



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월17일

(11) 등록번호 10-1979693

(24) 등록일자 2019년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 403/10 (2006.01) *C07D 401/14* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7018293

(22) 출원일자(국제) 2011년12월07일

심사청구일자 2016년09월19일

(85) 번역문제출일자 2013년07월12일

(65) 공개번호 10-2013-0130777

(43) 공개일자 2013년12월02일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/072040

(87) 국제공개번호 WO 2012/080052

국제공개일자 2012년06월21일

(30) 우선권주장

10194757.0 2010년12월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003045662 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

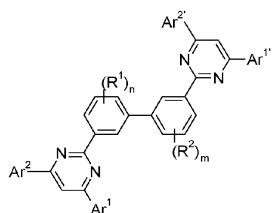
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 전자 응용을 위한 비스페리미딘

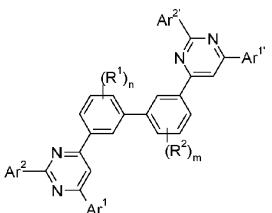
(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물, 그의 제조 방법, 및 전자 소자, 특히 전계발광 소자에서의 그의 용도에 관한 것이다. 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물은 전계발광 소자에서 전자 수송 물질로서 사용되는 경우에, 전계발광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 또는 스펙트럼 특성을 제공할 수 있다.

<화학식 I>



<화학식 II>



(72) 발명자

쥘드크네히트, 크리스티안

독일 68307 만하임 잔드호퍼 스트라쎄 283아

와타나베, 소이치

독일 68165 만하임 베르데르스트라쎄 17

레나르츠, 크리스티안

독일 67105 쉬페르스타트 한스-푸르만-스트라쎄 24

(56) 선행기술조사문헌

JP2006510732 A

JP2009021336 A

JP4523992 B1

KR1020070030759 A*

Organic Letters, 2008, Vol.10, No.5, 941-944

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

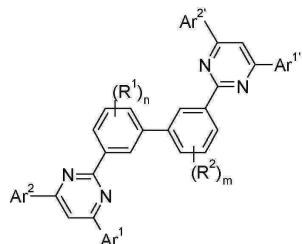
명세서

청구범위

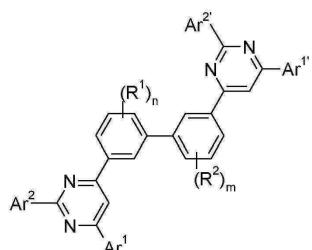
청구항 1

하기 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물:

<화학식 I>



<화학식 II>



상기 식에서,

Ar¹, Ar², Ar^{1'} 및 Ar^{2'}이 서로 독립적으로 , , , , 및 로 부터 선택된 것이고,

R¹ 및 R²는 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, F, CN, NR⁴⁵R^{45'}, C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기, E에 의해 치환되거나 또는 D가 개재된 C₁-C₂₅알콕시 기, C₆-C₂₄아릴 기, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴 기, C₂-C₃₀헥테로아릴 기, G에 의해 치환된 C₂-C₃₀헥테로아릴 기이고,

m 및 n은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

D는 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -NR⁶⁵-, -SiR⁷⁰R⁷¹-, -POR⁷²-, -CR⁶³=CR⁶⁴- 또는 -C≡C-o]고,

E는 -OR⁶⁹, -SR⁶⁹, -NR⁶⁵R⁶⁶, -COR⁶⁸, -COOR⁶⁷, -CONR⁶⁵R⁶⁶, -CN 또는 할로겐이고,

G는 E 또는 C₁-C₂₅알킬이고,

R⁴⁵ 및 R^{45'}은 서로 독립적으로 C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기 (여기서, 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자는 -NR⁴⁵-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-에 의해 대체될 수 있고/거나 1개 이상의 수소 원자는 F에 의해 대체될 수 있음), C₆-C₂₄아릴 기, 또는 C₆-C₂₄아릴옥시 기 (여기서, 1개 이상의 탄소 원자는 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있고/거나 이는 1개 이상의 비-방향족 기 R¹에 의해 치환될 수 있음)이고,

$R^{45''}$ 은 C_1-C_{25} 알킬 기 또는 C_4-C_{18} 시클로알킬 기이고,

R^{63} 및 R^{64} 는 서로 독립적으로 H , C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고;

R^{65} 및 R^{66} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이거나; 또는 R^{65} 및 R^{66} 은 함께 5 또는 6원 고리 또는 고리계를 형성하고;

R^{67} 은 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{68} 은 H ; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{69} 는 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

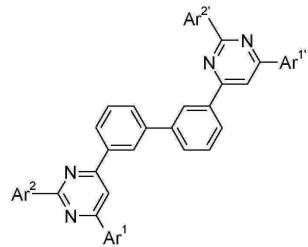
R^{70} 및 R^{71} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이고,

R^{72} 는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 IIa의 화합물인 화학식 II의 화합물:

<화학식 IIa>



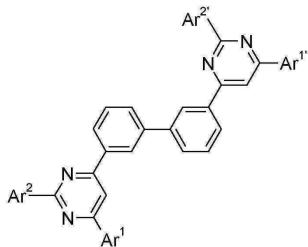
상기 식에서, Ar^1 , Ar^2 , $Ar^{1'}$ 및 $Ar^{2'}$ 은 제1항에 정의된 바와 같다.

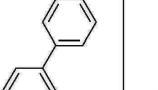
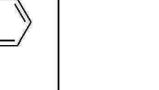
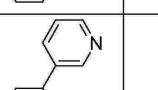
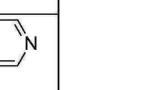
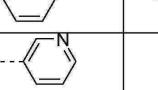
청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 화학식의 화합물:

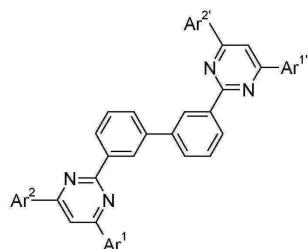


화합물	$Ar^1 = Ar^{1'}$	$Ar^2 = Ar^{2'}$
A-1		
A-2		
A-3		
A-4		
A-5		
A-6		
A-7		
A-8		

청구항 5

제1항에 있어서, 하기 화학식 Ia의 화합물인 화학식 I의 화합물:

<화학식 Ia>



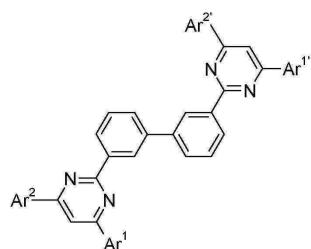
상기 식에서, Ar^1 , Ar^2 , $Ar^{1'}$ 및 $Ar^{2'}$ 은 제1항에 정의된 바와 같다.

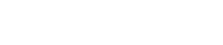
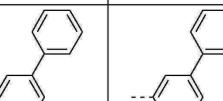
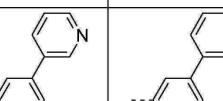
청구항 6

삭제

청구항 7

제5항에 있어서, 하기 화학식의 화합물:



화합물	$\text{Ar}^1 = \text{Ar}'^1$	$\text{Ar}^2 = \text{Ar}'^2$
B-1		
B-2		
B-3		
B-4		
B-5		
B-6		
B-7		
B-8		

청구항 8

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 전계발광 소자인 전자 소자.

청구항 10

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 전자 수송 층.

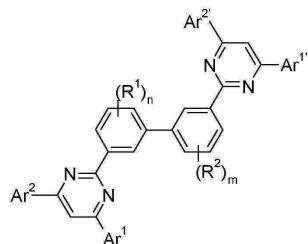
청구항 11

제8항에 따른 유기 전자 소자를 포함하는, 고정식 시각 디스플레이 장치, 조명, 안내 패널, 및 이동식 시각 디스플레이 장치로 이루어진 군으로부터 선택된 장치.

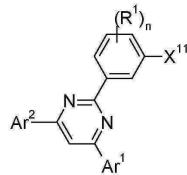
청구항 12

용매 중에서 염기 및 촉매의 존재 하에 하기 화학식 III의 화합물을 하기 화학식 IV의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 I의 화합물의 제조 방법:

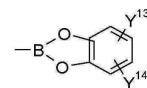
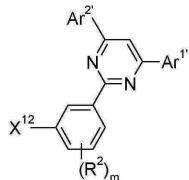
<화학식 I>



<화학식 III>



<화학식 IV>

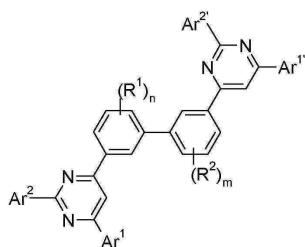
또는 $-\text{B}(\text{OY}^2)^2$ 이고, 여기서 Y^1

상기 식에서, X^{11} 은 할로겐을 나타내고, X^{12} 는 $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{B}(\text{OY}^1)^2$, $-\text{B}(\text{OY}^2)^2$ 또는 $-\text{B}(\text{OY}^3)^2$ 이고, 여기서 Y^1 은 각 경우에 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 기이고, Y^2 는 각 경우에 독립적으로 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬렌 기이고, Y^{13} 및 Y^{14} 는 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 기이고, Ar^1 , $\text{Ar}^{1'}$, Ar^2 , $\text{Ar}^{2'}$, m , n , R^1 및 R^2 는 제1항에 정의된 바와 같다.

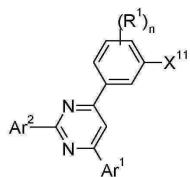
청구항 13

용매 중에서 염기 및 촉매의 존재 하에 하기 화학식 V의 화합물을 하기 화학식 VI의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 II의 화합물의 제조 방법:

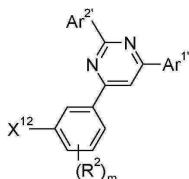
<화학식 II>

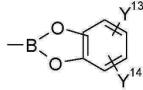
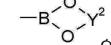


<화학식 V>



<화학식 VI>



상기 식에서, X^{11} 은 할로겐을 나타내고, X^{12} 는 $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$,  또는 이고, 여기서 Y^1 은 각 경우에 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬 기이고, Y^2 는 각 경우에 독립적으로 C_2-C_{10} 알킬렌 기이고, Y^{13} 및 Y^{14} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬 기이고, Ar^1 , $Ar^{1'}$, Ar^2 , $Ar^{2'}$, m , n , R^1 및 R^2 는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 14

제12항에 있어서, Y^2 는 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ 이고, 여기서 Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} 및 Y^{12} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬 기인 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, Y^2 는 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 인 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, Y^2 는 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ 이고, 여기서 Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} 및 Y^{12} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬 기인 제조 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, Y^2 는 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 인 제조 방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 장치는 컴퓨터의 시각 디스플레이 장치, 텔레비전의 시각 디스플레이 장치, 프린터의 시각 디스플레이 장치, 주방용 기기 및 광고 패널로 이루어진 군으로부터 선택된 고정식 시각 디스플레이 장치.

청구항 19

제11항에 있어서, 상기 장치는 휴대폰 시각 디스플레이 장치, 랩톱 시각 디스플레이 장치, 디지털 카메라 시각 디스플레이 장치, MP3 플레이어 시각 디스플레이 장치, 버스 차량 및 행선지 디스플레이, 기차 차량 및 행선지 디스플레이, 조명 장치; 키보드; 의류 품목; 가구 및 벽지로 이루어진 군으로부터 선택되는 이동식 시각 디스플레이 장치.

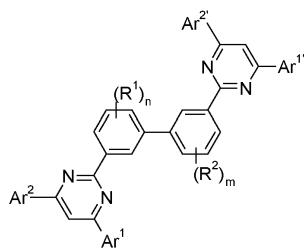
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물, 그의 제조 방법, 및 전자 소자, 특히 전계발광 소자에서의 그의 용도에 관한 것이다. 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물은 전계발광 소자에서 전자 수송 물질로서 사용되는 경우에, 전계발광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 또는 스펙트럼 특성을 제공할 수 있다.

[0002]

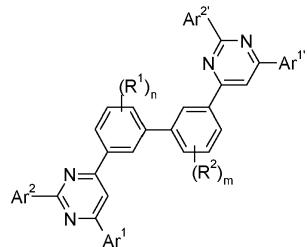
<화학식 I>



[0003]

[0004]

<화학식 II>

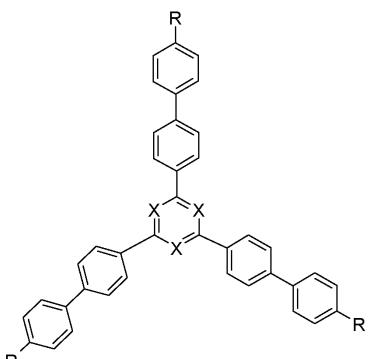


[0005]

배경기술

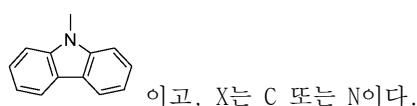
[0006]

EP-A-1,202,608은 정공 수송 층을 구성하는 화학식:



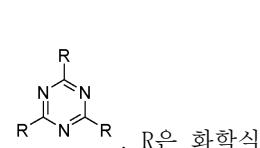
[0007]

의 카르바졸 화합물을 포함하는 EL 소자를 개시하며, 여기서 R은

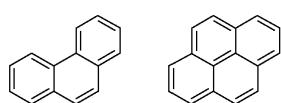


이고, X는 C 또는 N이다.

JP2002324678은 화학식 $\text{Ar}^{32}\text{Ar}^{31}\text{Ar}^{21}\text{Ar}^{22}$ 의 1종 이상의 화합물을 포함하는 발광 소자에 관한 것이며, 여기서 Ar^{11} , Ar^{21} 및 Ar^{31} 은 아릴렌 기를 나타내고, Ar^{12} , Ar^{22} 및 Ar^{32} 는 치환기 또는 수소 원자를 나타내고, Ar^{11} , Ar^{21} , Ar^{31} , Ar^{12} , Ar^{22} 및 Ar^{32} 중 적어도 1개는 축합된 고리 아릴 구조 또는 축합된 고리 헤테로아릴 구조이고; Ar은 아릴렌 기 또는 헤테로아릴렌 기를 나타내고; 2개 이상의 고리를 갖는 축합된 고리 기를 갖는 하나 이상의 아민 유도체는 발광 층에 함유된다. Ar이 헤테로아릴렌 기를 나타내는 것인 상기 화학식의 화합물의 예로서, 하기 2종의 화합물이 명확하게 언급된다:



, R은 화학식

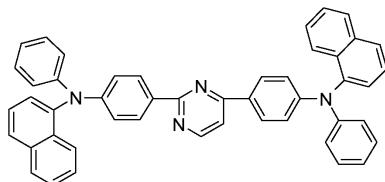


또는



의 기이다.

[0009]

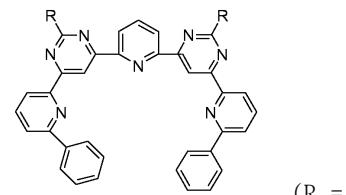


[0010] EP-A-926216은 트리아릴 아민 화합물, 예컨대 것이다.

를 사용하는 EL 소자에 관한

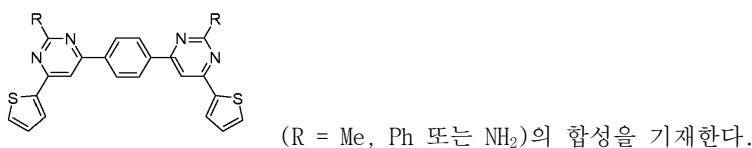
[0011] EP-A-690 053은 전계발광 물질로서, 공액계의 일부인 2개 이상의 피리미딘 고리를 함유하는 공액 화합물의 용도에 관한 것이다. EP-A-690 053에 기재된 공액 화합물은 위치 4 및 6에 치환기를 보유하지 않는 피리미딘-2,5-디일 기를 포함한다.

[0012] 문헌 [Hanan, Garry S. et al., Canadian Journal of Chemistry (1997), 75(2), 169-182]은 스틸(Stille)-유형

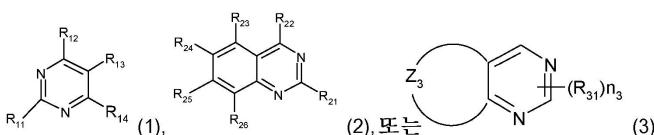


탄소-탄소 결합-형성 반응에 의해 합성된 교호 피리딘 및 피리미딘, 예를 들어 (R = H, Me, Ph)을 기재로 하는 올리고-세자리 리간드를 개시한다. 터피리딘-유사 부위는 금속 착체화에 따라 함께 배치되도록 고안되어, 정렬되고 단단하게 공간을 둔 금속 이온을 제공한다.

[0013] 문헌 [Shaker, Raafat M., Heteroatom Chemistry (2005), 16(6), 507-512]은 아미딘과 디엔아미논, 비스-칼콘 또는 일리텐말로노니트릴의 반응에 의한, 일련의 4,4'-(1,4-페닐렌)-디피리미딘, 예를 들어,



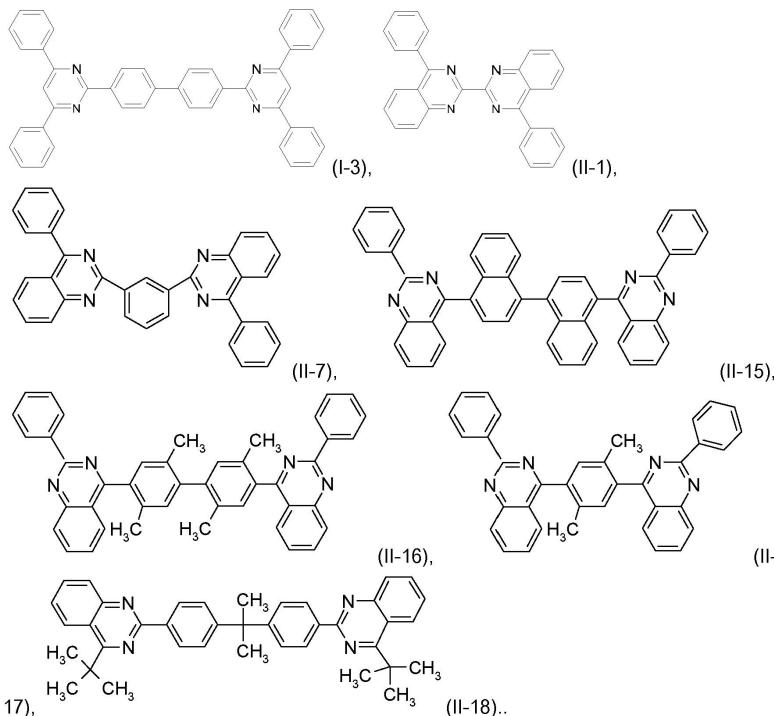
[0014] JP2003045662는 하기 화학식의 화합물을 개시한다:



[0015] [0016] 상기 식에서, R₁₁ 내지 R₁₄는 H 또는 1가 치환기이고; R₁₁ 내지 R₁₄ 중 적어도 1개는 방향족 탄화수소 기이고; R₂₁ 내지 R₂₆은 H 또는 1가 치환기이고; R₃₁은 H 또는 1가 치환기이고; n₃ = 0 ~ 2이고; Z₃은 5-원 고리이다.

