닌, 1-데신, 4-데신, 운데신, 도데신, 트리데신, 테트라데신, 3-메틸 헵틴, 4-에틸 헵틴, 5-프로필 데신 및 트리메틸 시클로헥신을 포함한다.

- [0043] 탄소수 7 내지 14 의 할로겐화 알킨은 1-클로로 햅탄, 1,2-디클로로 옥탄, 테트라플루오로 옥탄, 테카플루오로 도데신, 퍼플루오로 노닌 및 1,1,1-트리플루오로메틸 데신을 포함한다.
- [0044] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14 의 알코올은 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 햅탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 3-메틸 햅탄올, 4-에틸 햅탄올, 5-프로필 데칸올, 트리메틸 시클로헥산올 및 히드록실 데칼린을 포함한다.
- [0045] 탄소수 7 내지 14 의 할로겐화 알칸올은 1-클로로 햅탄올, 1,2-디클로로 옥탄올, 테트라플루오로 옥탄올, 테카플루오로 도데칸올, 퍼플루오로 노난올, 1,1,1-트리플루오로메틸 데칸올 및 2-트리플루오로 메틸-1-히드록시 데칼린을 포함한다.
- [0046] 유용하고 바람직한 탄소수 4 내지 15 의 아민은 헥실아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디부틸아민, 피페라진, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 운데실아민, 도데실아민, 트리데실아민, 테트라데실아민, 3-메틸 헵틸아민, 4-에틸 헵틸아민, 5-프로필 데실아민, 트리메틸 시클로헥실아민을 포함한다.
- [0047] 탄소수 4 내지 15 의 할로겐화 아민은 1-클로로 헵틸 아민, 1,2-디클로로 옥틸 아민, 테트라플루오로 옥틸 아민, 테카플루오로 도데실 아민, 퍼플루오로 노닐 아민, 1,1,1-트리플루오로메틸 데실 아민, 퍼플루오로트리부틸 아민 및 퍼플루오로트리펜틸 아민을 포함한다.
- [0048] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 에테르는 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-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜탄 및 3-프로포시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜탄을 포함한다.
- [0049] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 에스테르는 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-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-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 에타노에이트 및 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 프로파노에이트를 포함한다.
- [0050] 유용하고 바람직한 탄소수 7 내지 14 의 플루오로 케톤은 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6 도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥실) 에틸 케톤, 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) 에틸 케톤, 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 에틸 케톤 및 3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 데카플루오로-2-트리플루오로메틸-펜틸) 프로필 케톤을 포함한다.
- [0051] 유용하고 바람직한 실록산은 헥사메틸 디실록산, 옥타메틸 트리실록산, 테카메틸 테트라실록산, 도데카메틸 펜타실록산 및 테트라데카메틸 헥사실록산을 포함한다.
- [0052] 습윤제로서 유용한 화합물의 예는 표 1에 개시되어 있다. 제공된 상대 증발 속도 (RER) 및 표면 장력 값은 상기 및 하기에 언급된 Hanson 및 Abbott 등에 의해 제공된 HSPiP 프로그램에 의해 Hansen Solubility Parameter를 사용하여 계산된다.

[0053]

[표 1]

바람직한 습윤제

습윤제	비 점 [°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-도데센	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 도데카- 플루오로-2- 트리플루오로-메틸- 헥산	128	13.2	2.7	1.8	266.9	1946	18.2
페플루오로트리부틸 아민	174	12.9	0	0	383.3	0.2	18.2
페플루오로트리펜틸 아민	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
페페라진	145	16.9	4.4	6.7	97	22.8	26.1

[0054]

[0055] H_d 는 분산 기여를 나타내고,[0056] H_p 는 극성 기여를 나타내고,[0057] H_h 는 수소 결합 기여를 나타내고,[0058] M_{vol} 는 물 부피를 나타냄.

[0059] 바람직하게는, 조성물은 5 중량% 이하, 특히 3 중량% 이하의 습윤 첨가제를 포함한다. 더 바람직하게는, 조성물은 0.01 내지 4 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 중량% 의 습윤제를 포함한다.

[0060] 용매는 바람직하게는 방향족 탄화수소, 예컨대 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, 메틸큐멘, 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, 알킬 나프탈렌 유도체 (예를 들어 1- 및 2-메틸나프탈렌), 디- 및 테트라히드로나프탈렌 유도체로 이루어지는 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, 피리딘), 할로겐아릴렌 및 아닐린 유도체이다. 이러한 용매는 할로겐 원자를 포함할 수 있다.

[0061] 특히 바람직한 것은 하기와 같다: 3-플루오로-트리플루오로메틸벤젠, 트리플루오로메틸벤젠, 디옥산, 트리플루

오로메톡시벤젠, 4-플루오로-벤젠티리플루오리드, 3-플루오로피리딘, 툴루엔, 2-플루오로톨루엔, 2-플루오로-벤젠티리플루오리드, 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-클로로벤젠티리플루오리드, 디메틸포름아미드, 2-클로로-6-플루오로톨루엔, 2-플루오로아니솔, 아ни솔, 2,3-디메틸피라진, 브로모벤젠, 4-플루오로아니솔, 3-플루오로아니솔, 3-트리플루오로메틸아니솔, 2-메틸아니솔, 페네톨, 벤젠티옥솔, 4-메틸아니솔, 4-플루오로-3-메틸아니솔, 1,2-디클로로벤젠, 2-플루오로벤젠티릴, 4-플루오로베라트롤, 2,6-디메틸아니솔, 아닐린, 3-플루오로벤젠티릴, 2,5-디메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 벤젠티릴, 3,5-디메틸아니솔, N,N-디메틸아닐린, 1-플루오로-3,5-디메톡시벤젠, 페닐아세테이트, N-메틸아닐린, 메틸벤조에이트, N-메틸피롤리돈, 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'-비톨릴.

- [0062] 특히 바람직한 것은 방향족 탄화수소 특히 툴루엔, 디메틸 벤젠 (자일렌), 트리메틸 벤젠, 테트랄린 및 메틸 나프탈렌, 방향족 에테르, 특히 아ни솔 및 방향족 에스테르, 특히 메틸 벤조에이트이다.
- [0063] 이러한 용매는 2, 3 또는 그 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0064] 바람직하게는 용매는 사용된 압력, 매우 바람직하게는 대기압 (1013 hPa)에서 300 °C 미만, 더 바람직하게는 250 °C 이하, 가장 바람직하게는 200 °C 이하의 비점 또는 승화 온도를 갖는다. 증발은 또한 예를 들어 열 및/또는 감압을 적용함으로써 가속될 수 있다.
- [0065] 유사한 비점을 갖는 휘발성 성분을 포함하는 조성물에 의해 놀라운 효과가 달성될 수 있다. 바람직하게는, 습윤제와 유기 용매의 비점 차이는 -50 °C 내지 50 °C 범위, 더 바람직하게는 -30 °C 내지 30 °C 범위, 가장 바람직하게는 -20 °C 내지 20 °C 범위이다.
- [0066] 일반적으로, 유기 용매는 28 mN/m 이상, 바람직하게는 30 mN/m 이상, 더 바람직하게는 32 mN/m 이상, 가장 바람직하게는 35 mN/m 이상의 표면 장력을 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 특정 양상에 따르면, 유기 용매와 습윤제의 표면 장력 차이는 바람직하게는 1mN/m 이상, 더 바람직하게는 5 mN/m 이상, 가장 바람직하게는 10 mN/m 이상이다.
- [0068] 바람직하게는, 용매는 0.01 이상, 바람직하게는 0.1 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 더 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 20 이상의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100)를 포함할 수 있다. 상대 증발 속도는 DIN 53170:2009-08에 따라 측정될 수 있다.
- [0069] 유사한 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100)를 갖는 습윤제 및 용매를 포함하는 조성물에 의해 예상치 못한 개선이 달성될 수 있다. 바람직하게는, 습윤제와 유기 용매의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100)의 차이는 -20 내지 20의 범위, 더 바람직하게는 -10 내지 10의 범위이다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 유기 용매의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100)에 대한 습윤제의 상대 증발 속도 (부틸 아세테이트 = 100)의 비율은 230:1 내지 1:230, 특히 20:1 내지 1:20, 더 바람직하게는 5:1 내지 1:5의 범위일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 조성물은 특히 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0071] 바람직하게는, 용매는 바람직하게는 동일한 가공 단계에서 습윤제와 함께 OSC 물질을 포함하는 코팅 또는 인쇄 층으로부터 증발될 수 있도록 선택되어야 한다. 용매 및 휘발성 첨가제의 제거에 사용된 가공 온도는 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 층이 손상되지 않도록 선택되어야 한다. 바람직하게는 침착 가공 온도는 실온 (RT; 약 25 °C) 내지 135 °C, 더 바람직하게는 RT 내지 80 °C이다.
- [0072] OSC 화합물은 당업자에게 공지되고 문헌에 기재된 표준 물질로부터 선택될 수 있다. OSC는 단량체성 화합물 (또한 중합체 또는 거대분자와 비교하여, "소분자"로 나타냄), 중합체성 화합물, 또는 단량체성 및 중합체성 화합물 중 어느 하나 또는 모두로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 함유하는 혼합물, 분산물 또는 배합물일 수 있다.
- [0073] 본 발명의 한 바람직한 구현예에서, OSC는 결정도의 유의한 변화를 달성하기 쉬운 단량체성 화합물로부터 선택

된다.

[0074] 본 발명의 양상에 따르면, OSC는 바람직하게는 공액 방향족 분자이고, 바람직하게는 융합 또는 비융합된 3개 이상의 방향족 고리를 함유한다. 비융합 고리는 예를 들어 연결기, 단일 결합 또는 스피로-연결을 통해 연결된다. 바람직한 단량체성 OSC 화합물은 5-, 6- 또는 7-원 방향족 고리로 이루어지고, 더 바람직하게는 5- 또는 6-원 방향족 고리만을 함유하는 기로부터 선택되는 하나 이상의 고리를 함유한다. 물질은 혼합물, 분산물 및 배합물을 포함하여, 단량체, 올리고머 또는 중합체일 수 있다.

[0075] 방향족 고리 각각은 임의로 Se, Te, P, Si, B, As, N, O 또는 S, 바람직하게는 N, O 또는 S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다.

[0076] 방향족 고리는 알킬, 알콕시, 폴리알콕시, 티오알킬, 아실, 아릴 또는 치환된 아릴 기, 할로겐, 특히 불소, 시아노, 니트로 또는 $-N(R^x)(R^y)$ (식 중, R^x 및 R^y 는 서로 독립적으로, H, 임의 치환된 알킬, 임의 치환된 아릴, 알콕시 또는 폴리알콕시 기를 나타냄)로 나타내어지는 임의 치환된 2차 또는 3차 알킬아민 또는 아릴아민으로 임의 치환될 수 있다. R^x 및/또는 R^y 가 알킬 또는 아릴을 나타내는 경우, 이는 임의로 플루오르화될 수 있다.

[0077] 바람직한 고리는 임의로 융합되거나, $-C(T^1)=C(T^2)-$, $-C\equiv C-$, $-N(R^z)-$, $-N=N-$, $-(R^z)C=N-$, $-N=C(R^z)-$ (식 중, T^1 및 T^2 는 서로 독립적으로 H, Cl, F, $-C\equiv N-$ 또는 저급 알킬기, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기를 나타내고, R^z 는 H, 임의 치환 알킬 또는 임의 치환 아릴을 나타냄)와 같은 공액 연결기에 의해 임의 연결된다. R^z 가 알킬 또는 아릴인 경우, 이는 임의로 플루오르화될 수 있다.

[0078] 바람직한 OSC 화합물은 축합 방향족 탄화수소 예컨대 테트라센, 크리센, 펜타센, 피렌, 페릴렌, 코로넨 또는 상기 언급된 가용성 치환 유도체; 올리고머성 파라 치환 폐닐렌 예컨대 p-쿼터페닐 (p-4P), p-퀸키페닐 (p-5P), p-섹시페닐 (p-6P), 또는 상기 언급된 가용성 치환 유도체; 공액 탄화수소 중합체 예컨대 폴리아센, 폴리페닐렌, 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리인데노플루오렌, 및 이러한 공액 탄화수소 중합체의 올리고머; 공액 헤테로시클릭 중합체 예컨대 폴리(3-치환 티오펜), 폴리(3,4-2치환 티오펜), 폴리셀레노펜, 폴리(3-치환 셀레노펜), 폴리(3,4-2치환 셀레노펜), 폴리벤조티오펜, 폴리이소티아나프텐, 폴리(N-치환 피롤), 폴리(3-치환 피롤), 폴리(3,4-2치환 피롤), 폴리푸란, 폴리피리딘, 폴리-1,3,4-옥사디아졸, 폴리이소티아나프텐, 폴리(N-치환 아닐린), 폴리(2-치환 아닐린), 폴리(3-치환 아닐린), 폴리(2,3-2치환 아닐린), 폴리아줄렌, 폴리피렌 폴리벤조푸란; 폴리인돌, 폴리피리다진, 폴리트리아릴아민 예컨대 임의로 치환 폴리트리페닐아민; 피라졸린 화합물; 벤지딘 화합물; 스텔벤 화합물; 트리아진; 치환 메탈로- 또는 메탈-프리 포르핀, 프탈로시아닌, 플루오로프탈로시아닌, 나프탈로시아닌 또는 플루오로나프탈로시아닌; C_{60} 및 C_{70} 풀러렌 또는 이의 유도체; N,N' -디알킬, 치환 디알킬, 디아릴 또는 치환 디아릴-1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실 디이미드 및 플루오로 유도체; N,N' -디알킬, 치환 디알킬, 디아릴 또는 치환 디아릴 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실디이미드; 바토페난트롤린; 디페노퀴논; 1,3,4-옥사디아졸; 11,11,12,12-테트라시아노나프토-2,6-퀴노디메탄; α, α' -비스(디티에노[3,2-b2',3'-d]티오펜); 2,8-디알킬, 치환 디알킬, 디아릴 또는 치환 디아릴 안트라디티오펜; 2,2'-비벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜으로부터 선택되는 소분자 (즉, 단량체성 화합물), 중합체, 올리고머 및 이의 유도체를 포함한다. 바람직한 화합물은 상기 목록으로부터의 것 및 가용성인 이의 유도체이다.

[0079] 특히 바람직한 OSC 물질은 치환 폴리아센, 예컨대 6,13-비스(트리알킬실릴에티닐)펜타센 또는 이의 유도체, 예컨대 5,11-비스(트리알킬실릴에티닐)안트라디티오펜이고, 이는 US 6,690,029, WO 2005/055248 A1 또는 WO 2008/107089 A1의 실시예에 기재되어 있다. 또한 바람직한 OSC 물질은 폴리(3-치환 티오펜), 매우 바람직하게는 폴리(3-알킬티오펜) (P3AT) (식 중, 알킬기는 바람직하게는 직쇄이고 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 가장 바람직하게는 4 내지 10 임, 예를 들어 폴리(3-헥실티오펜))이다.

[0080] 특히 바람직한 중합체성 OSC 화합물은 티오펜-2,5-디일, 3-치환 티오펜-2,5-디일, 임의 치환 티에노[2,3-b]티오펜-2,5-디일, 임의 치환 티에노[3,2-b]티오펜-2,5-디일, 셀레노펜-2,5-디일, 3-치환 셀레노펜-2,5-디일, 임의 치환 인데노플루오렌, 임의 치환 폐난트렌 및 임의 치환 트리아릴아민으로부터 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체이다.

[0081] 본 발명에 따른 조성물은 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.2 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.25 내지 5 중량%의 OSC 물질 또는 상응하는 배합물을 포함할 수 있다. 백분율

데이터는 100%의 용매 또는 용매 혼합물에 관한 것이다. 조성물은 하나 이상, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 3 개 초과의 OSC 화합물을 포함할 수 있다.

[0082] 본원에서 사용된 유기 반도체 화합물은 순수한 성분 또는 둘 이상의 성분의 혼합물이고, 이중 하나 이상은 반도성 특성을 가져야만 한다. 그러나, 혼합물의 사용의 경우, 각 성분이 반도성 특성을 가질 필요는 없다.

따라서, 예를 들어 불활성 저분자량 화합물이 반도성 중합체와 함께 사용될 수 있다. 저분자량 화합물 또는 반도성 특성을 갖는 추가적 중합체와 함께, 불활성 매트릭스 또는 결합제로서 역할하는 비전도성 중합체를 또한 사용할 수 있다. 본 출원의 목적의 경우, 잠재적으로 혼합된 비전도성 성분은 전자-광학적 비활성, 불활성, 수동 화합물을 의미한다.

[0083] 임의로 추가적인 혼합 성분을 포함하는 중합체성 유기 반도체의 용액이 바람직하다. 중합체성 유기 반도체의 분자량 M_w 는 바람직하게는 10,000 g/mol, 더 바람직하게는 50,000 내지 2,000,000 g/mol, 가장 바람직하게는 100,000 내지 1,000,000 g/mol이다.

[0084] 본 발명의 목적의 경우, 중합체성 유기 반도체는 특히 (i) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리-p-아릴렌비닐렌 (PAV) (EP 0443861, WO 94/20589, WO 98/27136, EP 1025183, WO 99/24526, DE 19953806 및 EP 0964045에 개시됨), (ii) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리플루오렌 (PF) (EP 0842208, WO 00/22027, WO 00/22026, DE 19846767, WO 00/46321, WO 99/54385 및 WO 00155927에 개시됨), (iii) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리스페로비플루오렌 (PSF) (EP 0707020, WO 96/17036, WO 97/20877, WO 97/31048, WO 97/39045 및 WO 031020790에 개시됨), (iv) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리-파라-페닐렌 (PPP) 또는 -비페닐렌 (WO 92/18552, WO 95/07955, EP 0690086, EP 0699699 및 WO 03/099901에 개시됨), (v) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리디히드로페난트렌 (PDHP) (WO 05/014689에 개시됨), (vi) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리-트랜스-인데노플루오렌 및 폴리-시스-인데노플루오렌 (PIF) (WO 04/041901 및 WO 04/113412에 개시됨), (vii) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리페난트렌 (DE 102004020298에 개시됨), (viii) 유기 용매에 가용성인 치환 폴리티오펜 (PT) (EP 1028136 및 WO 95/05937에 개시됨), (ix) 유기 용매에 가용성인 폴리피리딘 (PPy) (T. Yamamoto et al., J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4832에 개시됨), (x) 유기 용매에 가용성인 폴리피롤 (V. Gelling et al., Polym. Prepr. 2000, 41, 1770에 개시됨), (xi) (i) 내지 (x)의 부류 중 둘 이상으로부터의 구조적 단위를 갖는 치환, 가용성 공중합체 (예를 들어, WO 02/077060에 개시됨), (xii) 유기 용매에 가용성인 공액 중합체 (Proc. of ICSM '98, Part I & II (in: Synth. Met 1999, 101/102)에 개시됨), (xiii) 치환 및 비치환 폴리비닐카르바졸 (PVK) (예를 들어, R. C. Penwell et al., J. Polym. Sci., Macromol Rev. 1978, 13, 63-160에 개시됨), (xiv) 치환 및 비치환 트리아릴아민 중합체 (예를 들어 JP 2000/072722에 개시됨), (xv) 치환 및 비치환 폴리실릴렌 및 폴리게르밀렌 (예를 들어 M. A. Abkowitz and M. Stolka, Synth. Met. 1996, 78, 333에 개시됨), 및 (xvi) 인광 단위를 함유하는 가용성 중합체 (예를 들어, EP 1245659, WO 03/001616, WO 03/018653, WO 03/022908, WO 03/080687, EP 1311138, WO 031102109, WO 04/003105, WO 04/015025, DE 102004032527 및 상기에 이미 언급된 명세서 중 일부에 개시됨)을 의미한다.

