



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월02일

(11) 등록번호 10-1346907

(24) 등록일자 2013년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7026401

(22) 출원일자(국제) 2006년03월20일

심사청구일자 2011년02월11일

(85) 번역문제출일자 2007년11월13일

(65) 공개번호 10-2008-0003413

(43) 공개일자 2008년01월07일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/002531

(87) 국제공개번호 WO 2006/108497

국제공개일자 2006년10월19일

(30) 우선권주장

05008130.6 2005년04월14일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004292743 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

메르크 파텐트 게엠베하

독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자

하일 홀거

독일 64285 다름슈타트 바인베르크슈트라세 49

슈퇴셀 필립

독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 조핀슈트라세 30

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **유기 전자 소자용 화합물**

(57) 요약

본 발명은, 화학식 (1)의 화합물이 발광층 중 도핑제로서 사용되는, 개선된 유기 전계발광 소자, 특히 청색 발광 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

페스트베버 호르스트

독일 34630 길제르베르크-빈터샤이트 뎅크말슈트라
쎄 6

포르테 로코

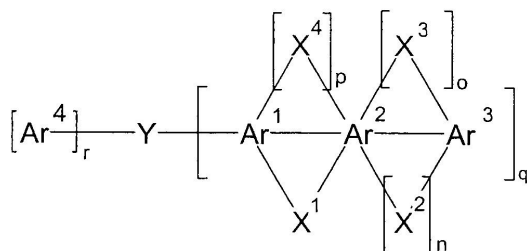
독일 65933 프랑크푸르트 암 마인 레르헨슈트라쎄
5

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (1)의 화합물:

[화학식 (1)]



[사용된 기호 및 지수에 하기가 적용된다:

Y 는 각 경우 N, P, P=O, C=O, O, S, S=O 또는 SO₂이고;

Ar¹, Ar², Ar³는 각 경우, 동일하거나 상이하게, 1 또는 2개의 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는, 벤젠 또는 피리딘 으로부터 선택되는 아릴 또는 헤테로아릴기이고,

Ar⁴는 각 경우, 동일하거나 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는, 5 ~ 40개의 방향족 고리 원 자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고,

R¹은 각 경우, 동일하거나 상이하게, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, Si(R²)₃, 탄소수 1 ~ 40의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 탄소수 3 ~ 40의 분지쇄 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하 나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S- 또는 -CONR²-로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂로 대체될 수 있음) 또는 하나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있는, 5 ~ 40개의 방향족 고 리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있는, 5 ~ 40개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계의 조합이고; 여기서 2개 이상의 치환 기 R¹은 또한 서로 함께 단일환 또는 다환 지방족 고리계를 형성할 수 있고;

R²는 각 경우, 동일하거나 상이하게, H 또는 탄소수 1 ~ 20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

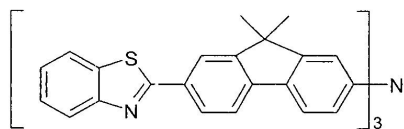
X¹, X², X³ 및 X⁴는 각 경우, 동일하거나 상이하게, Ar¹ 및 Ar²와 함께 또는 Ar² 및 Ar³과 함께, C(R¹)₂, C=O, C=NR¹, O, S, S=O, SO₂, N(R¹), P(R¹), P(=O)R¹, C(R¹)₂-C(R¹)₂, C(R¹)₂-C(R¹)₂-C(R¹)₂, C(R¹)₂-O, C(R¹)₂-O-C(R¹)₂ 중에서 선택되는 환형 계를 결정짓는 브리지(bridge)이고;

n, o, p는 각 경우, 동일하거나 상이하게, 0 또는 1이고, 단, 5 주족으로부터의 Y의 경우에, n, p 및 o는 q = 3 인 경우에만 동시에 0일 수 있고; n = 0 또는 o = 0 또는 p = 0은 여기서 2개의 H 원자 또는 라디칼 R¹이 브리 지 대신 존재함을 의미하고;

q는, Y가 5 주족 원소를 통해 결합되는 경우 1, 2 또는 3이고, Y가 산소를 통해 결합되는 경우 2이고, Y가 6 주 족의 또다른 원소를 통해 결합되는 경우 1 또는 2이고, Y가 C=O인 경우 1 또는 2이며;

r은, Y가 5 주족 원소를 통해 결합되는 경우 (3-q)이고, Y가 6 주족의 원소를 통해 결합되는 경우 (2-q)이고, Y 가 C=O인 경우 (2-q)임];

여기서 하기 화합물은 제외된다:



청구항 2

제 1 항에 있어서, 기호 Y가 질소, C=O, 인 또는 P=O를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

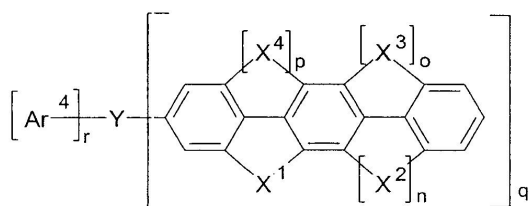
청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 화학식 (2)의 화합물:

[화학식 (2)]



[식 중, 사용된 기호 및 지수는 제 1 항에서 기재된 것과 동일한 의미를 갖고, 페닐 및 페닐렌기 각각은 또한 하나 이상의 라디칼 R¹으로 치환될 수 있음].

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 기호 Ar⁴가, 각 경우 동일하거나 상이하게, 각각 하나 이상의 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는, 5 ~ 16개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 스피로비폴루오렌을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 기호 R¹이, 각 경우 동일하거나 상이하게, H, F, CN, Si(R²)₃, 탄소수 1 ~ 5의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 ~ 5의 분지쇄 알킬기 (여기서 각 경우 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 Si(R²)₂, -R²C=CR²-, -C≡C-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있는, 탄소수 2 ~ 16의 1가 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 지수 p는 0이고, 2개의 지수 n 및 o 중 하나는 1이며, 두 개의 지수 중 나머지는 0인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, Y가 5 주족으로부터의 것인 경우 지수 q는 각 경우 2 또는 3을 나타내고, Y가 6 주족으로부터의 것인 경우 지수 q는 각 경우 2를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화합물이 대칭 구조를 갖고, Y가 5 주족으로부터의 것인 경우 3자리 회전축을 가지며, Y가 6 주족으로부터의 것인 경우 2자리 회전축을 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항에 따른 화합물 하나 이상 및 유기 전계발광 소자의 발광층에 사용되는 호스트 물질 하나 이상을 포함하는 혼합물.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화합물 또는 제 13 항에 따른 혼합물 하나 이상을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계 소멸 (field-quench) 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 광수용체 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)로 이루어진 군 중에서 선택되는 유기 전자 소자.

청구항 16

발광층이 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화합물 또는 제 13 항에 따른 혼합물 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 17

발광층이 제 13 항에 따른 혼합물 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서,

호스트 물질이 올리고아릴렌, 융합된 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌, 다각형 (polypodal) 금속 착체, 정공 전도성 화합물, 전자 전도성 화합물, 케톤, 포스핀 옥사이드, 설폭사이드 또는 회전장 애이성질체 (atropisomer)의 종류 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 18

발광층이 제 13 항에 따른 혼합물 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서,

발광층의 혼합물 중 제 1 항에 따른 화합물의 비율이 0.5 ~ 50.0 중량%이고, 이에 따라 호스트 물질의 비율이 50.0 ~ 99.5 중량%인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 19

제 14 항에 있어서, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및/또는 전자 주입층 중에서 선택되는 추가의 층이 존재하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 20

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화합물 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 정공 수송층 및/또는 하나 이상의 정공 주입층이 존재하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 21

발광층이, 매트릭스 물질로서, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화합물 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 인광 이미터 (emitter)를 포함하는 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 22

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화합물 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 전자 수송층 및/또는 하나 이상의 정공 차단층이 존재하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 화합물 및 유기 전자 소자에서의 이의 용도를 기재한다.

배경기술

[0002] 가시광선 스펙트럼 영역에서 발광할 수 있는 반전도성 유기 화합물의 유기 전계발광 소자 (OLED) 에서의 용도가 공지되어 있다. 상기 소자의 일반적 구조는, 예를 들어, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136에 기재되어 있다.

[0003] 그러나, 상기 장치는 여전히 절박한 개선을 필요로 하는 상당한 문제점을 나타낸다:

[0004] 1. 특히 형광 OLED의 경우, 효율이 여전히 너무 낮아서 이것이 개선되어야 한다.

[0005] 2. 특히 청색 발광의 경우, 작동 수명이 여전히 짧고, 이는 지금까지 상업적으로 간단한 용도에만 사용가능했던 점을 의미한다.

[0006] 3. 특히 형광 OLED의 경우, 작동 전압이 상당히 높아서, 전력 효율을 개선하기 위하여 이를 더 낮추어야만 한다. 이는 특히 모바일에 적용하는 경우 매우 중요하다. 특히, 종래 기술에 따른 OLED는 작동 전압이 정공 수송층의 층 두께에 크게 의존한다.

[0007] 4. 방향족 아민 및 또한 이중 결합 계 모두를 포함하는 다수의 청색 발광 이미터 (emitter)는 열적으로 불안정하고 승화 또는 증착시 분해된다. 상기 계의 사용은 가능하다고 할지라도 결과적으로 기술적으로 매우 복잡하고 큰 손실을 감수해야만 가능하다.

[0008] 가장 밀접한 종래 기술로서, Idemitsu에 의한 특정 아릴비닐아민의 용도 (예를 들어, WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587)가 언급되어 있다. 암청색 발광의 매우 양호한 수명이 이에 언급되어 있다. 그러나, 이러한 결과는 사용되는 호스트 물질에 매우 의존적이며, 이는 언급된 수명이 절대치로서 비교될 수 없으며, 항상 최적화된 시스템에서 사용시에만 그런 것임을 의미한다. 더욱이, 상기 화합물은 열적으로 불안정하고 분해되지 않고는 증발될 수 없으며, 따라서 OLED 제조시 매우 복잡한 기술을 필요로 하며, 따라서 상당한 기술적 단점을 나타낸다. 추가의 단점은 상기 화합물의 발광 색상이다. Idemitsu는 암청색 발광을 언급하지만 (0.15 ~ 0.18의 범위에서 CIE y 좌표), 종래 기술에 따른 간단한 장치 내에서 이러한 색 좌표를 재생하는 것은 가능하지 않았다. 반대로, 녹-청색 발광이 여기서 얻어진다. 상기 화합물을 사용하여 청색 발광을 실제로 생성하는 방법은 명백하지 않다.

[0009] 따라서, 유기 전계발광 소자에서 양호한 효율을 나타내고 동시에 긴 사용 수명을 나타내며 기술적 문제없이 처리될 수 있는 청색 발광 화합물에 대한 지속적인 요구가 있어 왔다. 놀랍게도, 하기 언급되는 특정 화합물

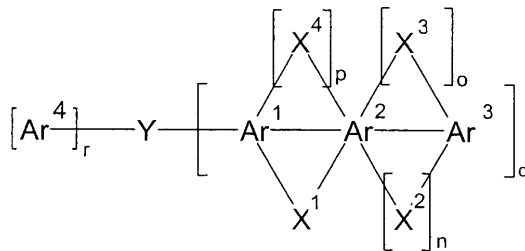
을 호스트 물질 중 청색 발광 도핑제로서 포함하는 유기 전계발광 소자가 종래 기술에 비하여 유의하게 개선된 이 현재 밝혀졌다. 상기 화합물을 사용하여 더 긴 사용 수명 및 동시에 고효율을 얻는 것이 가능하다. 또한, 상기 화합물은, 종래 기술에 따른 물질과는 다르게, 상대적으로 다량에서도 현저한 분해 없이 승화되며, 따라서 종래 기술에 따른 물질보다 다루기가 상당히 더 용이하다.

[0010] 또한, 상기 화합물은 인광 소자용 정공 수송 물질, 전자 수송 물질 또는 매트릭스 물질로서 사용하기에 적절하다. 따라서, 본 발명은 상기 화합물 및 OLED에서의 이의 용도에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0011] 본 발명은 화학식 (1)의 화합물에 관한 것이다:

[0012] [화학식 (1)]



[0013] [사용된 기호 및 지수에 하기가 적용된다:

[0014] Y 는 각 경우 N, P, P=O, PF₂, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O, Sb=S, C=O, O, S, Se, Te, S=O, SO₂, Se=O, SeO₂, Te=O 또는 TeO₂이고;

[0015] Ar¹, Ar², Ar³는 각 경우, 동일하거나 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는, 5 ~ 24개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고,

[0016] Ar⁴는 각 경우, 동일하거나 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는, 5 ~ 40개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고,

[0017] R¹은 각 경우, 동일하거나 상이하게, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, Si(R²)₃, 탄소수 1 ~ 40의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 탄소수 3 ~ 40의 분지쇄 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S- 또는 -CONR²-로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂로 대체될 수 있음) 또는 하나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있는, 5 ~ 40개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있는, 5 ~ 40개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계의 조합이고; 여기서 2개 이상의 치환기 R¹은 또한 서로 함께 단일환 또는 다환 지방족 고리계를 형성할 수 있고;

[0018] R²는 각 경우, 동일하거나 상이하게, H 또는 탄소수 1 ~ 20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

[0019] X¹, X⁴는 각 경우, 동일하거나 상이하게, Ar¹ 및 Ar²와 함께 B(R¹), C(R¹)₂, Si(R¹)₂, C=O, C=NR¹, C=C(R¹)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R¹), P(R¹), P(=O)R¹, P(S)R¹ 또는 상기 기 중 2, 3 또는 4개의 조합물 중에서 선택되는 환형 계를 결정짓는 브리지 (bridge)이고,

[0020] X², X³은 각 경우, 동일하거나 상이하게, X¹이고, Ar² 및 Ar³과 함께 환형 고리계를 결정짓고;

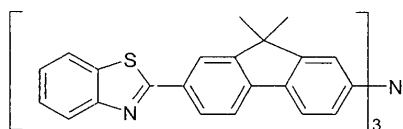
[0021] n, o, p는 각 경우, 동일하거나 상이하게, 0 또는 1이고, 단, 5 주족으로부터의 Y의 경우에, n, p 및 o는 q = 3

인 경우에 오로지 동시에 0일 수 있고; $n = 0$ 또는 $o = 0$ 또는 $p = 0$ 은 여기서 2개의 H 원자 또는 라디칼 R^1 이 브리지 대신 존재함을 의미하고;

[0023] q는, Y가 5 주족 원소를 통해 결합되는 경우 1, 2 또는 3이고, Y가 산소를 통해 결합되는 경우 2이며, Y가 6 주족의 또다른 원소를 통해 결합되는 경우 1 또는 2이며;

[0024] r은, Y가 5 주족 원소를 통해 결합되는 경우 (3-q)이고, Y가 6 주족의 또다른 원소를 통해 결합되는 경우 (2-q)임];

[0025] 여기서 하기 화합물은 제외된다:



[0026]

[0027] 본 발명의 목적상, 아릴기 또는 헤테로아릴기는 각각 통상의 방향족 전자 계를 갖는 방향족기 또는 헤테로방향족기를 의미하기 위한 것이고, 여기서 아릴기는 탄소수 6 ~ 24이고, 헤테로아릴기는 탄소수 2 ~ 24이며 총 5 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 중에서 선택된다. 본 발명의 목적상, 이는 단일 호모- 또는 헤테로환형 고리, 예를 들어, 벤젠, 피리딘, 티오펜 등일 수 있거나, 이는 2 개 이상의 방향족 고리 또는 헤테로방향족 고리, 예를 들어 벤젠 고리가 서로 "융합되고", 즉 하나 이상의 공통 모서리, 따라서 또한 공통 방향족 고리계를 갖는다. 상기 아릴 또는 헤테로아릴기는 치환되거나 비치환될 수 있고; 존재하는 임의의 치환기는 마찬가지로 또다른 고리계를 형성할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌과 같은 계가 본 발명의 목적에 대한 아릴기로서 생각되고, 퀴놀린, 아크리딘, 벤조티오펜, 카르바졸 등이 본 발명의 목적에 대한 헤테로아릴기로서 생각되는 반면, 예를 들어, 비페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌 등은 아릴기가 아닌데, 왜냐하면 여기서 별개의 방향족 전자 계가 존재하기 때문이다.