[0017]

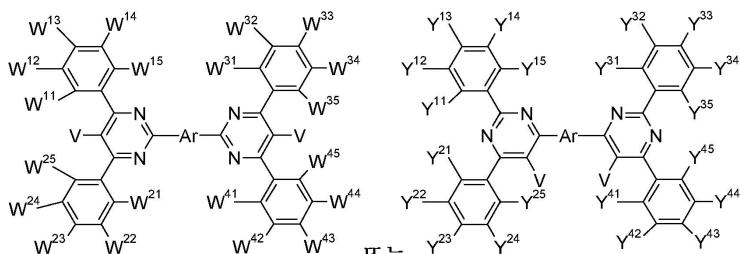
하기 "가교" 비스페리미딘이 명확하게 언급된다:



[0018]

[0019]

WO04039786은 화학식



[0020]

[0021]

의 비스페리미딘을 개시하며, 여기서



[0022]

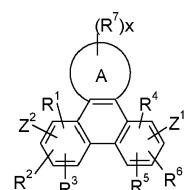
Ar은 화학식

기이다.

, 특히

또는

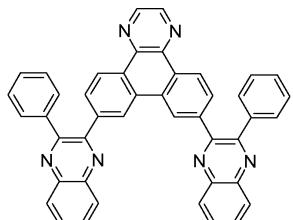
의



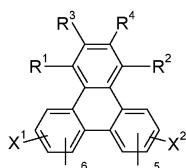
[0023]

WO2008119666은 화학식 (I)의 화합물, 그의 제조 방법, 및 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의, 특히 인광 화합물을 위한 호스트로서의 그의 용도를 개시하고 있다. 호스트는 인광 물질과 함께 작용하여 전계 발광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 또는 스펙트럼 특성을 제공할 수 있다. Z¹ 및 Z²는 화학식

의 기일 수 있고, 여기서 X^4 , X^5 및 X^6 은 서로 독립적으로 N 또는 CH이고, 단 치환기 X^4 , X^5 및 X^6 중 적어도 1개, 바람직하게는 적어도 2개는 N이고, Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로 임의로 치환된 C_6-C_{24} 아릴 또는 C_2-C_{20} 헤테로아릴이다. 하기 화합물이 명확하게 개시되어 있다:



[0024]



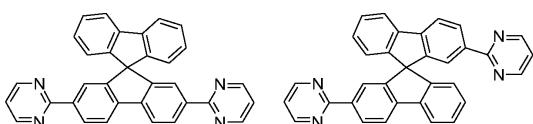
[0025] WO2009037155는 특히 인광 화합물을 위한 호스트로서의 화학식

의 화합물을 포함하는 전계발

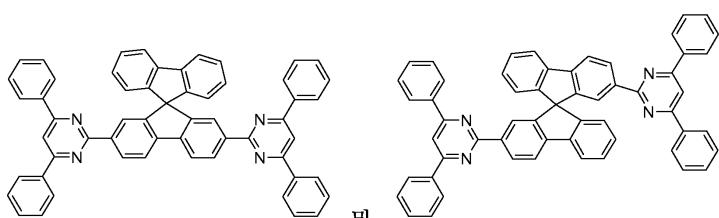
광 소자를 개시하며, 여기서 X^1 및 X^2 는 화학식 의 기일 수 있고, X^4 , X^5 및 X^6 은 서로 독립적으로 N 또는 CH이고, 단 치환기 X^4 , X^5 및 X^6 중 적어도 1개, 바람직하게는 적어도 2개는 N이고, Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로 임의로 치환된 C_6-C_{24} 아릴 또는 C_2-C_{20} 헤테로아릴이다. 호스트는 인광 물질과 함께 작용하여 전계발 광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 또는 스펙트럼 특성을 제공할 수 있다.

[0026]

WO2005053055는 하기 구조 의 화합물을 포함하는 정공 차단 층을 함유하는 EL 소자에 관한 것이며, 여기서 Q는 N 또는 CR이고, 단 1개 이상의 Q는 N이다. 하기 화합물이 예로서 제공된다:

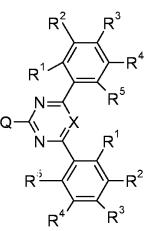
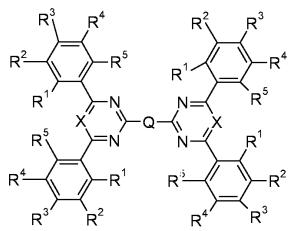


[0027]

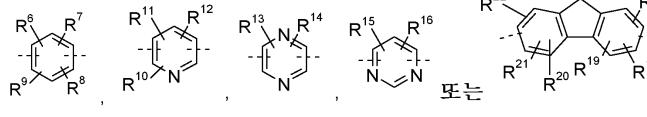


[0028]

[0029] JP2009184987은 전자 수송 물질로서의 용도를 위한 하기 구조:



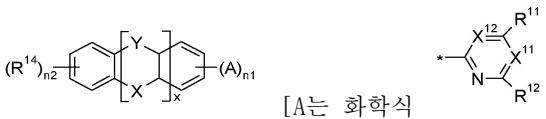
[0030] 의 화합물을 기재하며, 여기서, X는 CR 또는 N이고, Q는



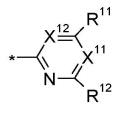
이다.

[0031] WO2009069442는 높은 발광 휘도 및 낮은 구동 전압을 갖는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다. 유기 전계발광

소자는 화학식

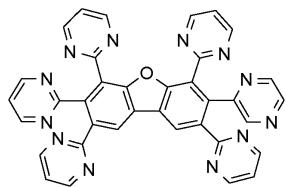


[A는 화학식

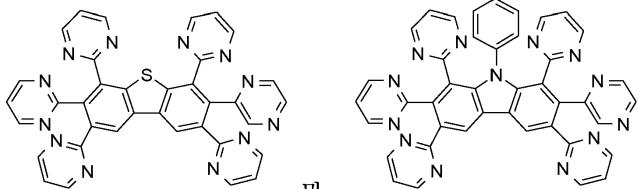


의 기이고; n1 및 n2의 합은 6 내지 8의 정수

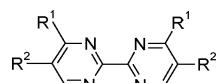
이고; X¹¹ 및 X¹² = N 또는 CR¹³이고; R¹³ 및 R¹⁴는 H 또는 치환기이지만, 결합하여 고리를 형성하지는 않고; X¹¹ 및 X¹²가 둘 다 CR¹³인 경우에, 두 기 R¹³은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; x는 0 또는 1이고, x = 1인 경우에, -Y- 및 -X-는 직접 결합 또는 -O-, -S- 또는 -N(R¹⁵)-이고; R¹⁵는 치환기임]의 하나 이상의 화합물을 포함한다. 이러한 화합물의 예를 하기에 나타낸다:



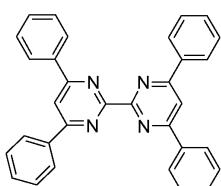
[0032]



[0033]



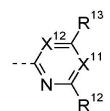
[0034] WO2009084546은 화학식 R¹-C6H3-N(R¹)-C6H3-N(R¹)R²의 2,2'-비스피리미딘을 함유하는 유기 전계발광 소자 (유기 EL 소자)를 기재한다. EL 소자의 발광 층은 인광 도편트, 및 호스트 물질로서 작용하는 비스피리미딘 화합물, 예컨



대, 예를 들어

를 포함한다.

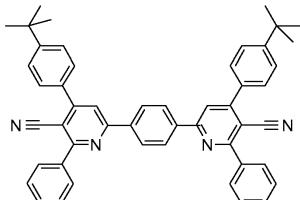
[0035] WO2009054253은 유기 전계발광 소자에 관한 것이다. 유기 전계발광 소자는 하기 화학식 Ar-(A)_n (화학식에서, Ar은 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 고리 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 나타내고, 이들 각각은 1개 이상



의 수소 원자를 함유하고; n은 3, 4 또는 5의 정수를 나타내고; A는 화학식 $\text{--} \begin{array}{c} \text{X}^{12} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{X}^{11} \end{array} \text{--} \text{R}^{13}$ 에 의해 나타내어지는 기를 나타내고, 다수의 A는 서로 동일하거나 상이할 수 있고; X^{11} 및 X^{12} 는 각각 질소 원자 또는 CR^{13} 을 나타내고; R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내지만, 이들은 함께 결합하여 고리를 형성하지는 않고; X^{11} 및 X^{12} 가 둘 다 CR^{13} 인 경우에, R^{13} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; Ar에 결합된 A 중 적어도 3개는 서로 인접한 Ar의 탄소 원자에 결합됨)에 의해 나타내어지는 하나 이상의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0036]

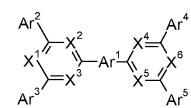
US2009102356은 전자-수송 및/또는 정공-차단 성능을 갖는 유기 화합물을 개시하며, 여기서 상기 유기 화합물은 다중-아릴 치환된 피리딘 유도체이다. 이러한 화합물의 예를 하기에 나타낸다:



[0037]

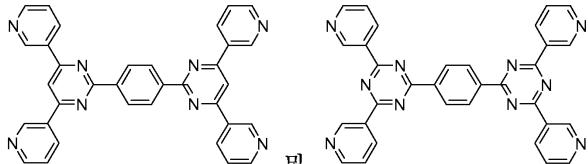
[0038]

KR2009008737은 OLED를 위한 전자 정공 주입, 전자 주입 및 수송 물질로서 하기 구조의 화합물을 기재한다.



[0039]

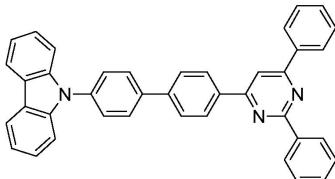
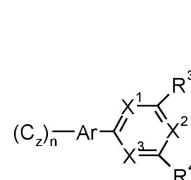
, 여기서 X^1 내지 X^6 은 N 또는 CR^0 이다. 이러한 화합물의 예를 하기에 나타낸다:



[0040]

[0041]

JP2009021336은 발광 층이 적어도 호스트 화합물 및 금속 착체를 함유하도록, 구성 층으로서 적어도 애노드, 발광 층, 전자 수송 층 및 캐소드를 갖는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다. 호스트 화합물은 화학식

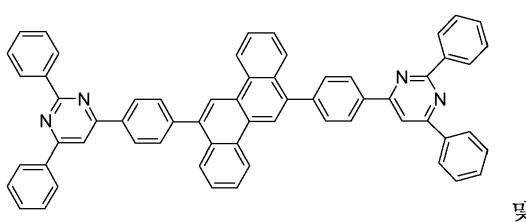


의 화합물, 예컨대, 예를 들어

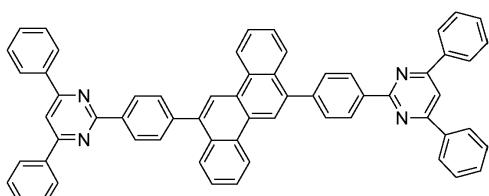
이다.

[0042]

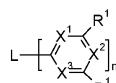
W009008353은 전자 수송 층에 안트라센보다 큰 에너지 갭을 갖는 크리센 유도체를 함유하는 유기 EL 소자를 개시한다. 하기 비스피리미딘 화합물이 명확하게 언급된다:



및



[0043]

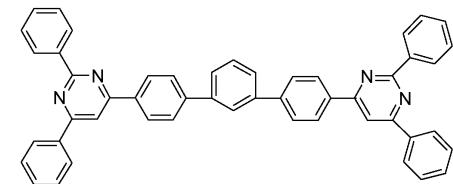
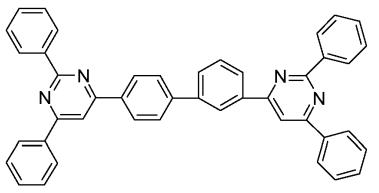


[0044] EP1724323은 하기 화학식 (1): $\text{L}-\left[\begin{array}{c} X^1 \\ | \\ X^2 \\ | \\ X^3 \end{array}\right]_n$ 에 의해 나타내어진 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자를 위한 물질에 관한 것이며, 여기서: L은 1개 이상의 메타 결합을 갖는 연결기를 나타내고;

[0045] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 50개의 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 알킬 기, 5 내지 50개의 고리 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 헤테로시클릭 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 알콕시 기, 5 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 7 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아르알킬 기, 2 내지 50개의 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 알케닐 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노 기, 5 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노 기, 7 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노 기, 6 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아릴 기, 또는 시아노 기를 나타내고;

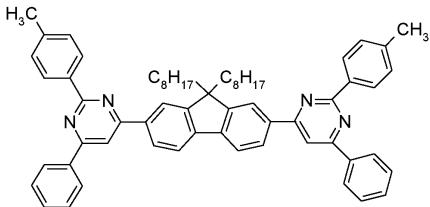
[0046] X^1 내지 X^3 은 각각 독립적으로 $=\text{CR}-$ 또는 $=\text{N}-$ 을 나타내고, X^1 내지 X^3 중 적어도 1개는 $=\text{N}-$ 을 나타내고, 여기서 R 은 6 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아릴 기, 5 내지 50개의 고리 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 헤테로시클릭 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 알킬 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 알콕시 기, 7 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아르알킬 기, 5 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 5 내지 50개의 고리 탄소 원자를 가지며 치환기를 가질 수 있는 아릴티오 기, 카르복실 기, 할로겐 원자, 시아노 기, 니트로 기 또는 히드록실 기를 나타내고;

[0047] n은 1 내지 5의 정수를 나타낸다. 하기 비스피리미딘 화합물이 명확하게 개시된다:



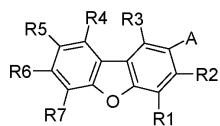
[0049] 등. 화학식 1의 화합물은 바람직하게는 발광 층에서 인광 도편트와 조합되어 호스트 물질로서 사용된다.

[0050] JP2005255561은 발광 물질에 적합한 다중-치환된 피리미딘, 예컨대, 예를 들어

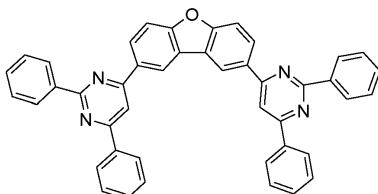


를 제조하기 위한 선택적 방법을 제공한다.

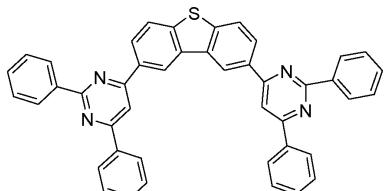
[0051] WO10090077은 하기 화학식에 의해 나타내어진 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자를 위한 물질에 관한 것이다:



[0052] (1), 예컨대, 예를 들어



[0053] 하기 화합물은 명확하게 JP2010135467에 개시된다:



[0054]

[0055] 이들 개발에도 불구하고, 전계발광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 및/또는 스펙트럼 특성을 제공하기 위한 신규한 전자 수송 물질을 포함하는 유기 발광 소자에 대한 필요가 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

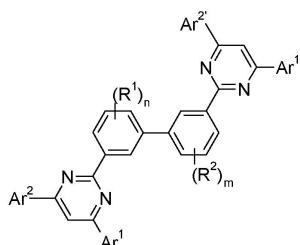
[0056] 따라서, 본 발명의 목적은, 유기 전자 소자, 특히 유기 발광 소자에서 사용되는 경우에, 우수한 효율, 우수한 작동 수명, 우수한 제조성, 우수한 스펙트럼 특성, 열 응력에 대한 높은 안정성 및/또는 낮은 작동 전압을 나타내는 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0057] 2개의 피리미딘 모이어티를 함유하는 특정 유기 화합물이 유기-전계발광 소자에 사용하기에 적합하다는 것을 발견하였다. 특히, 특정 피리미딘 유도체는 우수한 효율 및 내구성을 갖는 적합한 전자 수송 물질 또는 정공 차단 물질이다. 화합물이 전자 수송 물질로서 사용되는 경우에, 이들은 또한 정공 또는 여기자가 전자 수송 층에 들어가는 것을 막을 수 있다.

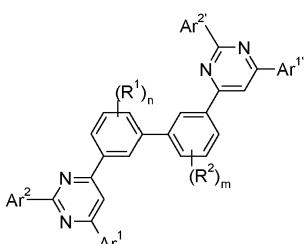
[0058] 상기 목적은 하기 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물에 의해 해결되었다.