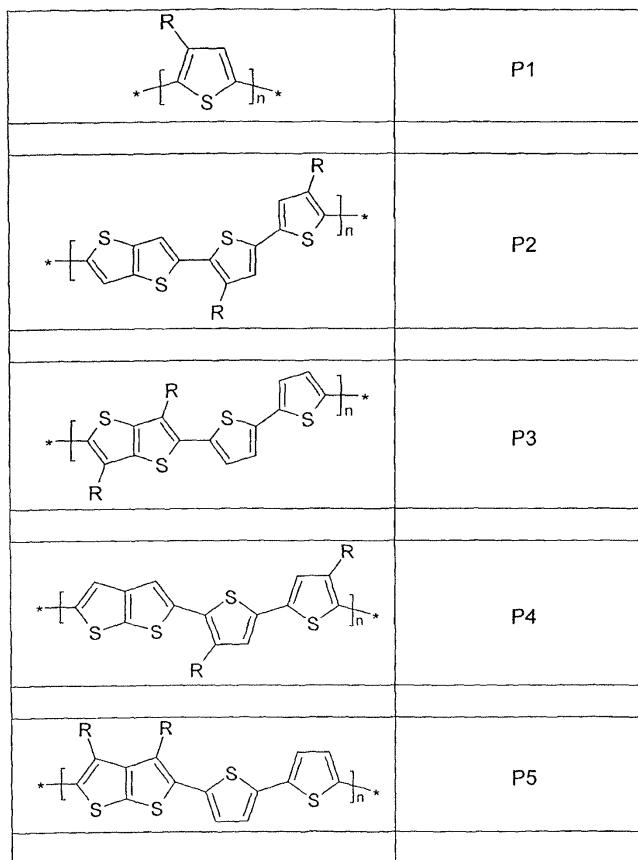
[0085] 본 발명의 추가적 구현예에 따르면, 유기 반도성 화합물은 바람직하게는 5000 g/mol 이하, 바람직하게는 2000 g/mol 이하의 분자량을 갖는다.

[0086] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, OSC는 예를 들어 OFET의 반도성 채널에서 활성 채널 물질로서, 또는 유기 정류 다이오드의 총 구성요소로서 사용될 수 있다.

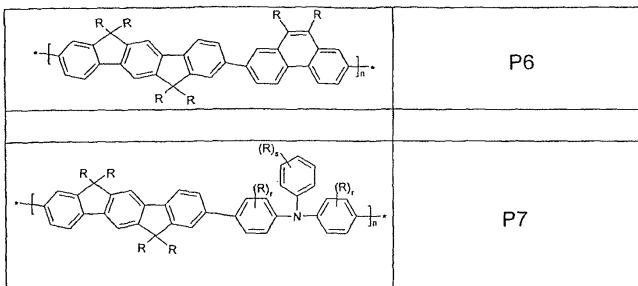
[0087] OFET 총이 활성 채널 물질로서 OSC를 함유하는 OFET 소자의 경우, 이는 n- 또는 p-유형 OSC일 수 있다. 반도성 채널은 또한 동일한 유형, 즉 n- 또는 p-유형의 둘 이상의 OSC 화합물의 복합물일 수 있다. 또한, p-유형 채널 OSC 화합물은 예를 들어 OSC 층의 도핑 효과를 위해 n-유형 OSC 화합물과 혼합될 수 있다. 다른 반도체가 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, OSC는 절연체 계면 근처에 내장될 수 있고 고도로 도핑된 영역이 내장 층 다음에 추가로 코팅될 수 있다.

[0088] 바람직한 OSC 화합물은 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 더 바람직하게는 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 초과의 FET 이동성을 갖는다.

[0089] 특히 바람직한 중합체성 OSC 화합물은 하기 화학식 P1 내지 P7로부터 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다:



[0090]



[0091]

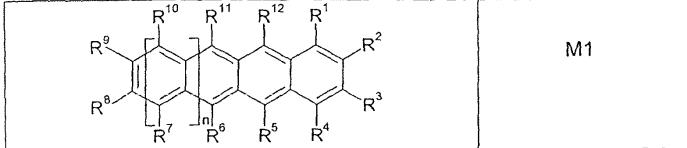
[식 중,

[0093] n은 1 초과의 정수, 바람직하게는 10 내지 1,000 이고,

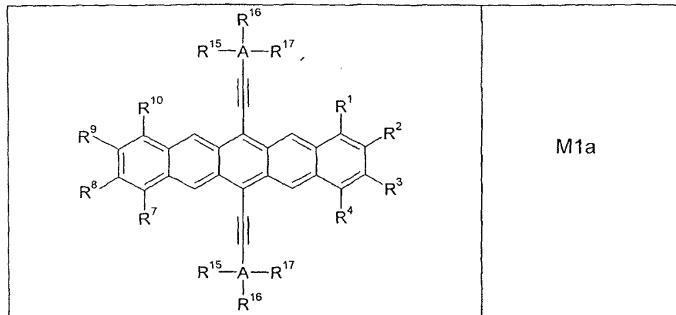
[0094] R은 각 경우에 동일 또는 상이하게 H, F, Cl, Br, I, CN, 탄소수 1 내지 40의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬기 (여기서, 하나 이상의 C 원자는 0- 및/또는 S-원자가 서로 직접적으로 연결되지 않도록 임의로 0, S, 0-CO, CO-O, O-CO-O, CR⁰=CR⁰ 또는 C≡C로 대체되고, 하나 이상의 H 원자는 임의로 F, Cl, Br, I 또는 CN으로 대체됨)를 나타내거나, 4 내지 20개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 비치환되거나 하나 이상의 비방향족 기 R^s로 치환됨)를 나타내고, 하나 이상의 기 R은 또한 서로 및/또는 이들이 부착되는 고리와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고,

[0095]

R^s는 각 경우에 동일 또는 상이하게 F, Cl, Br, I, CN, Sn(R⁰⁰)₃, Si(R⁰⁰)₃ 또는 B(R⁰⁰)₂, 탄소수 1 내지 25의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬기 (여기서, 하나 이상의 C 원자는 임의로 0- 및/또는 S-원자가 서로 직접적으로 연결되지 않도록 0, S, 0-CO, CO-O, O-CO-O, CR⁰=CR⁰, C≡C으로 대체되고, 하나 이상의 H 원자는 임의로 F, Cl, Br, I 또는 CN으로 대체됨)를 나타내거나, R^s는 4 내지 20개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 비치환되거나 하나 이상의 비방향족 기 R^s로 치환됨)를 나타내고, 하나 이상의 기 R^s는 서로 및/또는 R과 고리계를 형성할 수 있고,

- [0096] R^0 은 각 경우에 동일 또는 상이하게 H, F, Cl, CN, 탄소수 1 내지 12 의 알킬, 또는 4 내지 10 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내고,
- [0097] R^{00} 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 기를 나타내고, 2 개의 기 R^{00} 은 이들이 부착되는 헤테로원자 (Sn, Si 또는 B) 와 함께 고리를 형성할 수 있고,
- [0098] r 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고,
- [0099] s 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 이고,
- [0100] 상기 화학식 P1 내지 P5 의 R 은 바람직하게는 H 와 상이함].
- [0101] 특히 바람직한 단량체성 OSC 화합물은 US 6,690,029, WO 2005/055248 A1 또는 US 7,385,221 의 실시예에 개시된 바와 같은, 치환 올리고아센 예컨대 펜타센, 테트라센 또는 안트라센, 또는 이의 헤테로시클릭 유도체, 예컨대 비스(트리알킬실릴에티닐) 올리고센 또는 비스(트리알킬실릴에티닐) 헤테로아센으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0102] 특히 바람직한 단량체성 OSC 화합물은 하기 화학식 M1 (폴리아센)로부터 선택된다:
- 
- [0103]
- [0104] [식 중, 동일 또는 상이할 수 있는 각각의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 은 독립적으로 수소; 임의 치환 C_1-C_{40} 카르빌 또는 히드로카르빌 기; 임의 치환 C_1-C_{40} 알콕시 기; 임의 치환 C_6-C_{40} 아릴옥시 기; 임의 치환 C_7-C_{40} 알킬아릴옥시 기; 임의 치환 C_2-C_{40} 알콕시카르보닐 기; 임의 치환 C_7-C_{40} 아릴옥시카르보닐 기; 시아노 기 (-CN); 카르바모일 기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀 기 (-C(=O)-X, 식 중, X 는 할로겐 원자를 나타냄); 포르밀 기 (-C(=O)-H); 이소시아노 기; 이소시아네이트 기; 티오시아네이트 기 또는 티오이소시아네이트 기; 임의 치환 아미노 기; 히드록시 기; 니트로 기; CF₃ 기; 할로 기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환 실릴 또는 알킬실릴 기를 나타내고;
- [0105] 독립적으로 각각의 쌍 R^1 및 R^2 , R^2 및 R^3 , R^3 및 R^4 , R^7 및 R^8 , R^8 및 R^9 , R^9 및 R^{10} 은 임의로 가교되어 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R^a)- (식 중, R^a 는 수소 원자 또는 임의 치환 탄화수소 기임) 의 기에 의해 삽입될 수 있거나 임의로 치환될 수 있고;
- [0106] 폴리아센 골격의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 헤테로원자에 의해 임의로 치환될 수 있고;
- [0107] 독립적으로 폴리아센의 인접 고리 지점에 위치된 치환기 R^1-R^{12} 중 임의의 둘 이상은 함께 O, S 또는 -N(R^a) (식 중 R^a 는 상기 정의된 바와 같음)에 의해 임의로 삽입된 추가적인 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리 또는 폴리아센에 융합된 방향족 고리계를 임의로 구성할 수 있고;
- [0108] n 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 바람직하게는 n 은 0, 1 또는 2 이고, 가장 바람직하게는 n 은 0 또는 2 이고, 폴리아센 화합물은 펜타센 화합물 (n=2 인 경우) 또는 "유사 펜타센 (pseudo pentacene)" 화합물 (n=0 인 경우)인 것을 의미함].

[0109] 매우 바람직한 것은 하기 화학식 M1a (치환 펜타센)의 화합물이다:



[0110]

[식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷은 각각 독립적으로 동일 또는 상이하고, 각각은 독립적으로 H; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드로카르빌 기; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시 기; 임의 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 임의 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카르바모일기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀기 (-C(=O)-X, 여기서 X는 할로겐 원자를 나타냄); 포르밀기 (-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기; 임의 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃ 기; 할로기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환된 실릴기를 나타내고; A는 규소 또는 게르마늄을 나타내고;

[0112]

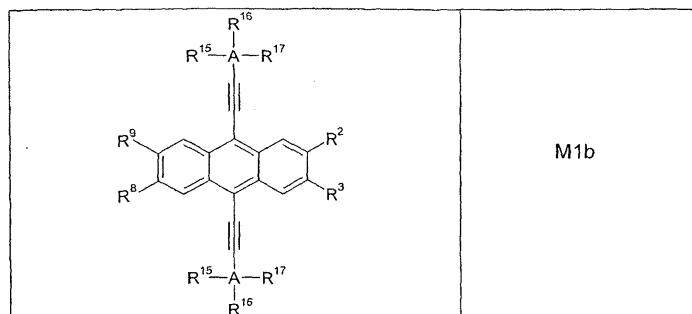
독립적으로 각각의 쌍 R¹ 및 R², R² 및 R³, R³ 및 R⁴, R⁷ 및 R⁸, R⁸ 및 R⁹, R⁹ 및 R¹⁰, R¹⁵ 및 R¹⁶, 및 R¹⁶ 및 R¹⁷은 임의로 서로 가교되어 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 이 포화 또는 불포화 고리는 임의로 산소원자, 황원자 또는 화학식 -N(R^a)- (식 중, R^a는 수소원자 또는 탄화수소기임)의 기에 의해 삽입되거나 또는 임의 치환되고;

[0113]

폴리아센 골격의 하나 이상의 탄소원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 혼테로원자에 의해 임의 치환됨].

[0114]

또한 바람직한 것은 하기 화학식 M1b (치환 혼테로아센)의 화합물이다:



[0115]

[식 중, R², R³, R⁸, R⁹, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷은 각각 독립적으로 동일 또는 상이하고 각각은 독립적으로 H; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 카르빌 또는 히드로카르빌기; 임의 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시기; 임의 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 임의 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 임의 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카르바모일기 (-C(=O)NH₂); 할로포르밀기 (-C(=O)-X, 여기서 X는 할로겐원자를 나타냄); 포르밀기 (-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기; 임의 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃ 기; 할로기 (Cl, Br, F); 또는 임의 치환된 실릴기를 나타내고; A는 규소 또는 게르마늄을 나타내고;

[0117]

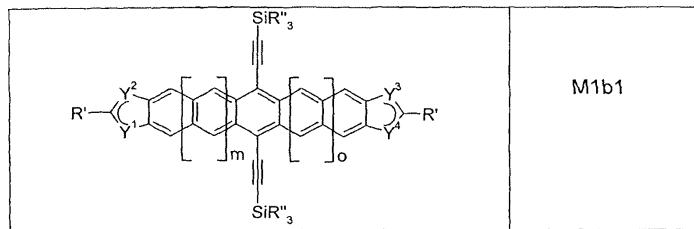
독립적으로 각각의 쌍 R² 및 R³, R⁸ 및 R⁹, R¹⁵ 및 R¹⁶, 및 R¹⁶ 및 R¹⁷은 임의로 가교되어 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 이 포화 또는 불포화 고리는 임의로 산소원자, 황원자 또는 화학식 -N(R^a)- (여기서 R^a는 수소원자 또는 탄화수소기임)의 기에 의해 삽입되거나 또는 임의 치환되고;

수소 원자 또는 탄화수소기임)의 기에 의해 삽입되고, 임의 치환되고;

[0118] 폴리아센 골격의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 혼합원자에 의해 임의 치환됨].

[0119] 특히 바람직한 것은 R^2 및 R^3 , 그리고 R^8 및 R^9 중 적어도 한 쌍이 서로 가교되어, 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 $-N(R^a)-$ (여기서 R^a 는 수소 원자 또는 탄화수소 기임)의 기에 의해 삽입되고 임의로 치환되는 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 하위 화학식 M1b의 화합물이다.

[0120] 특히 바람직한 것은 하위 화학식 M1b1 (실릴에티닐화 혼합원자)의 화합물이다:



[0121]

[식 중,

[0123] Y^1 및 Y^2 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 를 나타내고 다른 하나는 $-X-$ 를 나타내고,

[0124] Y^3 및 Y^4 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 를 나타내고 다른 하나는 $-X-$ 를 나타내고,

[0125] X 는 $-O-$, $-S-$, $-Se-$ 또는 $-NR'''-$ 이고,

[0126] R' 는 H, F, Cl, Br, I, CN, 1 내지 20 개, 바람직하게는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖고 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화되는 직쇄형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시, 탄소수 6 내지 30의 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 아릴, 바람직하게는 C_6F_5 , 또는 CO_2R''' (R''' 은 H, 탄소수 1 내지 20의 임의로 플루오르화된 알킬, 또는 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 탄소수 5 내지 20의 임의로 플루오르화된 아릴임)이고,

[0127] R'' 은 다수가 서로 독립적으로 존재하는 경우, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8의 시클릭, 직쇄형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시, 또는 탄소수 2 내지 30의 아릴이고, 이들 모두는 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화되고, SiR'''_3 은 바람직하게는 트리알킬실릴이고,

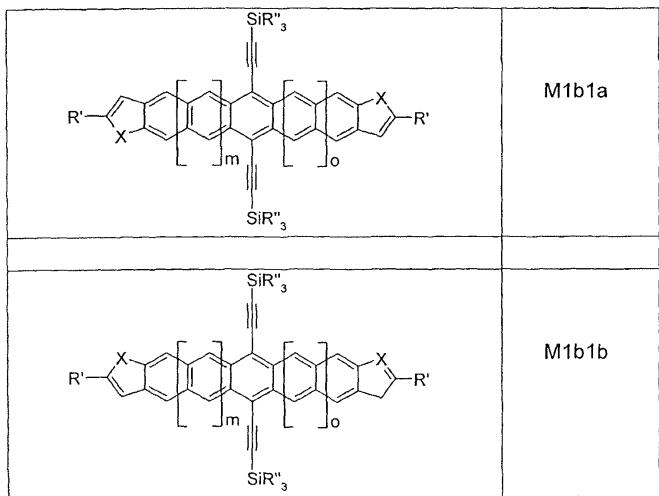
[0128] R''' 은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 시클릭, 직쇄형 또는 분지형 알킬, 바람직하게는 H이고,

[0129] m 은 0 또는 1이고,

[0130] o 는 0 또는 1임].

[0131] 특히 바람직한 것은 화학식 M1b1 (식 중, m 및 o 는 0이고/이거나 X 는 S이고/이거나 R' 은 F임)의 화합물이다.

[0132] 바람직한 구현예에서, 하위 화학식 M1b1의 화합물이 제공되고, 하기 화학식의 안티- 및 신-이성질체의 혼합물로서 사용된다.



[0133]

[식 중,

[0135]

X, R, R', m 및 o 는 서로 독립적으로 화학식 M1b1에 주어진 의미 중 하나 또는 상기 및 하기에 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고, X는 바람직하게는 S이고, m 및 o는 바람직하게는 0임].

[0136]

상기 및 하기에서 사용되는 용어 "카르빌기"는 (예를 들어 $-C\equiv C-$ 와 같은) 임의의 비탄소 원자 없이 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하거나, N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge와 같은 하나 이상의 비탄소 원자와 임의로 조합되는 (예를 들어 카르보닐 등) 임의의 1가 또는 다가 유기 라디칼 부분을 나타낸다. 용어 "히드로카르빌기"는, 하나 이상의 H 원자를 추가로 함유하고 예를 들어 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge와 같은 하나 이상의 혼태로원자를 임의로 함유하는 카르빌기를 나타낸다.

[0137]

3개 이상의 C 원자의 사슬을 포함하는 카르빌 또는 히드로카르빌기는 또한 직쇄형, 분지형 및/또는 시클릭일 수 있고, 스피로 및/또는 융합 고리를 포함할 수 있다.

[0138]

바람직한 카르빌 및 히드로카르빌기는 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 및 알콕시카르보닐옥시를 포함하고, 이들 각각은 임의로 치환되고 1내지 40, 바람직하게는 1내지 25, 더 바람직하게는 1내지 18개의 C 원자를 갖고, 또한 탄소수 6내지 40, 바람직하게는 탄소수 6내지 25의 임의 치환된 아릴 또는 아릴옥시, 또한 알킬아릴옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시를 포함하고, 이들 각각은 임의 치환되고 6내지 40, 바람직하게는 7내지 40개의 C 원자를 갖고, 이들 모든 기는 임의로 하나 이상의 혼태로원자, 특히 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 및 Ge로부터 선택된 혼태로원자를 함유한다.

[0139]

카르빌 또는 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화 비시클릭 (acyclic) 기, 또는 포화 또는 불포화 시클릭 기일 수 있다. 불포화 비시클릭 또는 시클릭 기, 특히 아릴, 알케닐 및 알키닐 기 (특히 에티닐) 가 바람직하다.

C_1-C_{40} 카르빌 또는 히드로카르빌기가 비시클릭인 경우, 그 기는 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. C_1-C_{40}

카르빌 또는 히드로카르빌기는 예를 들어 C_1-C_{40} 알킬기, C_2-C_{40} 알케닐기, C_2-C_{40} 알키닐기, C_3-C_{40} 알릴기, C_4-C_{40} 알킬디에닐기, C_4-C_{40} 폴리에닐기, C_6-C_{18} 아릴기, C_6-C_{40} 알킬아릴기, C_6-C_{40} 아릴알킬기, C_4-C_{40} 시클로알킬기, C_4-C_{40} 시클로알케닐기 등을 포함한다. 상기 기 중에서 바람직한 것은 각각 C_1-C_{20} 알킬기, C_2-C_{20} 알케닐기, C_2-C_{20} 알키닐기, C_3-C_{20} 알릴기, C_4-C_{20} 알킬디에닐기, C_6-C_{12} 아릴기 및 C_4-C_{20} 폴리에닐기이다. 또한, 예를 들어 실릴기, 바람직하게 트리알킬실릴기에 의해 치환되는 알키닐기, 바람직하게는 에티닐과 같은 혼태로원자를 가지는 기 및 탄소 원자를 가지는 기의 조합물이 포함된다.