[0028] 본 발명의 목적상, 방향족 고리계는 고리계 중 6 ~ 40개의 탄소원자를 포함한다. 본 발명의 목적상, 헤테로방향족 고리계는 고리계 중 2 ~ 40개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 단, 탄소 원자 및 헤테로원자의 총 개수는 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 중에서 선택된다. 본 발명의 목적상, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 반드시 아릴기 또는 헤테로아릴기만을 포함하는 계는 아니며, 추가로, 복수개의 아릴기 또는 헤테로아릴기가 짧은, 비방향족 단위 (10% 미만의 원자는 H가 아니며, 바람직하게는 5% 미만의 원자는 H가 아님), 예컨대 sp^3 -하이브리드화 C, N 또는 O 원자로 개재될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌-9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르 등과 같은 계도 본 발명의 목적에 대한 방향족 고리계로 생각할 수 있다.

[0029] 본 발명의 목적상, 개별 H 원자 또는 CH_2 기가 상기 언급한 기로 대체될 수도 있는 $C_1 \sim C_{40}$ 알킬기는 특히 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 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 의미하기 위한 것이다. $C_1 \sim C_{40}$ 알콕시기는 특히 바람직하게는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하기 위한 것이다. 용도에 따라 1가 또는 2가일 수 있는 $C_2 \sim C_{24}$ 아릴 또는 헤테로아릴기는 또한 상기 언급한 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 이는 임의의 목적하는 위치에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 결합될 수 있으며, 이는, 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오르안트라센, 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, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라지미다졸, 퀴놀살리니미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘,

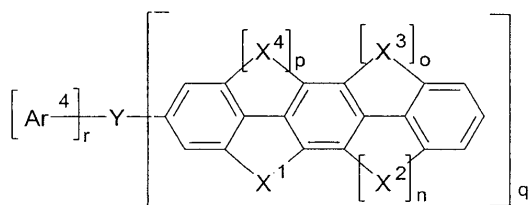
퀴녹살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기를 의미하기 위한 것이다. 본 발명의 목적상, 방향족 및 헤테로방향족 고리계는, 상기 언급한 아릴 및 헤테로아릴기에 추가하여, 예를 들어, 비페닐렌, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 테트라히드로피렌 및 시스- 또는 트랜스-인덴오픈플루오렌을 의미하기 위한 것이다.

[0030] 기호 Y가 질소, 인, C=O 또는 P=O, 특히 바람직하게는 질소, C=O 또는 P=O, 매우 특히 바람직하게는 질소를 나타내는 화학식 (1)의 화합물이 바람직하다. 여기서, 단위 Y는 화학식 (1)의 화합물의 목적하는 기능에 따라 선택된다. 화학식 (1)의 화합물을 발광층에서 이미터로서 또는, 예를 들어 정공 수송층 또는 정공 주입층 중 정공 수송 물질로서 이용하기 위한 것인 경우, 기호 Y는 바람직하게는 질소 또는 인, 특히 바람직하게는 질소를 나타낸다. 화학식 (1)의 화합물을 인광 또는 형광 소자에 있어서, 발광층 중 인광 이미터용 매트릭스 물질 또는, 예를 들어, 전자 수송층 또는 정공 차단층 중 전자 수송 및/또는 정공 차단 물질로서 이용하기 위한 것인 경우, 기호 Y는 바람직하게는 C=O 또는 P=O를 나타낸다.

[0031] 기호 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 가 각 경우 동일하거나 상이하게 1 또는 2개의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있는, 5 ~ 16개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 특히 바람직하게는 각각이 1 또는 2개의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피리딘, 피렌 및 티오펜 중에서 선택되는 아릴 또는 헤테로아릴기, 특히 벤젠을 나타내는 화학식 (1)의 화합물이 더욱 바람직하다.

[0032] 따라서, 화학식 (2)의 화합물이 특히 바람직하다:

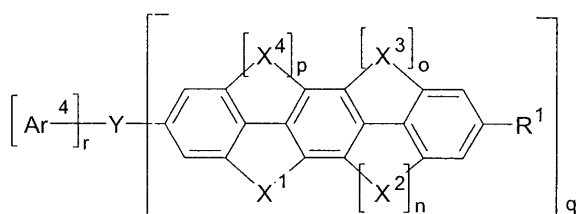
[0033] [화학식 (2)]



[0034] [식 중, 사용된 기호 및 지수는 상기 기재한 것과 동일한 의미를 갖고, 페닐 및 페닐렌기 각각은 또한 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있음].

[0036] 화학식 (2)의 페닐 또는 페닐렌기가 R^1 으로 치환되는 경우, 라디칼 R^1 은 화학식 (2a)에 보여지는 바와 같은 위치에 결합되는 것이 바람직하다:

[0037] [화학식 (2a)]



[0038]

[0039] 기호 Ar^4 는 각 경우 동일하거나 상이하게 5 ~ 16개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 스피로비플루오렌 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있음), 특히 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피리딘, 피렌 및 티오펜, 특히 벤젠 (이들 각각은 1 또는 2개의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있음) 중에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내는 화학식 (1)의 화합물이 더욱 바람직하다.

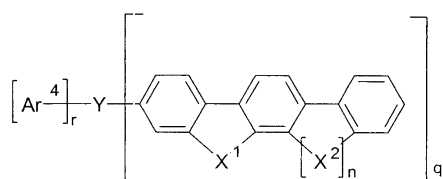
[0040] 각각 동일하거나 상이한 기호 R^1 이 H, F, CN, $Si(R^2)_3$, 탄소수 1 ~ 5의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 ~ 5의 분지쇄 알킬기 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH^2 기는 $Si(R^2)_2$, $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 5 ~ 16개의 방향족 고리 원자를 갖는 1가 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 특히 바람직하게는 H, F, CN, $Si(Me)_3$, 메틸, tert-부틸, 페닐기 또는 5 또는 6개의 방향족 고리 원자를 갖는 1가 헤테로아릴기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음)를 나타내는 화학식 (1)의 화합물이 더욱 바람직하다. R^1 이 $Ar^1 \sim Ar^4$ 기 중 하나에 직접 결합된 경우, 이는 매우 특히 바람직하게는 H이다. R^1 이 X^1 , X^2 , X^3 및/또는 X^4 기에 결합된 경우, 이는 특히 바람직하게는, 각 경우 동일하거나 상이하게 메틸, tert-부틸, 페닐기 (이는 하나 이상의 $C_1 \sim C_4$ 알킬기로 치환될 수 있음), 또는 5 또는 6개의 방향족 고리 원자를 갖는 1가 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 $C_1 \sim C_4$ 알킬기로 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸 또는 페닐기 (이는 하나 이상의 $C_1 \sim C_4$ 알킬기로 치환될 수 있음)이다. 각 경우, 2개 이상의 라디칼 R^1 은 또한 서로 함께 고리계를 형성할 수도 있다.

[0041] 기호 X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 가 각 경우, 동일하거나 상이하게, Ar^1 및 Ar^2 와 함께 또는 Ar^2 및 Ar^3 과 함께, $C(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, O, S, $S=O$, SO_2 , $N(R^1)$, $P(R^1)$, $P(=O)R^1$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-O$, $C(R^1)_2-O-C(R^1)_2$ 중에서 선택되는 환형 계를 결정짓는 브리지인 화학식 (1)의 화합물이 더욱 바람직하다. 기호 X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 가 각 경우, 동일하거나 상이하게 $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, $P(R^1)$ 및 $P(=O)(R^1)$ 중에서 선택되는 화학식 (1)의 화합물이 특히 바람직하다. $C(R^1)_2$ 가 매우 특히 바람직하다.

[0042] p는 0이고, 두 지수 n 및 o 중 하나는 1이고 두 지수 중 나머지는 0인 화합물이 더욱 바람직하고, p 및 n는 0이고, o는 1인 것이 특히 바람직하다.

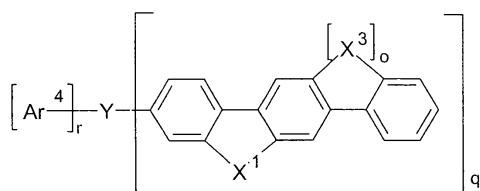
[0043] 따라서, 화학식 (3) 또는 화학식 (4)의 화합물이 특히 바람직하다:

[0044] [화학식 (3)]



[0045]

[0046] [화학식 (4)]



[0047]

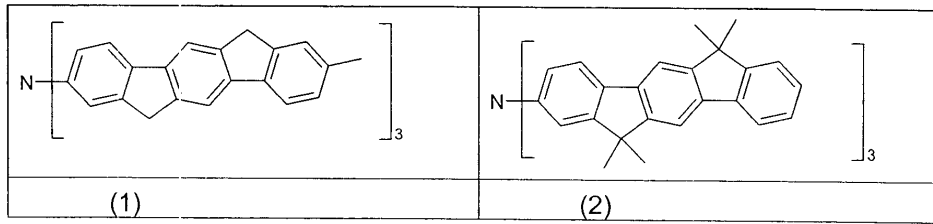
[0048] [식 중, 사용된 기호 및 지수는 상기 정의한 바와 동일한 의미를 갖고, 페닐 및 페닐렌기 각각은 또한 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있음].

[0049] Y가 5 주족 중에서 선택되는 경우, 각 경우 동일하거나 상이한 지수 q가 2 또는 3, 매우 특히 바람직하게는 3인 화합물이 더욱 바람직하다. Y가 6 주족 중에서 선택되는 경우, 지수 q는 바람직하게는 2이다.

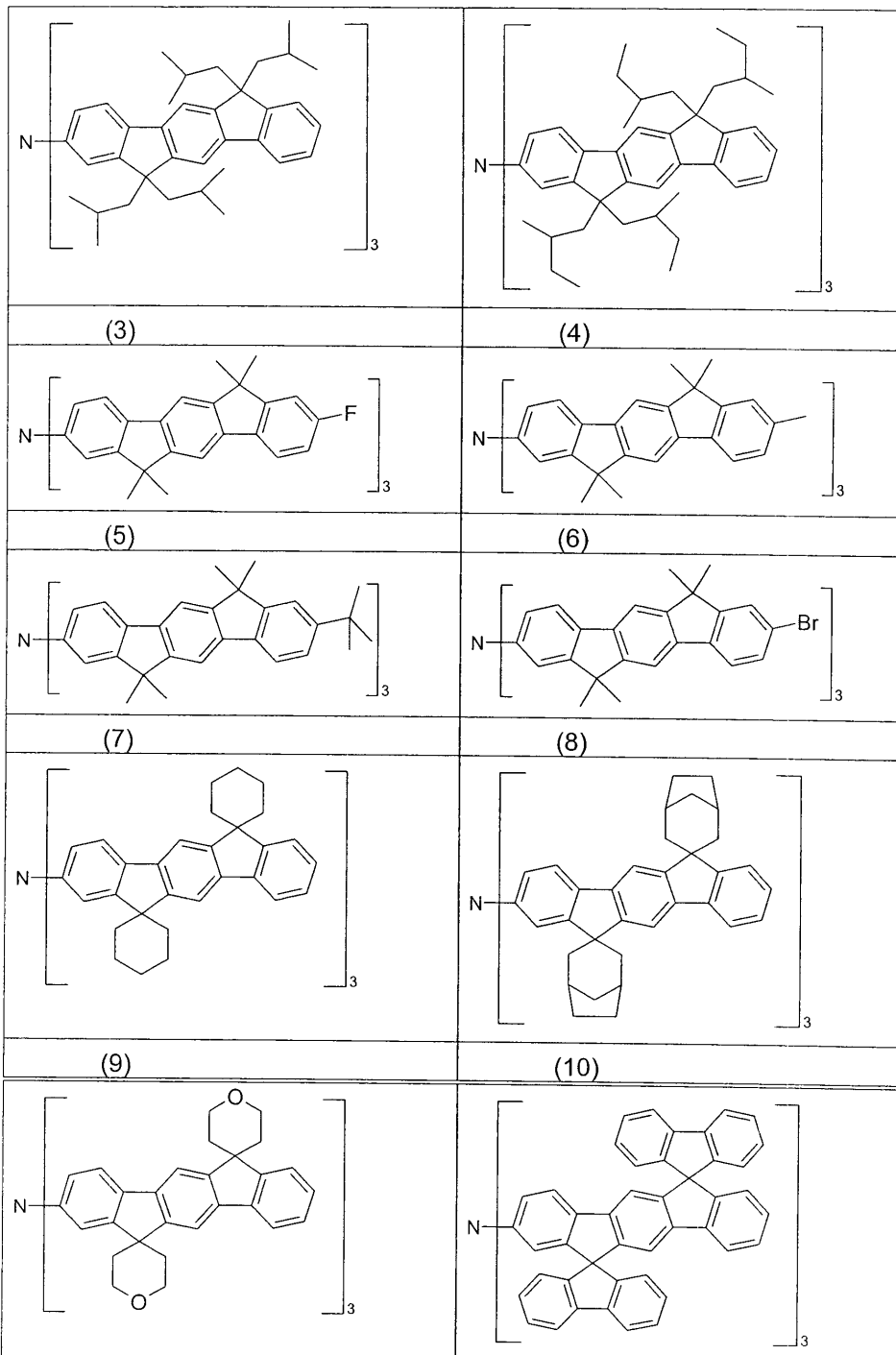
[0050] 대칭 구조를 갖고, Y가 5 주족 중에서 선택되는 경우 3자리 회전축을 갖거나, Y가 6 주족 중에서 선택되는 경우

2자리 회전축을 가지며, 방향족 기 $Ar^1 \sim Ar^3$ 뿐만 아니라, 브리지 $X^1 \sim X^4$ 및 라디칼 R^1 및 R^2 와 관련된, 화학식 (1)의 화합물이 특히 바람직하다.