[0059] <화학식 I>



[0060]

[0061] <화학식 II>



[0062]

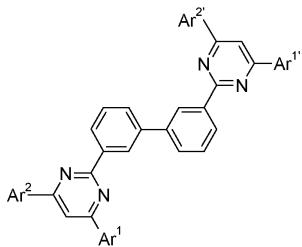
[0063] 상기 식에서,

- [0064] Ar^1 , Ar^2 , $\text{Ar}^{1'}$ 및 $\text{Ar}^{2'}$ 은 서로 독립적으로 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴 기 또는 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 헥테로아릴 기; $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 시클로알킬; $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴 기; $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴 기; $\text{C}_2\text{-C}_5$ 헥테로아릴 기; 또는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬에 의해 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 헥테로아릴 기이고,
- [0065] R^1 및 R^2 는 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, F, CN, $\text{NR}^{45}\text{R}^{45'}$, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬 기, $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 시클로알킬 기, E에 의해 치환되거나 또는 D가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알콕시 기, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴 기, G에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴 기, $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 헥테로아릴 기, 또는 G에 의해 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 헥테로아릴 기이고,
- [0066] m 및 n은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,
- [0067] D는 $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{NR}^{65}-$, $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}-$, $-\text{POR}^{72}-$, $-\text{CR}^{63}=\text{CR}^{64}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}$ 고,
- [0068] E는 $-\text{OR}^{69}$, $-\text{SR}^{69}$, $-\text{NR}^{65}\text{R}^{66}$, $-\text{COR}^{68}$, $-\text{COOR}^{67}$, $-\text{CONR}^{65}\text{R}^{66}$, $-\text{CN}$ 또는 할로겐이고,
- [0069] G는 E 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬이고,
- [0070] R^{45} 및 $\text{R}^{45'}$ 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬 기, $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 시클로알킬 기 (여기서, 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자는 $-\text{NR}^{45''}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{=O})\text{-O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(\text{=O})\text{-O}-$ 에 의해 대체될 수 있고/거나 1개 이상의 수소 원자는 F에 의해 대체될 수 있음), $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴 기, 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴옥시 기 (여기서, 1개 이상의 탄소 원자는 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있고/거나 이는 1개 이상의 비-방향족 기 R^1 에 의해 치환될 수 있음)이고,
- [0071] $\text{R}^{45''}$ 은 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬 기 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 시클로알킬 기이고,
- [0072] R^{63} 및 R^{64} 는 서로 독립적으로 H, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 $-\text{O}-$ 가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고;
- [0073] R^{65} 및 R^{66} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 $-\text{O}-$ 가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이거나; 또는 R^{65} 및 R^{66} 은 함께 5 또는 6원 고리 또는 고리계를 형성하고;
- [0074] R^{67} 은 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 $-\text{O}-$ 가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,
- [0075] R^{68} 은 H; $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 $-\text{O}-$ 가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,
- [0076] R^{69} 는 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 $-\text{O}-$ 가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,
- [0077] R^{70} 및 R^{71} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴이고,
- [0078] R^{72} 는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴이다.
- [0079] R^1 및 R^2 는 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, t-부틸 또는 페닐이다.
- [0080] m 및 n은 바람직하게는 0이다.

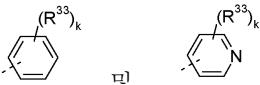
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

바람직한 실시양태에서 본 발명은 하기 화학식 Ia의 화합물에 관한 것이다.

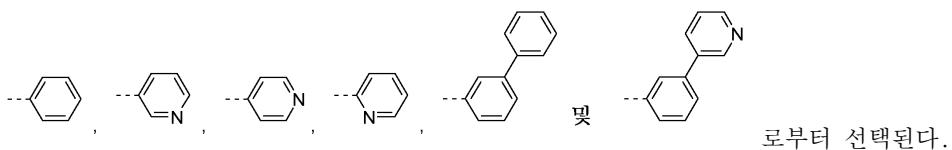
[0082] <화학식 Ia>



[0083]

[0084] 상기 식에서, Ar¹, Ar², Ar^{1'} 및 Ar^{2'}은 상기 정의된 바와 같다.[0085] 바람직하게는, Ar¹, Ar², Ar^{1'} 및 Ar^{2'}은 서로 독립적으로[0086] R³³은 C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기, C₆-C₁₀아릴 기, C₁-C₈알킬에 의해 치환된 C₆-C₁₀아릴 기, C₂-C₅헥테로아릴 기, 또는 C₁-C₈알킬에 의해 치환된 C₂-C₅헥테로아릴 기이고, k는 0, 1, 2, 3 또는 4이다.[0087] 바람직하게는 R³³은 C₁-C₈알킬 기, C₆-C₁₀아릴 기, C₁-C₈알킬에 의해 치환된 C₆-C₁₀아릴 기, C₂-C₅헥테로아릴 기, 또는 C₁-C₈알킬에 의해 치환된 C₂-C₅헥테로아릴 기이다.

[0088] k는 바람직하게는 0, 1 또는 2, 가장 바람직하게는 0이다.

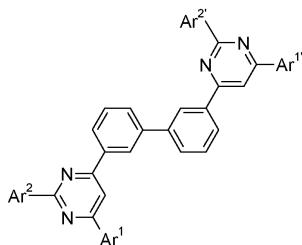
[0089] 보다 바람직하게는, Ar¹, Ar², Ar^{1'} 및 Ar^{2'}은 서로 독립적으로

로부터 선택된다.

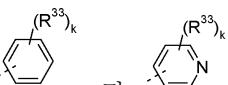
[0090] 화합물 B-1 내지 B-8이 특히 바람직하다. 특히 청구범위 제7항을 참조한다.

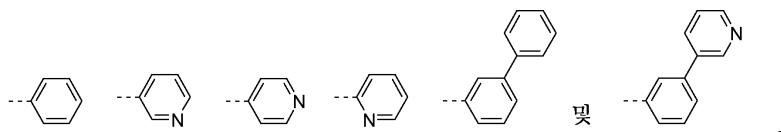
[0091] 또 다른 바람직한 실시양태에서 본 발명은 하기 화학식 IIa의 화합물에 관한 것이다.

[0092] <화학식 IIa>



[0093]

[0094] 상기 식에서, Ar¹, Ar², Ar^{1'} 및 Ar^{2'}은 특히 청구범위 제1항에 정의된 바와 같다.[0095] 바람직하게는, Ar¹, Ar², Ar^{1'} 및 Ar^{2'}은 서로 독립적으로[0096] R³³은 C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기, C₆-C₁₀아릴 기, C₁-C₈알킬에 의해 치환된 C₆-C₁₀아릴 기, C₂-C₅헥테로아릴 기, 또는 C₁-C₈알킬에 의해 치환된 C₂-C₅헥테로아릴 기이고, k는 0, 1, 2, 3 또는 4이다.[0097] 보다 바람직하게는, Ar¹, Ar², Ar^{1'} 및 Ar^{2'}은 서로 독립적으로



로부터 선택된다.

[0098]

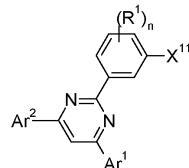
화합물 A-1 내지 A-8이 특히 바람직하다. 특히 청구범위 제4항을 참조한다.

[0099]

본 발명의 화학식 I의 화합물은, 용매 중에서 염기 및 촉매의 존재 하에 하기 화학식 III의 화합물을 하기 화학식 IV의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있다.

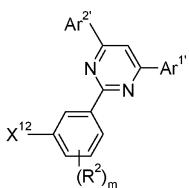
[0100]

<화학식 III>



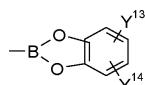
[0101]

<화학식 IV>



[0102]

상기 식에서, X^{11} 은 할로겐, 예컨대 브로모 또는 아이오도를 나타내고, X^{12} 는 $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$,



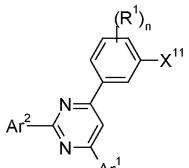
또는 $-B(OY^2)_2$ 이고, 여기서 Y^1 은 각 경우에 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬 기이고, Y^2 는 각 경우에 독립적으로 C_2-C_{10} 알킬 렌 기, 예컨대 $-CY^{3,4}-CY^{5,6}-$ 또는 $-CY^{7,8}-CY^{9,10}-CY^{11,12}-$ 이고, 여기서 Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} 및 Y^{12} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬 기, 특히 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 고, Y^{13} 및 Y^{14} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬 기이고, Ar^1 , $Ar^{1'}$, Ar^2 , $Ar^{2'}$, m , n , R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같다.

[0105]

본 발명의 화학식 II의 화합물은 용매 중에서 염기 및 촉매의 존재 하에 하기 화학식 V의 화합물을 하기 화학식 VI의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있다.

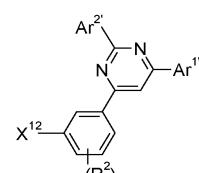
[0106]

<화학식 V>

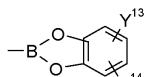


[0107]

<화학식 VI>



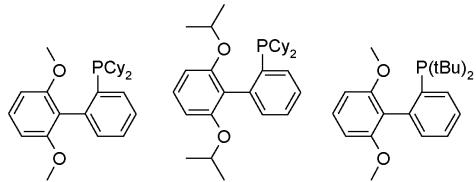
[0108]



[0110] 상기 식에서, X^{11} 은 할로겐, 예컨대 브로모 또는 아이오도를 나타내고, X^{12} 는 $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$,

또는 $-B(OY^2)_2$ 이고, 여기서 Y^1 은 각 경우에 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬 기이고, Y^2 는 각 경우에 독립적으로 C_2-C_{10} 알킬 렌 기, 예컨대 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ 이고, 여기서 Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} 및 Y^{12} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬 기, 특히 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 이고, Y^{13} 및 Y^{14} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬 기이고, Ar^1 , $Ar^{1'}$, Ar^2 , $Ar^{2'}$, m , n , R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같다. 촉매는 μ -할로(트리이소프로필포스핀)(n^3 -알릴)팔라듐(II) 유형 중 하나일 수 있다 (예를 들어 WO99/47474 참조).

[0111] 바람직하게는, 반응은 유기 용매, 예컨대 방향족 탄화수소, 또는 통상의 극성 유기 용매, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산, 또는 그의 혼합물, 가장 바람직하게는 톨루엔의 존재 하에 수행된다. 통상적으로, 용매의 양은 보론산 유도체의 mol당 1 내지 10 1의 범위에서 선택된다. 또한 바람직하게는, 반응은 불활성 분위기, 예컨대 질소 또는 아르곤 하에 수행된다. 추가로, 수성 염기, 예컨대 알칼리 금속 수산화물 또는 탄산염, 예컨대 $NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 등의 존재 하에 반응을 수행하는 것이 바람직하고, 바람직하게는 수성 K_2CO_3 용액이 선택된다. 통상적으로, 염기 대 보론산 또는 보론산 에스테르 유도체의 몰비는 0.5:1 내지 50:1의 범위, 매우 특히 1:1에서 선택된다. 일반적으로, 반응 온도는 40 내지 180°C의 범위, 바람직하게는 환류 조건 하에 선택된다. 바람직하게는, 반응 시간은 1 내지 80시간, 보다 바람직하게는 20 내지 72시간의 범위에서 선택된다. 바람직한 실시양태에서 커플링 반응 또는 중축합 반응을 위한 통상의 촉매, 바람직하게는 Pd-기재 촉매가 사용되며, 이는 WO2007/101820에 기재되어 있다. 팔라듐 화합물은, 폐쇄되어지는 결합의 수를 기준으로 하여, 1:10000 내지 1:50, 바람직하게는 1:5000 내지 1:200의 비로 첨가된다. 팔라듐(II)



염, 예컨대 $PdAc_2$ 또는 Pd_2dba_3 의 사용, 및

(여기서,

$Cy = \text{---} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{---}$ 임)로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드의 첨가가 바람직하다. 리간드는 Pd를 기준으로 하여 1:1 내지 1:10의 비로 첨가된다. 촉매를 용액 또는 혼탁액으로 첨가하는 것이 또한 바람직하다. 바람직하게는, 적절한 유기 용매, 예컨대 상기 기재된 것, 바람직하게는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, THF, 디옥산, 보다 바람직하게는 톨루엔, 또는 그의 혼합물이 사용된다. 용매의 양은 보통 보론산 유도체의 mol당 1 내지 10 1의 범위에서 선택된다.

[0112] 브로민 단위를 보유하는 피리미딘, 즉 화학식 III 및 V의 화합물의 합성은 US20070190355 및 문현 [Majid M. Heravi et al., Tetrahedron Letters 50 (2009) 662-666]에 기재된 방법과 유사하게 수행될 수 있다.

[0113] 화학식 IV 및 VI의 화합물은 촉매, 예컨대, 예를 들어 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II), 촉체 ($Pd(Cl)_2(dppf)$), 및 염기, 예컨대, 예를 들어 아세트산칼륨의 존재 하에, 용매, 예컨대, 예를 들어 디메틸 포름아미드, 디메틸 술폴시드, 디옥산 및/또는 톨루엔 중에서 화학식 III 및 화학식 V의 화합물을 $(OY^1)_2B-$

$B(OY^1)_2$, $\text{---} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{B} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{---}$ 또는 $\text{---} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{B} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{---}$ 와 반응시킴으로써 수득될 수 있다 (문현 [Prasad Appukuttan et al., Synlett 8 (2003) 1204] 참조).

[0114] 본 발명의 화합물은 전자사진 광수용체, 광전 변환기, 유기 태양 전지 (유기 광전지), 스위칭 소자, 예컨대 유기 트랜지스터, 예를 들어, 유기 FET 및 유기 TFT, 유기 발광 전계 효과 트랜지스터 (OLEFET), 이미지 센서, 염

료 레이저 및 전계발광 소자 (=유기 발광 다이오드 (OLED))에 사용될 수 있다.

[0115] 따라서, 본 발명의 추가의 대상은 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

[0116] 전자 소자는 바람직하게는 전계발광 소자이다.

[0117] 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 주로 EL 소자의 임의의 층에 사용될 수 있지만, 바람직하게는 전자 수송 물질로서 사용된다.

[0118] 따라서, 본 발명의 추가의 대상은 본 발명의 화합물을 포함하는 전자 수송 층에 관한 것이다.

[0119] 할로겐은 플루오린, 염소, 브로민 및 아이오딘이다.

[0120] C_1-C_{25} 알킬 (C_1-C_{18} 알킬)은 전형적으로 선형 또는 가능한 경우에 분지형이다. 예는 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, sec .-부틸, 이소부틸, $tert$.-부틸, n -펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n -헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n -헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n -옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n -노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다. C_1-C_8 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, sec .-부틸, 이소부틸, $tert$.-부틸, n -펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸-프로필, n -헥실, n -헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실이다. C_1-C_4 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, sec .-부틸, 이소부틸, $tert$.-부틸이다.

[0121] C_1-C_{25} 알콕시 기 (C_1-C_{18} 알콕시 기)는 직쇄 또는 분지형 알콕시 기, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n -프로포록시, 이소프로포록시, n -부톡시, sec .-부톡시, $tert$.-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 $tert$ -아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C_1-C_8 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n -프로포록시, 이소프로포록시, n -부톡시, sec .-부톡시, 이소부톡시, $tert$.-부톡시, n -펜틸옥시, 2-펜틸옥시, 3-펜틸옥시, 2,2-디메틸프로포록시, n -헥실옥시, n -헵틸옥시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥실옥시, 바람직하게는 C_1-C_4 알콕시, 예컨대 전형적으로 메톡시, 에톡시, n -프로포록시, 이소프로포록시, n -부톡시, sec .-부톡시, 이소부톡시, $tert$.-부톡시이다.

[0122] 용어 "시클로알킬 기"는 전형적으로 C_4-C_{18} 시클로알킬, 특히 C_5-C_{12} 시클로알킬, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0123] 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴 (C_6-C_{18} 아릴)은 전형적으로 페닐, 4-메틸페닐, 4-메톡시페닐, 나프틸, 특히 1-나프틸 또는 2-나프틸, 비페닐릴, 터페닐릴, 피레닐, 2- 또는 9-플루오레닐, 폐난트릴 또는 안트릴이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0124] C_2-C_{30} 헤테로아릴은 5 내지 7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합 고리계를 나타내며, 여기서 질소, 산소 또는 황은 가능한 헤테로 원자이고, 전형적으로, 6개 이상의 공액 π -전자를 갖는 5 내지 30개의 원자를 갖는 헤테로시클릭 기, 예컨대 티에닐, 벤조티오페닐, 디벤조티오페닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 폐녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 비피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 쿠놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤족사졸릴, 폐난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 폐난트롤리닐, 폐나지닐, 이소티아졸릴, 폐노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 폐녹사지닐이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0125] C_6-C_{24} 아릴 (C_6-C_{18} 아릴) 및 C_2-C_{30} 헤테로아릴 기는 바람직하게는 1개 이상의 C_1-C_8 알킬 기에 의해 치환된다.

[0126] 용어 "아릴 에테르 기"는 전형적으로 C_{6-24} 아릴옥시 기, 즉 $0-C_{6-24}$ 아릴, 예컨대, 예를 들어 폐녹시 또는 4-메톡시페닐이다.

[0127] 상기 언급된 기의 가능한 치환기는 C_1-C_8 알킬, 히드록실 기, 메르캅토 기, C_1-C_8 알콕시, C_1-C_8 알킬티오, 할로겐,

할로- C_1-C_8 알킬 또는 시아노 기이다.

[0128] 치환기, 예컨대, 예를 들어 R^1 이 기에서 1회 초과로 나타나는 경우에, 이는 각 경우에 상이할 수 있다.

[0129] 어구 "G에 의해 치환된"은 1개 이상, 특히 1 내지 3개의 치환기 G가 존재할 수 있음을 의미한다.

[0130] 상기된 바와 같이, 상기 언급된 기는 E에 의해 치환되고/거나, 원하는 경우에, D가 개재될 수 있다. 개재는 물론 단일 결합에 의해 서로 연결된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 기의 경우에 단지 가능하며; C_6-C_{18} 아릴에는 개재되지 않고, 개재된 아릴알킬은 알킬 잔기 내에 단위 D를 함유한다. 1개 이상의 E에 의해 치환되고/거나 1개 이상의 단위 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬은 예를 들어 $(CH_2CH_2O)_{1-9}R^x$ (여기서, R^x 는 H 또는 C_1-C_{10} 알킬 또는 C_2-C_{10} 알카노일 (예를 들어, $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$), $CH_2-CH(OR^{y'})-CH_2-O-R^y$ (여기서, R^y 는 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, 페닐, C_7-C_{15} 페닐알킬이고, $R^{y'}$ 는 R^y 와 동일한 정의를 포함하거나 또는 H임);

[0131] C_1-C_8 알킬렌-COO-R^z, 예를 들어 CH_2COOR^z , $CH(CH_3)COOR^z$, $C(CH_3)_2COOR^z$ (여기서, R^z 는 H, C_1-C_{18} 알킬, $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ 이고, R^x 는 상기 제시된 정의를 포함함);

[0132] $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$; $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 이다.