[0140]

아릴 및 혼태로아릴은 바람직하게는, 축합 고리를 또한 포함할 수 있고 하나 이상의 기 L에 의해 임의 치환되는, 25개 이하의 C 원자를 가지는 모노-, 비- 또는 트리시클릭 방향족 또는 혼태로방향족 기를 나타내고, 여기서 L은 할로겐 또는 탄소수 1내지 12의 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐 또는 알콕시카르보닐기이고, 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl로 대체될 수 있다.

[0141]

특히 바람직한 아릴 및 혼태로아릴기는 폐닐이고, 여기서 또한 하나 이상의 CH기는 N, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 디티에노티오펜, 플루오렌 및 옥사졸로 대체될 수 있고, 이들 모두는 비치환되거나, 상기

에서 정의된 L에 의해 단일치환 또는 다치환될 수 있다.

[0142] 상기 화학식 및 하위화학식에서 특히 바람직한 치환기 R, R^S 및 R¹⁻¹⁷은 탄소수 1 내지 20의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬(이는 비치환되거나 F, Cl, Br 또는 I로 단일치환 또는 다치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂기는 각각의 경우 서로 독립적으로 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR^b-, -SiR^bR^c-, -CX¹=CX²- 또는 -C≡C-에 의해 임의로 대체됨)로부터 선택되거나, 1 내지 30개의 탄소원자를 바람직하게는 갖는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내며, 이때 R^b 및 R^c는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고, X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이다.

[0143] R¹⁵⁻¹⁷ 및 R"은 바람직하게는 C₁-C₄₀-알킬기, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필, C₆-C₄₀-아릴기, 바람직하게는 페닐, C₆-C₄₀-아릴알킬기, C₁-C₄₀-알콕시기 또는 C₆-C₄₀-아릴알킬옥시기로부터 선택되는 동일 또는 상이한 기이고, 여기서 이들 기 모두는 예를 들어 하나 이상의 할로겐원자에 의해 임의 치환된다. 바람직하게는 R¹⁵⁻¹⁷ 및 R"은 각각 독립적으로 임의 치환 C₁₋₁₂-알킬, 더 바람직하게는 C₁₋₄-알킬, 가장 바람직하게는 C₁₋₃-알킬, 예를 들어 이소프로필, 및 임의 치환 C₆₋₁₀-아릴, 바람직하게는 페닐로부터 선택된다. 또한 바람직한 것은 화학식 -SiR¹⁵R¹⁶(식 중, R¹⁵는 상기 정의된 바와 같고, R¹⁶은 Si원자와 함께 시클릭 실릴 알킬기를 형성하고, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 8임)의 실릴기이다.

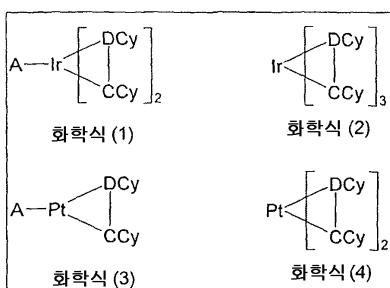
[0144] 한 바람직한 구현예에서, 모든 R¹⁵⁻¹⁷ 또는 모든 R"은 동일한 기, 예를 들어 트리이소프로필실릴에서와 같은 동일한, 임의 치환된 알킬기이다. 더 바람직하게는, 모든 R¹⁵⁻¹⁷ 또는 모든 R"은 동일한, 임의 치환된 C₁₋₁₀, 더 바람직하게는 C₁₋₄, 가장 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬기이다. 이러한 경우에 바람직한 알킬기는 이소프로필이다.

[0145] 바람직한 기 -SiR¹⁵R¹⁶R¹⁷ 및 SiR"₃은 제한 없이, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴, 디메틸프로필실릴, 디메틸이소프로필실릴, 디프로필메틸실릴, 디이소프로필메틸실릴, 디프로필에틸실릴, 디이소프로필에틸실릴, 디에틸이소프로필실릴, 트리이소프로필실릴, 트리메톡시실릴, 트리에톡시실릴, 트리페닐실릴, 디페닐이소프로필실릴, 디이소프로필페닐실릴, 디페닐에틸실릴, 디에틸페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 트리페녹시실릴, 디메틸메톡시실릴, 디메틸페녹시실릴, 메틸메톡시페닐실릴 등을 포함하고, 여기서 알킬, 아릴 또는 알콕시기는 임의 치환된다.

[0146] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, OSC 물질은 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질이다. 유기 발광 물질 및 전하 수송 물질은 당업자에게 공지되고 문헌에 기재된 표준 물질로부터 선택될 수 있다. 본 출원에 따른 유기 발광 물질은 400 내지 700 nm 범위의 λ_{max} 를 갖는 빛을 방사하는 물질을 의미한다.

[0147] 적합한 인광 화합물은 특히 적합한 여기시에 바람직하게는 가시 영역의 빛을 방사하고 또한 20초과, 바람직하게는 38초과 및 84미만, 더 바람직하게는 56초과 및 80미만의 원자번호를 갖는 하나 이상의 원자를 함유한다. 사용된 인광 방사체는 바람직하게는 구리, 몰리브데늄, 텅스텐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 플라티늄, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐 또는 플라티늄을 함유하는 화합물이다.

[0148] 특히 바람직한 유기 인광 화합물은 하기 화학식 (1) 내지 (4)의 화합물이다:



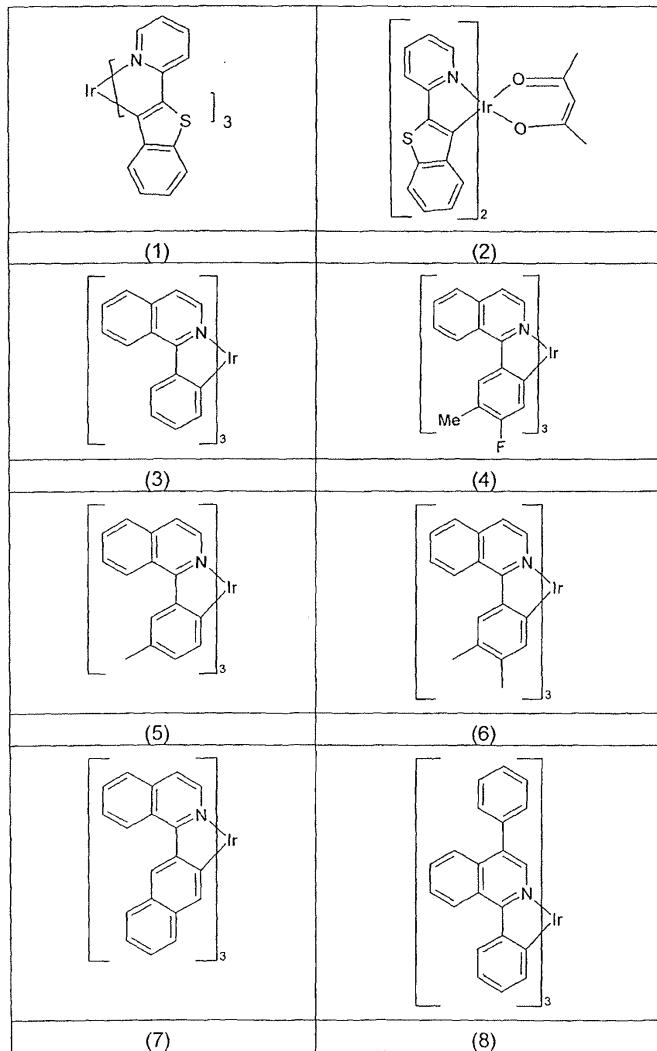
[0149]

[식 중,

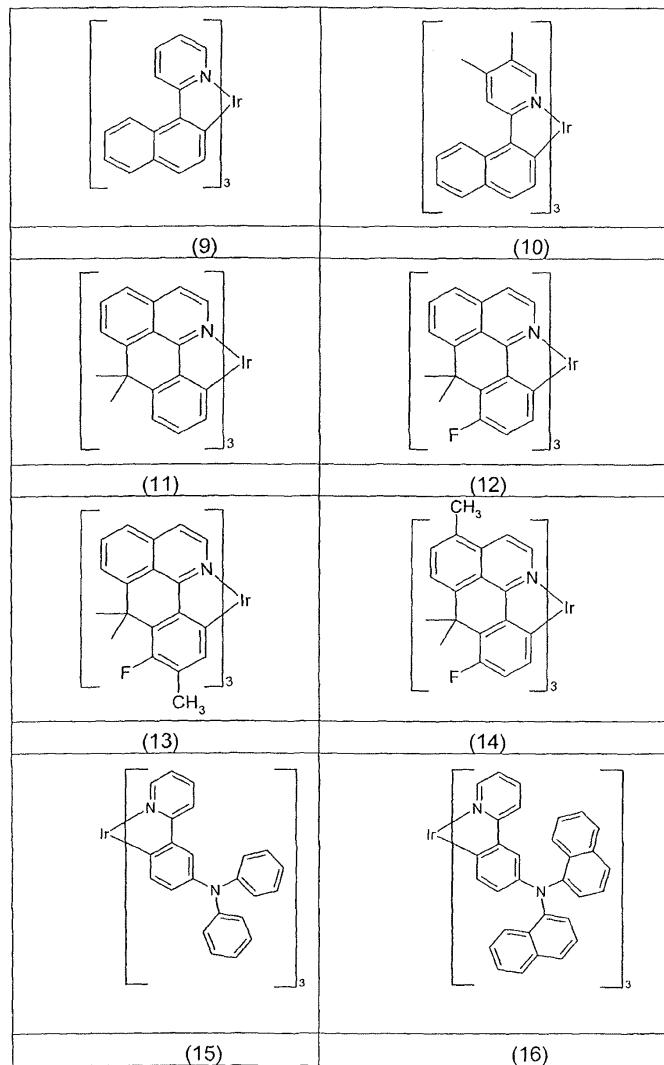
- [0151] DCy 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 공여체 원자, 바람직하게는 질소, 카르بن 형태의 탄소 또는 인 (이를 통해 시클릭 기는 금속에 결합됨) 을 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R^{18} 을 가질 수 있는 시클릭 기이고; 기 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해 서로 연결되고;
- [0152] CCy 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 탄소 원자 (이를 통해 시클릭 기가 금속에 결합됨) 를 함유하고 결국 하나 이상의 치환기 R^{18} 을 가질 수 있는 시클릭 기이고;
- [0153] A 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 단일음이온성, 2좌 키클레이트 리간드, 바람직하게는 디케토네이트 리간드이고;
- [0154] R^{18} 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-NR^{19}-$, $-CONR^{19}-$, $-CO-O-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^{18} 라디칼로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R^{18} 은 결국 함께 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;
- [0155] R^{19} 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-C=O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^{18} 라디칼에 의해 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기임].
- [0156] 다수의 라디칼 R^{18} 사이의 고리계의 형성은 가교가 DCy 및 CCy 기 사이에 또한 존재할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 다수의 라디칼 R^{18} 사이의 고리계의 형성은 가교가 또한 2 또는 3 개의 리간드 CCy-DCy 사이 또는 1 또는 2 개의 리간드 CCy-DCy 사이 및 리간드 A 에 존재하여, 다좌 (polydentate) 또는 폴리포달 리간드 계를 산출 할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0157] 상기에 기재된 방사체의 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 드러난다. 일반적으로, 인광 OLED 에 관해 선행기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 공지된 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하고, 당업자는 발명 단계 없이 추가적인 인광 화합물을 사용할 수 있을 것이다. 특히, 어느 인광 착물이 어느 방사색채를 방사하는지는 당업자에게 공지되어 있다.

[0158]

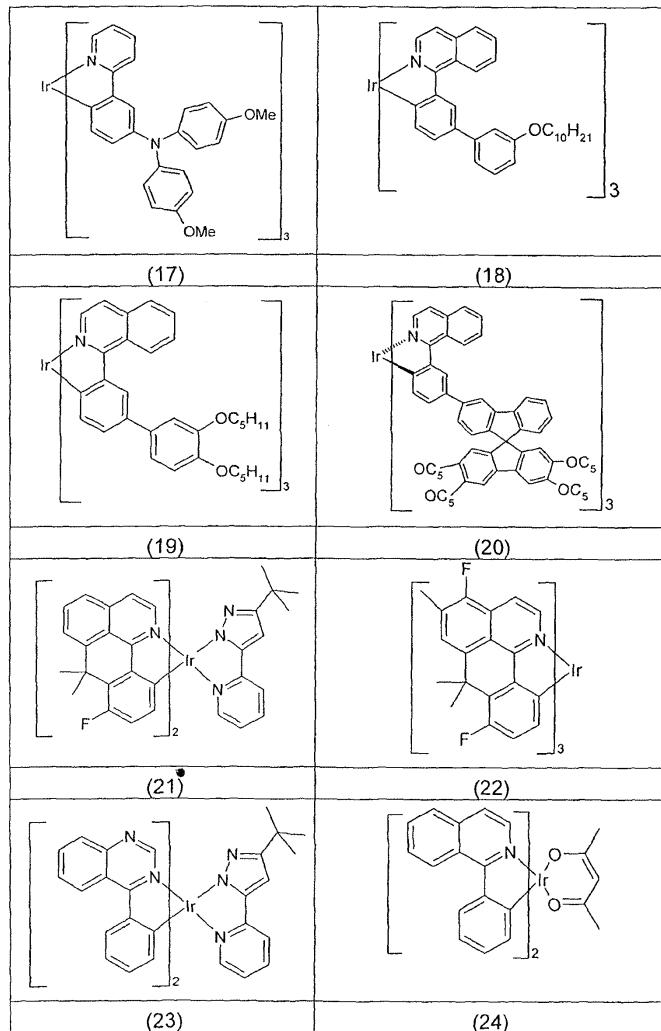
바람직한 인광 화합물의 예가 아래 표에 나타나 있다.



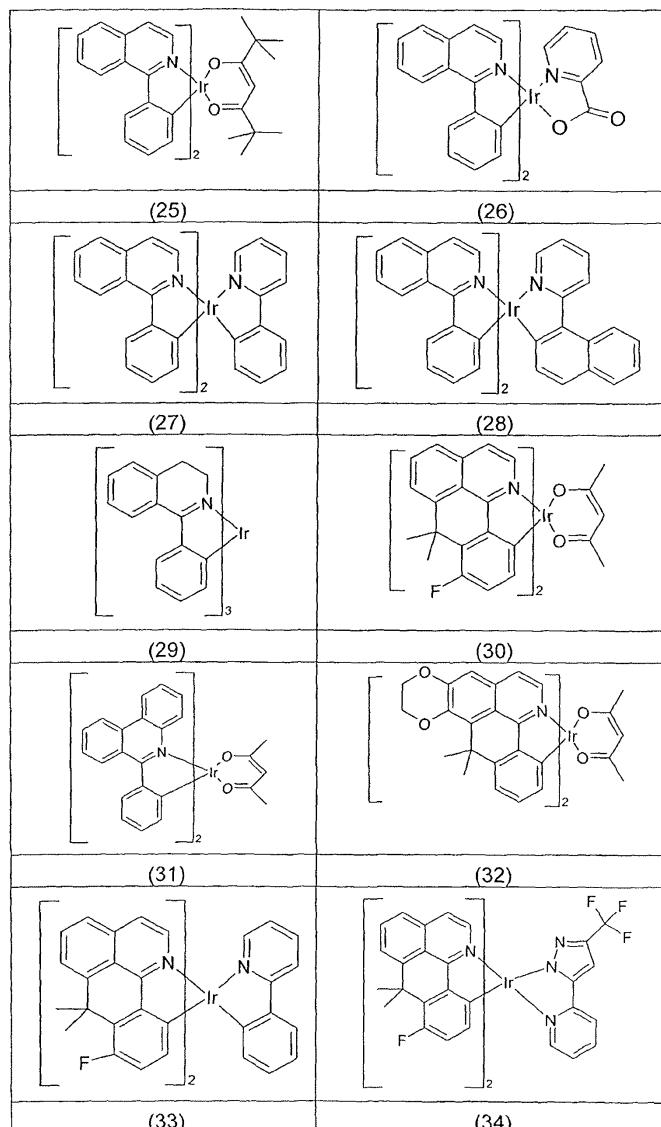
[0159]



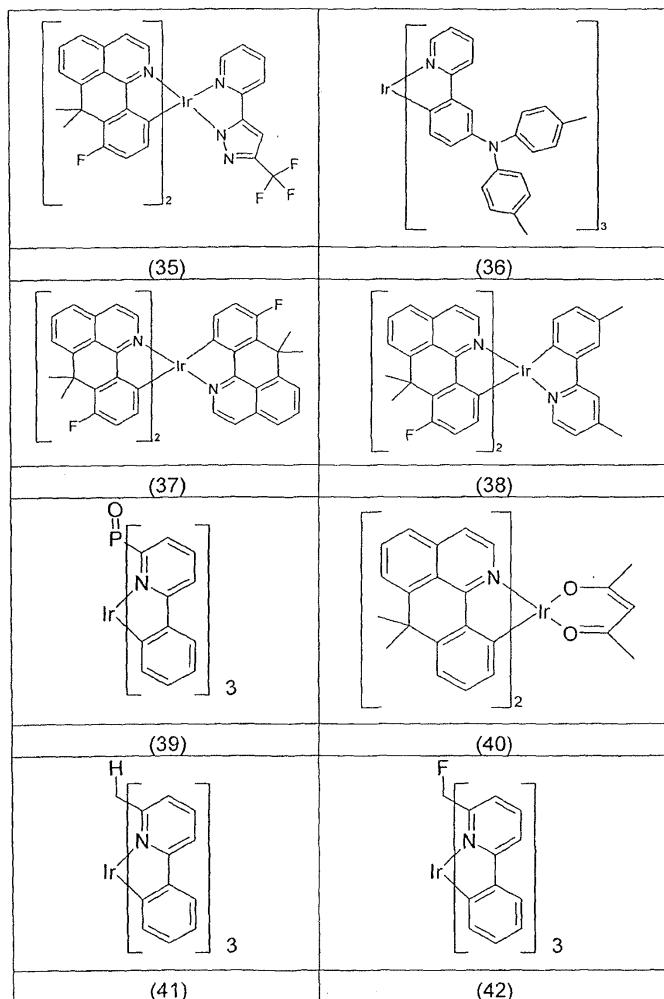
[0160]



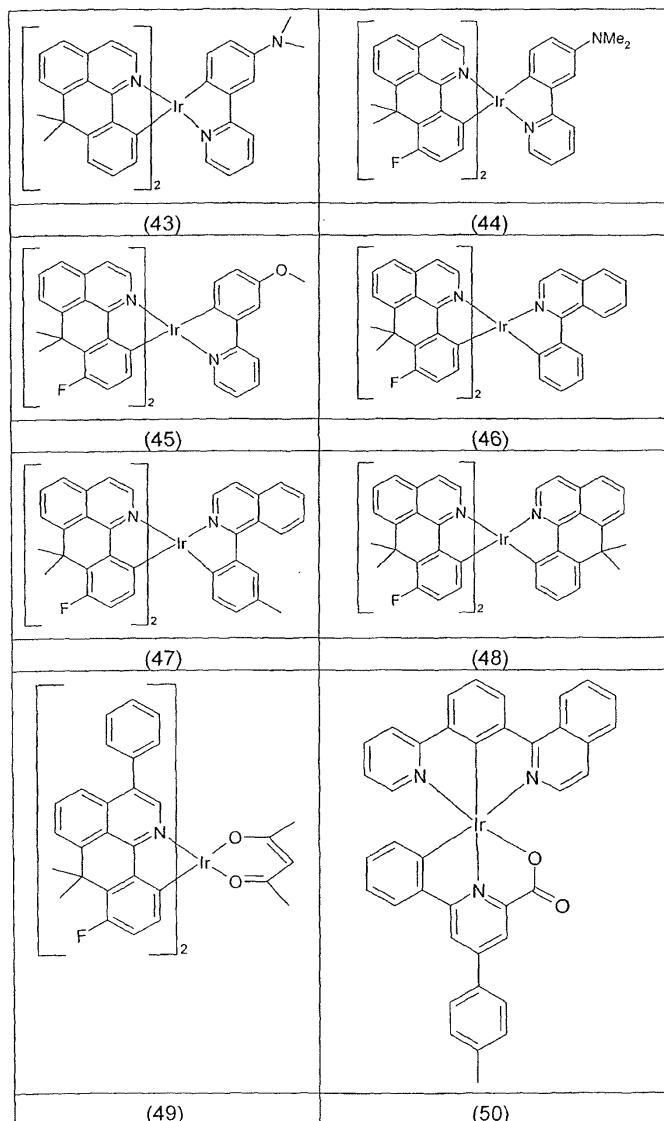
[0161]