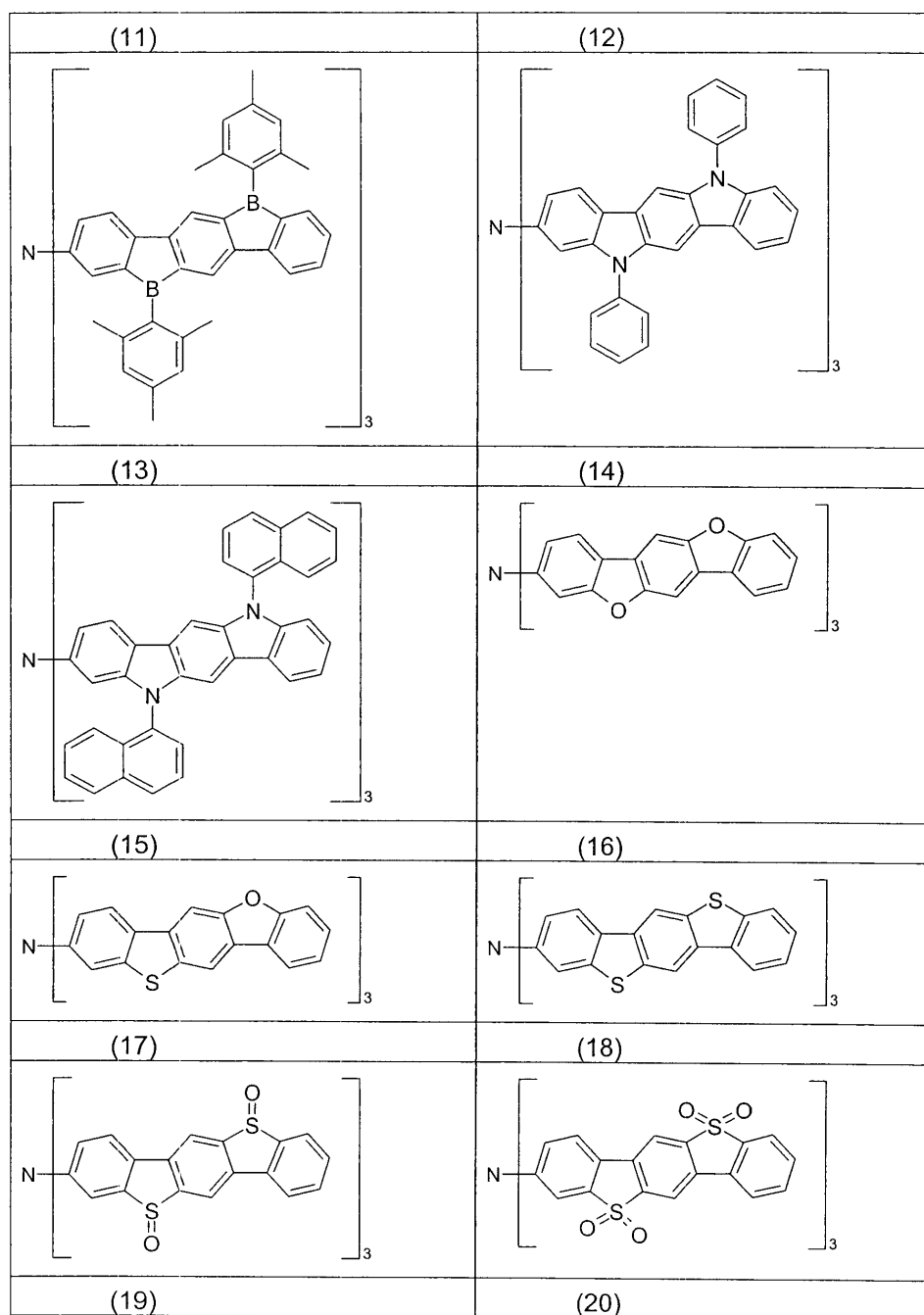
[0051] 화학식 (1)의 바람직한 화합물의 예는 하기 구조 (1) ~ (82)이다.



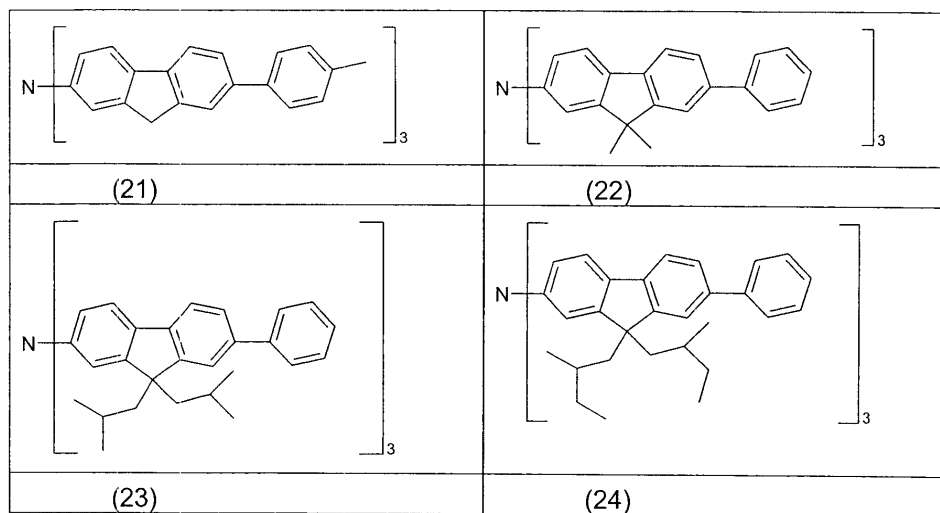
[0052]



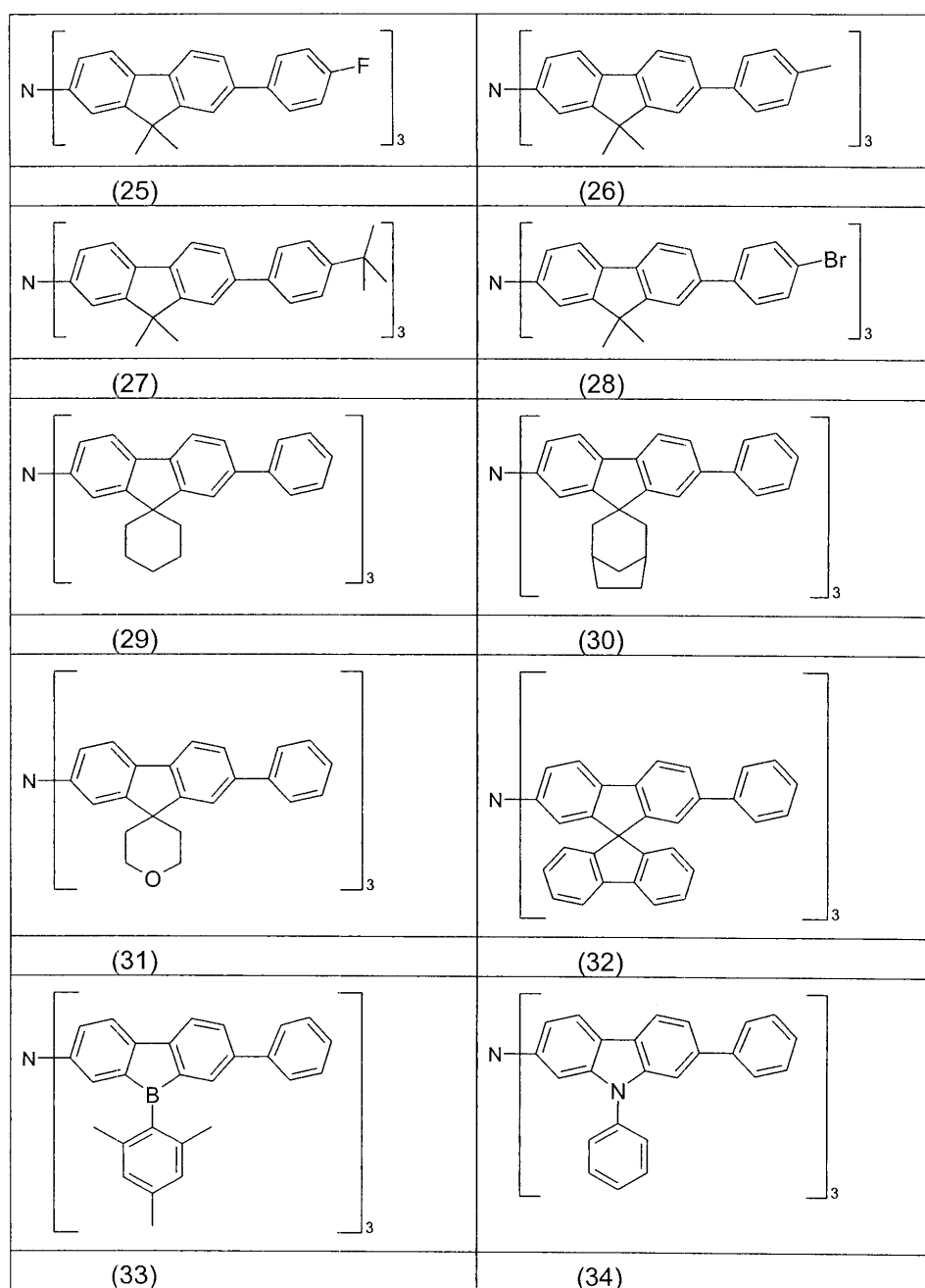
[0053]



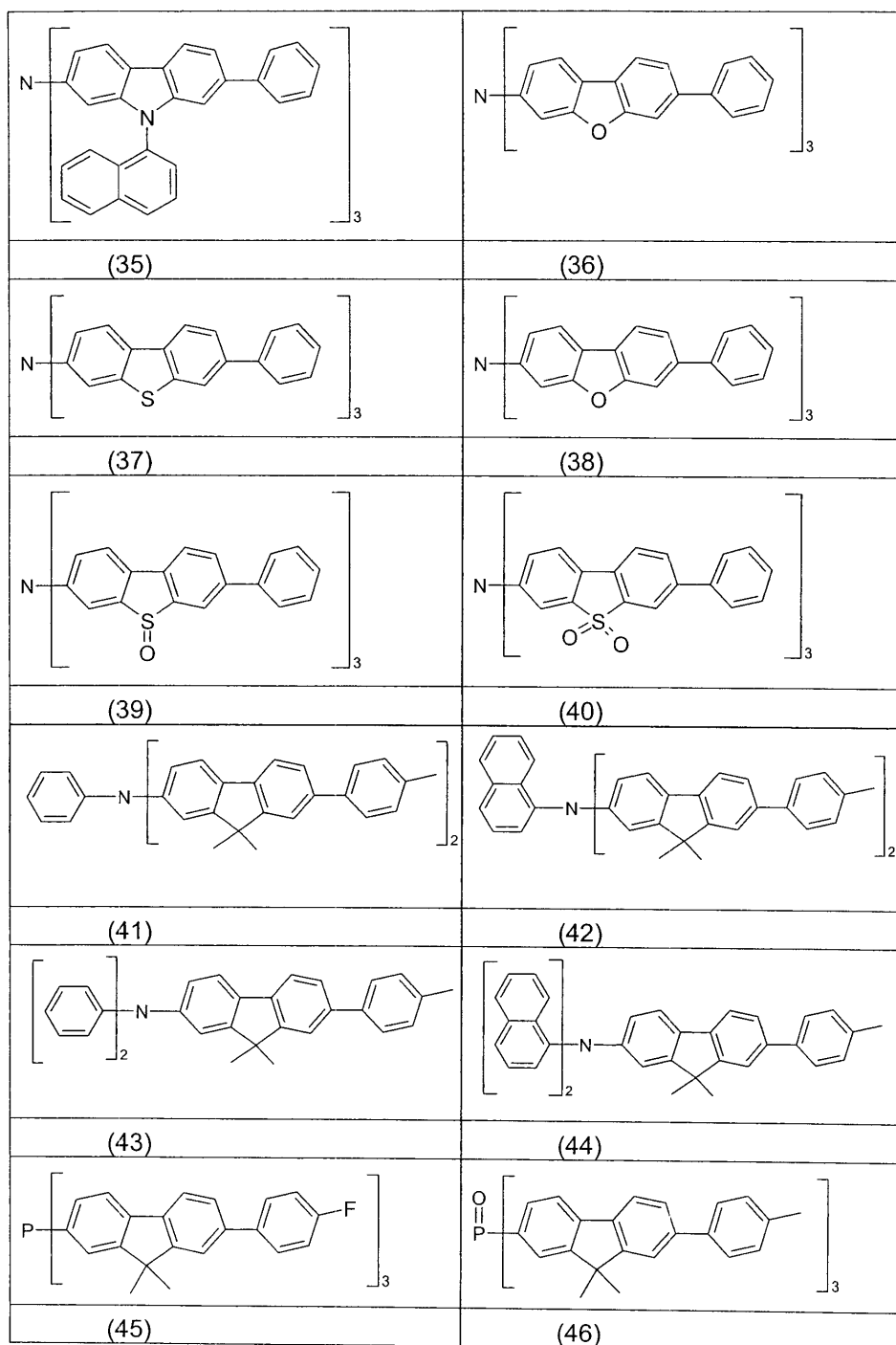
[0054]