[0133] 본원의 유기 전자 소자는 예를 들어 유기 태양 전지 (유기 광전지), 스위칭 소자, 예컨대 유기 트랜지스터, 예를 들어 유기 FET 및 유기 TFT, 유기 발광 전계 효과 트랜지스터 (OLEFET) 또는 유기 발광 다이오드 (OLED)이고, OLED가 바람직하다.

[0134] 본원은, 바람직하게는 유기 전자 소자에서 전자 수송 층으로서의 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 용도에 관한 것이다.

[0135] 따라서, 본원은 또한 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함하는 유기 층, 특히 전자 수송 층에 관한 것이다.

[0136] 유기 전자 소자의 적합한 구조는 당업자에게 공지되어 있고, 하기 구체화되어 있다.

[0137] 유기 트랜지스터는 일반적으로 정공 수송 능력 및/또는 전자 수송 능력을 갖는 유기 층으로부터 형성된 반도체 층; 전도성 층으로부터 형성된 게이트 전극; 및 반도체 층과 전도성 층 사이에 도입된 절연 층을 포함한다. 소스 전극 및 드레인 전극을 이러한 배치로 탑재하여 트랜지스터 소자를 제조한다. 또한, 당업자에게 공지된 추가의 층이 유기 트랜지스터에 존재할 수 있다.

[0138] 유기 태양 전지 (광전 변환 소자)는 일반적으로, 평행으로 배치된 2개의 플레이트-형 전극 사이에 존재하는 유기 층을 포함한다. 유기 층은 벳살-형 전극 상에 배열될 수 있다. 유기 층의 부위와 관련된 특정한 제한은 없으며, 전극의 물질과 관련된 특정한 제한은 없다. 그러나, 평행으로 배치된 플레이트-형 전극이 사용되는 경우에, 1개 이상의 전극이 바람직하게는 투명 전극, 예를 들어 ITO 전극 또는 플루오린-도핑된 산화주석 전극으로부터 형성된다. 유기 층은 2개의 서브층, 즉 p-형 반도체 특성 또는 정공 수송 능력을 갖는 층, 및 n-형 반도체 특성 또는 전자 수송 능력을 갖도록 형성된 층으로부터 형성된다. 또한, 당업자에게 공지된 추가의 층이 유기 태양 전지에 존재하는 것이 가능하다. 전자 수송 능력을 갖는 층은 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함할 수 있다.

[0139] 본 발명은 추가로, 애노드 An 및 캐소드 Ka, 애노드 An과 캐소드 Ka 사이에 배치된 발광 층 E, 캐소드 Ka와 발광 층 E 사이에 배치된 전자 수송 층, 및 적절한 경우에, 정공/여기자에 대한 1개 이상의 차단 층, 전자/여기자에 대한 1개 이상의 차단 층, 1개 이상의 정공 주입 층, 1개 이상의 정공 수송 층 및 1개 이상의 전자 주입 층으로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 추가의 층을 포함하며, 여기서 전자 수송 층은 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

[0140] 본 발명의 OLED의 구조

[0141] 따라서 본 발명의 유기 발광 다이오드 (OLED)는 일반적으로 하기 구조를 갖는다:

[0142] 애노드 (An) 및 캐소드 (Ka), 및 애노드 (An)와 캐소드 (Ka) 사이에 배치된 발광 층 E, 및 캐소드 Ka와 발광 층

E 사이에 배치된 전자 수송 층.

[0143] 본 발명의 OLED는, 예를 들어 - 바람직한 실시양태에서 - 하기 층으로부터 형성될 수 있다:

[0144] 1. 애노드

[0145] 2. 정공 수송 층

[0146] 3. 발광 층

[0147] 4. 정공/여기자에 대한 차단 층

[0148] 5. 전자 수송 층

[0149] 6. 캐소드

[0150] 상기 언급된 구조와 상이한 층 순서가 또한 가능하고, 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, OLED가 상기 언급된 모든 층을 갖지 않는 것이 가능할 수 있고; 예를 들어, 층 (1), (3), (4), (5) 및 (6)을 갖는 OLED가 마찬가지로 적합하다. 또한, OLED는 정공 수송 층 (2)와 발광 층 (3) 사이에 전자/여기자에 대한 차단 층을 가질 수 있다.

[0151] 또한, 다수의 상기 언급된 기능 (전자/여기자 차단제, 정공/여기자 차단제, 정공 주입, 정공 수송, 전자 주입, 전자 수송)이 1개의 층에서 조합되고, 예를 들어 이러한 층에 존재하는 단일 물질에 의해 추정되는 것이 가능하다. 예를 들어, 정공 수송 층에 사용된 물질은, 한 실시양태에서, 여기자 및/또는 전자를 동시에 차단할 수 있다.

[0152] 더욱이, 상기 구체화된 것 중에서 OLED의 개별 층은 또한 2개 이상의 층으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 정공 수송 층은 정공이 전극으로부터 주입되는 층, 및 정공-주입 층으로부터 발광 층으로 정공을 수송하는 층으로부터 형성될 수 있다. 전자 수송 층은 마찬가지로 복수의 층, 예를 들어 전자가 전극에 의해 주입되는 층, 및 전자 주입 층으로부터 전자를 수용하여 이를 발광 층으로 수송하는 층으로 이루어질 수 있다. 언급된 이들 층은 각각 에너지 수준, 열 저항 및 전하 캐리어 이동성, 및 또한 유기 층 또는 금속 전극으로 특정된 층의 에너지 차이와 같은 인자에 따라 선택된다. 당업자는 본 발명에 따라 발광체 물질로서 사용된 유기 화합물에 최적으로 부합되도록 OLED의 구조를 선택할 수 있다.

[0153] 특히 효율적인 OLED를 수득하기 위해, 예를 들어, 정공 수송 층의 HOMO (최고 점유 분자 궤도)는 애노드의 일함수에 부합되어야 하고, 전자 수송 층의 LUMO (최저 비점유 분자 궤도)는 캐소드의 일함수에 부합되어야 하며, 단 상기 언급된 층이 본 발명의 OLED에 존재한다.

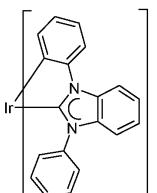
[0154] 애노드 (1)은 양전하 캐리어를 제공하는 전극이다. 이는, 예를 들어, 금속, 다양한 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 다양한 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 물질로부터 형성될 수 있다. 대안적으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적합한 금속은 금속 및 주족의 금속, 전이 금속 및 란타노이드의 합금, 특히 원소 주기율표의 Ib, IVa, Va 및 VIIa족의 금속, 및 VIIIA족의 전이 금속을 포함한다. 애노드가 투명해야 할 경우에, 일반적으로 원소 주기율표 (IUPAC 버전)의 IIb, IIIb 및 IVb족의 혼합된 금속 산화물, 예를 들어 인듐 주석 산화물(ITO)을 사용한다. 마찬가지로 애노드 (1)이, 예를 들어 문헌 [Nature, Vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992)]에 기재된 바와 같이, 유기 물질, 예를 들어 폴리아닐린을 포함하는 것이 가능하다. 애노드 또는 캐소드 중 적어도 어느 하나가 적어도 부분적으로 투명하여, 형성된 광의 방출을 가능하게 해야 한다. 애노드 (1)을 위해 사용되는 물질은 바람직하게는 ITO이다.

[0155] 본 발명의 OLED의 층 (2)를 위한 적합한 정공 수송 물질은, 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 18, pages 837 to 860, 1996]에 개시되어 있다. 정공-수송 분자 및 중합체 둘 다는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있다. 전형적으로 사용되는 정공-수송 분자는 트리스[N-(1-나프틸)-N-(페닐아미노)]트리페닐아민 (1-나프DATA), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (α -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD), 테트라카스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), α -페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라카스(4-메틸페닐)-

(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민 (TDTA), 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민 (TCTA), N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (β -NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-TPD), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌 (DMFL-TPD), 디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]시클로헥산, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2-디메틸벤지딘, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘, 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄 (F4-TCNQ), 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민, 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민, 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴 (PPDN), N,N,N',N'-테트라카이스(4-메톡시페닐)벤지딘 (MeO-TPD), 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (MeO-스피로-TPD), 2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (2,2'-MeO-스피로-TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]벤지딘 (NTNPB), N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디페닐아미노)페닐]벤지딘 (NPNPB), N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤지딘-1,4-디아민 (β -NPP), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌 (DPFL-TPD), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌 (DPFL-NPB), 2,2',7,7'-테트라카이스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-TAD), 9,9-비스[4-(N,N-비스(비페닐-4-일)아미노)페닐]-9H-플루오렌 (BPAPF), 9,9-비스[4-(N,N-비스(나프탈렌-2-일)아미노)페닐]-9H-플루오렌 (NPAPF), 9,9-비스[4-(N,N-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스페닐아미노)페닐]-9H-플루오렌 (NPBAPF), 2,2',7,7'-테트라카이스[N-나프탈렌(페닐)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-2NPB), N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (PAPB), 2,7-비스[N,N-비스(9,9-스피로비플루오렌-2-일)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-5), 2,2'-비스[N,N-비스(비페닐-4-일)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (2,2'-스피로-DBP), 2,2'-비스(N,N-디페닐아미노)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-BPA), 2,2',7,7'-테트라(N,N-디톨릴)아미노스피로비플루오렌 (스피로-TTB), N,N,N',N'-테트라나프탈렌-2-일벤지딘 (TNB), 포르피린 화합물 및 프탈로시아닌, 예컨대 구리 프탈로시아닌 및 산화티타늄 프탈로시아닌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 전형적으로 사용되는 정공-수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란 및 폴리아닐린으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 중합체, 예컨대 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트로 정공-수송 분자를 도핑함으로써 정공-수송 중합체를 수득하는 것이 마찬가지로 가능하다. 적합한 정공-수송 분자는 상기에 이미 언급된 분자이다.

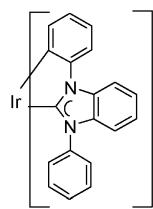
[0156]

또한 - 한 실시양태에서 - 카르벤 착체를 정공 수송 물질로서 사용하는 것이 가능하고, 하나 이상의 정공 수송 물질의 밴드 캡은 일반적으로, 사용되는 발광체 물질의 밴드 캡보다 크다. 본원의 맥락에서, "밴드 캡"은 삼중항 에너지를 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 카르벤 착체는, 예를 들어, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은 카르벤 착체이다. 적합한 카르벤 착체의 한 예는 화학식:



[0157]

을 갖는 fac-이리듐-트리스(1,3-디페닐벤즈이미다졸린-2-일리덴-C,C²⁺) ($\text{Ir}(\text{dpbic})_3$)이며, 이는 예를 들어 WO2005/019373에 개시되어 있다. 바람직하게는, 정공 수송 층은 산화몰리브데늄 (MoO_x), 특히 MoO_3 , 또는 산화



레늄 (ReO_x), 특히 ReO_3 으로 도핑된 화학식의 화합물을 포함한다. 도편트는 도편트 및 카르벤 착체의 양을 기준으로 하여 0.1 중량%부터, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 15 중량%의 양으로 함유된다.

[0159] 발광 층 (3)은 하나 이상의 발광체 물질을 포함한다. 원칙적으로, 형광 또는 인광 방출체일 수 있고, 적합한 발광체 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 하나 이상의 발광체 물질은 바람직하게는 인광 방출체이다. 바람직하게 사용되는 인광 방출체 화합물은 금속 치체, 특히 금속 Ru, Rh, Ir, Pd 및 Pt의 치체, 특히 Ir의 치체를 기재로 하며, 중요성이 증가되었다.

[0160] 본 발명의 OLED에서 사용하기에 적합한 금속 치체는, 예를 들어, 문현 WO 02/60910 A1, US 2001/0015432 A1, US 2001/0019782 A1, US 2002/0055014 A1, US 2002/0024293 A1, US 2002/0048689 A1, EP 1 191 612 A2, EP 1 191 613 A2, EP 1 211 257 A2, US 2002/0094453 A1, WO 02/02714 A2, WO 00/70655 A2, WO 01/41512 A1, WO 02/15645 A1, WO 2005/019373 A2, WO 2005/113704 A2, WO 2006/115301 A1, WO 2006/067074 A1, WO 2006/056418, WO 2006121811 A1, WO 2007095118 A2, WO 2007/115970, WO 2007/115981, WO 2008/000727, WO2010129323, WO2010056669 및 WO10086089에 기재되어 있다.

[0161] 발광 층은 바람직하게는 하기 화학식 IX의 화합물을 포함하며, 이는 WO 2005/019373 A2에 기재되어 있다.

[0162] <화학식 IX>



[0163]

상기 식에서, 기호는 하기 의미를 갖는다:

[0165] M은 각각의 금속 원자에 대해 가능한 임의의 산화 상태의 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원자이고;

[0166] 카르벤은 비하전 또는 일음이온성이고, 한자리, 두자리 또는 세자리일 수 있는 카르벤 리간드이고, 카르벤 리간드는 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

[0167] L은 일음이온성 또는 이음이온성 리간드이고, 이는 한자리 또는 두자리일 수 있고;

[0168] K는 포스핀; 포스포네이트 및 그의 유도체, 아르세네이트 및 그의 유도체; 포스파이트; CO; 피리딘; M¹과 π 치체를 형성하는 니트릴 및 공액 디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 비하전 한자리 또는 두자리 리간드이고;

[0169] n1은 카르벤 리간드의 수이고, 여기서 n1은 1 이상이고, n1 > 1인 경우에 화학식 I의 치체 중 카르벤 리간드는 동일하거나 상이할 수 있고;

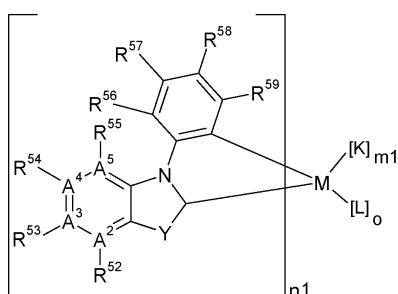
[0170] m1은 리간드 L의 수이고, 여기서 m1은 0 또는 ≥ 1일 수 있고, m1 > 1인 경우에 리간드 L은 동일하거나 상이할 수 있고;

[0171] o는 리간드 K의 수이고, 여기서 o는 0 또는 ≥ 1일 수 있고, o > 1인 경우에 리간드 K는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0172] 여기서, n1 + m1 + o의 합은 금속 원자의 산화 상태 및 배위수, 및 리간드 카르벤, L 및 K의 자리수, 및 또한 리간드, 카르벤 및 L의 전하에 따라 좌우되고, 단 n1은 1 이상이다.

[0173] 하기 화학식 IXa의 금속-카르벤 치체가 보다 바람직하며, 이는 미국 특허 출원 번호 61/286046, 61/323885 및 유럽 특허 출원 10187176.2 (WO2011073149)에 기재되어 있다.

[0174] <화학식 IXa>



[0175]

- [0176] 상기 식에서, M, n1, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵, R⁵⁶, R⁵⁷, R⁵⁸, R⁵⁹, K, L, m1 및 o는 각각 하기와 같이 정의된다:
- [0177] M은 Ir 또는 Pt이고,
- [0178] n1은 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이고,
- [0179] Y는 NR⁵¹, O, S 또는 C(R²⁵)₂이고,
- [0180] A², A³, A⁴, 및 A⁵는 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2 A = 질소 원자이고, 1개 이상의 탄소 원자는 고리에서 2개의 질소 원자 사이에 존재하고,
- [0181] R⁵¹은, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 6 내지 30개의 탄소 원자를 임의로 보유하는 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 치환 또는 비치환된 혜테로아릴 라디칼이고,
- [0182] R⁵², R⁵³, R⁵⁴ 및 R⁵⁵는 각각, A², A³, A⁴ 및/또는 A⁵가 N인 경우에, 자유 전자 쌍이거나, 또는 A², A³, A⁴ 및/또는 A⁵가 C인 경우에, 각각 독립적으로 수소, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 6 내지 30개의 탄소 원자를 임의로 보유하는 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 치환 또는 비치환된 혜테로아릴 라디칼이거나, 또는
- [0183] R⁵³ 및 R⁵⁴는 A³ 및 A⁴와 함께, 1개 이상의 추가의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 임의로 치환된, 불포화 고리를 형성하고,
- [0184] R⁵⁶, R⁵⁷, R⁵⁸ 및 R⁵⁹는 각각 독립적으로, 수소, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로혜테로알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 6 내지 30개의 탄소 원자를 임의로 보유하는 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 치환 또는 비치환된 혜테로아릴 라디칼, 공여자 또는 수용자 작용을 하는 기이거나, 또는
- [0185] R⁵⁶ 및 R⁵⁷, R⁵⁷ 및 R⁵⁸ 또는 R⁵⁸ 및 R⁵⁹는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하고/거나,
- [0186] A⁵가 C인 경우에, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 함께, 혜테로원자, 방향족 단위, 혜테로방향족 단위 및/또는 관능기를 임의로 포함하고, 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하며, 여기에 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된, 5- 내지 8-원 고리가 임의로 융합되고,
- [0187] R²⁵는 독립적으로 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 1개 이상의 혜테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 6 내지 30개의 탄소 원자를 임의로 보유하는 치환 또는 비

치환된 아릴 라디칼, 1개 이상의 헤테로원자가 임의로 개재되고, 1개 이상의 관능기를 임의로 보유하고, 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤�테로아릴 라디칼이고,