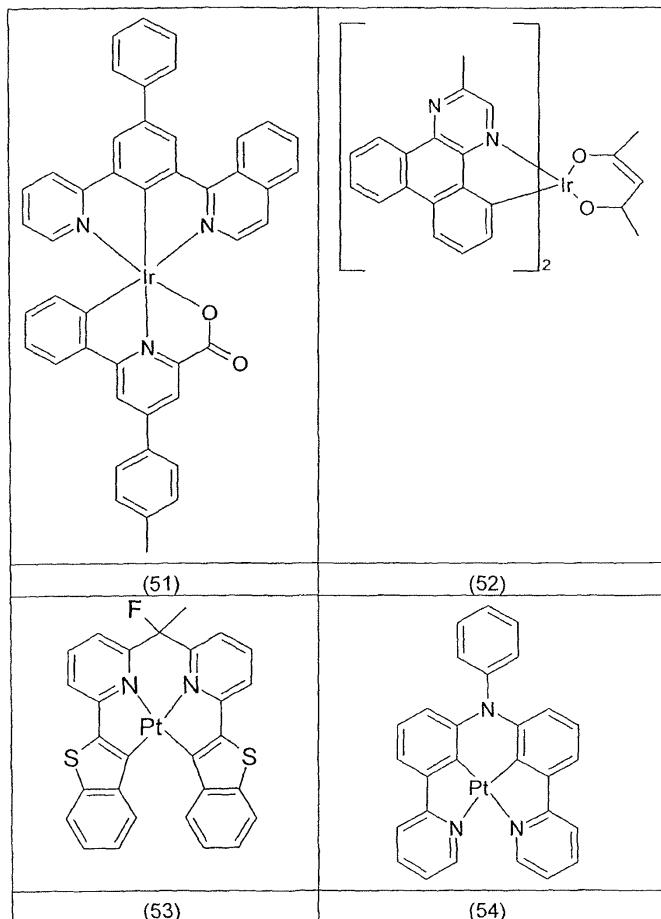
[0162]



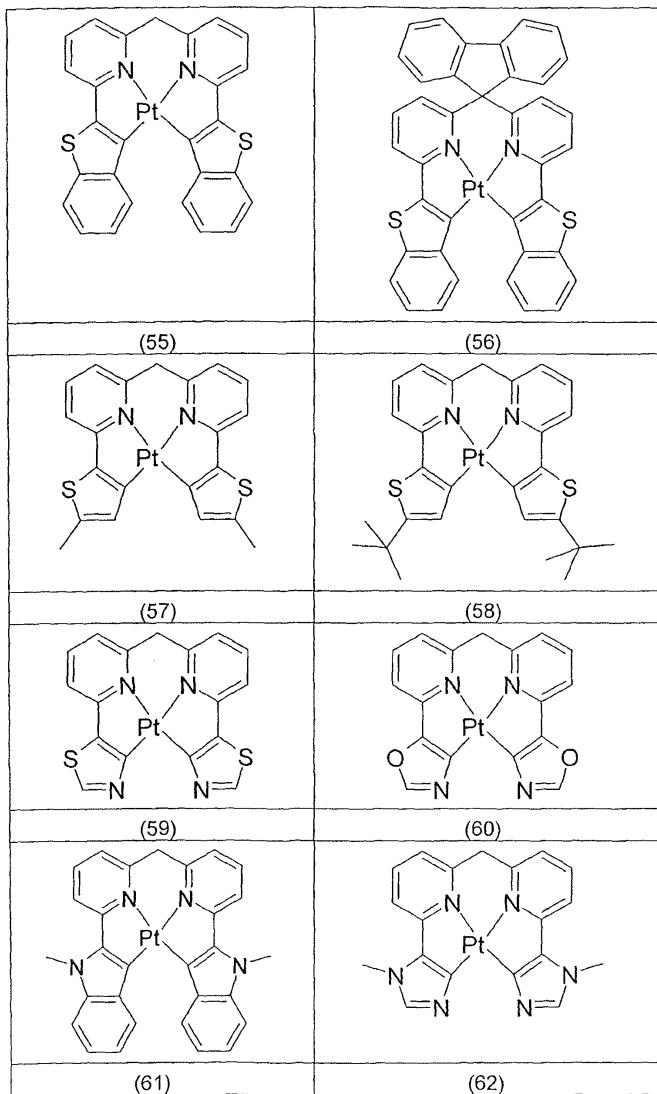
[0163]

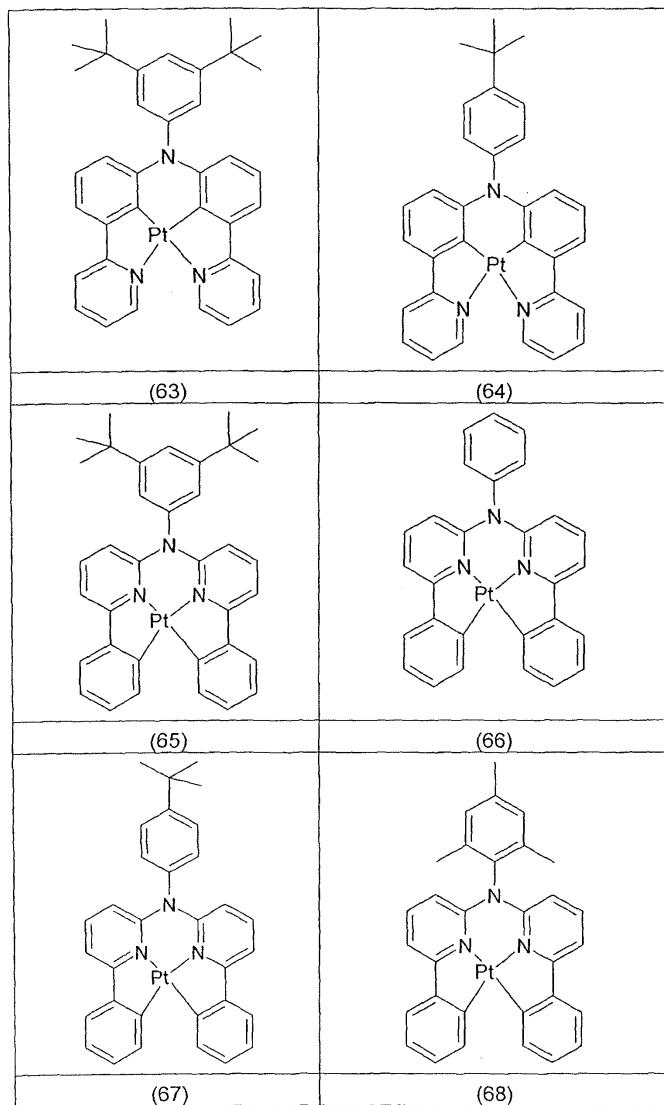


[0164]

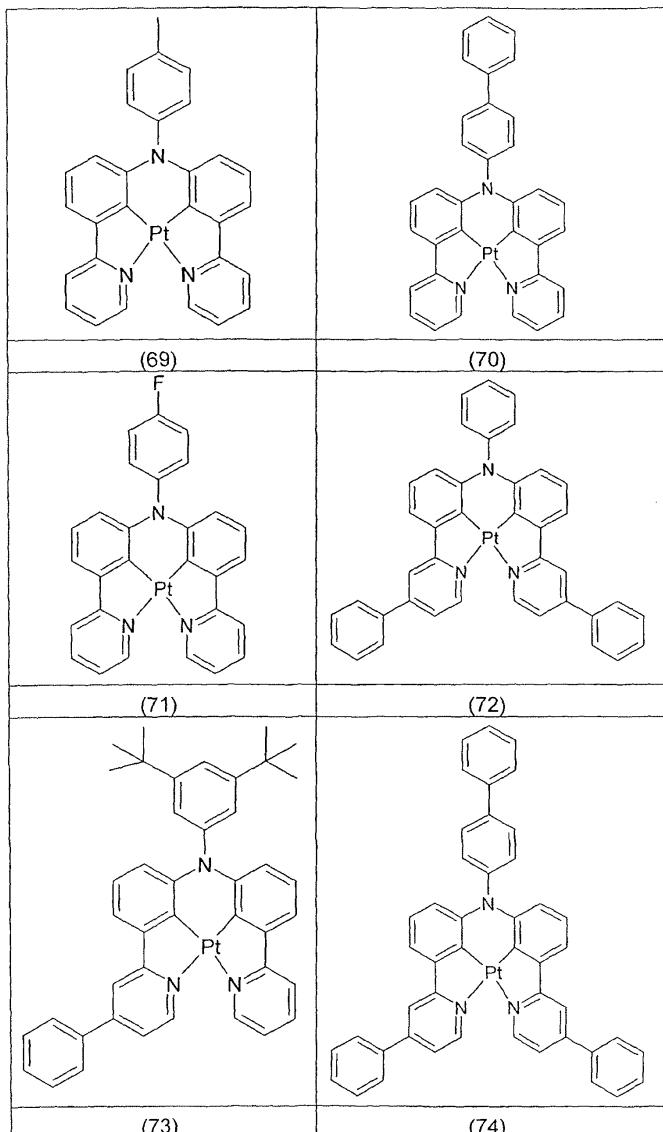


[0165]

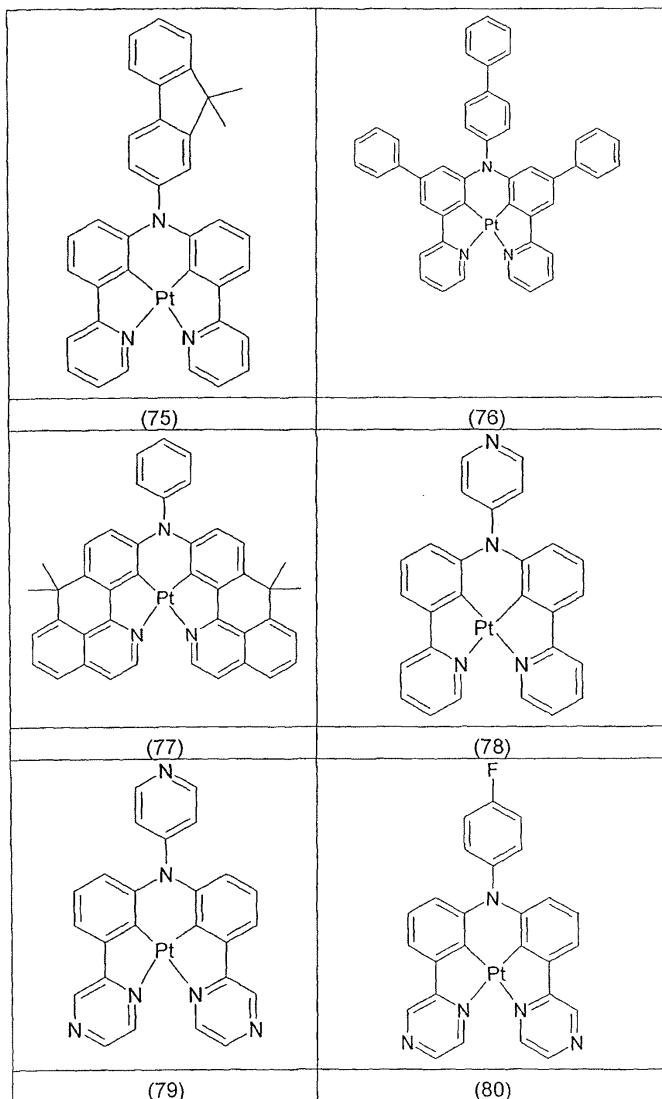




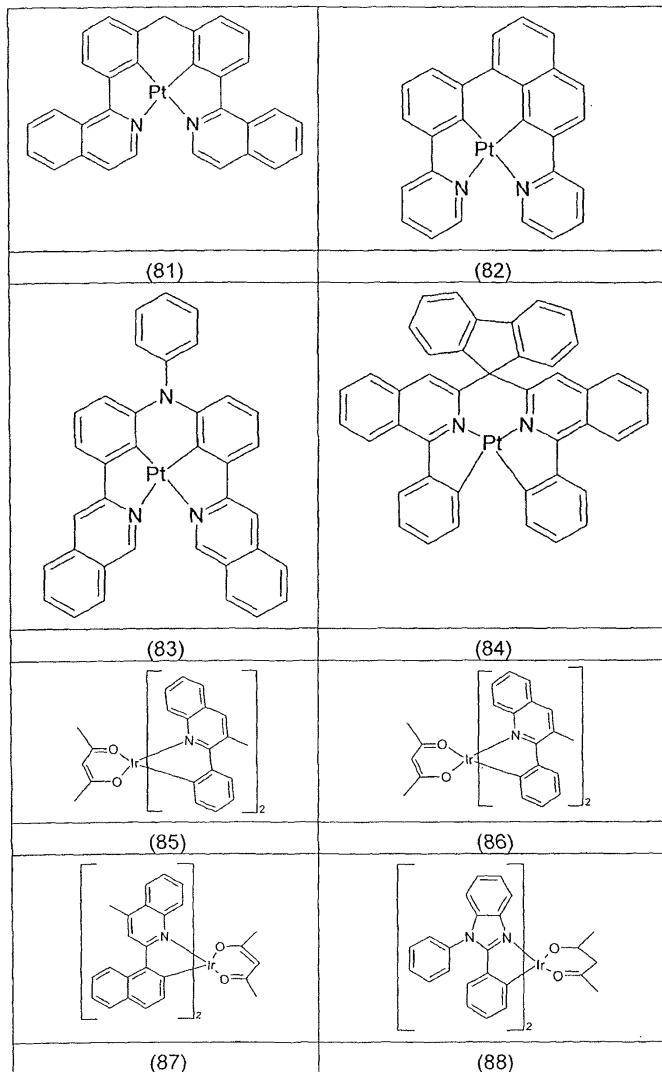
[0167]



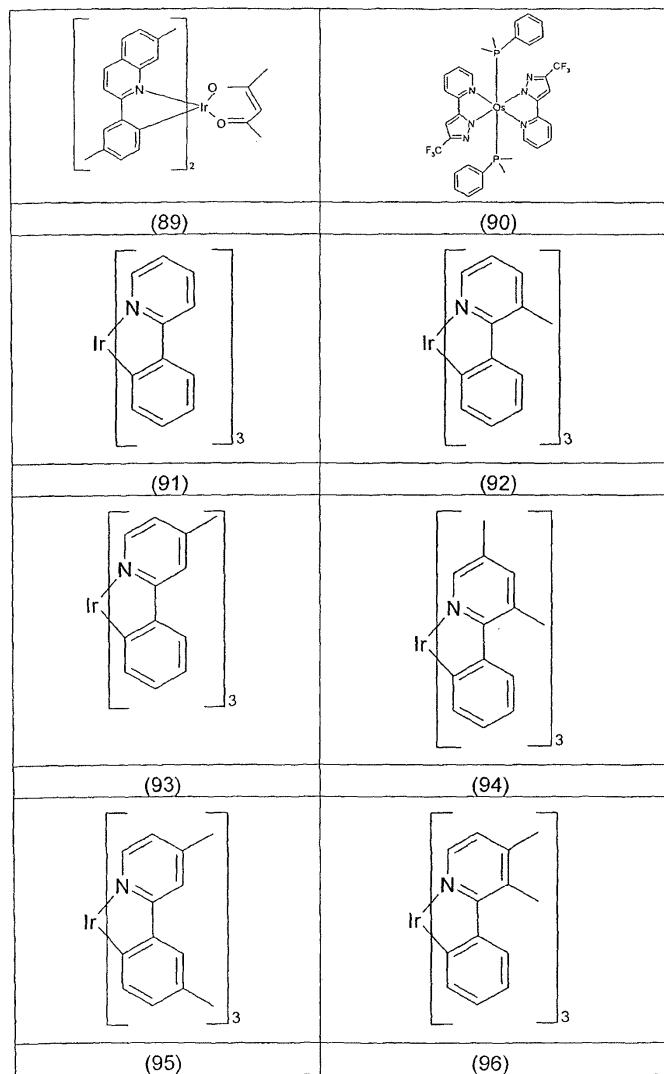
[0168]



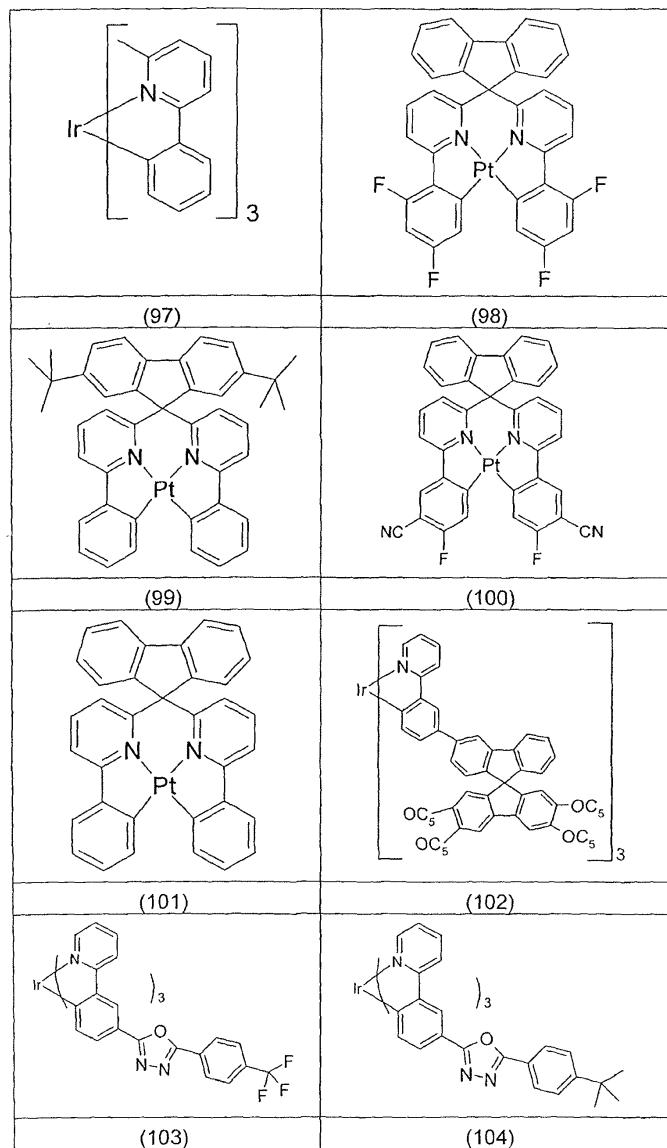
[0169]