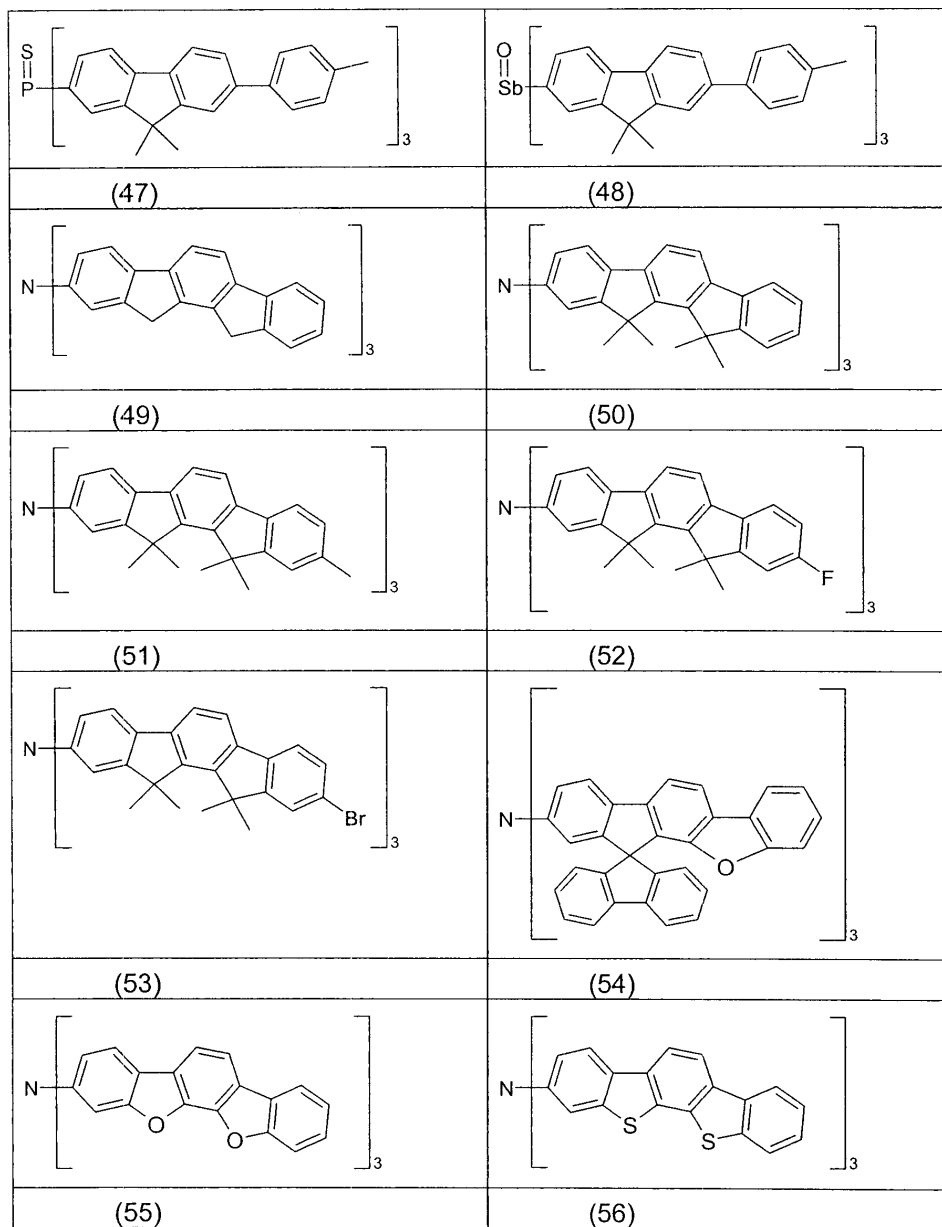
[0055]



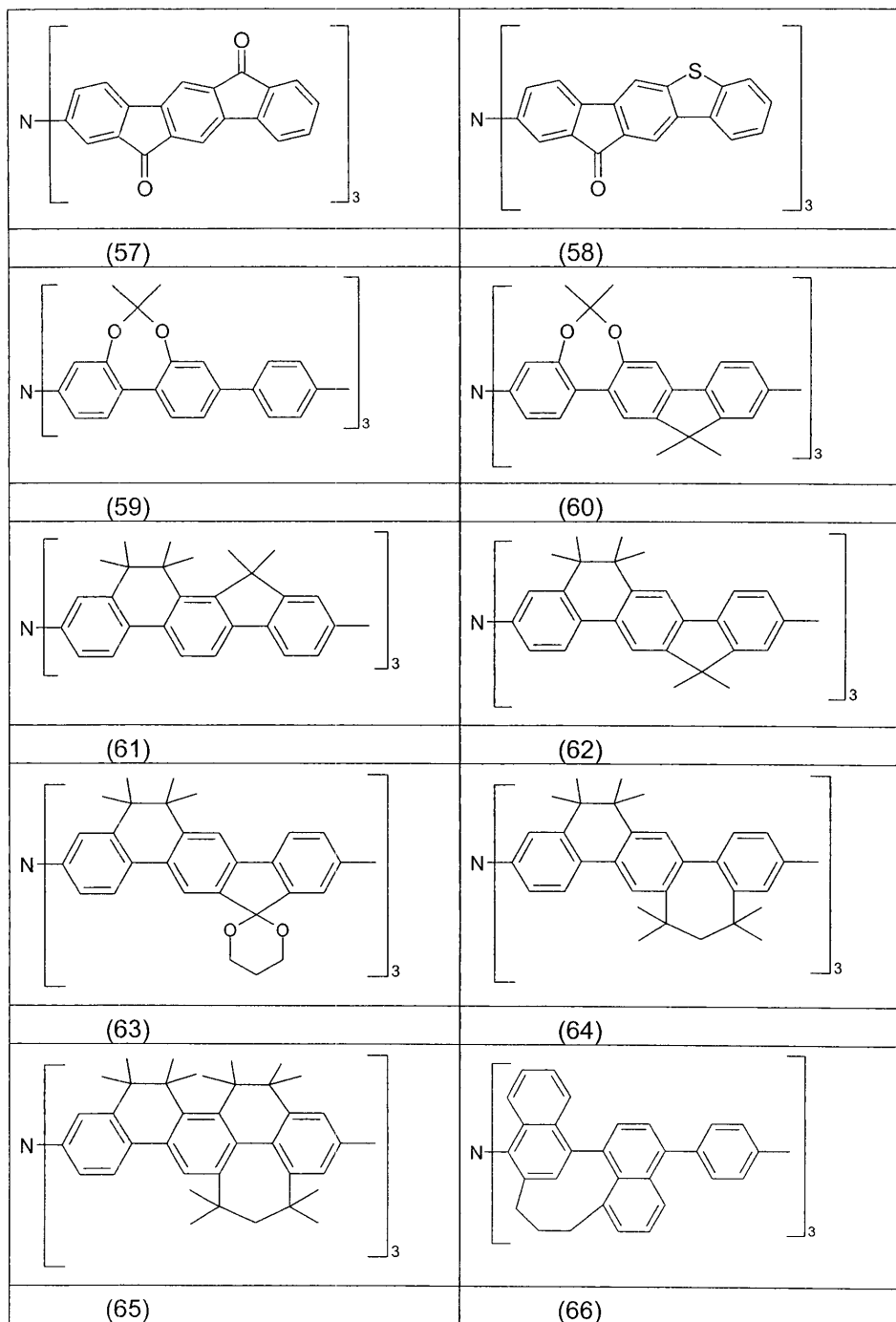
[0056]



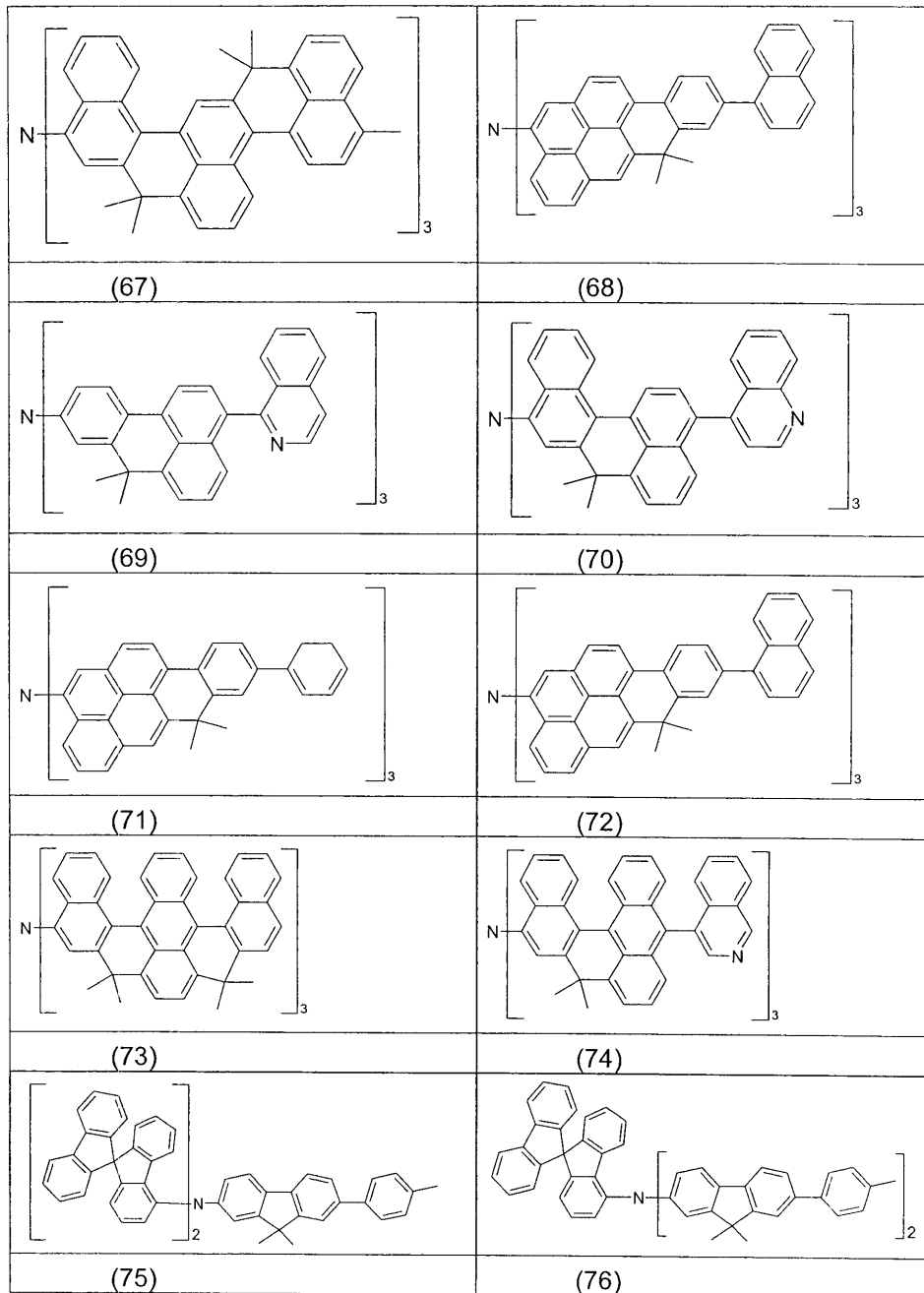
[0057]



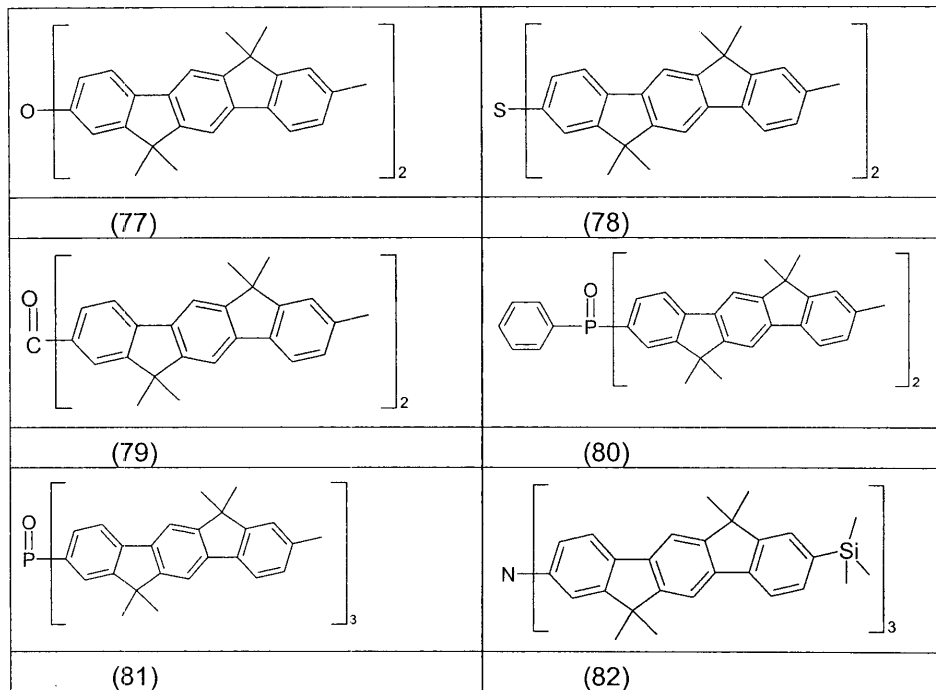
[0058]



[0059]



[0060]



[0061]

[0062]

상기 기재한 본 발명에 따른 화합물, 예를 들어, 구조 (8), (28) 및 (53)의 화합물은, 예를 들어, 해당 공액, 부분 공액 또는 비공액 중합체, 올리고머의 제조를 위한 공단량체로서, 또는 덴드리머(dendrimer)의 핵으로서 사용할 수 있다. 여기서 중합은 바람직하게는 할로젠 작용기를 통해 수행한다.

[0063]

따라서, 이들은, 특히 가용성 폴리플루오렌 (예를 들어, EP 842208 또는 WO 00/22026에 따름), 폴리스피로비플루오렌 (예를 들어, EP 707020, EP 894107 또는 EP 04028865.6에 따름), 폴리-파라-페닐렌 (예를 들어, WO 92/18552에 따름), 폴리카르바졸 (예를 들어, WO 04/070772 및 WO 04/113468에 따름), 폴리비닐카르바졸, 폴리티오펜 (예를 들어, EP 1028136에 따름), 폴리디히드로페난트렌 (예를 들어, WO 05/014689에 따름), 폴리인덴오픈플루오렌 (예를 들어, WO 04/041901 및 WO 04/113412에 따름), 폴리케톤 (예를 들어, WO 05/040302에 따름) 또는 또한 복수개의 상기 단위를 포함하는 공중합체로 중합할 수 있다.

[0064]

따라서 본 발명은 또한 화학식 (1)의 화합물 하나 이상을 포함하는 공액, 부분 공액 및 비공액 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 관한 것이고, 여기서 화학식 (1)의 화합물로부터 중합체 또는 덴드리머의 하나 이상의 결합이 존재한다.