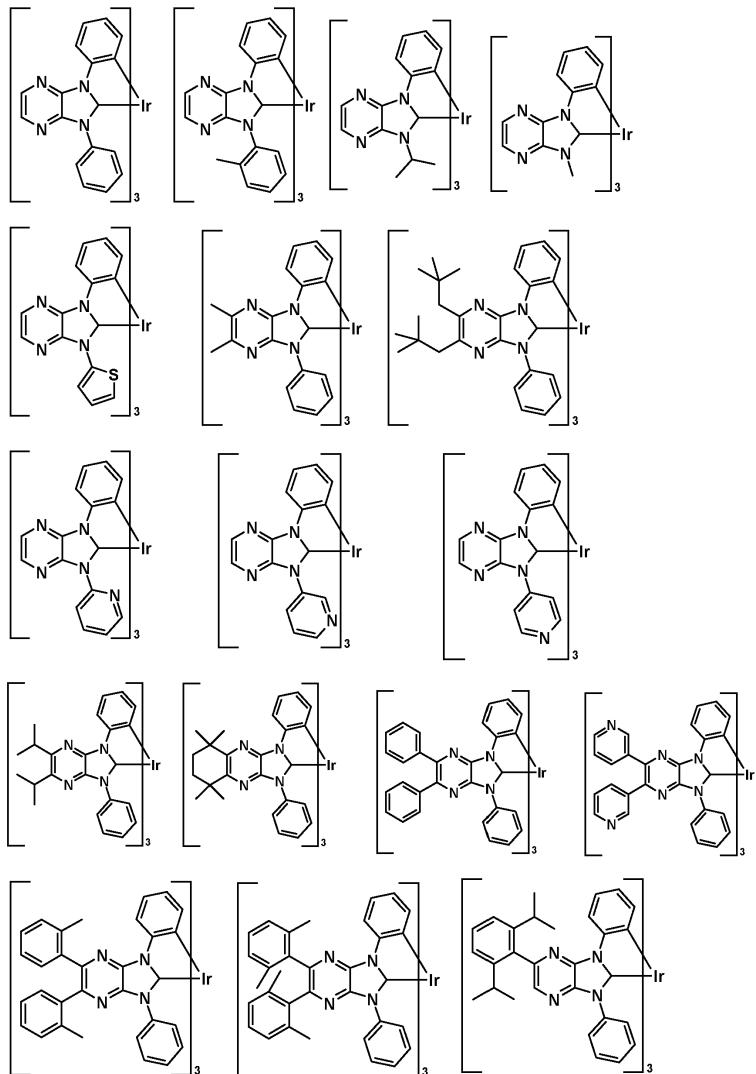
K는 비하전 한자리 또는 두자리 리간드이고,

L은 일음이온성 또는 이음이온성 리간드, 바람직하게는 일음이온성 리간드이고, 이는 한자리 또는 두자리일 수 있고,

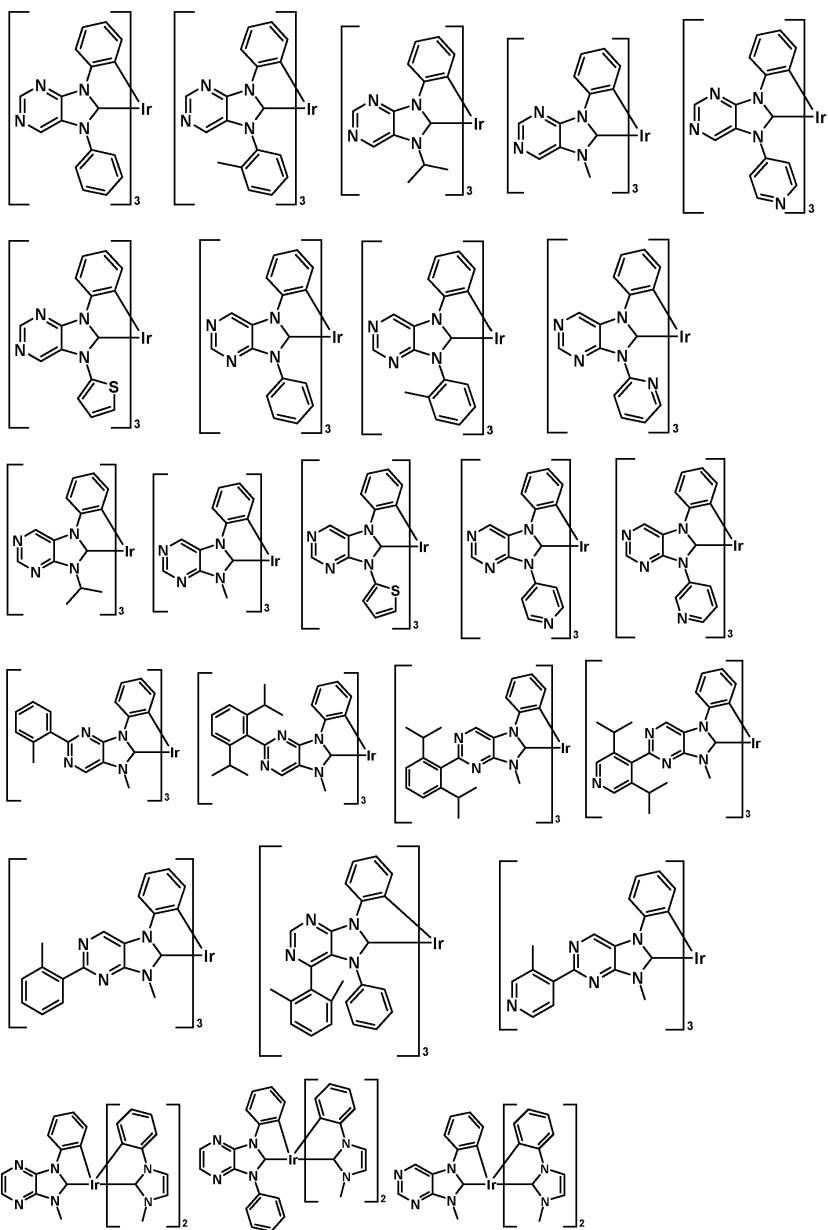
m_1 은 0, 1 또는 2이고, 여기서, m_1 이 2인 경우에 K 리간드는 동일하거나 상이할 수 있고,

0은 0, 1 또는 2이고, 여기서, 0가 2인 경우에 L 리간드는 동일하거나 상이할 수 있다.

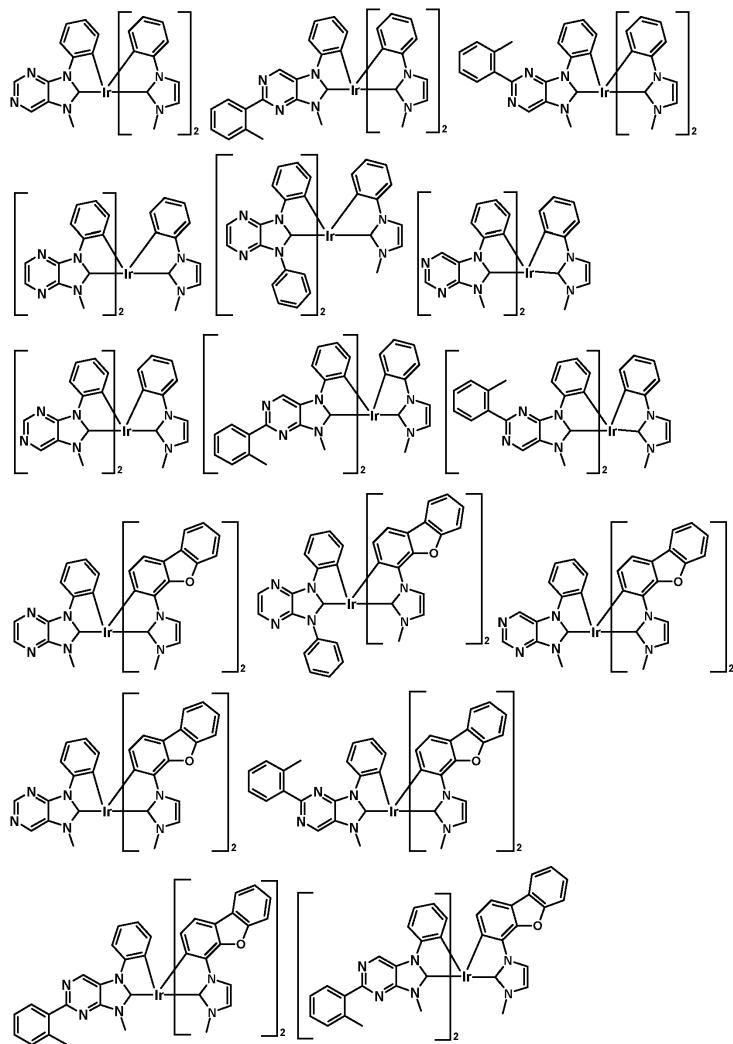
화학식 IX의 화합물은 바람직하게는 하기 화학식의 화합물이다:



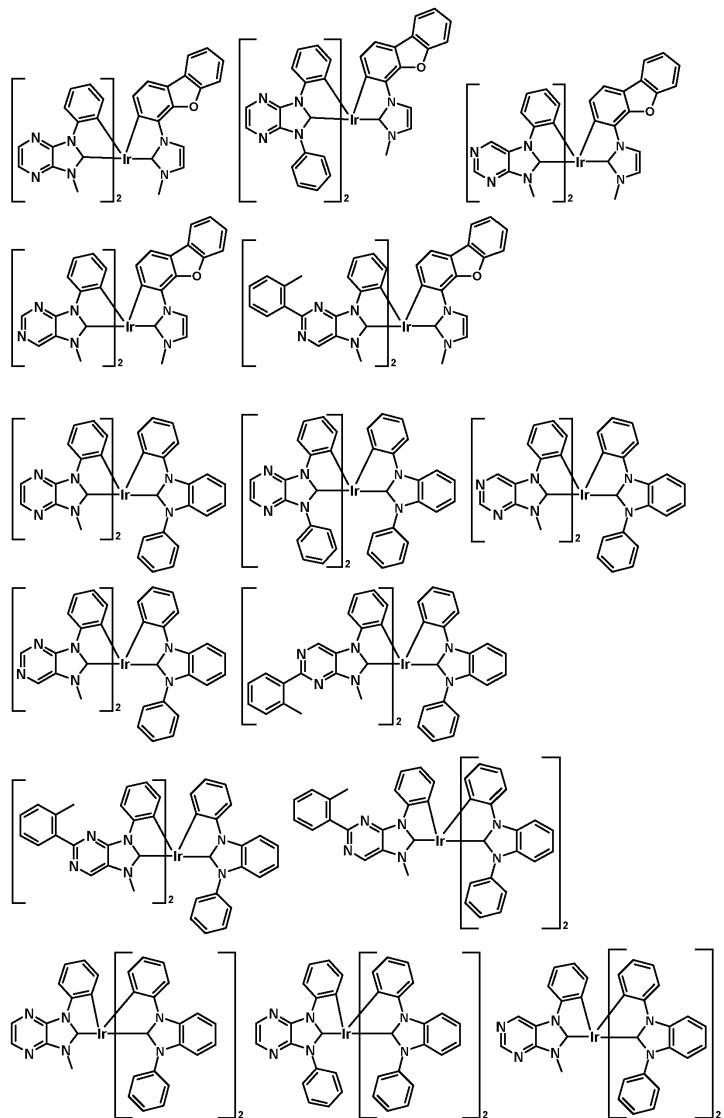
[0193]



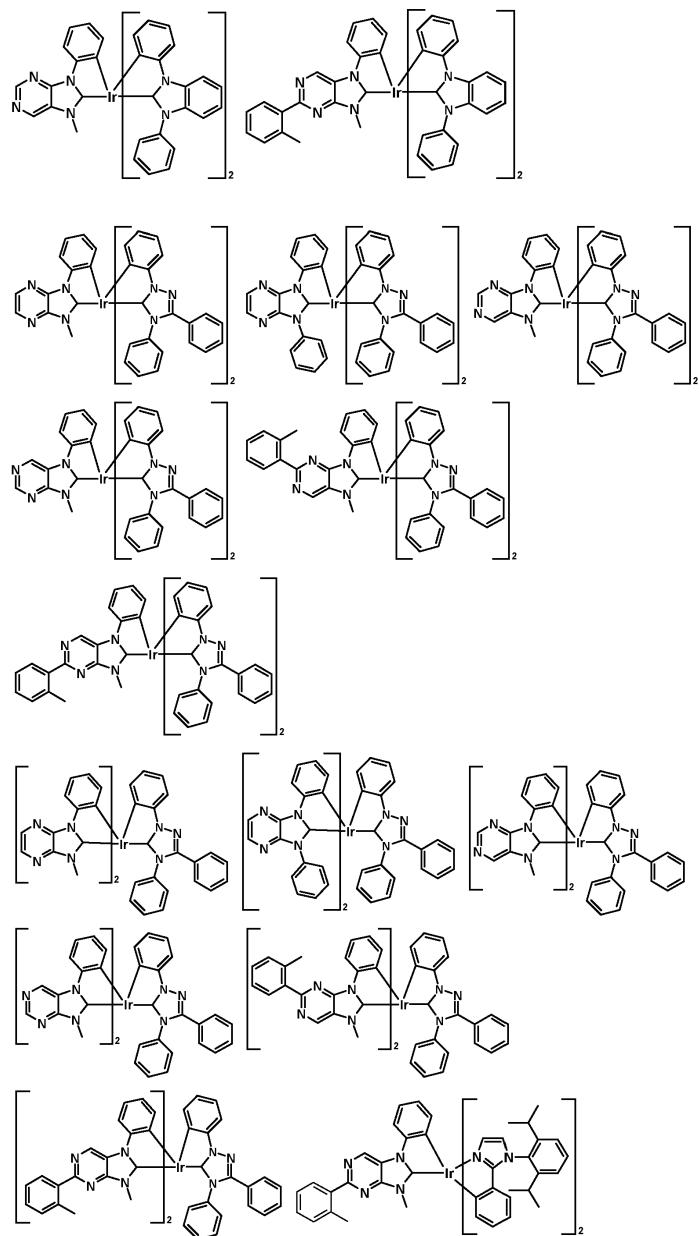
[0194]



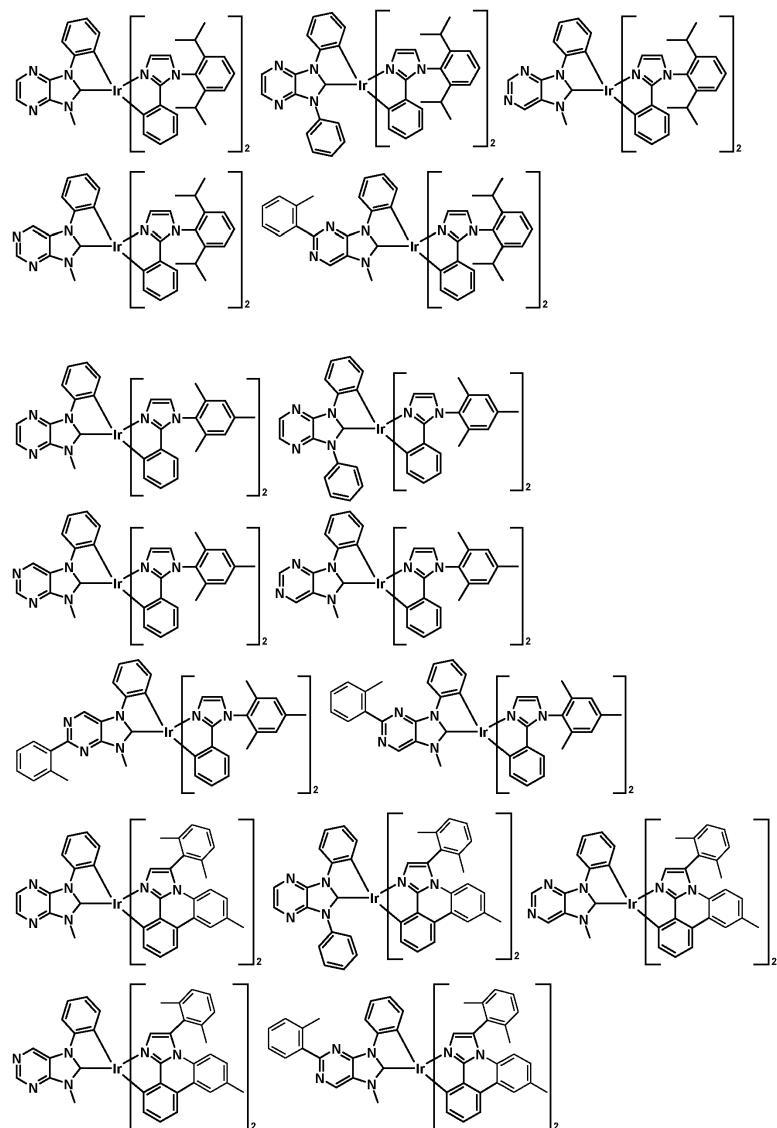
[0195]



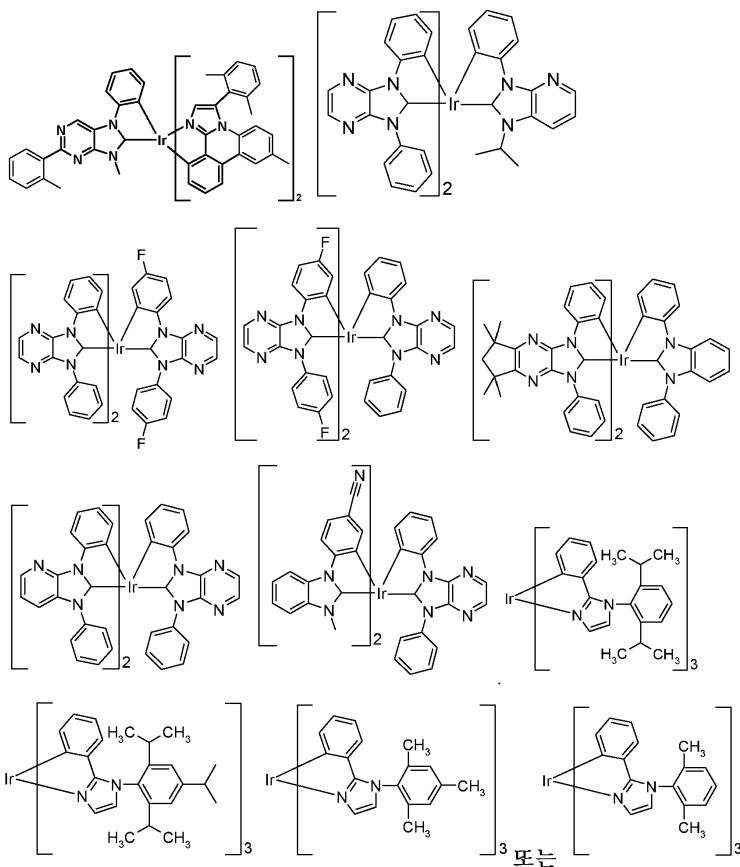
[0196]



[0197]



[0198]



[0199]

[0200] 동종리간드성 금속-카르벤 착체는 면 또는 자오선 이성질체의 형태로 존재할 수 있고, 면 이성질체가 바람직하다.