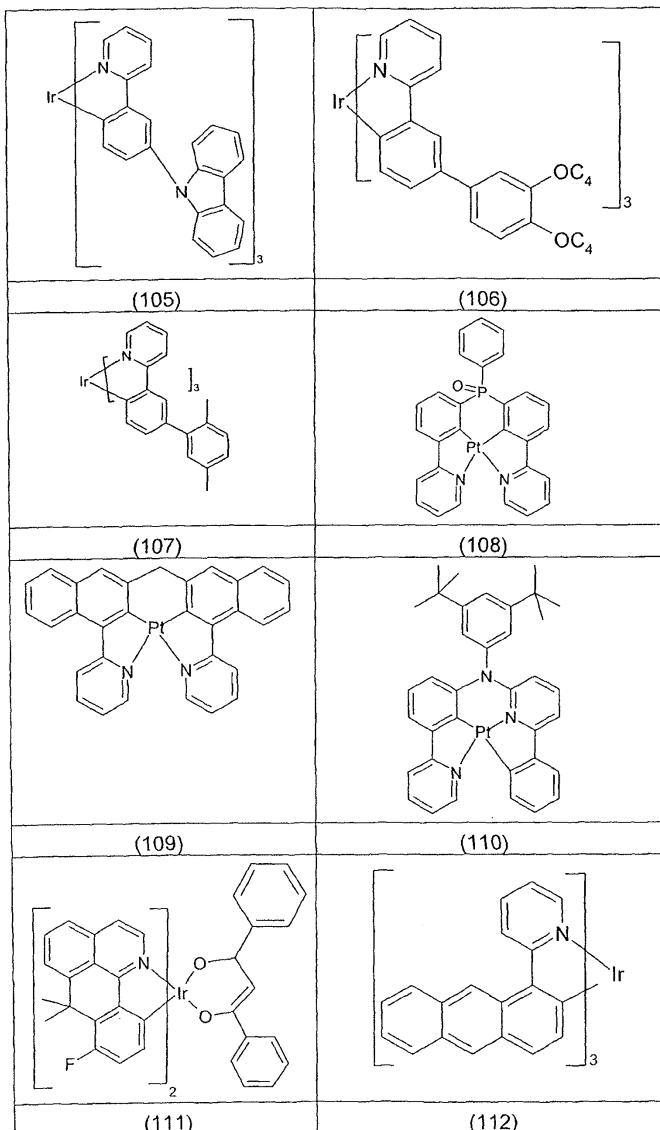
[0170]



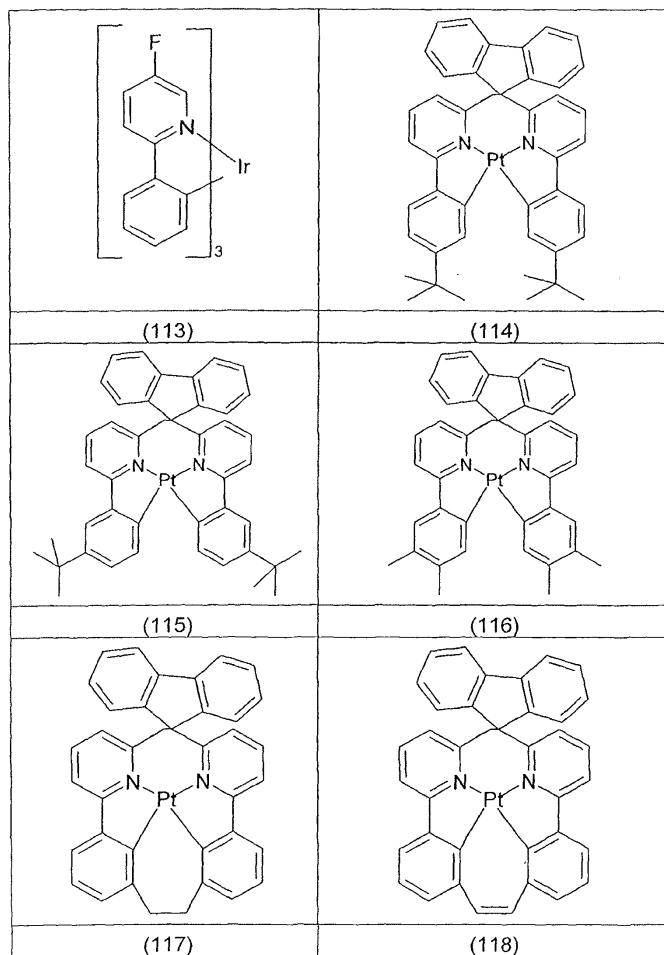
[0171]



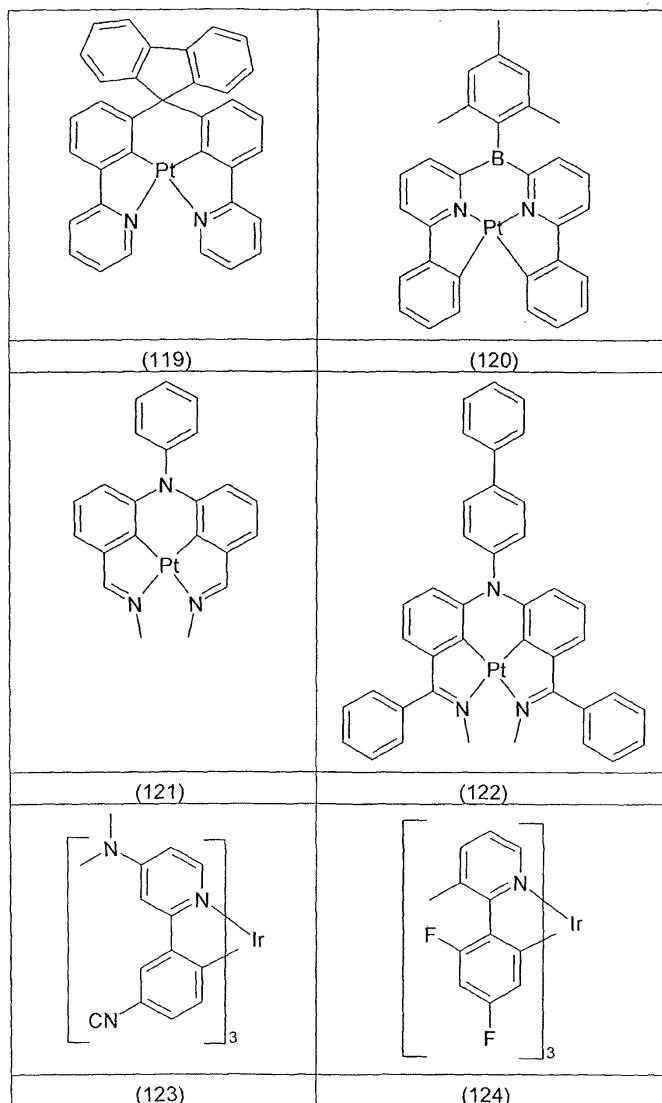
[0172]



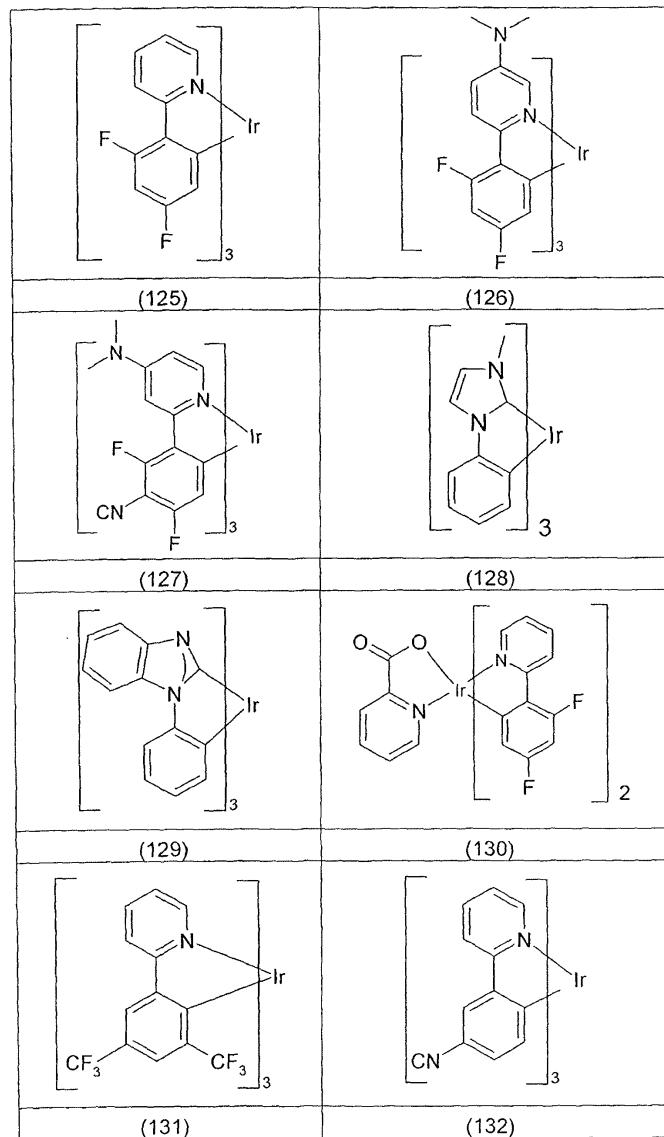
[0173]



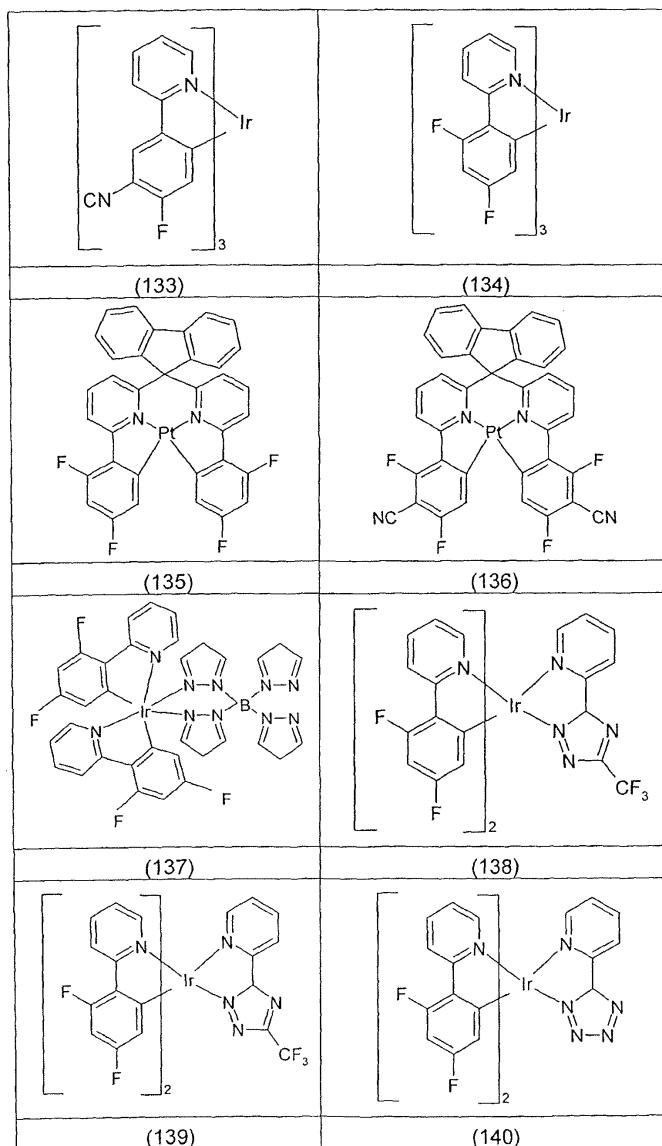
[0174]



[0175]



[0176]



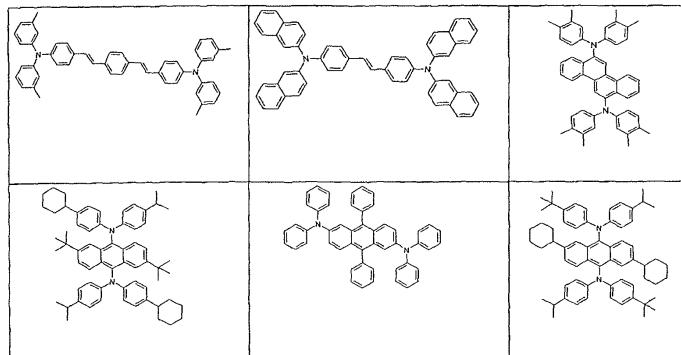
[0177]

바람직한 도편트는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴에테르 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 비치환 스티릴 기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 디스티릴아민은 2 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다.

트리스티릴아민은 3 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 테트라스티릴아민은 4 개의 치환 또는 비치환 스티릴 기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 스티릴 기는 특히 바람직하게는 또한 추가로 치환될 수 있는 스틸벤이다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 목적의 경우, 아릴아민 또는 방향족 아민은 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 질소에 직접 결합된 헤테로방향족 고리계를 함유하는 화합물을 의미한다. 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 디아릴아미노 기가 안트라센 기, 바람직하게는 9-위치에 직접 결합되는 화합물을 의미하도록 선택된다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가 안트라센 기, 바람직하게는 9,10-위치에 직접 연결되는 화합물을 의미한다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 디아릴아미노기가 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합되는 경우 이와 유사하게 정의된다. 또한 바람직한 도편트는 예를 들어 WO 06/122630 에 따른 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민, 예를 들어 WO 08/006449 에 따른 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민, 및 예를 들어 WO 07/140847 에 따른 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오

렌디아민으로부터 선택된다. 스티릴아민의 부류로부터의 도편트의 예는 치환 또는 비치환 트리스틸벤아민 또는 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610 에 기재된 도편트이다. DE 102008035413 에 개시된 축합 탄화수소가 또한 바람직하다.

[0179] 적합한 도편트는 또한 아래 표에 도시된 구조이고, 이러한 구조의 유도체는 JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 및 WO 04/092111 에 개시되어 있다.



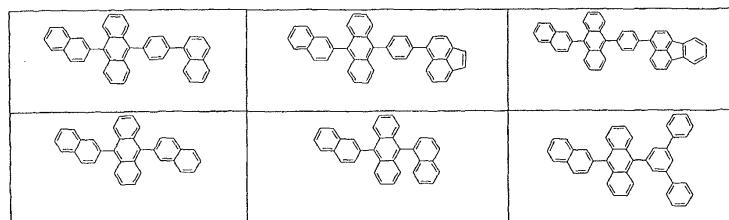
[0180]

[0181] 방사층의 혼합물 중 도편트의 비율은 0.1 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 중량%, 더 바람직하게는 1.0 내지 10.0 중량%이다. 상응하여, 호스트 물질의 비율은 50.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 중량%, 더 바람직하게는 90.0 내지 99.0 중량%이다.

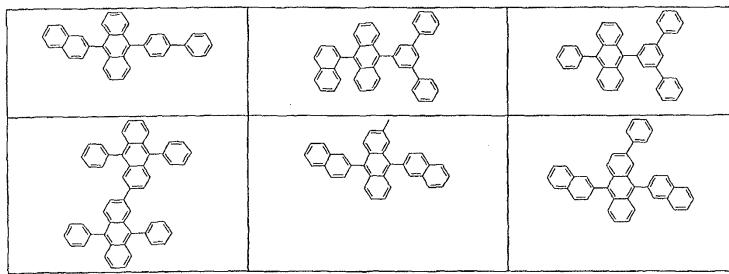
[0182] 이러한 목적에 적합한 호스트 물질은 물질의 다양한 부류로부터의 물질이다. 바람직한 호스트 물질은 올리고아릴렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족 기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들어, WO 04/081017 에 따름), 정공-전도성 화합물 (예를 들어 WO 04/058911 에 따름), 전자-전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 산화물, 술폭시드 등 (예를 들어 WO 05/084081 및 WO 05/084082 에 따름), 아트로프 이성질체 (예를 들어 WO 06/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어, WO 06/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 08/145239 에 따름)의 부류로부터 선택된다.

또한 적합한 호스트 물질은 또한 상기 기재된 본 발명에 따른 벤조[c]페난트렌 화합물이다. 본 발명에 따른 화합물과 별도로, 특히 바람직한 호스트 물질은 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 함유하는 올리고아릴렌 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 산화물 및 술폭시드의 부류로부터 선택된다. 본 발명에 따른 벤조[c]페난트렌 화합물과 별도로, 매우 특히 바람직한 호스트 물질은 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 함유하는 올리고아릴렌 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성질체의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 목적의 경우, 올리고아릴렌은 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌 기가 서로 결합되는 화합물을 의미하도록 선택되는 것으로 의도된다.

[0183] 적합한 호스트 물질은 또한 예를 들어 아래 표에 도시된 물질, 및 WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 및 US 2005/0211958 에 개시된 바와 같은 이러한 물질의 유도체이다.



[0184]



[0185]

본 발명의 목적의 경우, 정공-주입 층은 애노드에 직접적으로 인접한 층이다. 본 발명의 목적의 경우, 정공-수송 층은 정공-주입 층과 방사 층 사이에 위치된 층이다. 이는 전자-수용체 화합물, 예를 들어 F_4 -TCNQ 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445에 기재된 화합물로 도핑되는 것이 바람직할 수 있다.

[0187]

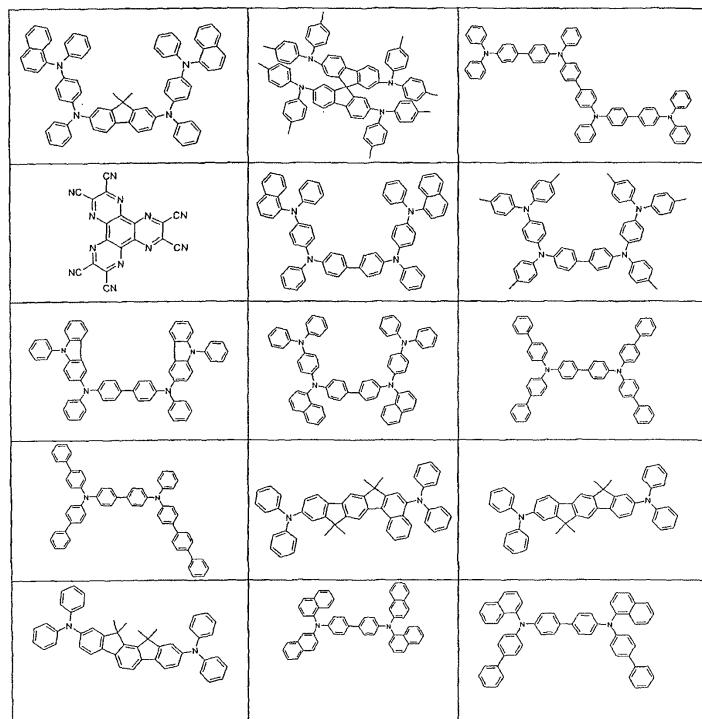
본 발명에 따른 물질과 별도로, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 정공-주입 또는 정공-수송 층 또는 전자-주입 또는 전자-수송 층에 사용될 수 있는 적합한 전하-수송 물질은 예를 들어 [Y. Shirota et al., *Chem. Rev.* 2007, 107(4), 953-1010]에 개시된 화합물, 또는 선행 기술에 따라 이러한 층에서 사용되는 다른 물질이다.

[0188]

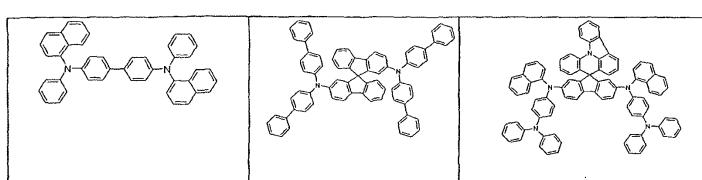
본 발명에 따른 전계발광 소자의 전공-수송 또는 정공-주입 층에 사용될 수 있는 바람직한 정공-수송 물질의 예는 인데노플루오렌아민 및 유도체 (예를 들어 WO 06/122630 또는 WO 06/100896에 따름), EP 1661888에 개시된 아민 유도체, 헥사아자트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 01/049806에 따름), 축합 방향족을 갖는 아민 유도체 (예를 들어 US 5,061,569에 따름), WO 95/09147에 개시된 아민 유도체, 모노벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어 WO 08/006449에 따름) 또는 디벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어 WO 07/140847에 따름)이다. 적합한 정공-수송 및 정공-주입 물질은 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 5061569에 개시된 바와 같은, 상기 도시된 화합물의 유도체이다.

[0189]

적합한 정공-수송 또는 정공-주입 물질은 또한 예를 들어 아래 표에 나타낸 물질이다.