[0065]

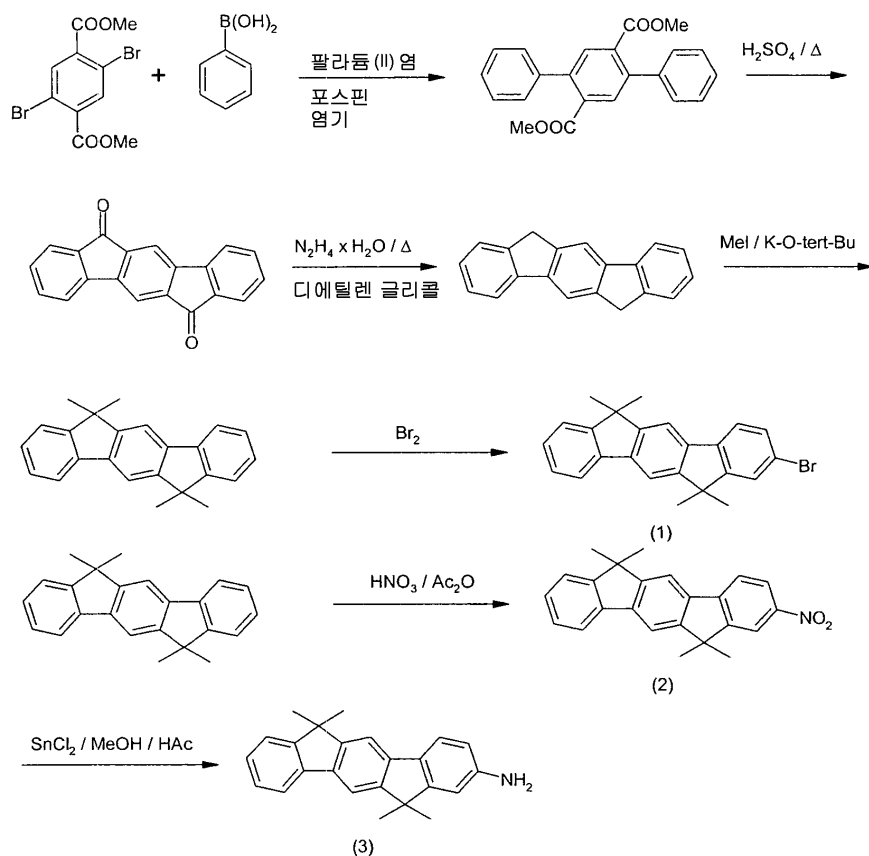
본 발명에 따른 화합물은 당업자에게 공지된 합성 단계, 예컨대 브롬화, Suzuki 커플링, Hartwig-Buchwald 커플링 등에 의해 제조할 수 있다.

[0066]

따라서, 인덴오픈플루오렌 전구체는, 예를 들어 합성 반응식 1에서 보여지는 바와 같이 제조할 수 있다: 벤젠보론산 및 1,4-디브로모-2,5-비스(메틸카르복실레이트)벤젠의 Suzuki 커플링, 이어서 강산의 작용 하의 폐환 및 환원은 비치환된 트랜스-인덴오픈플루오렌을 제공하고, 이는 알킬화제를 사용하여 알킬화될 수 있다. 이는 브롬화제를 사용한 화학양론적 반응에 의해 선택적으로 모노브롬화될 수 있거나, 질화 및 환원에 의해 해당 아미노 화합물로 전환될 수 있다. 트리스(인덴오픈플루오레닐)아민은 합성 반응식 2에서 보여지는 바와 같이 모노브로모 및 아미노 화합물의 Hartwig-Buchwald 커플링에 의해 합성될 수 있다. 비대칭 비스(인덴오픈플루오레닐)아릴아민도 마찬가지로, 합성 반응식 3에서 보여지는 바와 같이 Hartwig-Buchwald 커플링에 의해 제조될 수 있다. 트리스(인덴오픈플루오레닐)포스핀 또는 포스핀 옥시드는, 합성 반응식 4에서 보여지는 바와 같이, 리튬치환 (lithiation) 및 PCl_3 와의 반응에 의해 모노브로모인덴오픈플루오렌으로부터 합성될 수 있다. 그 후 산화에 의해 해당 포스핀 옥시드를 제공한다. 기타 친전자체, 예컨대 $AsCl_3$, 아릴 PCl_2 , $SOCl_2$, Ar_2S_2 등도 마찬가지로 여기서 이용할 수 있다. 본 발명에 따른 추가의 화합물을 유기 합성 분야의 당업자에게 공지된 방법에 의해 상기 및 유사한 합성 반응식에 따라 합성할 수 있다. 생성되는 화합물은 표준 방법에 의해 더 브롬화될 수 있고, 이에 따라 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 단량체로서 이용될 수 있다.

[0067]

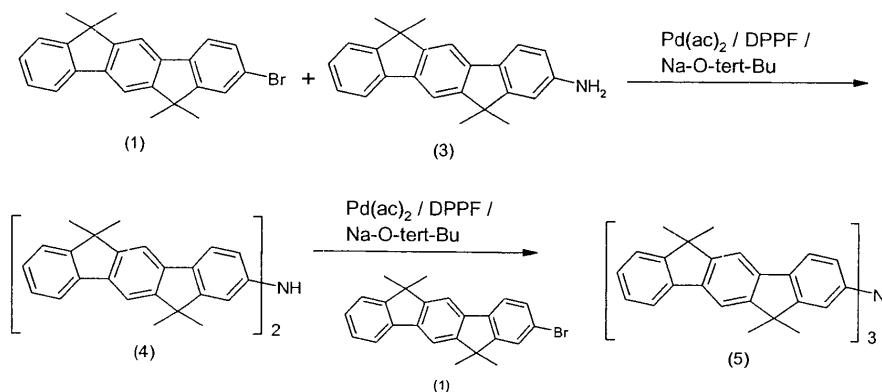
[반응식 1: 인데노플루오렌 유도체의 전구체]



[0068]

[0069]

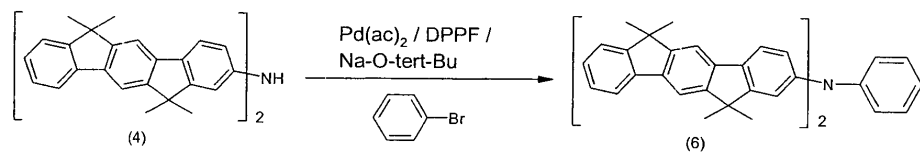
[반응식 2: 인데노플루오렌-아민 화합물]



[0070]

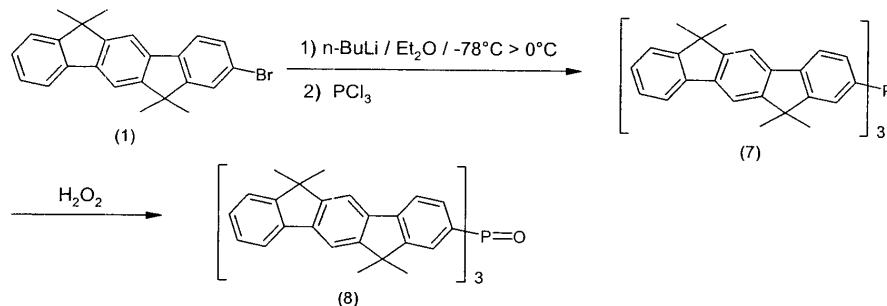
[0071]

[반응식 3: 인데노플루오렌-아민 화합물]



[0072]

[0073] [반응식 4: 인테노플루오렌-포스핀 화합물]



[0074]

유사하게 반응할 수 있는 친전자체:

[0075]

AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , 아릴 PCl_2 , 아릴 $_2\text{PCl}$, SCl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , Ar_2S_2 , Ar_2Se_2 , Ar_2Te_2 등.

[0076]

화학식 (1)의 화합물은 유기 전계발광 소자에 이용할 수 있고, 여기서 상기 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 호스트 물질과의 혼합물로서 발광층에 이용된다. 화학식 (1)의 화합물이 혼합물 중 발광 화합물 (도핑제)인 것이 바람직하다. 바람직한 호스트 물질은 화학식 (1)의 화합물보다 더 짧은 파장을 방출하거나 전혀 방출하지 않는 유기 화합물이다.

[0077]

따라서, 본 발명은 화학식 (1)의 화합물 하나 이상 및 호스트 물질 하나 이상을 포함하는 혼합물에 관한 것이다.

[0078]

화학식 (1)의 화합물을 발광 도핑제로서 이용하는 경우, 적절한 호스트 물질은 각종 종류의 물질이다. 바람직한 호스트 물질은 올리고아릴렌 (예를 들어, EP 676461에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 융합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어, EP 676461에 따른 DPVBi 또는 스피로DPVBi), 다각형 (polypodal) 금속 착체 (예를 들어, WO 04/081017에 따름), 정공 전도성 화합물 (예를 들어, WO 04/058911에 따름), 전자 전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥시드, 설폭시드 등 (예를 들어, WO 05/084081 또는 WO 05/084082에 따름) 또는 회전장애이성질체 (atropisomer) (예를 들어, 비공개 출원 EP 04026402.0에 따름)의 종류 중에서 선택한다. 특히 바람직한 호스트 물질은 나프탈렌, 안트라센 및/또는 피렌 함유 올리고아릴렌 또는 상기 화합물의 회전장애이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥시드 및 설폭시드의 종류 중에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 호스트 물질은 안트라센 및/또는 피렌 함유 올리고아릴렌 또는 상기 화합물의 회전장애이성질체, 포스핀 옥시드 및 설폭시드의 종류 중에서 선택된다.

[0079]

발광층의 혼합물 중 화학식 (1)의 화합물의 비율은 0.1 ~ 99.0 중량%, 바람직하게는 0.5 ~ 50.0 중량%, 특히 바람직하게는 1.0 ~ 20.0 중량%, 특히 1.0 ~ 10.0 중량%이다. 따라서, 층 중 호스트 물질의 비율은 1.0 ~ 99.9 중량%, 바람직하게는 50.0 ~ 99.5 중량%, 특히 바람직하게는 80.0 ~ 99.0 중량%, 특히 90.0 ~ 99.0 중량%이다.

[0080]

화학식 (1)의 화합물을, 특히 정공 수송층 및/또는 정공 주입층 중 정공 수송 물질 및/또는 정공 주입 물질로서 이용하는 것이 더욱 바람직하다. 이는, 특히, 기호 Y가 N 또는 P를 나타내는 경우 적용된다. 여기서, 상기 화합물은 전자 수용체 화합물, 예를 들어, $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445에 기재된 화합물로 도핑되는 것이 바람직할 것이다.

[0081]

화학식 (1)의 화합물이 인광 이미터 (트리플렛 (triplet) 이미터)용 매트릭스 물질로서 사용되는 것이 더욱 바람직하다. 이는, 특히 기호 Y가 C=O, P=O, S=O 또는 SO_2 를 나타내는 경우 적용된다.

[0082]

화학식 (1)의 화합물이, 형광 또는 인광 전계발광 소자 중, 특히 전자 수송층 중 전자 수송 물질로서, 및/또는 정공 차단층 중 정공 차단 물질로서 사용되는 것이 더욱 바람직하다. 이는, 기호 Y가 C=O, P=O, S=O 또는 SO_2 를 나타내는 경우 적용된다.

[0083]

화학식 (1)의 화합물은 또한 중합체 중 발광 유닛, 정공 수송 유닛, 전자 수송 유닛으로서 또는 인광 유닛에 대한 매트릭스로서 사용될 수 있다.

[0084]

화학식 (1)의 화합물이 정공 수송층 중 정공 수송 물질로서 또는 정공 주입층 중 정공 주입 물질로서 또는 전자

[0085]

수송층 중 전자 수송 물질로서 또는 정공 차단층 중 정공 차단 물질로서 사용되는 경우, 이는 100%의 비율로, 즉 상기 화합물을 순수 물질로서 사용하는 것도 바람직할 것이다.

[0086] 복수개의 발광 화합물이 동일한 층 또는 상이한 층에 사용되고, 여기서 상기 화합물 중 하나 이상이 화학식 (1)의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자가 더욱 바람직하다. 상기 화합물은 특히 바람직하게는 380 nm ~ 750 nm의 총 복수의 최대 발광을 가져서 전체적으로는 백색 발광을 나타내고, 즉, 화학식 (1)의 화합물에 추가하여, 형광 또는 인광일 수 있고, 오렌지색 또는 적색 광을 방출하는 하나 이상의 추가의 발광 화합물도 사용된다. 특히 바람직한 것은 3층 시스템이며, 여기서 상기 층 중 하나 이상은 화학식 (1)의 화합물을 포함하고, 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 발광을 나타낸다 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어, WO 05/011013 참고).

[0087] 캐소드, 애노드 및 발광층에 추가하여, 유기 전계발광 소자는 또한 추가의 층을 포함할 수 있다. 이들은 예를 들어 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및/또는 전자 주입층일 수 있다. 그러나, 여기서 상기 층 각각이 반드시 존재해야 하는 것은 아니라는 점이 지적되어야 한다. 따라서, 특히 전자 전도성 호스트 물질을 갖는 화학식 (1)의 화합물의 사용시, 유기 전계발광 소자가 별개의 전자 수송층을 포함하지 않고, 발광층이 전자 주입층 또는 캐소드에 직접 인접한 경우, 매우 양호한 결과가 또한 얻어진다. 대안으로, 호스트 물질은 또한 동시에 전자 수송층 중 전자 수송 물질로서 작용한다. 마찬가지로 유기 전계발광 소자가 별개의 정공 수송층을 포함하지 않고, 발광층이 정공 주입층 또는 애노드에 직접 인접한 것이 바람직할 것이다. 또한, 동일하거나 상이한 화학식 (1)의 화합물이 발광층 중 도핑제로서 및 정공 수송층 중 정공 전도성 화합물로서 (순수 물질로서 또는 혼합물로서) 및/또는 전자 수송층 중 전자 전도성 화합물로서 사용되는 것이 더욱 바람직할 것이다.

[0088] 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자가 더욱 바람직하다. 여기서 상기 물질은 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만, 특히 바람직하게는 10^{-7} mbar 미만의 압력에서 진공 승화 유닛중에서 증착된다.

[0089] 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 공정에 의해 또는 운반 가스 승화의 도움으로 코팅되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자도 마찬가지로 바람직하다. 여기서 물질은 10^{-5} mbar ~ 1 bar의 압력에서 도포된다.

[0090] 하나 이상의 층이, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 바람직한 인쇄 공정, 예컨대 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 (flexographic) 인쇄 또는 오프셋 인쇄에 의해, 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열적 이미징, 열 전달 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 용액으로부터 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 더욱 바람직하다. 화학식 (1)의 가용성 화합물이 상기 목적에 필요하다. 화합물의 적절한 치환에 의해 고 용해도가 달성될 수 있다.

[0091] 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계발광 소자에 사용시 종래 기술에 비하여 하기 놀라운 이점을 갖는다:

[0092] 1. 해당 소자의 효율은 종래 기술에 따른 시스템과 비교시 더 높다. 이는, 특히, 화학식 (1)의 화합물을 압 청색을 방출하는 시스템에 이미터로서 사용하는 경우 적용된다.