[0201]

[0201] 이종리간드성 금속-카르벤 착체의 경우에, 4개의 상이한 이성질체가 존재할 수 있고, 유사-면 이성질체가 바람직하다.

[0202]

[0202] 추가의 적합한 금속 착체는 상업적으로 입수가능한 금속 착체 트리스(2-페닐페리딘)이리듐(III), 이리듐(III) 트리스(2-(4-톨릴)페리디네이토- N, C^2'), 비스(2-페닐페리딘)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 이리듐(III) 트리스(1-페닐이소퀴놀린), 이리듐(III) 비스(2,2'-벤조티에닐)페리디네이토- N, C^3' (아세틸아세토네이트), 트리스(2-페닐퀴놀린)이리듐(III), 이리듐(III) 비스(2-(4,6-디플루오로페닐)페리디네이토- N, C^2')페콜리네이트, 이리듐(III) 비스(1-페닐이소퀴놀린)(아세틸아세토네이트), 비스(2-페닐퀴놀린)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 이리듐(III) 비스(디-벤조[f,h]퀴녹살린)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III) 비스(2-메틸디벤조[f,h]퀴녹살린)(아세틸아세토네이트) 및 트리스(3-메틸-1-페닐-4-트리메틸아세틸-5-페라졸리노)테르븀(III), 비스[1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)이소퀴놀린](아세틸아세토네이토)이리듐(III), 비스(2-페닐벤조티아졸레이토)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 비스(2-(9,9-디헥실플루오레닐)-1-페리딘)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 비스(2-벤조[b]티오펜-2-일-페리딘)(아세틸아세토네이토)이리듐(III)이다.

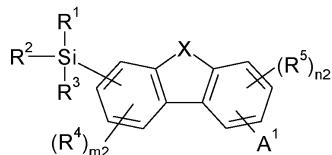
[0203]

[0203] 또한, 하기 상업적으로 입수가능한 물질이 적합하다: 트리스(디벤조일아세토네이토)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(5-아미노페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디-2-나프토일메탄)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(4-브로모벤조일메탄)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디페닐-페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디메틸페난트롤린디솔vens)유로퓸(III) 이나트륨 염, 트리스[디(4-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)벤조일메탄)]모노(페난트롤린)유로퓸(III) 및 트리스[디[4-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)벤조일메탄]]모노(5-아미노페난트롤린)유로퓸(III), 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(4-tert-부틸페리딜)-1,2,4-트리아졸레이토)디페닐메틸포스핀, 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(2-페리딜)-1,2,4-트리아졸)디메틸페닐포스핀, 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(4-tert-부틸페리딜)-1,2,4-

트리아졸레이토)디메틸페닐포스핀, 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(2-페리딜)-페라졸레이토)디메틸페닐포스핀, 트리스[4,4'-디-tert-부틸(2,2')-비페리딘]루테늄(III), 오스뮴(II) 비스(2-(9,9-디부틸플루오레닐)-1-օ]소퀴놀린(아세틸아세토네이트).

[0204] 적합한 삼중항 발광체는, 예를 들어 카르벤 착체이다. 본 발명의 한 실시양태에서, 하기 화학식 X의 화합물이 삼중항 발광체로서의 카르벤 착체와 함께 발광 층에서 매트릭스 물질로서 사용된다.

[0205] <화학식 X>



[0206]

[0207] 상기 식에서,

[0208] X는 NR, S, O 또는 PR이고;

[0209] R은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

[0210] A¹은 -NR⁶R⁷, -P(O)R⁸R⁹, -PR¹⁰R¹¹, -S(O)₂R¹², -S(O)R¹³, -SR¹⁴ 또는 -OR¹⁵이고;

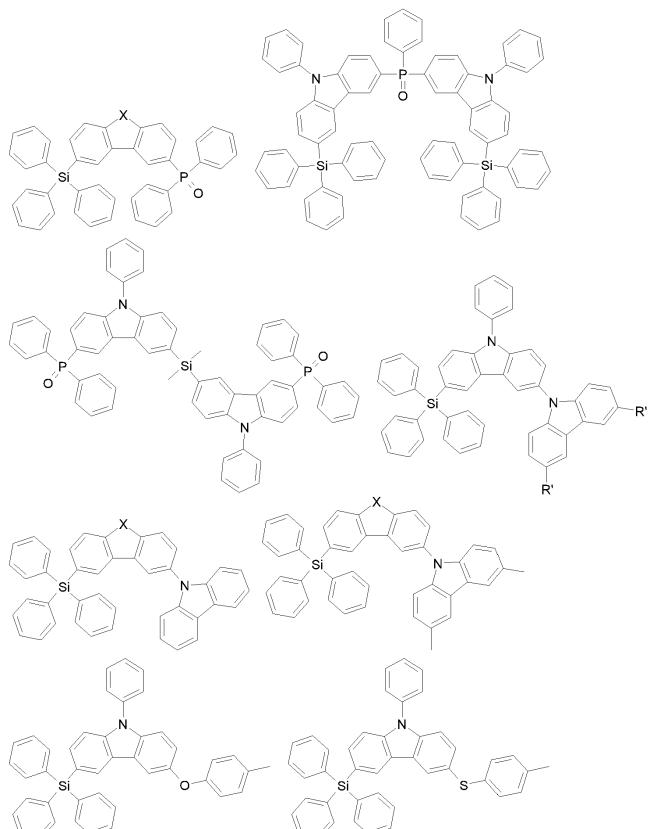
[0211] R¹, R² 및 R³은 서로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고, 여기서 기 R¹, R² 또는 R³ 중 적어도 1개는 아릴 또는 헤테로아릴이고;

[0212] R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 기 A, 또는 공여자 또는 수용자 특성을 갖는 기이고;

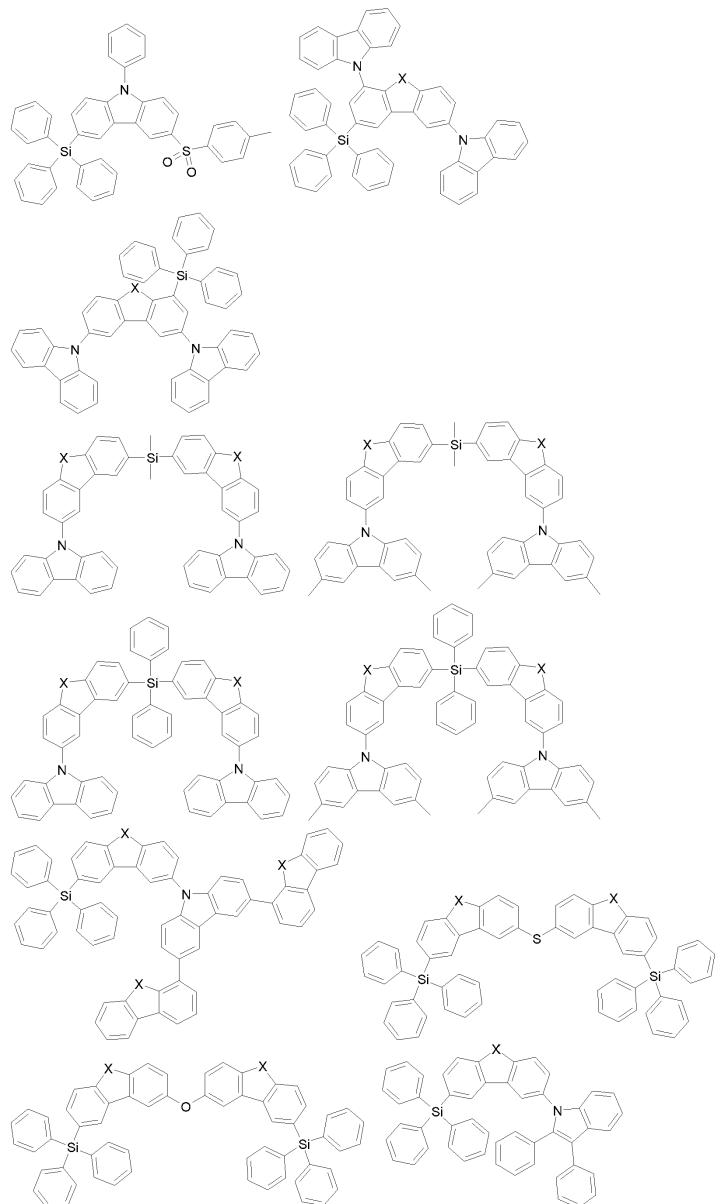
[0213] n2 및 m2는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

[0214] R⁶, R⁷은 질소 원자와 함께 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 시클릭 잔기를 형성하고, 이는 비치환되거나, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 공여체 또는 수용체 특성을 갖는 기로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있고/있거나; 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 1개 이상의 추가의 시클릭 잔기로 고리화될 수 있고, 여기서 고리화 잔기는 비치환되거나, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 공여체 또는 수용체 특성을 갖는 기로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

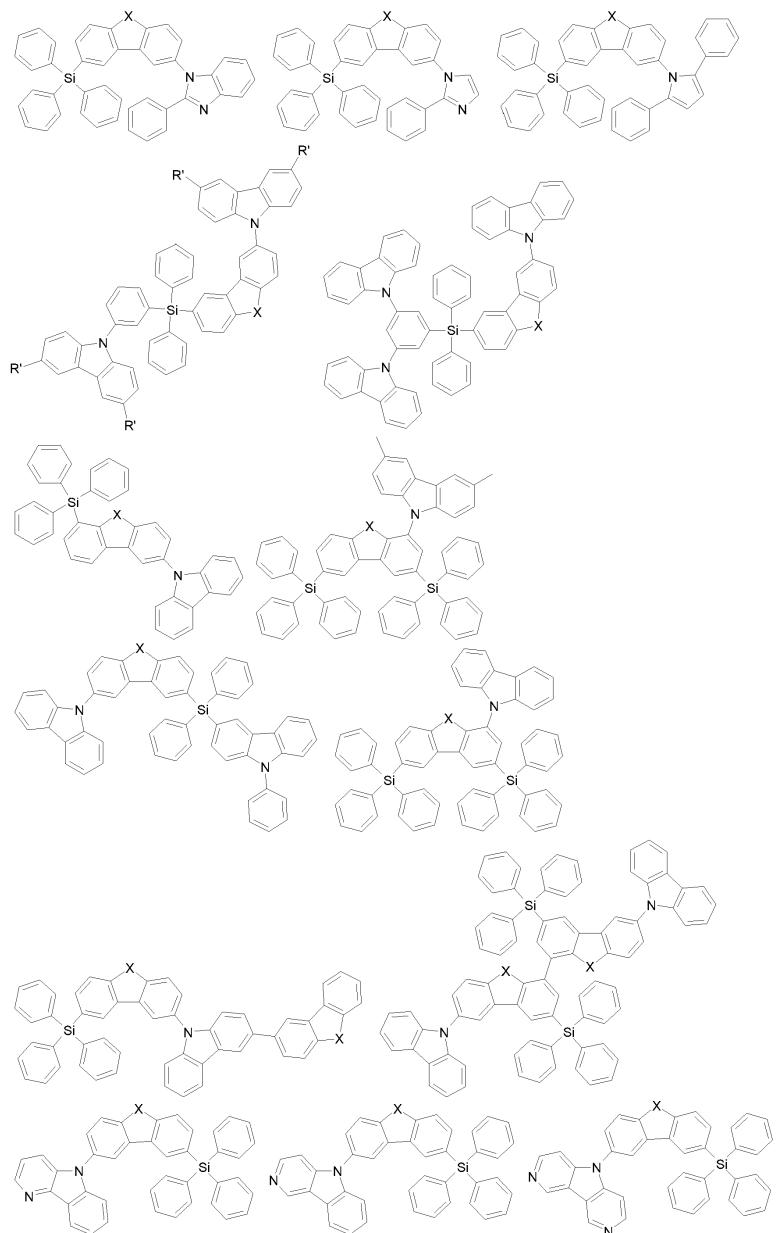
[0215] R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 서로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이다. 화학식 X의 화합물, 예컨대, 예를 들어



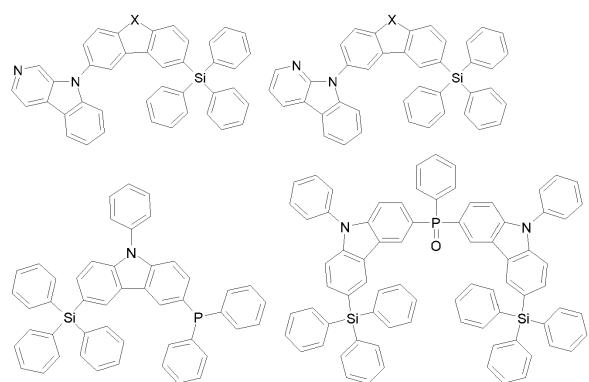
[0216]



[0217]

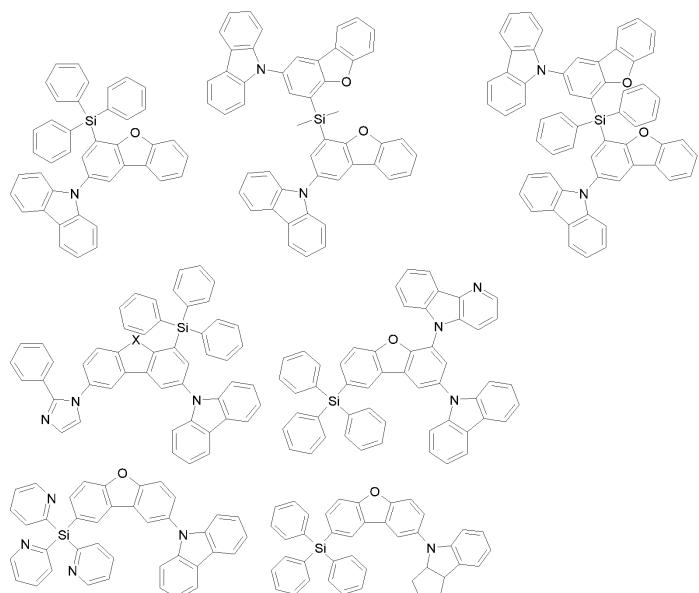


[0218]

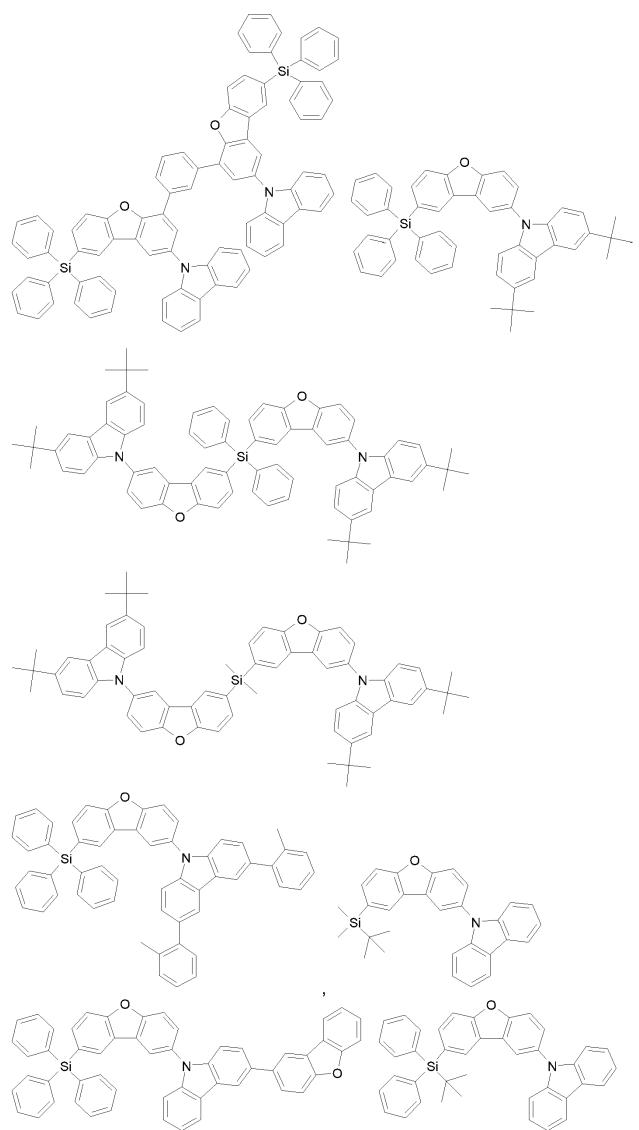


[0219]

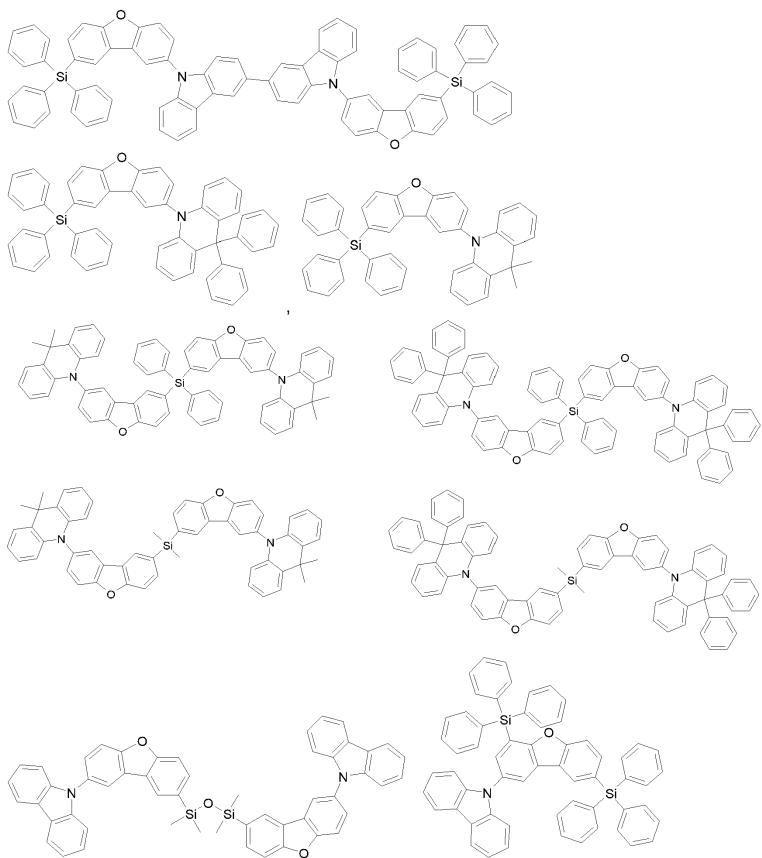
[0220]

(여기서, X는 S 또는 O이고, R'은 H 또는 CH₃임);

[0221]



[0222]



[0223]

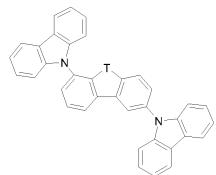
[0224] 은 WO2010/079051에 기재되어 있다.