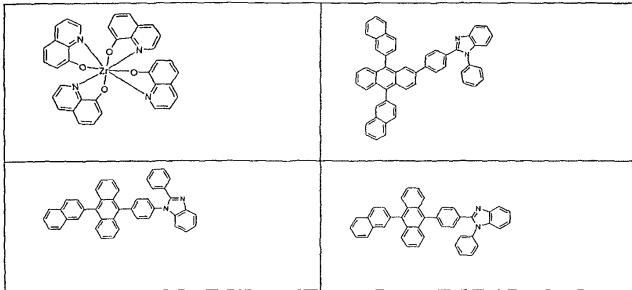


[0190]



[0191]

[0192] 본 발명에 따른 전계발광 소자에 사용될 수 있는 적합한 전자-수송 또는 전자-주입 물질은 예를 들어 아래 표에 나타낸 물질이다. 적합한 전자-수송 및 전자-주입 물질은 또한 JP 2000/053957, WO 03/060956, WO 04/028217 및 WO 04/080975 에 개시된 바와 같은, 상기 도시된 화합물의 유도체이다.



[0193]

[0194] 본 발명에 따른 화합물에 적합한 매트릭스 물질은 WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 또는 DE 102008033943 에 따른 케톤, 포스핀 산화물, 술폐시드 및 술폰, 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 08/086851 에 개시된 CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 카르바졸 유도체, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 인돌로카르바졸 유도체, 예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따른 아자카르바졸, 예를 들어 WO 07/137725 에 따른 쌍극성 매트릭스 물질, 예를 들어 WO 05/111172 에 따른 실란, 예를 들어 WO 06/117052 에 따른 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 예를 들어 DE 102008036982, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 트리아진 유도체, 또는 예를 들어 DE 102007053771 에 따른 아연 착물이다.

[0195] 또한 혼합된 저분자량, 올리고머성, 수지상, 선형 또는 분지형 및/또는 중합체성 유기 및/또는 유기금속 반도체를 포함하는, 비전도성, 전기적 불활성 중합체 (매트릭스 중합체; 불활성 중합체성 결합제)의 용액이 또한 바람직하다. 바람직하게는, 조성물은 불활성 중합체성 결합제 0.5 내지 10 중량% 를 포함한다.

[0196] 임의로는, OSC 조성물은 하나 이상의 유기 결합제, 바람직하게는 예를 들어 WO 2005/055248 A1 에 기재된 바와 같은 유동학적 특성을 조절하기 위한 중합체성 결합제, 특히 1,000 Hz 에서 3.3 이하의 낮은 유전율 (ϵ) 을 갖는 유기 결합제를, 매우 바람직하게는 중량에 의해 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 더 바람직하게는 5:1 내지 1:5 의 결합제 대 OSC 화합물의 비율로 포함한다.

[0197] 결합제는 예를 들어 폴리(α -메틸스티렌), 폴리비닐신나메이트, 폴리(4-비닐비페닐) 또는 폴리(4-메틸스티렌) 또는 이의 배합물로부터 선택된다. 결합제는 또한 예를 들어 폴리아릴아민, 폴리플루오렌, 폴리티오펜, 폴리스피로비플루오렌, 치환 폴리비닐렌페닐렌, 폴리카르바졸 또는 폴리스틸렌, 또는 이의 공중합체로부터 선택되는 반도성 결합제일 수 있다.

[0198] 본 발명에 따른 조성물은 추가적으로 하나 이상의 추가적 성분, 예를 들어 표면-활성 화합물, 윤활제, 분산제, 소수성화제, 접착제, 흐름 개선제, 소포제, 텔기제 (dearator), 반응성 또는 비반응성인 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료, 증감제, 안정화제, 나노입자 또는 저해제를 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 추가적인 성분은 산화되지 않거나 다르게는 OSC 와 화학적으로 반응할 수 없어야 하거나, OSC 에 대해 전기적 도핑 효과를 갖는다.

[0199] 본 발명에 따른 조성물은 유기 전자 (OE) 소자, 예를 들어 트랜지스터 예컨대 OFET 또는 유기 광발전 (OPV) 소자 예컨대 다이오드 또는 태양 전지의 제조에 사용될 수 있다.

[0200] 특히 바람직한 OE 소자는 OFET 이다. 본 발명에 따른 바람직한 OFET 는 하기 구성 성분을 포함한다:

[0201] - 임의로 기관 (1),

[0202] - 게이트 전극 (2),

[0203] - 유전체 물질 (3) 을 포함하는 절연층,

[0204] - OSC 층 (4),

[0205] - 소스 및 드레인 전극 (5),

[0206] - 임의로 하나 이상의 보호 또는 패시베이션 층 (6).

- [0207] **도 1A** 는 예시적으로 및 도식적으로 기판 (1), 게이트 전극 (2), 유전체 층 (3) (또한 게이트 절연층으로 공지됨), OSC 층 (4), 및 소스 및 드레인 (S/D) 전극 (5), 및 임의의 패시베이션 또는 보호 층 (6) 을 포함하는, 본 발명에 따른 전형적 하부 게이트 (BG), 상부 접촉 (TC) OFET 소자를 나타낸다.
- [0208] **도 1A** 의 소자는 기판 (1) 에 게이트 전극 (2) 을 침착시키는 단계, 게이트 전극 (2) 및 기판 (1) 의 상부에 유전체 층을 침착시키는 단계, 유전체 층 (3) 의 상부에 OSC 층 (4) 을 침착시키는 단계, OSC 층 (4) 의 상부에 S/D 전극 (5) 을 침착시키는 단계, 및 임의로 S/D 전극 (5) 및 OSC 층 (4) 의 상부에 패시베이션 또는 보호 층 (6) 을 침착시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0209] **도 1B** 는 예시적으로 및 도식적으로 기판 (1), 게이트 전극 (2), 유전체 층 (3), S/D 전극 (5), OSC 층 (4), 및 임의의 패시베이션 또는 보호 층 (6) 을 포함하는, 본 발명에 따른 전형적 하부 게이트 (BG), 하부 접촉 (BC) OFET 소자를 나타낸다.
- [0210] **도 1B** 의 소자는 기판 (1) 에 게이트 전극 (2) 을 침착시키는 단계, 게이트 전극 (2) 및 기판 (1) 의 상부에 유전체 층 (3) 을 침착시키는 단계, 유전체 층 (3) 의 상부에 S/D 전극 (5) 를 침착시키는 단계, S/D 전극 (4) 및 유전체 층 (3) 의 상부에 OSC 층 (4) 를 침착시키는 단계, 및 임의로 OSC 층 (4) 의 상부에 패시베이션 또는 보호 층 (6) 을 침착시키는 단계를 포함하는, 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0211] **도 2** 는 예시적으로 및 도식적으로 기판 (1), 소스 및 드레인 전극 (5), OSC 층 (4), 유전체 층 (3), 및 게이트 전극 (2), 및 임의의 패시베이션 또는 보호 층 (6) 을 포함하는, 본 발명에 따른 상부 게이트 (TG) OFET 소자를 나타낸다.
- [0212] **도 2** 의 소자는 기판 (1) 에 S/D 전극 (5) 를 침착시키는 단계, S/D 전극 (4) 및 기판 (1) 의 상부에 OSC 층 (4) 을 침착시키는 단계, OSC 층 (4) 의 상부에 유전체 층 (3) 을 침착시키는 단계, 유전체 층 (3) 의 상부에 게이트 전극 (2) 을 침착시키는 단계, 및 임의로 게이트 전극 (2) 및 유전체 층 (3) 의 상부에 패시베이션 또는 보호 층 (6) 을 침착시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0213] **도 1A, 1B 및 2** 에 기재된 소자의 패시베이션 또는 보호 층 (6) 은 이후 그 위에 제공될 수 있는 추가적인 층 또는 소자로부터 및/또는 환경적 영향으로부터 OSC 층 및 S/D 또는 게이트 전극을 보호하는 목적을 갖는다.
- [0214] **도 1A, 1B 및 2** 에서 이중 화살표로 나타낸 소스 및 드레인 전극 (5) 사이의 거리는 채널 면적이다.
- [0215] OPV 전지에서 사용하기 위한 제형의 경우, 제형은 바람직하게는 p-형 반도체 및 n-형 반도체, 또는 수용체 및 공여체 물질을 포함 또는 함유하고, 더 바람직하게는 본질적으로 p-형 반도체 및 n-형 반도체, 또는 수용체 및 공여체 물질로 이루어지고, 매우 바람직하게는 배타적으로 p-형 반도체 및 n-형 반도체, 또는 수용체 및 공여체 물질로 이루어진다. 이러한 유형의 바람직한 물질은 예를 들어 WO 94/05045 A1 에 개시되어 있는 바와 같이, PCBM [(6,6)-페닐 C61-부티르산 메틸 에스테르] 와 같은 개질된 C₆₀ 분자 또는 C₆₀ 또는 C₇₀ 폴리렌과, 폴리(3-치환된 티오펜) 또는 P3AT 의 배합물 또는 혼합물이며, 여기서 바람직하게는 P3AT 대 폴리렌의 비는 중량비로 2:1 내지 1:2, 더 바람직하게는 중량비로 1.2:1 내지 1:1.2 이다.
- [0216] **도 3 및 도 4** 는 예시적으로 및 도식적으로 본 발명에 따른 전형적이고 바람직한 OPV 소자를 나타낸다 [또한 Waldauf et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 233517 (2006) 참조].
- [0217] **도 3** 에 나타낸 OPV 소자는 바람직하게 하기를 포함한다:
- [0218] - 낮은 일 함수 전극 (31) (예를 들어 금속, 예컨대 알루미늄), 및 높은 일 함수 전극 (32) (예를 들어 ITO), 이 중 하나는 투명함,
- [0219] - 전극 (31, 32) 사이에 배치되고, 바람직하게 OSC 물질로부터 선택되는, 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질을 포함하는 층 (33) (또한 "활성 층"이라고도 함); 활성 층은 예를 들어 이중층 또는 2개의 별개 층 또는 p- 및 n-형 반도체의 배합물 또는 혼합물로서 존재할 수 있음,
- [0220] - 예를 들어 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 의 배합물을 포함하고, 활성 층 (33) 과 높은 일 함수 전극 (32) 사이에 배치되어, 정공에 대한 오믹 접촉 (ohmic contact) 을 제공하기 위해 높은 일 함수 전극의 일 함수를 개질시키는 임의의 전도성 중합체 층 (34),
- [0221] - 활성 층 (33) 에 대면하는 낮은 일 함수 전극 (31) 측면 상에서, 전자에 대한 오믹 접촉을 제공하는, (예를 들어 LiF 의) 임의의 코팅물 (35).

- [0222] 도 4 에 나타낸 역전형 (inverted) OPV 소자는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0223] - 낮은 일 함수 전극 (41) (예를 들어 금속, 예컨대 금), 및 높은 일 함수 전극 (42) (예를 들어 ITO), 이 중 하나는 투명함,
- [0224] - 전극 (41, 42) 사이에 배치되고, 바람직하게 OSC 물질로부터 선택되는, 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질을 포함하는 층 (43) (또한 "활성 층"이라고도 함); 활성 층은 예를 들어 이중층 또는 2개의 별개 층 또는 p- 및 n- 형 반도체의 배합물 또는 혼합물로서 존재할 수 있음,
- [0225] - 예를 들어 PEDOT:PSS 의 배합물을 포함하고, 활성 층 (43) 및 낮은 일 함수 전극 (41) 사이에 배치되어, 전자에 대한 오믹 접촉을 제공하는 임의의 전도성 중합체 층 (44),
- [0226] - 활성 층 (43)에 대면하는 높은 일 함수 전극 (42) 측면 상에서, 정공에 대한 오믹 접촉을 제공하는, (예를 들어 TiO_x 의) 선택적 코팅물 (45).
- [0227] 정공 수송 중합체는 예를 들어 폴리티오펜이다. 전자 수송 물질은 예를 들어 아연 산화물 또는 카드뮴 셀렌화물과 같은 무기 물질, 또는 (예를 들어 PCBM 와 같은) 폴리렌 유도체 또는 중합체와 같은 유기 물질이다 (예를 들어 Coakley, K. M. 및 McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533 참조). 이중층이 배합물인 경우, 소자 성능을 최적화하기 위해서 임의의 어닐링 단계가 필요할 수 있다.
- [0228] OE 소자의 제조 과정 동안, OSC 층은 기판에 침착된 후, 존재하는 임의의 휘발성 첨가제(들)과 함께 용매를 제거하여, 필름 또는 층을 형성한다.
- [0229] OE 소자의 제작을 위해 다양한 기판, 예를 들어 유리, ITO 코팅된 유리, PEDOT, PANI 등을 포함하는 사전 코팅된 층을 갖는 ITO 유리, 또는 플라스틱이 사용될 수 있고, 플라스틱 물질이 바람직한데, 그 예는 알카드 수지, 알릴 에스테르, 벤조시클로부텐, 부타디엔-스티렌, 셀룰로오스 아세테이트, 에폭시드, 에폭시 중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로 에틸렌, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌, 섬유 유리 강화 플라스틱, 플루오로카본 중합체, 헥사플루오로프로필렌비닐리덴-플루오리드 공중합체, 고밀도 폴리에틸렌, 파릴렌, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리디메틸실록산, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리케톤, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리술폰, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 실리콘 고무, 실리콘을 포함하며, ITO 또는 기타 전도성 층 및 장벽 층을 갖는 가요성 필름, 예를 들어 Vitex 필름이 사용될 수 있다.
- [0230] 바람직한 기판 물질은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드 및 폴리에틸렌나프탈레이트이다. 기판은 상기 물질로 코팅된 임의의 플라스틱 물질, 금속 또는 유리일 수 있다. 기판은 바람직하게는 양호한 패턴 정의를 확실하게 하기 위해 균질해야 한다. 기판은 또한 압출, 연신, 마찰 또는 광화학 기술에 의해 균일하게 사전 배향되어, 담체 이동성을 향상시키기 위한 유기 반도체의 배향을 유도할 수 있다.
- [0231] 전극은 액상 코팅, 예컨대 분무-, 침지-, 웨브(web)- 또는 스판-코팅, 또는 진공 침착 또는 증착 방법에 의해 침착될 수 있다. 적합한 전극 물질 및 침착 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 적합한 전극 물질은 제한 없이, 무기 또는 유기 물질, 또는 상기 둘의 복합물을 포함한다. 적합한 전도체 또는 전극 물질의 예는 폴리아닐린, 폴리피롤, PEDOT 또는 도핑된 공액 중합체, 또한 금속 예컨대 Au, Ag, Cu, Al, Ni 또는 이의 혼합물의 입자 또는 흑연의 분산액 또는 페이스트 및 스퍼터링 코팅 또는 증발된 금속 예컨대 Cu, Cr, Pt/Pd 또는 금속 산화물 예컨대 인듐 주석 산화물 (ITO) 을 포함한다. 액상으로부터 침착된 유기금속 전구체가 또한 사용될 수 있다.
- [0232] OSC 층의 침착은 당업자에게 공지되고 문헌에 기재되어 있는 표준 방법에 의해 달성될 수 있다. 적합하고 바람직한 침착 방법은 액상 코팅 및 인쇄 기술을 포함한다. 매우 바람직한 침착 방법은 제한 없이, 침지 코팅, 스판 코팅, 분무 코팅, 에어로졸 젯팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 활판 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비어 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 인쇄, 역-롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 웨브 인쇄, 분무 코팅, 침지 코팅, 커튼 코팅, 브러쉬 코팅, 슬롯 염료 코팅 또는 패드 인쇄를 포함한다. 그라비어, 플렉소그래피 및 잉크젯 인쇄가 가장 바람직하다.
- [0233] 특정 양상에 따르면, 절연층은 본 발명에 따른 OE 의 특정 유형을 달성하기 위해 기판에 침착될 수 있다. 바람직하게는, 절연층은 용액 가공에 의해, 더 바람직하게는 하나 이상의 유기 용매에서 임의로 가교될 수 있는 유전체의 용액을 사용하여 침착된다. 바람직하게는, 유전체를 침착시키는데 사용되는 용매는 OSC 물질을 침

착시키는데 사용되는 용매와 직교이고, 그 반대도 가능하다.

[0234] 스판 코팅이 침착 방법으로서 사용되는 경우, OSC 또는 유전체는 예를 들어 30 초의 기간 동안 예를 들어 1000 내지 2000 rpm 으로 스판 (spin) 되어 0.5 내지 1.5 μm 의 전형적 층 두께를 갖는 층을 산출한다. 스판 코팅 후에, 필름은 상승된 온도에서 가열되어 모든 잔여 휘발성 용매를 제거할 수 있다.

[0235] 가교성 유전체가 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 전자 빔 또는 전자기 (화학) 방사선, 예를 들어 X-선, UV 또는 가시광선에의 노출에 의해 침착 이후 가교된다. 예를 들어, 50 nm 내지 700 nm, 바람직하게는 200 내지 450 nm, 더 바람직하게는 300 내지 400 nm 의 파장을 갖는 화학 방사선이 사용될 수 있다. 적합한 방사선량은 전형적으로 25 내지 3,000 mJ/m^2 의 범위이다. 적합한 방사선원은 수은, 수은/제논, 수은/할로겐 및 제논 램프, 아르곤 또는 제논 레이저 공급원, x-선 또는 e-빔을 포함한다. 화학 방사선에 대한 노출은 노출된 영역에서 유전체의 가교성 기의 가교 반응을 유도할 것이다. 또한 예를 들어 가교성 기의 흡수 밴드 외부의 파장을 갖는 광원을 사용하고, 가교성 물질에 방사선 민감성 감광제를 첨가할 수 있다.

[0236] 임의로 유전체 층은 예를 들어 1 내지 30 분, 바람직하게는 1 내지 10 분의 기간 동안 예를 들어 70 °C 내지 130 °C 의 온도에서 방사선에 노출된 이후에 어닐링된다. 상승된 온도에서의 어닐링 단계는 광병사에 대한 유전체의 가교성 기의 노출에 의해 유도된 가교 반응을 완료하는데 사용될 수 있다.

[0237] 용매 및 임의의 휘발성 전도성 첨가제(들)의 제거는 바람직하게는 증발에 의해, 예를 들어 고온 및/또는 감압, 바람직하게는 50 내지 200 °C, 더 바람직하게는 60 내지 135 °C 에 침착된 층을 노출시켜 달성된다.

[0238] OSC 층의 두께는 바람직하게는 1 nm 내지 50 μm , 바람직하게는 2 내지 1000 nm, 더 바람직하게는 3 내지 500 nm 이다. 유기 발광 물질 및/또는 전하 수송 물질을 포함하는 바람직한 층은 2 내지 150 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0239] 상기 및 하기에 기재된 물질 및 방법에 추가로, OE 소자 및 이의 구성 성분은 표준 물질 및 표준 방법으로부터 제조될 수 있고, 이는 당업자에 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있다.

[0240] 본 발명의 범주 내에 여전히 있으면서 본 발명의 상기 구현예에 대한 변형이 이루어질 수 있음이 이해될 것이다. 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서에 개시된 각각의 특징은 동일한, 동등한 또는 유사한 목적을 수행하는 대안적 특징으로 대체될 수 있다. 따라서, 달리 나타내지 않는 한, 개시된 각각의 특징은 동등한 또는 유사한 특징의 포괄적 시리즈 중 단지 한 실시예이다.

[0241] 본 명세서에 개시되어 있는 모든 특징은, 상기 특징들 및/또는 단계들 중 적어도 일부가 서로 배타적인 조합을 제외하고는, 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 측면에 적용 가능하고, 임의의 조합으로 이용될 수 있다. 마찬가지로, 비본질적인 조합으로 기재되어 있는 특징은 (조합하지 않고) 별도로 사용될 수도 있다.

[0242] 상술된 특징, 특히 바람직한 구현예의 많은 것은 본 발명의 구현예의 일부로서가 아니라 그 권리 내에서 진보적인 것임을 알 수 있다. 현재 청구되는 임의의 발명 이외에 또는 그에 대체하여 이들 특징에 대해 독립적인 보호가 추구될 수 있다.

[0243] 문맥이 명백하게 다른 것을 나타내지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 복수 형태의 용어는 단일 형태를 포함하는 것으로 해석되어야 하며 그 반대도 마찬가지이다.

[0244] 이 명세서의 상세한 설명 및 청구범위에 걸쳐서, 용어 "포함하다" 와 "함유하다" 및 그 용어의 변형, 예를 들어 "포함하는" 및 "포함하다" 는 "포함 하지만 이에 제한되지 않음" 을 의미하며, 다른 구성 요소를 배제하는 (그리고 배제하지 않는) 것으로 의도되지 않는다.