[0093] 2. 해당 소자의 안정성은 종래 기술에 따른 시스템과 비교시 더 높으며, 이는 특히 상당히 더 긴 수명에서 명백한 것이다.

[0094] 3. 화합물은 상당한 분해 없이 잘 승화될 수 있고, 결과적으로 처리하기 쉬우며, 따라서 종래 기술에 따른 물질보다 OLED에서 사용하기에 더 적합하다. 더 높은 열적 안정성은 가능하게는 올레핀계 이중 결합의 부재로 기인한 것일 수 있다.

[0095] 4. 화합물이 정공 주입층 또는 정공 수송층 또는 전자 수송층에 사용되는 경우, 유기 전계발광 소자는 해당 층의 층 두께에 대한 어떠한 의존성도 나타내지 않는다. 특히, 작동 전압 및 전력 효율은, 큰 층 두께에서도 불변이다. 이러한 특성은 풀 칼라 디스플레이의 제조에 있어서 산업성 중요성이 크다.

[0096] 본 출원 문맥 및 또한 하기 실시예에서, 그 목적은 OLED 및 해당 디스플레이에 대한 본 발명에 따른 화합물의 용도이다. 본 명세서의 제한에도 불구하고, 당업자는 진보성 없이 본 발명에 따른 화합물을 기타 전자 장치, 예를 들어, 몇몇 용도를 들면, 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-소멸 (field-quench) 장

치 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 광수용체 또는 또한 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)에 용이하게 추가로 사용하는 것이 가능하다. 본 발명은 또한 해당 장치 중 본 발명에 따른 화합물의 용도 및 상기 장치 자체에 관한 것이다.

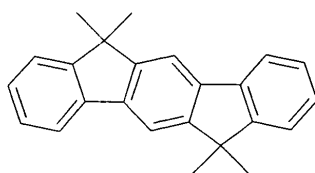
[0097] 본 발명은 하기 실시예에 의해 더 자세하게 설명되는 반면, 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예

[0098] 달리 명시하지 않는 한, 하기 합성은 보호 기체 대기 하에 수행된다. 출발 물질은 ALDRICH로부터 구입하였다 (팔라듐(II) 아세테이트, 트리-tert-부틸포스핀, 유기 화합물, 용매). 6,12-디히드로[1,2b]인테노플루오렌은 문헌 [Hadizad 등, *Org. Lett.* **2005**, 7(5), 795-595]의 방법에 의해 제조될 수 있고, [1,2b]인테노플루오렌-6,12-디온은 문헌 [Deuschel 등, *Helv. Chimica Acta* **1951**, 34, 2403]의 방법에 의해 제조될 수 있으며, 2-브로모-4,4'-디-tert-부틸비페닐은 문헌 [Tashiro 등, *J. Org. Chem.* **1979**, 44(17), 3037]의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0099] 실시예 1: 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인테노[1,2b]플루오렌-2-일)아민

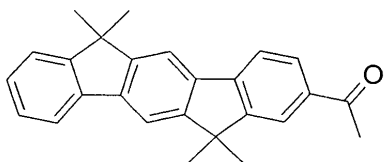
[0100] a) 6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인테노[1,2b]플루오렌



[0101]

[0102] JP 08113542에 따라 6,12-디히드로인테노[1,2b]플루오렌, 디메틸 술페이트 및 수산화나트륨 용액으로부터의 9,9-디메틸플루오렌의 제조와 유사하게 제조를 수행하였다. 수율: 이론치의 86.0%; 순도: ¹H-NMR에 따라 98%.

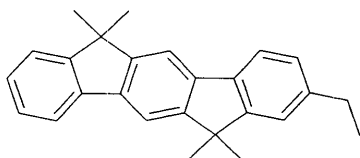
[0103] b) 2-아세틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인테노[1,2b]플루오렌



[0104]

[0105] 염화아세틸 7.8 ml (110 mmol)을 1,2-디클로로에탄 500 ml 중 염화알루미늄 16.0 g (120 mmol)의 현탁액에 적가하였다. 1,2-디클로로에탄 500 ml 중 6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인테노[1,2b]플루오렌 31.1 g (100 mmol) 용액을 상기 혼합물에 적가하였다. 혼합물을 이어서 실온에서 추가의 4시간 동안 교반하고, 얼음 1000 g 및 2N 염산 200 ml의 혼합물에 격렬하게 교반하면서 붓고, 침전된 고체를 흡입으로 여과 제거하였다. 고체를 물 500 ml로 3회 그 후 에탄올 200 ml로 3회 세정하고, 감압 하에 건조하였다. 수율: 31.1 g (88 mmol), 이론치의 88.3%; 순도: ¹H-NMR에 따라 98%

[0106] c) 2-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인테노[1,2b]플루오렌

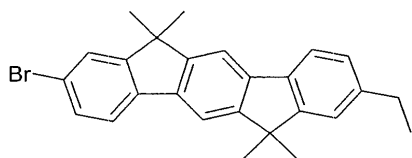


[0107]

[0108] 히드라진 수화물 23.3 ml (480 mmol)을 디에틸렌 글리콜 300 ml 중 2-아세틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인테노[1,2b]플루오렌 28.2 g (80 mmol)의 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 24시간 동안 환류하였다. 냉각 후, 5% 과산화수소 300 ml를 적가하고, 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 무색 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 물 300 ml로 3회 및 에탄올 200 ml로 3회 세정하고 감압 하에 건조하였다. 수율: 25.9

g (76 mmol), 이론치의 95.7%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 97%.

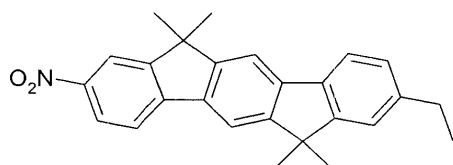
[0109] d) 2-브로모-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌



[0110]

[0111] 브롬 1.7 ml (32 mmol) 및 디클로로메탄 20 ml의 혼합물을 광 배제 하에 디클로로메탄 300 ml 중 2-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 10.2 g (30 mmol)의 용액에 적가하였다. 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반한 후, 에탄올 200 ml 그 후 포화 아황산나트륨 용액 50 ml를 첨가하였다. 무색 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 물 200 ml로 3회 및 에탄올 100 ml로 3회 세정하며, 감압 하에 건조한 후 DMF로부터 2회 재결정화하였다. 수율: 10.4 g (25 mmol), 이론치의 83.0%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 97%.

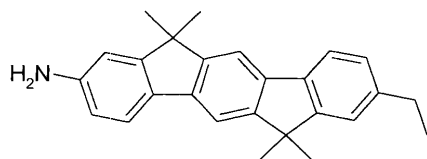
[0112] e) 2-에틸-8-니트로-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌



[0113]

[0114] 100% 질산 4 ml 및 진한 황산 5 ml의 혼합물을 광 배제 하에 0℃로 냉각된, 디클로로메탄 100 ml 중 2-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 10.2 g (30 mmol)의 격렬하게 교반된 현탁액에 적가하였다. 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 물 200 ml를 첨가하였다. 황색 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 물 200 ml로 3회 및 에탄올 100 ml로 3회 세정하고, 감압 하에 건조한 후 o-디클로로벤젠으로부터 2회 재결정화하였다. 수율: 10.8 g (28 mmol), 이론치의 93.7%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 98%.

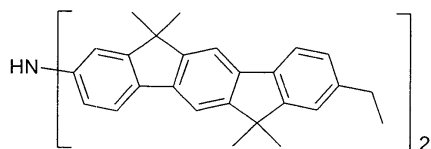
[0115] f) 2-아미노-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌



[0116]

[0117] 히드라진 수화물 4.9 ml (100 mmol) 및 이어서 새롭게 제조된 Raney 니켈 300 mg을 톨루엔 100 ml 및 에탄올 200 ml의 혼합물 중 2-에틸-8-니트로-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 9.6 g (25 mmol)의 격렬하게 교반된 환류 현탁액에 첨가하였다. 혼합물을 2시간 동안 환류되게 하고 냉각하고, 감압 하에 용매를 제거하며, 잔류물을 따뜻한 클로로포름 1000 ml에 녹이고, 용액을 실리카겔을 통해 여과하며, 맑은 용액을 100 ml로 농축하고, 에탄올 300 ml를 첨가하였다. 혼합물을 12시간 동안 정치한 후, 무색 결정을 흡입으로 여과 제거하고, 이어서 클로로포름/에탄올로부터 2회 재결정화하였다. 수율: 8.3 g (23.5 mmol), 이론치의 93.9%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 98%.

[0118] g) 비스-2-[8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-8-일]아민

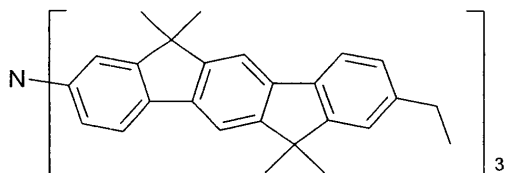


[0119]

[0120] 나트륨 tert-부톡시드 2.1 g (22 mmol), 1,1-디페닐포스포노페로센 55 mg (0.1 mmol) 및 팔라듐(II) 아세테이트 22 mg (0.1 mmol)을 톨루엔 250 ml 중 2-아미노-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌

루오렌 7.1 g (20 mmol) 및 2-브로모-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 8.3 g (20 mmol)의 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 이어서 16시간 동안 환류하였다. 혼합물을 냉각한 후, 물 250 ml를 첨가하고, 유기상을 분리하며, 실리카겔을 통해 여과한 후 30 ml로 농축하였다. 에탄올 200 ml를 첨가한 후 16시간 동안 정치하고, 결정을 흡입으로 여과 제거하며, 이어서 클로로포름/에탄올로부터 2회 재결정화하였다. 수율: 9.9 g (14 mmol), 이론치의 71.8%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 99%.

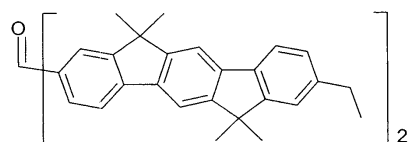
[0121] h) 트리스-2-[8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-8-일]아민



[0122]

[0123] 나트륨 tert-부톡사이드 1.2 g (12 mmol), 디-tert-부틸클로로포스핀 23.5 mg (0.13 mmol) 및 팔라듐(II) 아세테이트 22.4 mg (0.1 mmol)을 톨루엔 200 ml 중 비스[2-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-8-일]아민 6.9 g (10 mmol) 및 2-브로모-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 4.2 g (10 mmol)의 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 이어서 16시간 동안 환류하였다. 혼합물을 냉각한 후, 물 300 ml를 첨가하고, 유기상을 분리하며, 실리카겔을 통해 여과한 후 30 ml로 농축하였다. 에탄올 200 ml를 첨가하고, 16시간 동안 정치한 후, 결정을 흡입으로 여과 제거하고, 이어서 DMF로부터 7회 재결정화한 후 감압 하에 승화시켰다 ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 390^\circ\text{C}$). 수율: 5.3 g (5 mmol), 이론치의 51.6%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 99.8%.

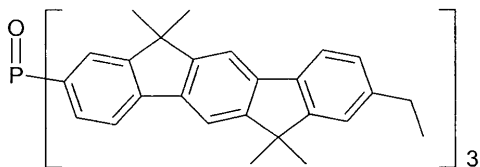
[0124] 실시예 2: 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-2-일)메론



[0125]

[0126] tert-BuLi (헥산 중 1.5M) 27.3 ml (41 mmol)를 -78°C 로 냉각된, THF 300 ml 중 2-브로모-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 8.4 g (20 mmol)의 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 8시간 동안 교반하였다. N,N-디메틸카르바모일 클로라이드 0.9 ml (10 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 실온까지 승온되게 하며, 추가로 16시간 동안 교반하고, 아세트산 10 ml 및 물 20 ml를 그 후 첨가하였다. 반응 혼합물을 감압 하에 증발시킨 후, 잔류물을 NMP 200 ml에 녹이고, 환류하며 100°C 로 냉각되게 하고, 물 50 ml를 첨가하고, 혼합물이 냉각되게 하며, 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 매 회 에탄올 100 ml로 3회 세정하였다. 생성물을 이어서 NMP로부터 5회 재결정화한 후 감압 하에 승화시켰다 ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 365^\circ\text{C}$). 수율: 4.8 g (7 mmol), 이론치의 68.8%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 99.9%.

[0127] 실시예 3: 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드



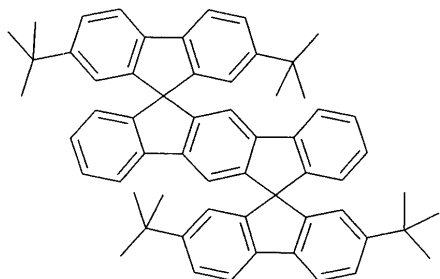
[0128]

[0129] 헥산 1.5M 중 tert-BuLi 28.7 ml (43 mmol)을 -78°C 로 냉각된, THF 300 ml 중 2-브로모-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 8.8 g (21 mmol)의 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 8시간 동안 교반하였다. 3염화인 0.6 ml (7 mmol)을 이어서 첨가하고, 혼합물을 실온으로 승온되게 하며, 추가의 16시간 동안 교반한 후, 물 20 ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 감압 하에 증발시킨 후, 잔류물을 클로로포름 200 ml에 녹이고, 35% 과산화수소 0.9 ml (10 mmol) 및 물 20 ml를 첨가하였다. 혼합물을 60°C 에서 5시간 동안 가

열하고, 냉각되게 하며, 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 매 회 물 100 ml로 3회 그리고 매 회 에탄올 100 ml로 3회 세정하였다. 이어서 생성물을 DMF로부터 5회 재결정화한 후 감압 하에 승화시켰다 ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 395^{\circ}\text{C}$). 수율: 5.4 g (5 mmol), 이론치의 72.9%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 99.9%.

[0130] 실시예 4: 2-(디-(4-테르페닐)아미노)-8-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]

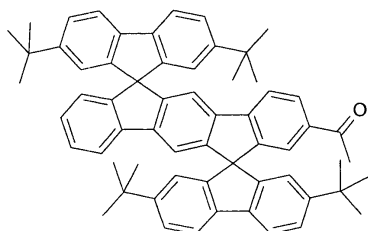
[0131] a) 디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]



[0132]

[0133] 해당 그리냐드 시약을 THF 500 ml 중 마그네슘 6.2 g (255 mmol) 및 2-브로모-4,4'-디-tert-부틸비페닐 86.3 g (250 mmol)으로부터 제조하였다. THF 500 ml 및 [1,2b]인덴노플루오렌-6,12-디온 28.8 g (100 mmol)을 추가로 상기 그리냐드 시약에 첨가하였다. 반응 혼합물을 10시간 동안 환류하고 냉각하며, 에탄올 50 ml를 첨가하고, 혼합물을 감압 하에 증발 건조하였다. 잔류물을 아세트산 1000 ml 및 진한 염산 25 ml의 혼합물 중 3시간 동안 환류하였다. 냉각 후, 무색 결정을 흡입으로 여과 제거하고, 아세트산 100 ml로 세정한 후, 매 회 에탄올 100 ml로 3회 세정하고 감압 하에 건조하였다. 이어서 생성물을 클로로벤젠으로부터 2회 재결정화하였다. 수율: 56.9 g (73 mmol), 이론치의 73.0%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 99%.