[0225]

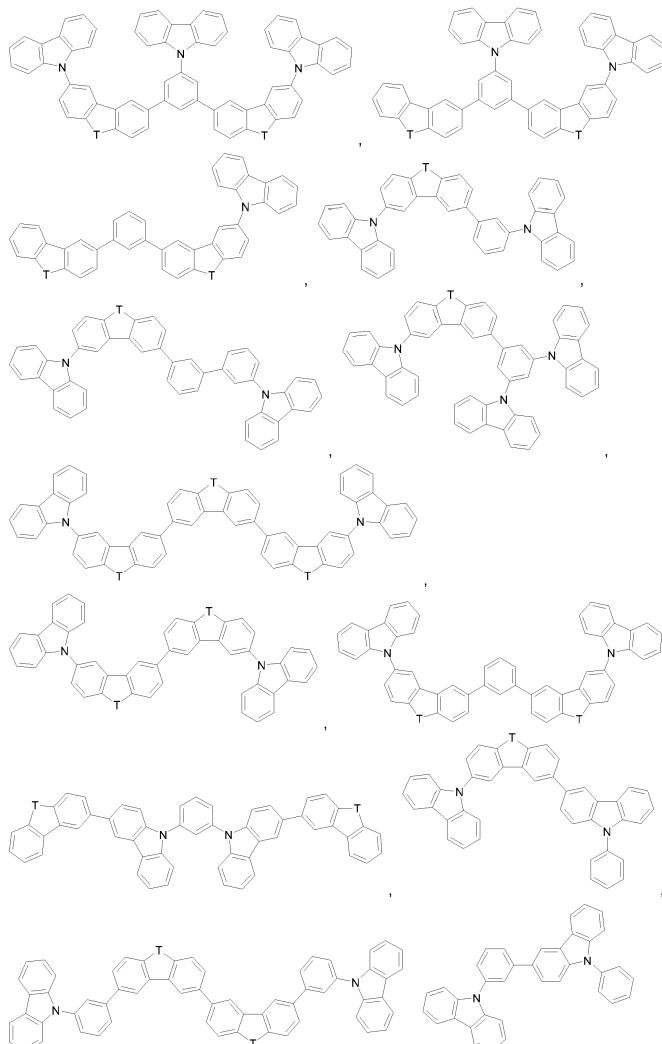
또한, 예를 들어 US2009066226, EP1885818B1, EP1970976, EP1998388, EP2034538, US2007/0224446A1, WO2009/069442A1, WO2010/090077A1 및 JP 2006/321750A에 기재되어 있는 디벤조푸란이 매트릭스 물질로서 적합하다.

[0226]

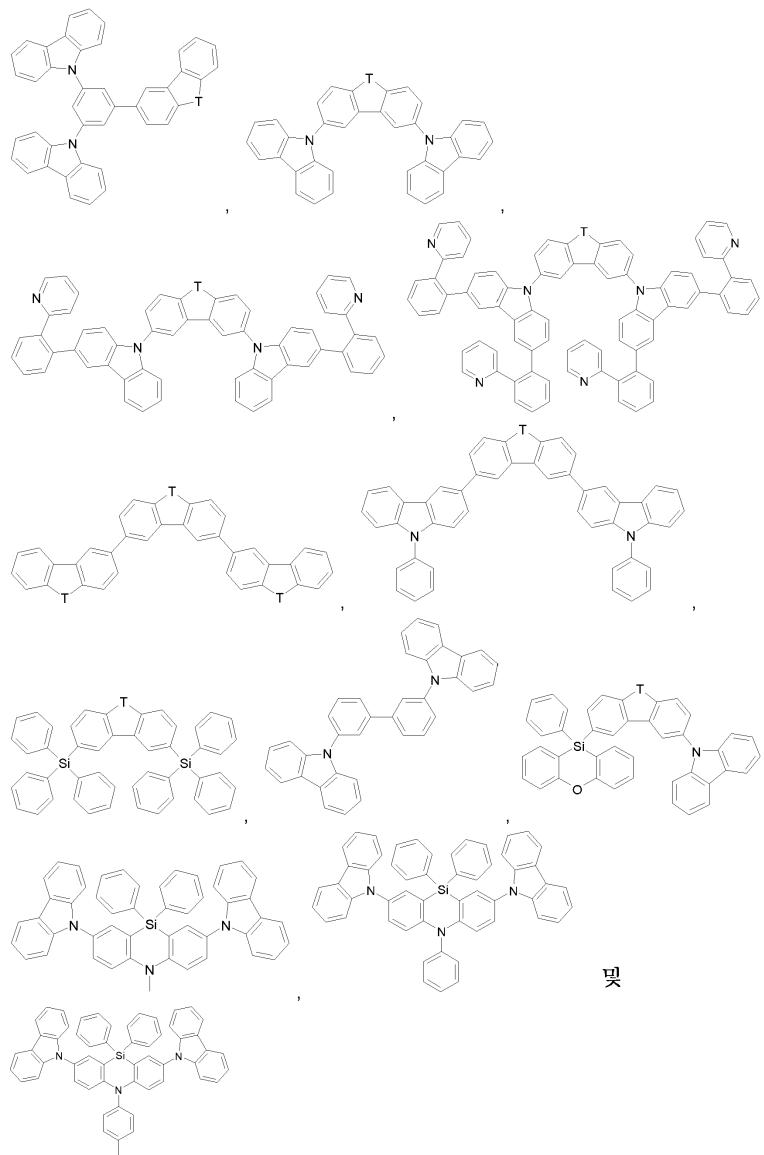
바람직한 매트릭스 물질의 예를 하기에 나타낸다:



[0227]



[0228]



[0229]

상기 언급된 화합물에서 T는 O 또는 S, 바람직하게는 O이다. T가 문자 내에서 1회 초과로 존재하는 경우에, 모든 T는 동일한 의미를 갖는다.

[0230]

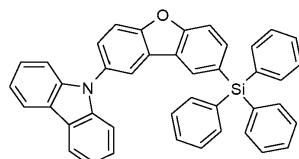
적합한 카르벤 치체는 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재되어 있다.

[0231]

발광 층은 발광체 물질 이외에 추가 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 형광 염료를 발광 층에 존재시켜 발광체 물질의 발광색을 변경시킬 수 있다. 또한 - 바람직한 실시양태에서 - 매트릭스 물질을 사용할 수 있다. 당해 매트릭스 물질은 중합체, 예를 들어 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란일 수 있다. 그러나, 매트릭스 물질은 소 분자, 예를 들어 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 (CDP-CBP) 또는 3급 방향족 아민, 예를 들어 TCTA일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 화학식 X의 하나 이상의 화합물이 매트릭스 물질로서 사용된다.

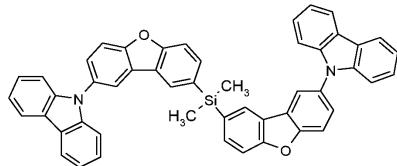
[0232]

바람직한 실시양태에서, 발광 층은 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 35 중량%의, 하나 이상의 상기 언급된 발광체 물질 및 60 내지 98중량%, 바람직하게는 65 내지 95 중량%의 하나 이상의 상기 언급된 매트릭스 물질 - 한 실시양태에서 화학식 X의 하나 이상의 화합물 -로부터 형성되고, 여기서 발광체 물질 및 매트릭스 물질의 총합은 100 중량%가 된다.

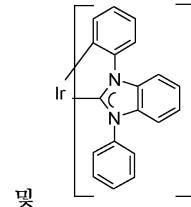
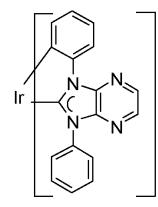


또는

[0234] 바람직한 실시양태에서, 발광 층은 화학식 X의 화합물, 예컨대, 예를 들어,

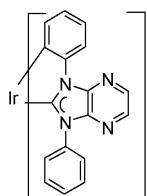


, 및 바람직하게는 화학식

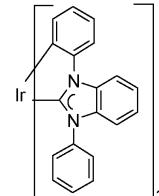


의 두 카

르벤 착체를 포함한다. 상기 실시양태에서, 발광 층은 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 35 중량%의



및 60 내지 98 중량%, 바람직하게는 65 내지 95 중량%의 화학식 X의 화합물 및



로부터 형성되고, 여기서 카르벤 착체 및 화학식 X의 화합물의 총합은 100 중량%가 된다.

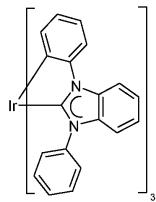
[0235] 추가 실시양태에서, 화학식 X의 화합물은 바람직하게는 삼중향 발광체로서의 카르벤 착체와 함께 정공/여기자 차단체 물질로서 사용된다. 화학식 X의 화합물은 삼중향 발광체로서의 카르벤 착체와 함께, 매트릭스 물질로서, 또는 매트릭스 물질 및 정공/여기자 차단체 물질 둘 다로서 사용될 수 있다.

[0236] 따라서, OLED에서, 매트릭스 물질 및/또는 정공/여기자 차단체 물질로서의 화학식 X의 화합물과 함께 사용하기에 적합한 금속 착체는, 예를 들어, 또한 WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은 카르벤 착체이다. 여기서, 인용된 WO 출원의 개시내용을 명시적으로 참조하고, 이를 개시내용은 본원의 내용에 포함되는 것으로 고려되어야 한다.

[0237] OLED에 전형적으로 사용되는 정공 차단체 물질은 화학식 X의 화합물, 2,6-비스(N-카르바졸릴)페리딘 (mCPy), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (바토쿠프로인, (BCP)), 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)-4-페닐페닐레이토)알루미늄(III) (BAIq), 페노티아진 S,S-디옥시드 유도체 및 1,3,5-트리스(N-페닐-2-벤질이미다졸릴)벤젠) (TPBI)이고, TPBI는 또한 전자-전도 물질로서 적합하다. 추가의 적합한 정공 차단체 및/또는 전자 수송 물질은 2,2',2''-(1,3,5-벤젠트리일)트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸), 2-(4-비페닐릴)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 8-히드록시퀴놀리노레이토리튬, 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸, 1,3-비스[2-(2,2'-비페리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸, 6,6'-비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'-비페리딜, 2-페닐-9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센, 2,7-비스[2-(2,2'-비페리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]-9,9-디메틸플루오렌, 1,3-비스[2-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠, 2-(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 트리스-(2,4,6-트리메틸-3-(페리딘-3-일)페닐)보란, 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 1-메틸-2-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-1H-이미다조[4,5-f][1,10]-페난트롤린이다. 추가 실시양태에서, 카르보닐기를 포함하는 기를 통해 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 화합물 (WO2006/100298에 개시된 바와 같음), 디실릴카르바졸, 디실릴벤조푸란, 디실릴벤조티오펜, 디실릴벤조포스폴, 디실릴벤조티오펜 S-옥시드 및 디실릴벤조티오펜 S,S-디옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된 디실릴 화합물 (예를 들어, WO2009003919 (PCT/EP2008/058207) 및 WO2009003898 (PCT/EP2008/058106)에서 명시된 바와 같음), 및 디실릴 화합물 (WO2008/034758에 개시된 바와 같음)을 정공/여기자에 대한 차단 층 (4)로서 또는 발광 층 (3)에서의 매트릭스 물질로서 사용하는 것이 가능하다.

[0238] 또한 - 한 실시양태에서 - 카르벤 착체를 정공 수송 물질로서 사용하는 것이 가능하고, 하나 이상의 정공 수송 물질의 밴드 갭은 일반적으로, 사용되는 발광체 물질의 밴드 갭보다 크다. 본원의 맥락에서, "밴드 갭"은 삼중향 에너지를 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 카르벤 착체는, 예를 들어, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은 카

르벤 착체이다. 적합한 카르벤 착체의 한 예는 화학식:



[0239]

[0240] 을 갖는 fac-이리듐-트리스(1,3-디페닐벤즈이미다졸린-2-일리덴- C, C^2 ^I) ($Ir(dpbiC)_3$)이며, 이는 예를 들어 WO2005/019373에 개시되어 있다. 바람직하게는, 정공 수송 층은 산화몰리브데넘 (MoO_x), 특히 MoO_3 , 또는 산화 레늄 (ReO_x), 특히 ReO_3 으로 도핑된 $Ir(dpbiC)_3$ 을 포함한다. 도편트는 도편트 및 카르벤 착체의 양을 기준으로 하여 0.1 중량%부터, 바람직하게는 1 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 5 중량%의 양으로 함유된다.

[0241]

바람직한 실시양태에서, 본 발명은 층 (1) 애노드, (2) 정공 수송 층, (3) 발광 층, (4) 정공/여기자에 대한 차단 층, (5) 전자 수송 층 및 (6) 캐소드, 및 적절한 경우에 추가의 층을 포함하며, 여기서 전자 수송 층은 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함하는 것인 본 발명의 OLED에 관한 것이다.

[0242]

본 발명의 OLED의 전자 수송 층 (5)는 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함한다. 층 (5)는 바람직하게는 전자의 이동성을 개선한다.

[0243]

정공 수송 물질 및 전자 수송 물질로서 상기 언급된 물질 중에서, 일부는 몇몇 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 일부의 전자-수송 물질은 이들이 낮은 HOMO를 가질 경우에는 동시에 정공-차단 물질이다. 이들은, 예를 들어, 정공/여기자에 대한 차단 층 (4)에서 사용될 수 있다.

[0244]

전하 수송 층을 또한 전자적으로 도핑하여, 물질의 수송 특성을 개선하고, 1차적으로 층 두께를 보다 넉넉하게 하고 (핀홀/단락 방지), 2차적으로 소자의 작동 전압을 최소화할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송 물질을 전자 수용자로 도핑할 수 있고; 예를 들어, 프탈로시아닌 또는 아릴아민, 예컨대 TPD 또는 TDTA는 테트라플루오로테트라시안퀴노디메탄 (F4-TCNQ)으로 또는 MoO_3 또는 WO_3 으로 도핑할 수 있다. 전자 수송 물질은 알칼리 금속, 예를 들어 리튬을 갖는 Alq_3 으로 도핑될 수 있다. 또한 전자 수송은 Cs_2CO_3 또는 8-히드록시퀴놀레이토-리튬 (Li_q)과 같은 염으로 도핑될 수 있다. 전자 도핑은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 [W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-doped organic layers); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003 and Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103]에 개시되어 있다. 예를 들어, 정공 수송 층은, 카르벤 착체 이외에, 예를 들어 MoO_3 또는 WO_3 으로 도핑된 $Ir(dpbiC)_3$ 일 수 있다.

[0245]

캐소드 (6)은 전자 또는 음전하 캐리어를 도입하는 작용을 하는 전극이다. 캐소드에 적합한 물질은 원소 주기율표 (IUPAC 구버전)의 Ia족의 알칼리 금속, 예를 들어 Li, Cs, IIa족의 알칼리 토금속, 예를 들어 칼슘, 바륨 또는 마그네슘, IIb족의 금속 (란타니드 및 악티니드, 예를 들어 사마륨을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 알루미늄 또는 인듐과 같은 금속, 및 언급된 모든 금속의 조합물을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 알칼리 금속-포함 유기금속 화합물 또는 알칼리 금속 플루오라이드, 예컨대, 예를 들어, LiF, CsF 또는 KF가 작동 전압을 감소시키기 위해 유기 층과 캐소드 사이에 적용될 수 있다.

[0246]

본 발명에 따른 OLED는 또한 당업자에게 공지된 추가의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층들의 밴드 갭을 서로 부합시키는 층이 층 (2)와 발광 층 (3) 사이에 적용될 수 있다. 대안적으로, 이러한 추가의 층은 보호 층으로서 작용할 수 있다. 유사한 방식으로, 부가 층을 발광 층 (3)과 층 (4) 사이에 존재하게 하여 음전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층들 사이의 밴드 갭을 서로 부합시킬 수 있다. 대안적으로, 이 층은 보호 층으로서 작용할 수 있다.