[0245] 용어 "중합체" 는 단일중합체, 공중합체, 예를 들어 통계적인 교호 또는 블록 공중합체를 의미한다. 또한, 이후 사용되는 용어 "중합체" 는 또한 올리고머 및 텐드리머를 포함한다. 텐드리머는 통상 예를 들어 [M. Fischer 및 F. Vogtle, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 885] 에 기재된 바와 같이, 나무상 구조를 제공하는 규칙적인 방식으로 추가 분지형 단량체가 첨가되는 다관능성 코어기로 이루어지는 분지형 거대분자 화합물이다.

[0246] 용어 "공액 중합체" 는 그 백본 (또는 주쇄) 에 sp^2 -혼성화, 또는 임의로 sp -혼성화로 C 원자를 주로 함유하는 중합체를 의미하며, C 원자는 또한 헤테로원자에 의해 대체될 수 있으며, 삽입 (intervening) σ -결합을 가로질러 하나의 π -오비탈을 다른 것과 상호작용시킬 수 있다. 가장 간단한 경우, 이것은 예를 들어 교호하는 탄소-탄소 (또는 탄소-헤테로원자) 단일 및 다중 (예를 들어, 이중 또는 삼중) 결합을 가진 백본이지만, 1,3-페닐

렌과 같은 단위를 가진 중합체를 또한 포함한다. "주로"는 이 문맥에서 공액화의 중단을 야기할 수 있는 자연적으로 (자발적으로) 발생하는 흔결을 가지는 중합체가 공액 중합체로서 여전히 간주된다는 것을 의미한다.

또한 이 의미에서, 백본이 예를 들어 아릴 아민, 아릴 포스핀 및/또는 특정 헤테로사이클 (즉, N-, O-, P- 또는 S-원자를 통한 공액화) 및/또는 금속 유기 착물 (즉, 금속 원자를 통한 공액화)과 같은 단위를 포함하는 중합체도 포함된다. 용어 "공액 연결기"는 sp^2 -혼성화 또는 sp -혼성화로 C 원자 또는 헤테로원자로 이루어지는 2개의 고리 (보통 방향족 고리)를 연결하는 기를 의미한다. 또한, "IUPAC Compendium of Chemical terminology, 전자 버전"을 참조한다.

[0247] 다른 언급이 없는 한, 분자량은 수 평균 분자량 M_n 또는 중량화 평균 분자량 M_w 로 제공되며, 이것은 다른 언급이 없는 한 폴리스티렌 표준에 대한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정된다.

[0248] 중합도 (n)는 수 평균 중합도를 의미하며, 다른 언급이 없는 한 $n = M_n/M_w$ 로 주어지며, 여기서 M_w 는 단일 반복 단위의 분자량이다.

[0249] "저분자"는 단량체성, 즉, 비-중합체성 화합물을 의미한다.

[0250] 다른 언급이 없는 한, 고체의 백분율은 중량 백분율 ("중량%")이고, (예를 들어, 용매 혼합물에서와 같이) 액체의 백분율 또는 비율은 체적 백분율 ("부피%")이며, 모든 온도는 섭씨 온도 ($^{\circ}\text{C}$)로 제공된다.

[0251] 다른 언급이 없는 한, 전도성 첨가제와 같은 혼합 성분의 농도 또는 비율은 백분율로 주어지거나 ppm은 용매를 포함하여 전체 제형에 관련된다.

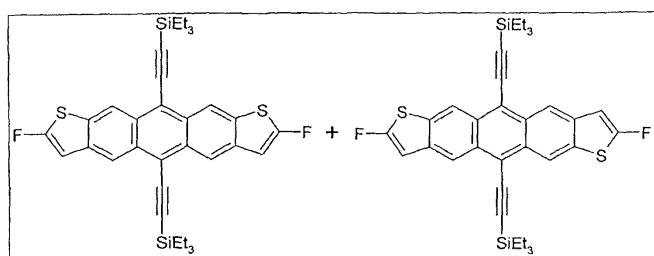
[0252] 이하, 단지 예시적이고 본 발명의 범위를 제한하지 않는 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명할 것이다.

[0253] 상기 및 하기에 기재된 모든 공정 단계는 선행기술에 기재되어 있고 당업자에게 익히 공지된 기술 및 표준 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 광방사 단계에서 시판되는 UV 램프 및 포토마스크가 사용될 수 있고, 어닐링 단계가 오븐 또는 핫플레이트에서 수행될 수 있다.

작업예

실시예 1 (트랜지스터 예)

[0256] 화합물 A는 하기 이성질체의 혼합물이다.



[0257]

[0258] 화합물 A 및 이의 제조가 [S. Subramanian, J. Anthony et al., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2706-2707 (지원 정보를 포함함)]에 개시되어 있다.

[0259] 제 1 OFET 소자 ("소자 A")를 하기와 같이 제조하였다:

[0260] Teonex Q65FA 필름 (DuPont Teijin Films 사제)을 탈이온수에서 세척하였다. 20 마이크론 너비, 1000 마이크론 길이의 평행 판 기하학적 구조를 갖는 약 40 nm 두께의 금 소스 드레인 전극을 증발시켰다. 기판을 메탄올로 세척하고, 취입 건조시켰다. 전극을 Lisicon M001 (Merck Chemicals 시판)로 처리하고, 이소프로필 알코올로부터의 스핀 코팅에 의해 SAM 처리하고, 3 분 동안 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트에서 과량을 증발 제거하였다.

[0261] 테트랄린 97 부 및 휘발성 계면활성제/습식 보조제 (도데카메틸펜타실록산) 1 부에 화합물 A 1.6 부 및 72 000 M_w 폴리-4-메틸스티렌 0.4 부를 용해시키고 0.45 μm PTFE 카트리지 여과기를 통해 용액을 여과하여, OSC 제형을 제조하였다.

[0262] OSC 제형을 이후 소스 드레인 전극 위에 여러 상이한 블록 패턴 (1200 μ \times 300 μ , 1200 μ \times 600 μ , 1200

$\mu \times 900 \mu$, $1200 \mu \times 1200 \mu$, $1200 \mu \times 200 \mu$) 으로 Dimatix DMP2800 인쇄기를 사용하여 잉크젯 인쇄하였다.

[0263] 인쇄된 OSC 층을 이후 5 분 동안 80°C 에서 어닐링하였다.

[0264] 플루오로-중합체 Lisicon D139 (9% 고체, Merck Chemicals 사제) 의 유전체 층을 소자 상의 OSC 층의 상부에 스핀되게 하고, 2 분 동안 100°C 에서 어닐링하여, 약 1 마이크론 두께의 건조 유전체 필름을 산출하였다.

[0265] 마지막으로, 40 nm 두께의 금 게이트 전극 배열을 유전체 층의 상부에서 증발시켜, 이것이 존재하는 소스 드레인 전극 구조물을 덮도록 하였다.

[0266] 소자 A 의 수송 및 스트레스 측정을 Keithley 4200 을 사용하여 수행하였다. 트랜지스터 수송 특성 및 선형 및 포화 이동성을 도 5 (소자 A, 습윤제를 가짐) 에 도시하였다. 점선은 특정 수의 AC 스트레스 이후의 이동성을 나타낸다.

비교예 1

[0268] 참조로, 제 2 OFET 소자 ("소자 B") 는 상기 소자 A 에 대해 기재된 바와 동일한 방식으로 제조하였으나, 단 OSC 제형은 습윤제를 사용하지 않고 테트랄린 98 부에 화합물 A 1.6 부 및 72000 M_w 폴리-4-메틸스티렌 0.4 부를 용해시키고 0.45 μm PTFE 카트리지 여과기를 통해 용액을 여과함으로써 제조하였다. 트랜지스터 수송 특성 및 선형 및 포화 이동성을 도 6 (소자 B, 습윤제를 갖지 않음) 에 도시하였다. 점선은 특정 수의 AC 스트레스 이후의 이동성을 나타낸다.

[0269] 2 개의 소자의 수송 곡성을 비교했을 때, 소자 A (습윤제를 갖는 OSC) 는 소자 B (습윤제를 갖지 않는 OSC) 에 비해 약간 더 낮은 이동성을 갖는다는 것을 볼 수 있다. 그러나, 특정 수의 AC 스트레스 이후, 소스/드레인 전극 및 게이트 전극 모두에 적용된 AC 필스, 수송 곡선의 형태 및 소자 B 의 이동성이 크게 감소한 반면, 소자 A 의 것은 스트레스 이전과 유사하게 유지되었다.

[0270] 이러한 결과는 OSC 제형에서의 습윤제의 사용이 유기 트랜지스터에서의 AC 스트레스의 효과를 감소시킬 수 있다는 것을 증명하였다.

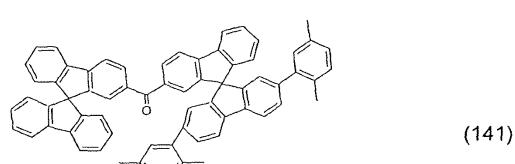
[0271] 특정 이론에 얹매이지 않으면서, 본 출원인은 습윤제가 전하 수송을 위한 이상적인 방법에서 OSC 분자 및 중합체 상을 재배열하는 것을 돋는다는 것을 추정하였다.

실시예 2 내지 9 및 비교예 2 및 3

[0273] 하기 화학식 107 에 따른 인광 화합물



[0275] 과 하기 화학식 141 을 갖는 호스트 물질



[0277] 을 1:4 (인광 화합물 107:호스트 물질 141) 의 중량비로 혼합하고, 수득된 혼합물을 메틸벤조에이트 (MB) 에 용해시켜 인쇄 잉크를 제조하였다. OLED 화합물의 농도는 약 1.6 중량% 였다.

[0278] 인쇄에 앞서 기판에 스핀 코팅된 PEDOT 층 및 HIL-012 층을 포함하는 PEN 플라스틱 기판 (50 mm 너비) 에 Flexiproof 100 인쇄기를 사용하여 OLED 잉크를 플렉소 인쇄하였다.

[0279] 50 유닛 (거리와 관련됨; 사용된 인쇄기의 설정) 의 플레이트 압력을 위한 아닐록스 (anilox) 및 80 유닛의 임프레션 롤러 압력 (impression roller pressure) 을 위한 플레이트를 사용하여 18 mm 의 정사각형을 인쇄하였다. 이후 인쇄물을 1 시간 동안 100°C 의 핫 플레이트에서 건조시켰다. Hg 증기 램프로부터의

UV 방사선으로 광학 현미경 하에서 관찰하여 필름 형성을 평가하였다. 배율은 x 2 이었다.

[0280] 상이한 실험의 자세한 사항을 1중량%의 첨가 수준으로 첨가된 습윤제의 선택 (실시예 2 내지 9) 및 습윤제 없음으로 플렉소 인쇄된 필름에 대한 필름 품질의 이미지와 함께 표 2에 나타냈다. 그 결과를 도면에 나타냈다.

[표 2]

	습윤제	아닐록스 부피 [cm ³ /m ²]	도면	필름 품질
대조예 2	없음	20.8	7	심각한 망상형 주름이 나타남
대조예 3	없음	30.6	8	심각한 망상형 주름이 나타남
실시예 2	1-데신	20.8	9	약간의 망상형 주름 / 허용 가능한 필름 형성
실시예 3	1-데신	30.6	10	약간의 망상형 주름 / 허용 가능한 필름 형성
실시예 4	3,5 디메틸-1-헥신-3-올	20.8	11	미미한 망상형 주름 / 양호한 필름 형성
실시예 5	3,5 디메틸-1-헥신-3-올	30.6	12	미미한 망상형 주름 / 양호한 필름 형성
실시예 6	헥사메틸 디실록산	20.8	13	매우 약간의 망상형 주름 / 매우 양호한 필름 형성
실시예 7	헥사메틸 디실록산	30.6	14	매우 약간의 망상형 주름 / 매우 양호한 필름 형성
실시예 8	도데카메틸 펜타실록산	20.8	15	망상형 주름 없음 / 우수한 필름 형성
실시예 9	도데카메틸 펜타실록산	30.6	16	망상형 주름 없음 / 우수한 필름 형성

[0282]

[0283] 도면은 비교예가 인쇄시에 즉각적인 망상조직을 나타낸다는 것을 명백하게 증명하였다. 이와 대조적으로, 놀랍게도 휘발성 습윤제의 개념은 높은 필름 품질 및 균질성을 제공하였다.

[0284] 실시예 2 및 3의 경우, 휘발성 습윤 보조제는 용매보다 더 낮은 Bpt 및 더 높은 RER을 갖는다. 실시예의 결과 비교는 습윤 보조제가 용매의 증발과 비교하여 상당히 매우 빠르게 증발되었다는 것을 나타낸다.

[0285] 실시예 4 및 5의 경우, 휘발성 습윤 보조제의 RER 및 Bpt는 용매의 RER 및 Bpt 보다 낮다. 따라서, 실시예 2 및 3의 결과보다 약간 더 양호한 결과가 달성되었다.

[0286] 실시예 6 및 7의 경우, 휘발성 습윤 보조제는 용매보다 더 낮은 Bpt 및 더 높은 RER을 갖는다. 그러나, 실록산이 알킨 대신 사용된다. 따라서, 실시예 2 및 3의 결과보다 더 양호한 결과가 달성된다.

[0287] 실시예 8 및 9의 경우, 실록산이 사용된다. 그 이외에, RER 및 비점은 용매의 RER 및 Bpt와 유사하다. 따라서, 가장 좋은 결과가 달성되었다.

[0288] 실시예에 관하여, 실록산 화합물을 포함하는 조성물은 알코올을 포함하는 조성물보다 더 양호한 필름 형성을 나타냈다.

[0289] 실시예 10

[0290] 휘발성 계면활성제를 갖는 스판 코팅 OLED 제형 및 이를 갖지 않는 스판 코팅 OLED 제형의 비교.

[0291] 인광 화합물 (TEG-021; Merck KGaA) 및 2개의 호스트 물질 (TMM-080 및 TMM-102; Merck KGaA)을 함께 혼합하고 이를 메틸벤조에이트 (농도: TEG-021: 0.5 중량%, TMM-080: 1 중량% 및 TMM-102: 1 중량%)에 용해시켜 인

쇄 잉크를 제조하였다. 샘플을 2 개의 부분으로 나누었다. 한 부분에 1 중량% 의 추가적 도데실펜타실록산을 첨가하였다. 사용된 소자 배치를 도 17 에 나타냈다.

[0292] PEDOT (AI4083 특수 등급) 및 HIL-012-026 (Merck KGaA; 0.5 % 고체로 메시틸렌에 사전 용해됨) 을 4 광센 구조의 ITO 로 덮인 사전 패턴화 유리 기판 (30 mm 너비) 에 스핀 코팅하였다. OLED 잉크를 이후 이러한 기판에 스핀 코팅하였다. Ba/Al 캐소드를 이후 소자에 박막증착시키고 생성된 소자를 이후 캡슐화하였다. 도 18 및 19 는 2 개의 샘플의 전계발광을 보여준다.

[0293] 볼 수 있는 바와 같이 추가적인 휘발성 계면활성제를 갖는 샘플은 실질적으로 개선된 습윤을 제공하여, 개선된 평활을 산출한다.

[0294] 이러한 물질의 색채 지점은 매우 유사하다. 샘플 A: 0.310/0.619 CIE x/y 좌표. 샘플 B: 0.312/0.630 CIE x/y 좌표. 이러한 소자의 효율성을 측정하였다.

[0295] 도 20 에서 볼 수 있는 바와 같이, 효율성의 실질적인 개선을 이러한 실시예에서 볼 수 있다. 휘발성 계면활성제를 갖지 않는 소자의 효율성은 1000 cd/m² 에서 측정되지 않을 수 있다. 1 % 의 휘발성 계면활성제를 포함하는 소자의 효율성은 1000 cd/m² 에서 2.7 cd/A 였다.

실시예 11

휘발성 계면활성제를 갖는 잉크젯 OLED 제형 및 이를 갖지 않는 잉크젯 OLED 제형의 비교.

[0298] 실시예 10 에서 사용된 바와 동일한 인쇄 잉크를 제조하였다. 샘플을 2 개의 부분으로 나누었다. 한 부분에 1 % 의 추가적인 도데실펜타실록산을 첨가하였다. 사용된 소자 배치를 도 17 에 나타냈다.

[0299] PEDOT (AI4083 특수 등급) 및 HIL-012-026 (Merck KGaA; 0.5 % 고체로 메시틸렌에 사전 용해됨) 모두를 4 광센 구조의 ITO 로 덮인 사전 패턴화 유리 기판 (30 mm 너비) 에 스핀 코팅하였다. OLED 잉크를 이후 이러한 기판에 Dimatix DMP 2800 시리즈 인쇄기를 사용하여 잉크젯 코팅하였다. 2 mm x 2 mm ITO 사각형을 2.2 mm x 2.2 mm 의 사각형 패턴을 사용하여 인쇄하였다. 액적 사이에서 25 마이크론의 액적 간격을 사용하였다. 소자를 이후 30 분 동안 180 °C 에서 건조시켰다.

[0300] Ba/Al 캐소드를 이후 소자에 박막증착시키고, 생성된 소자를 이후 캡슐화하였다. 도 21 및 22 는 2 개의 샘플의 전계발광을 나타낸다. 도 23 및 24 는 광루미네네스цен스 (photoluminescence) 에 의해 평가된 것이다.

[0301] 볼 수 있는 바와 같이 추가적인 휘발성 계면활성제를 갖는 샘플은 실질적으로 개선된 습윤을 제공하여, 개선된 평활을 산출한다.

[0302] 이러한 물질의 색채 지점은 매우 유사하였다. 샘플 C: 0.300/0.612 CIE x/y 좌표. 샘플 D: 0.315/0.636 CIE x/y 좌표. 이러한 소자의 효율성을 측정하였다.

[0303] 도 25 로부터 볼 수 있는 바와 같이 휘발성 계면활성제를 갖는 소자만이 측정될 수 있는데, 이는 휘발성 계면활성제를 갖지 않는 소자로부터의 불균일한 광 출력 때문이다. 휘발성 계면활성제를 갖지 않는 소자의 효율성은 측정될 수 없다. 1 % 의 휘발성 계면활성제를 포함하는 소자의 효율성은 1000 cd/m² 에서 3.8 cd/A 였다.

실시예 12

휘발성 계면활성제를 갖는 플렉소 인쇄 OLED 제형 및 이를 갖지 않는 플렉소 인쇄 OLED 제형의 비교.

[0306] 실시예 10 에서 사용된 바와 동일한 인쇄 잉크를 제조하였다. 샘플을 2 개의 부분으로 나누었다. 한 부분에 1 % 의 추가적인 도데실펜타실록산을 첨가하였다. 사용된 소자 배열을 도 17 에 나타냈다.

[0307] PEDOT (AI4083 특수 등급) 및 HIL-012-026 (Merck KGaA; 0.5 % 고체로 메시틸렌에 사전 용해됨) 모두를 4 광센 구조의 ITO 로 덮인 사전 패턴화 유리 기판 (30 mm 너비) 에 스핀 코팅하였다. OLED 잉크를 이후 이러한 기판에 Nisssha S15 옹스트로머 플렉소그래피 인쇄기 (augstromer flexographic printer) 를 사용하여 인쇄하였다. 소자를 이후 30 분 동안 180 °C 에서 건조시켰다. Ba/Al 캐소드를 이후 소자에 박막증착시키고 생성된 소자를 이후 캡슐화하였다. 도 26 및 27 은 2 개의 샘플의 전계발광을 나타냈다. 도 28 및 29 를 광루미네네스цен스에 의해 평가하였다.