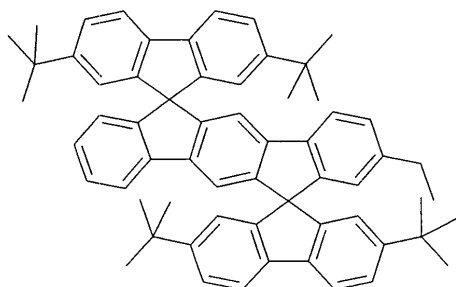
[0134] b) 2-아세틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]



[0135]

[0136] 실시예 1b와 유사한 절차. 6,6',12,12'-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌 대신, 디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌] 77.9 g (100 mmol)을 사용하였다. 후처리: 혼합물을 격렬하게 교반하면서 얼음 1000 g 및 2N 염산 200 ml의 혼합물에 붓고, 유기상을 분리하고, 물 500 ml로 3회 세정하고, 감압 하에 증발시켰다. 고체를 고온 에탄올 500 ml와 함께 교반함으로써 세정하고, 흡입으로 여과하고, 에탄올 100 ml로 세정하고, 감압 하에 건조하였다. 수율: 65.0 g (79 mmol), 이론치의 79.2%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 98%.

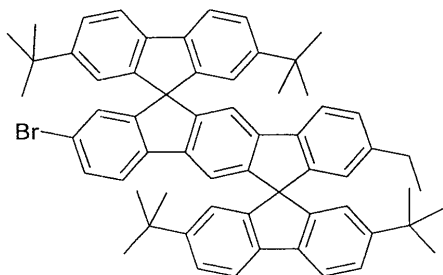
[0137] c) 2-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]



[0138]

[0139] 실시예 1c와 유사한 절차. 2-아세틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 대신, 2-아세틸-디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인데노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌] 65.8 g (80 mmol)을 사용하였다. 수율: 62.2 g (77 mmol), 이론치의 96.3%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 98%.

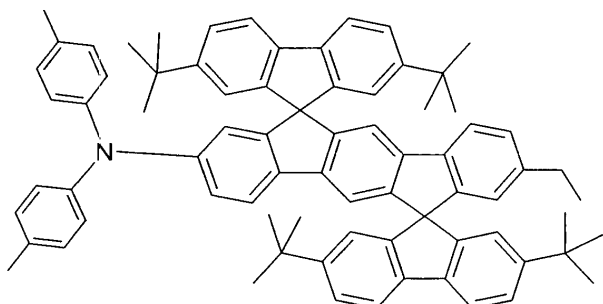
[0140] d) 2-브로모-8-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인데노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]



[0141]

[0142] 실시예 1c와 유사한 절차. 2-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 대신, 2-에틸-디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인데노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌] 24.2 g (30 mmol)을 사용하였다. 클로로벤젠으로부터 재결정화를 수행하였다. 수율: 23.3 g (26 mmol), 이론치의 87.8%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 98%.

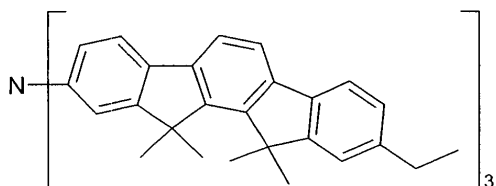
[0143] e) 2-(디(4-메틸페닐)아미노)-8-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인데노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]



[0144]

[0145] 실시예 1g와 유사한 절차. 2-브로모-8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌 대신, 2-브로모-8-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인데노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌] 8.7 g (10 mmol)을 사용하고, 비스[2-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-8-일]아민 대신, 비스(4-메틸페닐)아민 2.0 g (10 mmol)을 사용하였다. 클로로벤젠으로부터 재결정화를 수행하고, 이어서 생성물을 감압 하에 승화시켰다 ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 410^\circ\text{C}$). 수율: 6.0 g (6 mmol), 이론치의 59.7%; 순도: $^1\text{H-NMR}$ 에 따라 99.9%.

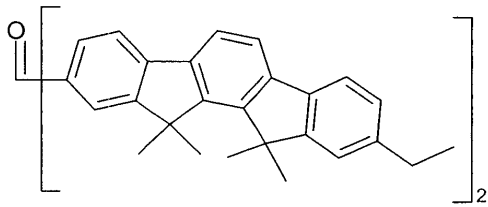
[0146] 실시예 5: 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로-시스-인데노플루오렌-2-일)아민



[0147]

[0148] 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로-시스-인데노플루오렌-2-일)아민을 실시예 1과 유사하게 합성할 수 있고, 여기서 출발 화합물인 시스-인데노플루오렌은 WO 04/113412에 따라 합성할 수 있다.

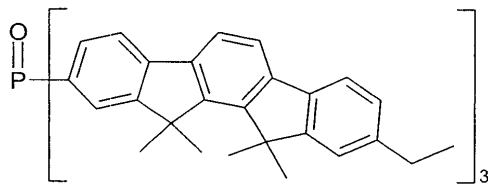
[0149] 실시예 6: 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로-시스-인덴노플루오렌-2-일)케톤



[0150]

[0151] 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로-시스-인덴노플루오렌-2-일)케톤을 실시예 2와 유사하게 합성할 수 있고, 여기서 출발 화합물인 시스-인덴노플루오렌은 WO 04/113412에 따라 합성할 수 있다.

[0152] 실시예 7: 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로-시스-인덴노플루오렌-2-일)포스핀 옥시드



[0153]

[0154] 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로-시스-인덴노플루오렌-2-일)포스핀 옥시드를 실시예 3과 유사하게 합성할 수 있고, 여기서 출발 화합물인 시스-인덴노플루오렌은 WO 04/113412에 따라 합성할 수 있다.

[0155] 실시예 8: 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)아민을 사용한 OLED의 제조

[0156] OLED를, 각 경우 특정 환경에 맞게 수정하여 (예를 들어, 최적의 효율 또는 색상을 얻기 위한 층 두께 변화) WO 04/058911에 기재된 바와 같이 일반적 방법에 의해 제조하였다.

[0157] 하기 실시예 9 ~ 15에서, 각종 OLED에 대한 결과가 제시되어 있다. 기본 구조 및 사용 물질 (정공 수송층 제외)은 더 잘 비교하기 위하여 실시예에 있어서 동일하다. 하기 구조를 갖는 OLED를 상기 언급한 일반적 방법과 유사하게 제조하였다.

[0158] 정공 주입층 (HIL) 20 nm PEDOT (물로부터 스핀 코팅됨; 독일, Goslar, H.C. Starck로부터 구입; 폴리(3,4-에틸렌 디옥시-2,5-티오펜))

[0159] 정공 수송층 (HTL) 다양한 층 두께 (표 1 참고), 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]

플루오렌-2-일)아민 (약어로 **HTM-1**, 증착됨, 실시예 1에 따라 합성됨);

[0160] 또는: 비교예로서 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미

[0161] 노)트리페닐아민 (약어로 NaphDATA, SynTec로부터 구입)

[0162] 정공 수송층 (HTL) 30 nm NPB (N-나프틸-N-페닐-4,4'-디아미노비페닐)

[0163] 발광층 (EML) 30 nm, 호스트 물질인 9,10-비스(1-나프틸-안트라센) (약어로 **H**)의 도핑층, 도핑제인 5%의 트리(2,2-디-페닐비닐)페닐]아민 (약어로 **D**, 증착됨, WO 06/000388에 따라 합성됨)으로 도핑됨

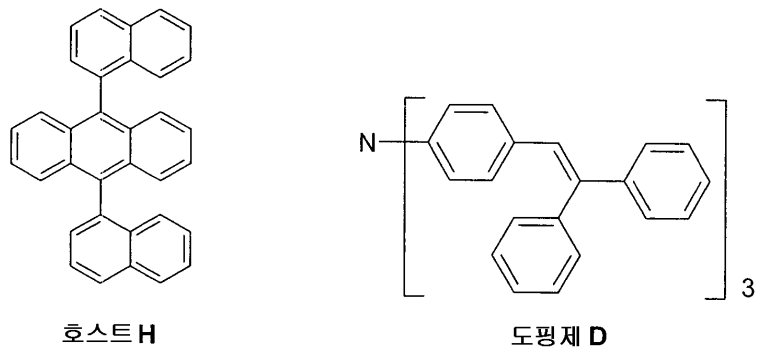
[0164] 전자 전도체 (ETL) 20 nm AlQ₃ (SynTec로부터 구입, 트리스(퀴놀리나토)알루미늄(III))

[0165] 캐소드 1 nm LiF, 상부에 150 nm Al

[0166] 상기 OLED는 표준 방법에 의해 특징지어진다; 상기 목적을 위한 전계형광 스펙트럼, 효율 (cd/A로 측정됨) 및 전력 효율 (lm/W로 측정됨)은, 전류/전압/휘도의 특징선 (characteristic line, IUL 특징선)으로부터 계산된, 휘도의 함수로서 측정되었다.

[0167] 표 1은, 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)아민을 포함하는 정공 수송층 (HTL)의 층 두께가 다양한, 몇몇 OLED (실시에 9 ~ 15)에 대한 결과를 보여준다. 비교예에서 사용된 비교 물질은 NaphDATA이다.

[0168] 호스트 물질 H는 9,10-비스(1-나프틸)안트라센이고, 사용된 도핑제는 D이다. 모두 하기에 보여진다:



[0169]

[0170] 표 1의 본 발명에 따른 실시예 11 ~ 15로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 정공 수송 물질인 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)아민을 포함하는 OLED는 종래 기술에 따른 정공 수송 물질인 NaphDATA보다 유의하게 낮은 작동 전압을 나타낸다. 더욱이, 작동 전압은 정공 수송층의 층 두께와는 관계없다. 상기 특성은 풀 칼라 디스플레이의 구축에 있어서 주요 이점인데, 왜냐하면 기본 칼라인 청색, 녹색 및 적색의 픽셀의 두께는 정공 수송층의 층 두께를 변화시킴으로써 동일하게 할 수 있기 때문이다. 따라서, 본 발명에 따른 정공 수송 물질은 소자의 전기-광학 특성에 악영향을 미치지 않고 여기서 두께 보상층으로서 작용한다. 비교예로부터 알 수 있는 바와 같이, 이는 종래 기술에 따른 정공 수송 물질 (NaphDATA)에서는 그렇지 않고: 여기서, 정공 수송층의 더 두꺼운 층 두께를 위하여 상당히 더 높은 작동 전압이 요구된다.

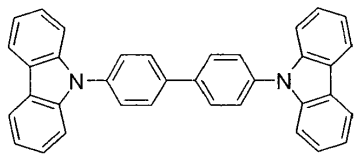
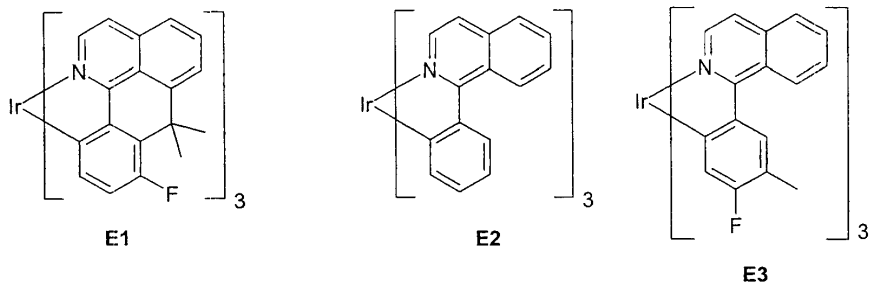
[0171] [표 1]

실시에	HTL	최대 효율 (cd/A)	1000 cd/m ² 에서의 전압 (V)	CIE
실시에 9 (비교예)	NaphDATA (30 nm)	7.9	6.6	x = 0.17; y = 0.31
실시에 10 (비교예)	NaphDATA (100 nm)	7.3	7.7	x = 0.16; y = 0.30
실시에 11	HTM-1 (30 nm)	7.9	5.8	x = 0.16; y = 0.30
실시에 12	HTM-1 (50 nm)	7.9	5.8	x = 0.16; y = 0.30
실시에 13	HTM-1 (100 nm)	8.1	5.7	x = 0.16; y = 0.30
실시에 14	HTM-1 (150 nm)	8.0	5.9	x = 0.16; y = 0.29
실시에 15	HTM-1 (200 nm)	7.8	6.0	x = 0.16; y = 0.30

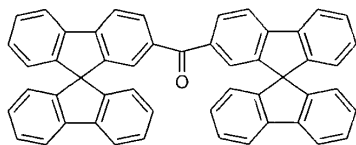
[0172]

[0173] 실시예 16: 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)케톤 및 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드를 사용한 인광 OLED의 제조