[0247]

바람직한 실시양태에서, 본 발명의 OLED는, 층 (1) 내지 (6) 이외에, 하기 언급된 하기 층 중 1개 이상을 포함한다:

- 애노드 (1)과 정공-수송 층 (2) 사이의 정공 주입 층;

- 정공-수송 층 (2)와 발광 층 (3) 사이의 전자에 대한 차단 층;

- [0250] - 전자-수송 층 (5)와 캐소드 (6) 사이의 전자 주입 층.
- [0251] 정공 주입 층을 위한 물질은 구리 프탈로시아닌, 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민 (m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (2T-NATA), 4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (1T-NATA), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민 (NATA), 산화티타늄 프탈로시아닌, 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노-디메탄 (F4-TCNQ), 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴 (PPDN), N,N,N',N'-테트라카이스(4-메톡시페닐)벤지딘 (MeO-TPD), 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스페로비플루오렌 (MeO-스페로-TPD), 2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스페로비플루오렌 (2,2'-MeO-스페로-TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디페닐-아미노)페닐]벤지딘 (NTPNPB), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디페닐-아미노)페닐]벤지딘 (NPNPB), N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤젠-1,4-디아민 (α -NPP)으로부터 선택될 수 있다. 원칙적으로, 정공 주입 층이 화학식 X의 하나 이상의 화합물을 정공 주입 물질로서 포함하는 것이 가능하다.
- [0252] 전자 주입 층을 위한 물질로서, 예를 들어 CsF, KF 또는 리튬 퀴놀레이트 (Liq)가 선택될 수 있다. CsF가 KF 또는 Liq보다 더 바람직하다.
- [0253] 당업자는 (예를 들어 전기화학적 연구를 기초로 하여) 적합한 물질을 어떻게 선택하여야 하는지 인지하고 있다. 개별 층에 적합한 물질은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 00/70655에 개시되어 있다.
- [0254] 또한, 본 발명의 OLED에 사용되는 일부 층을 표면-처리하여 전하 캐리어 수송의 효율을 증가시키는 것이 가능하다. 언급된 각각의 층을 위한 물질의 선택은 바람직하게는 높은 효율 및 수명을 갖는 OLED를 수득함으로써 결정된다.
- [0255] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 OLED는 개별 층의 적합한 기판 상으로의 연속 증착에 의해 제조된다. 적합한 기판은, 예를 들어, 유리, 무기 반-수송체, 전형적으로 ITO 또는 IZO, 또는 종합체 필름이다. 증착을 위해, 통상적인 기법, 예컨대 열 증발, 화학적 증착 (CVD), 물리적 증착 (PVD) 등을 이용하는 것이 가능하다. 대안적 방법에서, OLED의 유기 층은 당업자에게 공지된 코팅 기법을 이용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 적용될 수 있다.
- [0256] 일반적으로, 상이한 층은 하기 두께를 갖는다: 애노드 (1) 50 내지 500 nm, 바람직하게는 100 내지 200 nm; 정공-전도 층 (2) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm, 발광 층 (3) 1 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 80 nm, 정공/여기자에 대한 차단 층 (4) 2 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm, 전자-전도 층 (5) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm, 캐소드 (6) 20 내지 1000 nm, 바람직하게는 30 내지 500 nm. 캐소드와 관련하여 본 발명의 OLED에서 정공 및 전자의 재조합 구역의 상대적 위치 및 이에 따른 OLED의 방출 스펙트럼은, 다른 요인 중에서, 각각의 층의 상대적 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 이는 전자 수송 층의 두께가 바람직하게는, 재조합 구역의 위치가 다이오드의 광학 공진기 특성 및 이에 따른 발광체의 방출 파장에 부합되도록 선택되어야 함을 의미한다. OLED에 있는 개별 층의 층 두께의 비는 사용된 물질에 따라 좌우된다. 사용되는 임의의 부가 층의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다. 전자-전도 층 및/또는 정공-전도 층은 이들이 전기적으로 도핑되는 경우에 명시된 층 두께보다 더 큰 두께를 갖는 것이 가능하다.
- [0257] 본원의 전자 수송 층의 사용은 높은 효율 및 낮은 작동 전압을 갖는 OLED를 수득하는 것을 가능하게 한다. 종종, 본원의 전자 수송 층의 사용에 의해 수득된 OLED는 또한 높은 수명을 갖는다. OLED의 효율은 OLED의 다른 층을 최적화함으로써 부가적으로 개선될 수 있다. 작동 전압의 감소 또는 양자 효율의 증가를 초래하는 성형된 기판 및 신규 정공-수송 물질이 마찬가지로 본 발명의 OLED에서 사용가능하다. 더욱이, 부가 층을 OLED에 존재시켜 상이한 층의 에너지 수준을 조정하고 전계발광을 용이하게 할 수 있다.
- [0258] OLED는 1개 이상의 제2 발광 층을 추가로 포함할 수 있다. OLED의 전체 방출은 2개 이상의 발광 층의 방출로 이루어질 수 있고, 또한 백색광을 포함할 수 있다.
- [0259] OLED는 전계발광이 유용한 모든 장치에서 사용될 수 있다. 적합한 장치는 바람직하게는 고정식 및 이동식 시각 디스플레이 장치 및 조명 장치로부터 선택된다. 고정식 시각 디스플레이 장치는, 예를 들어, 컴퓨터, 텔레비전의 시각 디스플레이 장치, 프린터, 주방용 기기 및 광고 패널, 조명 및 안내 패널에서의 시각 디스플레이 장치이다. 이동식 시각 디스플레이 장치는, 예를 들어, 휴대폰, 랩톱, 디지털 카메라, MP3 플레이어, 차량, 및 버스 및 기차의 행선지 디스플레이의 시각 디스플레이 장치이다. 본 발명의 OLED가 사용될 수 있는 추가의 장치는, 예를 들어 키보드; 의류 품목; 가구; 벽지이다.

[0260]

또한, 본 발명의 전자 수송 층은 역 구조를 갖는 OLED에서 사용될 수 있다. 역 OLED의 구조 및 여기에 전형적으로 사용되는 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 또한, 본 발명은, 본 발명의 유기 전자 소자 또는 본 발명의 유기 층, 특히 전자 수송 층을 포함하는, 고정식 시각 디스플레이 장치, 예컨대 컴퓨터, 텔레비전의 시각 디스플레이 장치, 프린터, 주방용 기기 및 광고 패널, 조명, 안내 패널에서의 시각 디스플레이 장치, 및 이동식 시각 디스플레이 장치, 예컨대 휴대폰, 랩톱, 디지털 카메라, MP3 플레이어, 차량, 및 버스 및 기차의 행선지 디스플레이의 시각 디스플레이 장치; 조명 장치; 키보드; 의류 품목; 가구; 벽지로 이루어진 군으로부터 선택된 장치에 관한 것이다.

[0261]

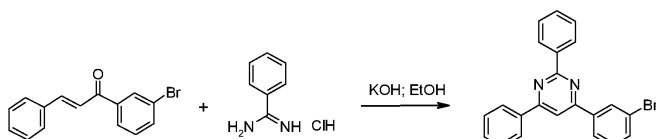
하기 실시에는 단지 예시적 목적을 위해 포함된 것이고, 이는 특허청구범위의 범주를 제한하지는 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0262]

실시예

[0263]

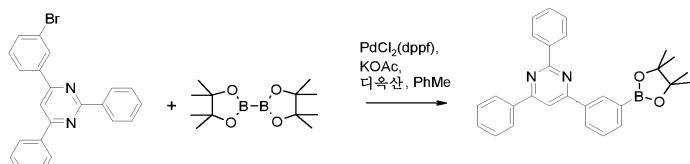
실시예 1



[0264]

[0265]

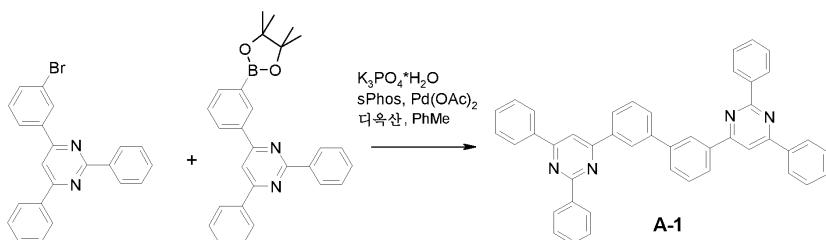
a) 에탄올 50 ml 중 벤즈아미딘 헤드로클로라이드 수화물 5.45 g (34.8 mmol) 및 탄산칼륨 4.10 g (73.1 mmol)을 건조 공기 하에 90°C에서 교반하였다. 뜨거운 에톡시-에탄올 20 ml 중 (E)-1-(3-브로모페닐)-3-페닐-프로프-2-엔-1-온 20.0 g (69.7 mmol)을 천천히 첨가하였다. 24 시간 후, 반응 혼합물을 25°C로 냉각시키고, 생성물을 여과하고, 에탄올, 물 및 다시 에탄올로 세척하고, 이를 단계 b)에 추가의 정제 없이 사용하였다 (수율 7.84 g (58 %)).



[0266]

[0267]

b) 4-(3-브로모페닐)-2,6-디페닐-파리미딘 5.20 g (13.4 mmol), 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보를란-2-일)-1,3,2-디옥사보를란 8.18 g (32.2 mmol) 및 아세트산칼륨 7.91 g (80.6 mmol)을 아르곤으로 털기시켰다. DMF 60 mL를 첨가하고, 혼합물을 아르곤으로 털기시켰다. $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II) 디클로라이드) 120 mg (0.16 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 26 시간 동안 60°C에서 교반하고, 열음 상에 봇고, 생성물을 여과하였다.



[0268]

[0269]

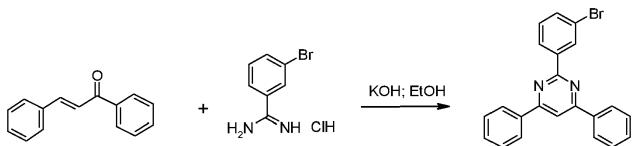
c) 실시예 1a의 생성물 5.55 g (12.8 mmol), 4-(3-브로모페닐)-2,6-디페닐-피리미딘 4.50 g (11.6 mmol) 및 삼염기성 인산칼륨 1수화물 14.1 g (58.1 mmol)을 아르곤으로 탈기시켰다. 디옥산 40 ml, 톨루엔 100 ml 및 물 25 ml를 첨가하였다. 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐 (SPhos) 286 mg (0.697 mmol) 및 아세트산팔라듐(II) 261 mg (0.116 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100 °C에서 24 시간 동안 교반하였다. 1 % 시안화나트륨 용액 40 ml를 첨가하고, 반응 혼합물을 1 시간 동안 환류하였다. 생성물 (화합물 A-1)를 여과하고, 물 및 에탄올로 세척하였다.

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈, δ): 8.80 - 8.85 (m, 6H), 8.48-8.55 (m, 8H), 8.00-8.03 (m, 2H), 7.76 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 7.51-7.61 (m, 12H).

[0270]

[0271]

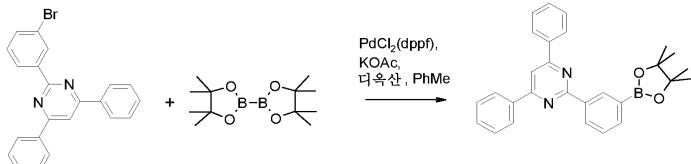
실시예 2



[0272]

[0273]

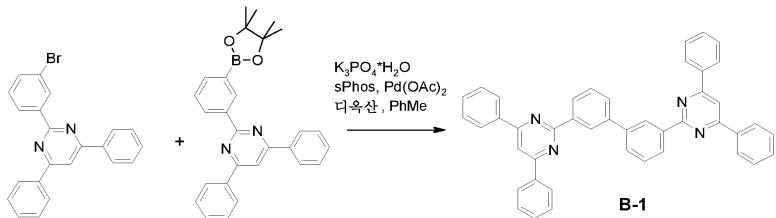
a) 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-피리미딘을 WO05085387A1에 기재된 바와 같이 합성하였다.



[0274]

[0275]

b) 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-피리미딘 6.00 g (15.5 mmol), 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 9.44 g (37.2 mmol), 아세트산칼륨 7.60 g (77.5 mmol)을 아르곤으로 탈기시켰다. DMF 60 ml 및 $PdCl_2(dppf)$ (1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II) 디클로라이드)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 28 시간 동안 60°C에서 교반하고, 이어서 열음 상에 부었다. 수상을 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기 상을 황산마그네슘에 으로 건조시키고, 용매를 증류제거하였다. 생성물을 단계 c)에서 정제 없이 사용하였다.



[0276]

[0277]

c) 실시예 2b)의 생성물 3.50 g (8.06 mmol), 4-(3-브로모페닐)-2,6-디페닐-피리미딘 2.31 g (8.06 mmol) 및 삼염기성 인산칼륨 1수화물 9.77 g (40.3 mmol)을 아르곤으로 탈기시켰다. 디옥산 30 ml, 톨루엔 70 ml 및 물 20 ml를 첨가하였다. 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐 (SPhos) 199 mg (0.483 mmol) 및 아세트산팔라듐(II) 18 mg (0.081 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100°C에서 24 시간 동안 교반하였다. 1% 시안화나트륨 용액 40 ml를 첨가하고, 반응 혼합물을 1 시간 동안 환류하였다. 생성물을 여과하고, 물 및 에탄올로 세척하였다. 실리카 겔 상에서 톨루엔/에틸 아세테이트 19/1를 사용하여 칼럼 크로마토그래피하여 화합물 B-1 (수율 : 8 %)을 수득하였다.

[0278]

MS (APCI (pos)): m/z(%): 615 (M⁺, 100%).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈,): 9.29 (s, 2H), 8.90 (d, J= 7.9 Hz, 2H), 8.54-8.58 (m, 8H), 8.46 (s, 2H), 8.04 (d, J= 8.0 Hz, 2H), 7.78 (t, J= 8.0 Hz, 2H), 7.60-7.62 (m, 12H).

[0279]

적용 실시예 1

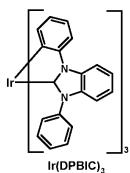
[0280]

애노드로서 사용되는 ITO 기판을 먼저 LCD 제조용 시판 세제 (데코넥스(Deconex)[®] 20NS, 및 25오르간-액시드 (ORGAN-ACID)[®] 중화제)로 세정한 다음, 초음파조 내 아세톤/이소프로판을 혼합물 중에서 세정하였다. 임의의 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위해, 기판을 추가 25 분 동안 오존 오븐 내에서 연속 오존 흐름에 노출시켰다. 이 처리는 또한 ITO의 정공 주입 특성을 개선하였다. 이어서, 플렉스코어(Plexcore)[®] OC AJ20-1000 (플렉스트로닉스 인크.(Plextronics Inc.)로부터 상업적으로 입수가능함)을 스핀-코팅하고 건조시켜 정공 주입 층 (~40 nm)을 형성하였다.

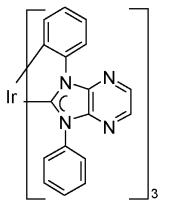
[0282]

그 후에, 하기 상세화된 유기 물질을 약 10^{-7} - 10^{-9} mbar에서 대략 0.5-5 nm/min의 속도로 깨끗한 기판에 증착에 의해 적용하였다. 정공 수송 및 여기자 차단제로서, Ir(dpbi)₃ (제조를 위해, 출원 WO 2005/019373의 Ir

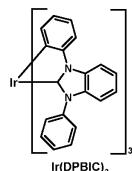
착체 (7)을 참조함)을 20 nm의 두께로 기판에 적용하였으며, 여기서 처음 10 nm를 MoO_x (~10%)로 도핑하여 전도



성을 개선하였다.

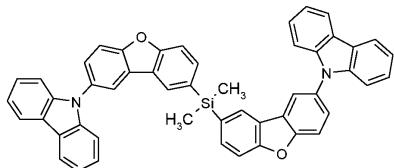


30 중량%, 화합물



10 중량% 및 화합물

[0283] 후속적으로, 화합물

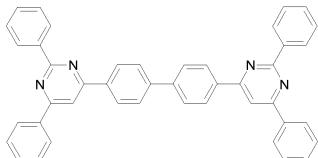


60 중량%의 혼합물 (PCT/EP2009/067120에 기재됨)을 20 nm의 두께로 증착
에 의해 적용하였다.

[0284] 다음에, 화합물 A-1을 30 nm의 두께로 증착에 의해 전자 수송 층으로서 적용하고, 마찬가지로 2 nm-두께 플루오린화세슘 층 (전자 주입 층) 및 최종적으로 100 nm-두께 Al 전극을 적용하였다.

[0285] 모든 조립식 부품은 불활성 질소 분위기 하에 유리 덮개로 밀봉하였다.

[0286] 비교 적용 실시예 1



(V-1)

[0287] [0287] (V-1)을 화합물 A-1 대신에 사용한 것을 제외한, 적용 실시예 1에서와 같은 OLED의
제조 및 구성.

[0288] OLED를 특성화하기 위해, 전계발광 스펙트럼을 다양한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특성을
방출된 광 출력과 함께 측정하였다. 광 출력을 광도계로의 보정에 의해 광도측정 파라미터로 전환시킬 수 있
었다. 수명을 측정하기 위해, OLED를 일정 전류 밀도에서 작동시키고, 광 출력의 감소를 기록하였다. 수명은 발
광이 초기 발광의 절반으로 감소할 때까지 소요되는 시간으로서 정의된다.

	ETM	전압 [V]	EQE ¹⁾ @ 300nits	수명 ²⁾ @ 4000nits
적용 실시예 1	화합물 A-1	3.2	15.2 %	131
비교 적용 실시예 1	화합물 V-1	3.4	10.1 %	100

1) 외부 양자 효율 (EQE)은 물질 또는 소자로부터 방출되는 발생된 광자의 # / 이를 통해
흐르는 전자의 #이다.

2) 비교 적용 실시예의 측정된 데이터를 100으로 설정하고, 적용 실시예의 데이터를 비교
적용 실시예의 데이터에 관하여 명시하였다.

[0290] 화합물 A-1이 전자 수송 물질로서 사용되는 적용 실시예 1의 소자는, 화합물 V-1이 전자 수송 물질로서 사용되
는 비교 적용 실시예 1의 소자보다 더 우수한 외부 양자 효율 및 보다 더 우수한 수명을 나타내었다.