[0308] 볼 수 있는 바와 같이, 추가적인 휘발성 계면활성제는 실질적으로 개선된 습윤을 산출하였다. 휘발성 계면활성제 없이, 잉크 망상 조직은 불량한 필름 형성을 야기하였다. 이러한 물질의 색채 지점은 매우

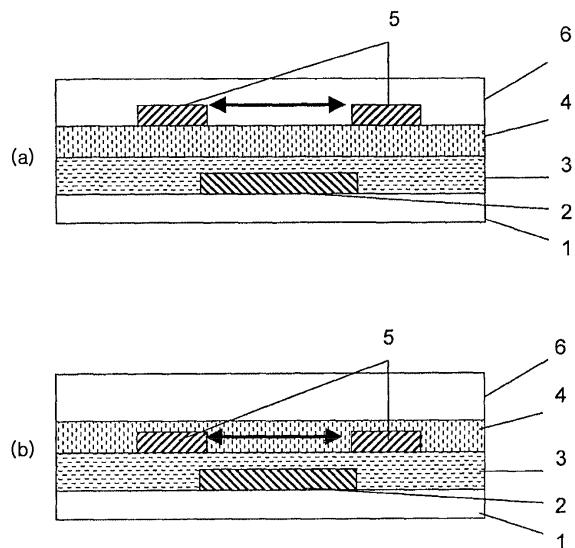
상이하다. 샘플 E: 0.189/0.204 CIE x/y 좌표. 샘플 F: 0.310/0.637 CIE x/y 좌표. 색채 차이의 이유는 HIL 층만이 빛나기 때문이다. 이러한 소자의 효율성을 측정하였다.

[0309]

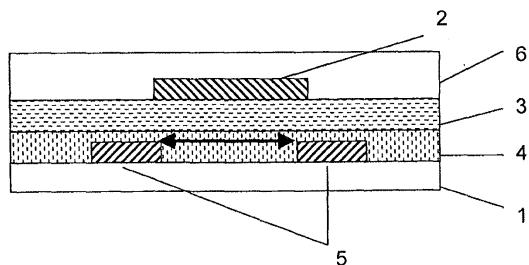
도 30에서 볼 수 있는 바와 같이, 휘발성 계면활성제를 갖는 소자만이 측정될 수 있는데, 이는 휘발성 계면활성제를 갖지 않는 소자로 인해 정공 주입 층만이 빛나기 때문이다. 휘발성 계면활성제를 갖지 않는 소자의 효율성은 측정될 수 없다. 1%의 휘발성 계면활성제를 포함하는 소자의 효율성은 1000 cd/m²에서 13.5 cd/A였다.

도면

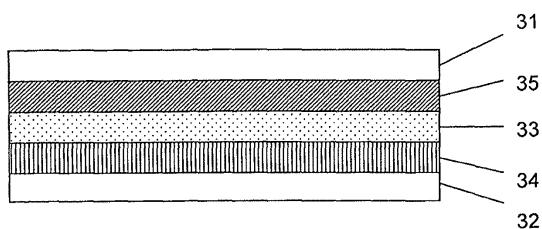
도면1



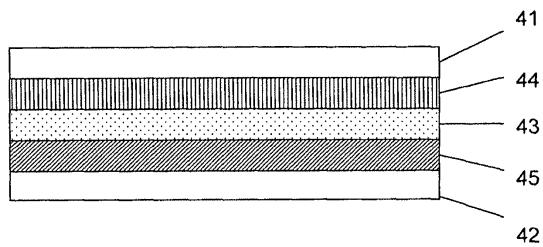
도면2



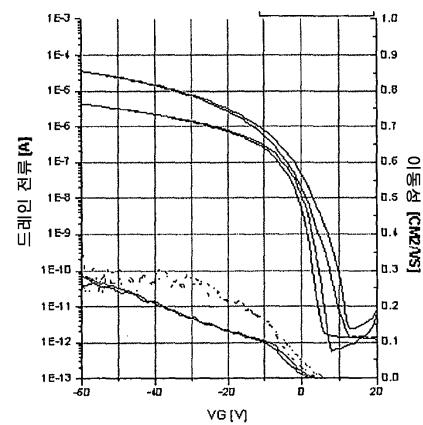
도면3



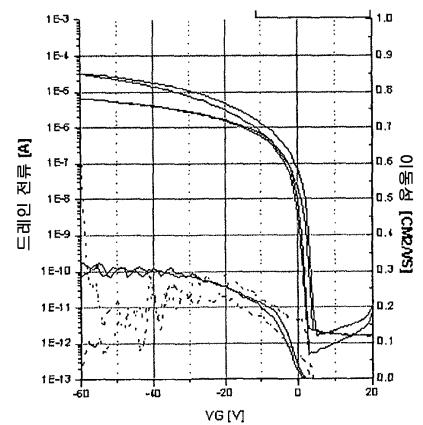
도면4



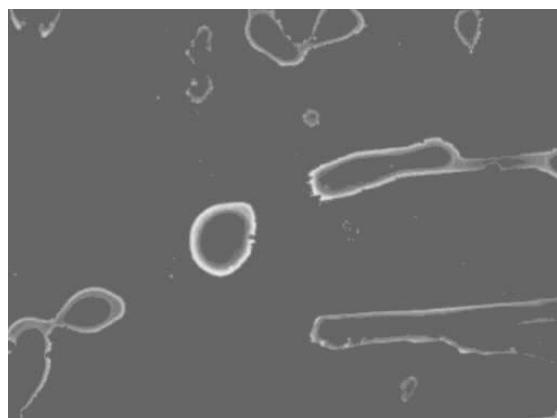
도면5



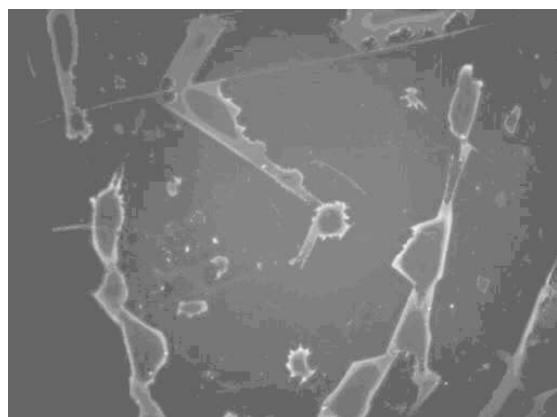
도면6



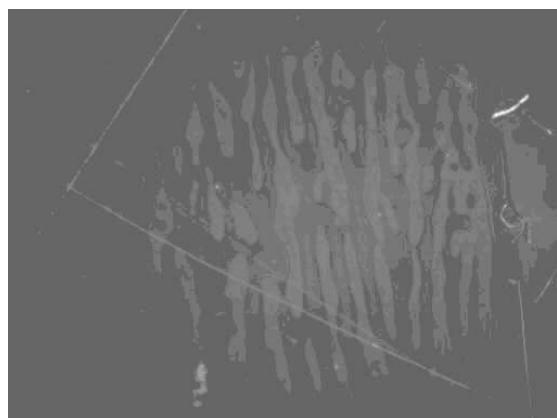
도면7



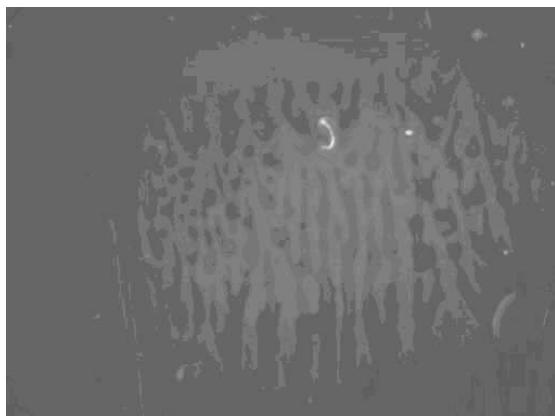
도면8



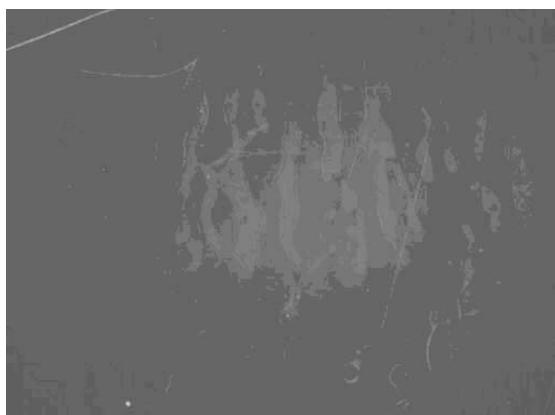
도면9



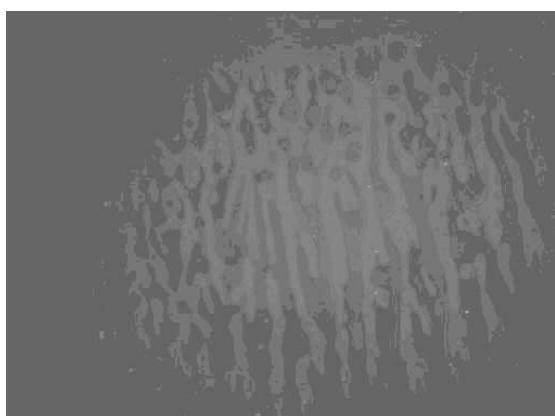
도면10



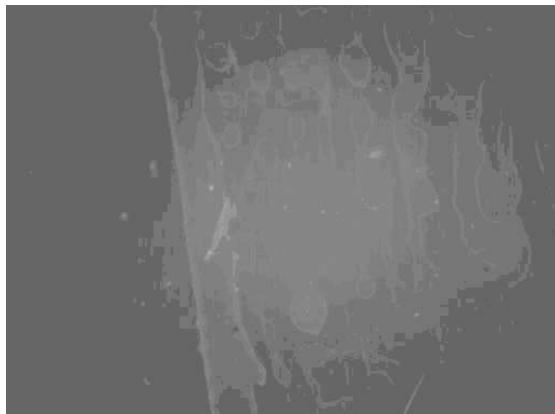
도면11



도면12



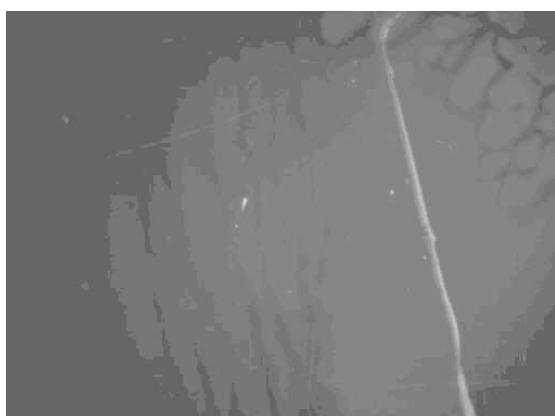
도면13



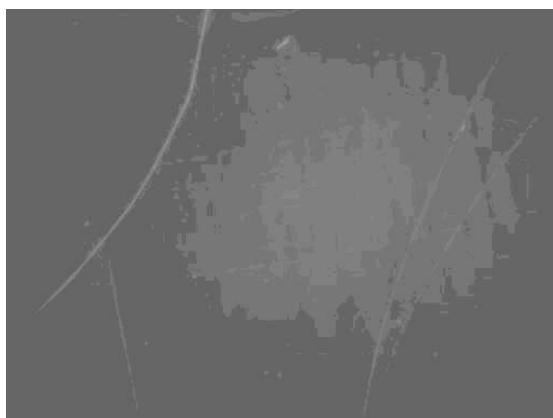
도면14



도면15



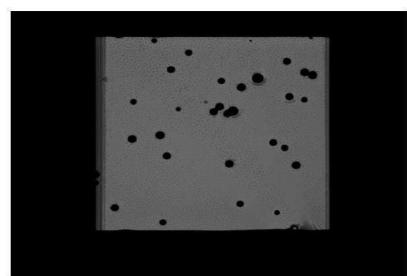
도면16



도면17

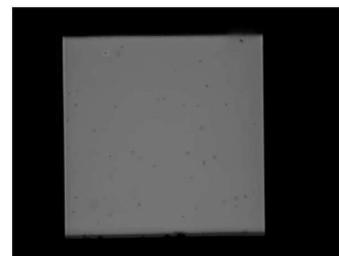
3 nm / 150 nm	캐소드	Ba/Al
80 nm	EML	메틸벤조에이트 중 TSG-003
20 nm	HIL	메시틸렌 중 HIL-012-026
80 nm	PEDOT	Al4083 특수 등급
150 nm	ITO	

도면18



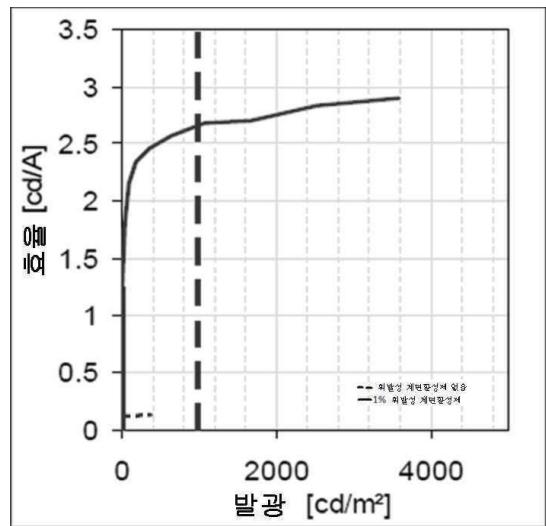
휘발성 계면활성제 없는 제형
(샘플 A)

도면19



1 % 휘발성 계면활성제를 갖는
제형 (샘플 B)

도면20

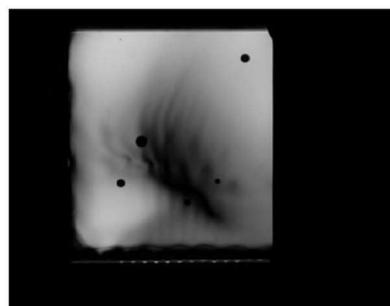


도면21



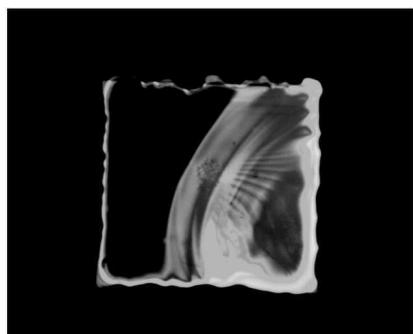
회발성 계면활성제 없는 제형
(샘플 C)

도면22



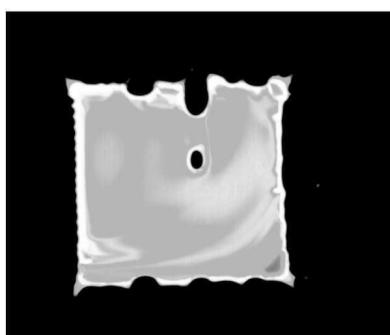
1 % 회발성 계면활성제를 갖는
제형 (샘플 D)

도면23



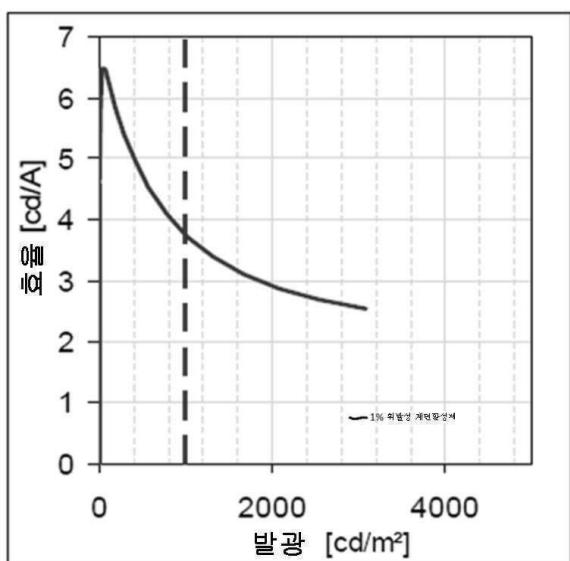
휘발성 계면활성제 없는 재형
(샘플 C)

도면24

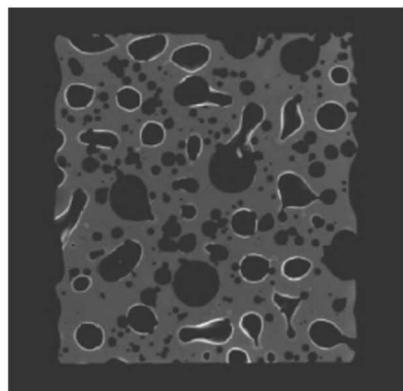


1% 휘발성 계면활성제를 갖는
재형 (샘플 D)

도면25

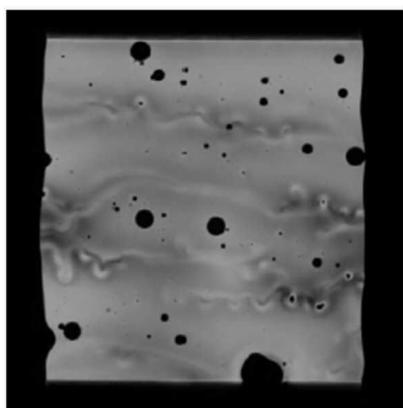


도면26



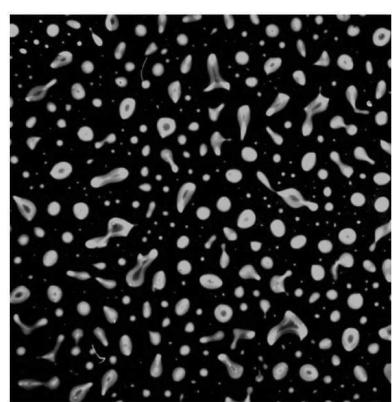
휘발성 계면활성제 없는 제형
(샘플 E)

도면27



1 % 휘발성 계면활성제를 갖는
제형 (샘플 F)

도면28



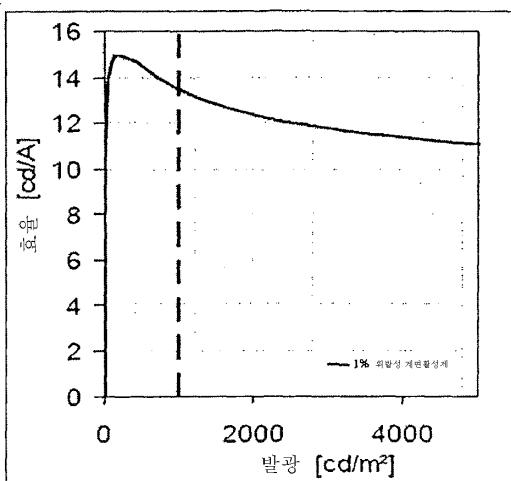
휘발성 계면활성제 없는 제형
(샘플 E)

도면29



1 % 휘발성 계면활성제를 갖는
제형 (샘플 F)

도면30



专利名称(译)	包含有机半导体化合物的组合物		
公开(公告)号	KR1020170093267A	公开(公告)日	2017-08-14
申请号	KR1020177021827	申请日	2010-11-24
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	JAMES MARK 제임스마크 GONCALVES MISKIEWICZ MAGDA 곤칼베스미스키에비츠마그다 MAY PHILIP EDWARD 메이필립에드워드 NANSON LANA 낸슨라나 EFFENBERGER RUTH 에펜베르거루트 BONRAD KLAUS 본라트클라우스 KLUGE EDGAR 클루게에드가		
发明人	제임스마크 곤칼베스 미스키에비츠마그다 메이필립에드워드 낸슨라나 에펜베르거루트 본라트클라우스 클루게에드가		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0003 H01L51/0004 H01L51/0005 H01L51/0007 H01L51/0036 H01L51/0037 H01L51/0043 H01L51/0055 H01L51/0071 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/0097 H01L51/0541 H01L51/5016 Y02E10/549		
优先权	2009015910 2009-12-23 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包括有机半导体 (OSC) 和润湿剂 , 有机电子 (OE) 装置 , 特别是有机光发电 (OPV) 电池的新组合物 , 其作为用于制造有机物的油墨的用途发光二极管 (OLED) 器件 , 以及使用该新型组合物制造OE 器件的方法 , 特别是该方法 , 以及由该组合物制造的OLED器件和OPV 电池。包含1% 挥发性表面活性剂的OE装置的有效性持续在100cd /m² , 13.5cd / A.