- [0174] OLED를, 각 경우 각각의 환경에 맞게 수정하여 (예를 들어, 최적의 효율 또는 색상을 얻기 위한 층 두께 변화) WO 04/093207에 기재된 바와 같이 일반적 방법에 의해 제조하였다.
- [0175] 각종 OLED에 대한 결과가 여기서 비교된다. 기본 구조, 예컨대 사용된 물질, 도핑 정도 및 이의 층 두께는 더 잘 비교하기 위하여 실시예 실험에 대하여 동일하였다. 이미터 층 중 매트릭스 물질만 바꾸었고, 실시예는 상이한 트리플릿 이미터로 수행하였다.
- [0176] 실시예 17 및 18은 이미터 층이, 매트릭스 물질로서, CBP 또는 케톤 (약어로 **케톤-1**)을 포함하는 종래 기술에 따른 비교 표준을 기재한다. 또한, 본 발명에 따른 이미터 물질인 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)케톤 및 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드로 이루어진 이미터 층을 갖는 OLED를 기재한다.
- [0177] 하기 구조를 갖는 OLED를 상기 언급한 일반적 방법과 유사하게 제조하였다:
- [0178] PEDOT 60 nm (물로부터 스핀 코팅됨; H.C. Starck로부터 구입한 PEDOT; 폴리-[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜])
- [0179] NaphDATA 20 nm (증착됨; SynTec로부터 구입한 NaphDATA; 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)트리페닐아민)
- [0180] S-TAD 20 nm (증착됨; WO99/12888에 기재된 바와 같이 제조된 S-TAD; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)-스피로비플루오렌)
- [0181] 이미터 층 CBP (증착됨; ALDRICH로부터 구입하고, 추가 정제하며, 마지막으로 또한 2회 승화시킨 CBP; 4,4'-비스-(N-카르바졸릴)비페닐) (비교 표준)
- [0182] 또는: **케톤-1** (비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)케톤 (증착됨, WO 04/093207에 따라 합성됨)) (비교 표준)
- [0183] 또는: 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)케톤 (약어로 **M1**, 증착됨, 실시예 2에 따라 합성됨),
- [0184] 또는: 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드 (약어로 **M2**, 증착됨, 실시예 3에 따라 합성됨),
- [0185] 각 경우 10%의 트리플릿 이미터 **E1** (WO 05/033244에 따라 합성됨), **E2** (US 2003/0068526에 따라 합성됨) 또는 **E3** (US 2003/0068526에 따라 합성됨)로 도핑됨
- [0186] 바토크프로인 10 nm (증착됨; ABCR로부터 구입한 BCP, 그대로 사용 (bathocuproine, BCP) 용함; 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린); 모든 실시예에서 사용되지는 않음
- [0187] AlQ₃ 10 nm (증착됨; SynTec로부터 구입한 AlQ₃; 트리스(퀴놀리노라토)알루미늄(III)), 모든 실시예에서 사용되지는 않음
- [0188] Ba/Al 3 nm Ba, 상부에 150 nm Al (캐소드로서)
- [0189] 상기 OLED는 표준 방법에 의해 특징지어지고; 상기 목적을 위한 전계발광 스펙트럼, 효율 (cd/A로 측정됨), 전력 효율 (lm/W로 측정됨)은, 전류/전압/휘도의 특징선 (IUL 특징선), 및 수명으로부터 계산된, 휘도의 함수로서 측정되었다. 수명은 1000 cd/m²의 초기 휘도가 절반으로 떨어지는 시간으로서 정의된다. 개략적으로, 사용된 트리플릿 이미터 및 비교 물질로서의 CBP 및 **케톤-1**은 하기 도시되어 있다:



CBP
(비교 매트릭스 물질)



비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)케톤
(비교 물질 케톤 -1)

[0190]

[0191]

[표 2]

실험	EML	HBL	ETL	최대 효율 (cd/A)	최대 전력 효율 (lm/W)	x, y (CIE)	1000 cd/cm ² 에서의 수명 (h)
실시예 17 (비교예)	CBP: 15% E1 (30 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	11.5	6.3	0.64, 0.36	2000 (외삽됨)
실시예 18 (비교예)	Ketone-1 : 15% E1 (30 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	10.3	7.5	0.64, 0.36	12700 (외삽됨)
실시예 19	M1 : 15% E1 (30 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	18.2	11.5	0.65, 0.35	14000 (외삽됨)
실시예 20	M2 : 15% E1 (30 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	18.7	12.3	0.64, 0.36	12000 (외삽됨)
실시예 21	M1 : 15% E1 (30 nm)	---	AlQ ₃ (10 nm)	21.7	14.3	0.65, 0.35	13500 (외삽됨)
실시예 22	M2 : 15% E1 (30 nm)	---	AlQ ₃ (10 nm)	20.9	14.8	0.64, 0.36	11500 (외삽됨)

[0192]

실험	EML	HBL	ETL	최대 효율 (cd/A)	최대 전력 효율 (lm/W)	x, y (CIE)	1000 cd/cm ² 에서의 수명 (h)
실시예 23	M1 : 15% E1 (30 nm)	---	---	23.0	15.7	0.65, 0.35	6000 (외삽됨)
실시예 24	M2 : 15% E1 (30 nm)	---	---	23.2	17.1	0.64, 0.36	5500 (외삽됨)
실시예 25 (비교예)	CBP: 15% E2 (20 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	6.3	4.7	0.68, 0.32	5000 (외삽됨)
실시예 26 (비교예)	Ketone-1 : 15% E2 (20 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	8.0	6.0	0.68, 0.32	20000 (외삽됨)
실시예 27	M1 : 15% E2 (20 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	8.8	7.7	0.69, 0.31	22000 (외삽됨)
실시예 28	M2 : 15% E2 (20 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	8.5	7.9	0.68, 0.32	21000 (외삽됨)
실시예 29 (비교예)	CBP: 15% E3 (20 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	10.3	7.3	0.66, 0.34	4000 (외삽됨)

[0193]

실험	EML	HBL	ETL	최대 효율 (cd/A)	최대 전력 효율 (lm/W)	x, y (CIE)	1000 cd/cm ² 에서의 수명 (h)
실시예 30	M1 : 15% E3 (20 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	14.6	12.3	0.67, 0.33	15000 (외삽됨)
실시예 31	M2 : 15% E3 (20 nm)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	15.7	12.6	0.66, 0.34	14500 (외삽됨)

[0194]

[0195]

전계발광 스펙트럼:

[0196]

모두 비교예인 OLED 및 또한 매트릭스 물질로서 **M1** 또는 **M2**를 포함하는 OLED 는 비슷한 색 좌표를 갖는 적색 발광을 나타낸다.

[0197]

효율:

[0198]

본 발명에 따른 매트릭스 물질 **M1** 또는 **M2**를 사용하여 제조한 OLED는 종래 기술에 따른 매트릭스 물질과 비교시 상당히 더 우수한 광도 효율 및 또한 더 우수한 전력 효율 모두를 나타낸다. 이는, 매트릭스 물질 **M1** 또는 **M2**의 사용시 낮은 작동 전압으로 인하여 특히 전력 효율에 적용되는데, 이는 기술적 관점에서 중요한 것이다.

[0199]

수명:

[0200]

본 발명에 따른 매트릭스 물질 **M1** 또는 **M2**의 사용시 달성되는 수명은 매트릭스 물질 CBP를 사용하는 비교예의 수명을 상당히 초과하고, 또한 매트릭스 물질 **케톤-1**을 사용하는 비교예의 수명도 초과한다.

[0201]

층 단일화:

[0202]

실시예 20 ~ 23에서 보여지는 바와 같이, 본 발명에 따른 매트릭스 물질 **M1** 및 **M2**를 사용하여, 전반적 전기-광학 특성 프로파일을 손상시키지 않고, 정공 차단 층이나 전자 전도 층을 포함하지 않는 OLED를 제조하는 것이 가능하다. 이는 종래 기술에 따른 매트릭스 물질의 사용시 달성될 수 없는, 제조시 상당한 이점이다.

[0203]

실시예 32: 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)케톤 및 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드를 사용한 형광 OLED의 제조

[0204]

OLED를, 각 경우 특정 환경에 맞게 수정하여 (예를 들어, 최적의 효율 및/또는 색상을 얻기 위한 층 두께 변화) WO 04/058911에 기재된 바와 같이 일반적 방법에 의해 제조하였다.

[0205]

하기 실시예 33 ~ 38에서, 각종 OLED에 대한 결과가 제시되어 있다. 기본 구조 및 사용 물질 (전자 수송층은 제외)은 더 잘 비교하기 위하여 실시예에 있어서 동일하였다. 하기 구조를 갖는 OLED를 상기 언급한 일반적 방법과 유사하게 제조하였다:

[0206]

정공 주입층 (HIL) 20 nm PEDOT (물로부터 스핀 코팅됨; 독일, Goslar, H.C. Starck로부터 구입; 폴리(3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜))

[0207]

정공 수송층 (HTL) 50 nm, 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)아민 (약어로 **HTM-1**, 증착됨, 실시예 1에 따라 합성됨)

[0208]

정공 수송층 (HTL) 30 nm NPB (N-나프틸-N-페닐-4,4'-디아미노비페닐)

[0209]

발광층 (EML) 30 nm, 호스트 물질인 9,10-비스(1-나프틸-안트라센) (약어로 **H**)의 도핑된 층, 도핑제인 5%의 트리[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]아민 (약어로 **D**, 증착됨, WO 06/000388에 따라 합성됨)으로 도핑됨

[0210]

전자 전도체 (ETL) 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)케톤 (약어로 **EL1**, 증착됨, 실시예 2에 따라 합성됨),

[0211]

또는: 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드

로인데노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드, (약
 으로 **EL2**, 증착됨, 실시예 3에 따라 합성됨),

[0212] 또는: 10 nm (증착됨; SynTec로부터 구입한 AlQ₃; 트리스
 (퀴놀리노라토)-알루미늄(III))

[0213] 캐소드 1 nm LiF, 상부에 150 nm Al

[0214] 상기 OLED는 표준 방법에 의해 특징지어지고; 상기 목적을 위한 전계발광 스펙트럼, 효율 (cd/A로 측정됨) 및
 전력 효율 (lm/W로 측정됨)은, 전류/전압/휘도의 특징선 (IUL 특징선)으로부터 계산된, 휘도의 함수로서 측정되
 었다.

[0215] 표 3은 전자 전도층 (ETL)이 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-2-일)케
 톤 또는 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드로 이
 루어진 몇몇 OLED (실시예 35 ~ 38)에 대한 결과를 나타낸다. 비교예에서 사용된 비교 물질은 종래 기술에
 따른 AlQ₃이다.

[0216] 표 3의 실시예 33 ~ 38로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 전자 수송 물질인 비스-2-(8-에틸-
 6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-2-일)케톤 또는 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라
 메틸-6,12-디히드로인데노[1,2b]플루오렌-2-일)포스핀 옥시드를 포함하는 OLED 소자는 층 두께와는 독립적인 작
 동 전압을 나타낸다. 상기 특성은 풀 칼라 디스플레이의 구축에 있어서 주요 이점인데, 왜냐하면 기본 칼라
 인 청색, 녹색 및 적색의 픽셀의 두께는 전자 수송층의 층 두께를 변화시킴으로써 동일하게 할 수 있기 때문이
 다. 따라서, 본 발명에 따른 전자 수송 물질은 소자의 전기-광학 특성에 악영향을 미치지 않고 여기서 두께
 보상층으로서 작용한다. 비교예로부터 알 수 있는 바와 같이, 이는 종래 기술에 따른 전자 수송 물질 AlQ₃
 의 경우에는 그렇지 않다.

[0217] [표 3]

실시예	ETL	최대 효율 (cd/A)	1000 cd/m ² 에서의 전압 (V)	CIE
실시예 33 (비교예)	AlQ ₃ (10 nm)	7.9	5.8	x = 0.16; y = 0.30
실시예 34 (비교예)	AlQ ₃ (30 nm)	6.2	6.6	x = 0.16; y = 0.33
실시예 35	EL-1 (10 nm)	7.8	5.4	x = 0.16; y = 0.27
실시예 36	EL-1 (30 nm)	8.2	5.5	x = 0.16; y = 0.27
실시예 37	EL-2 (10 nm)	8.0	5.2	x = 0.16; y = 0.27
실시예 38	EL-2 (30 nm)	8.3	5.3	x = 0.16; y = 0.28

[0218]

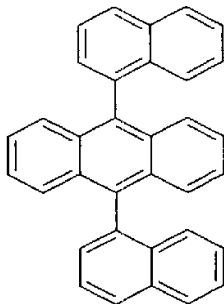
[0219] 실시예 39: 2-(디(4-메틸페닐)아미노)-8-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인데노플루오렌[1,2b]플
 루오렌-12',9"-플루오렌]을 사용한 OLED의 제조

[0220] OLED를, 각 경우 특정 환경에 맞게 수정하여 (예를 들어, 최적의 효율 및/또는 색상을 얻기 위한 층 두께 변화)
 WO 04/058911에 기재된 바와 같이 일반적 방법에 의해 제조하였다.

[0221] 하기 실시예 40 ~ 42에서, 각종 OLED에 대한 결과가 제시되어 있다. 기본 구조 및 사용 물질 (발광층은 제
 외)은 더 잘 비교하기 위하여 실시예에 있어서 동일하였다. 하기 구조를 갖는 OLED를 상기 언급한 일반적
 방법과 유사하게 제조하였다:

[0222] 정공 주입층 (HIL) 20 nm PEDOT (물로부터 스핀 코팅됨; 독일,
 Goslar, H.C. Starck로부터 구입; 폴리(3,4-에틸
 렌디옥시-2,5-티오펜))

- [0223] 정공 수송층 (HTL) 50 nm, 트리스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)아민 (약어로 **HTM-1**, 증착됨, 실시예 1에 따라 합성됨)
- [0224] 정공 수송층 (HTL) 30 nm NPB (N-나프틸-N-페닐-4,4'-디아미노비페닐)
- [0225] 발광층 (EML) 30 nm, 호스트 물질인 9,10-비스(1-나프틸-안트라센) (약어로 **H**)의 도핑된 층, 도핑제인 x% (표 2-(디-(4-메틸페닐)아미노)-8-에틸-디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌] (약어로 **D**, 증착됨, 실시예 4에 따라 합성됨)으로 도핑됨)의
- [0226] 전자 전도체 (ETL) 20 nm 비스-2-(8-에틸-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2b]플루오렌-2-일)케톤 (약어로 **EL1**, 증착됨, 실시예 2에 따라 합성됨)
- [0227] 캐소드 1 nm LiF, 상부에 150 nm Al
- [0228] 상기 OLED는 표준 방법에 의해 특징지어지고; 상기 목적을 위한 전계발광 스펙트럼, 효율 (cd/A로 측정됨) 및 전력 효율 (lm/W로 측정됨)은, 전류/전압/휘도의 특징선 (IUL 특징선)으로부터 계산된, 휘도의 함수로서 측정되었다.
- [0229] 표 4는 2-(디-(4-메틸페닐)아미노)-8-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]을 양청색 이미터로서 사용하고 도핑 정도가 다양한 몇몇 OLED (실시예 40 ~ 42)에 대한 결과를 나타낸다.
- [0230] 호스트 물질 **H**는 하기 보여지는, 9,10-비스(1-나프틸)안트라센이다:



호스트 **H**

- [0231]
- [0232] 표 1의 실시예 40 ~ 42로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 도핑제인 2-(디-(4-메틸페닐)아미노)-8-에틸디스피로[2,7-디-tert-부틸플루오렌-9,6'-인덴노플루오렌[1,2b]플루오렌-12',9"-플루오렌]을 포함하는 OLED는 유효한 양청색 발광을 나타낸다.
- [0233] [표 4]

실시예	EML	최대 효율 (cd/A)	1000 cd/m ² 에서의 전압 (V)	CIE
실시예 40	H 2% D	2.3	6.8	x = 0.10; y = 0.05
실시예 41	H 5% D	2.4	6.7	x = 0.10; y = 0.07
실시예 42	H 10% D	2.6	6.5	x = 0.11; y = 0.08

[0234]