	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0088684 (43) 공개일자 2010년08월10일
<hr/>		
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) <i>H05B 33/14</i> (2006.01) <i>C07D 251/00</i> (2006.01)	(71) 출원인 바스프 에스이 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)	
(21) 출원번호 10-2010-7011066	(72) 발명자 푸크스 에블린 독일 68199 만하임 발트호른슈트라쎄 17	
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월15일 심사청구일자 없음	랑거 니콜 독일 64646 헤펜하임 레벤슈트라쎄 20 (뒷면에 계속)	
(85) 번역문제출일자 2010년05월20일	(74) 대리인 김진희, 강승욱	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/063814		
(87) 국제공개번호 WO 2009/053278 국제공개일자 2009년04월30일		
(30) 우선권주장 07119144.9 2007년10월24일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) OLED에서의 치환 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물의 용도

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼을 가진 하나 이상의 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드, 하나 이상의 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼을 가진 하나 이상의 트리스(디페닐아미노)트리아진을 포함하는 발광층, 매트릭스 물질, 정공/엑시톤 차단층 물질, 전자/엑시톤 차단층 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서의 상기 화합물의 용도 및 하나 이상의 집적 유기 발광 다이오드를 포함하는 고정식 시각 디스플레이 유니트, 이동식 시각 디스플레이 유니트 및 조명 유니트로 구성된 군 중에서 선택되는 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

렌나르츠 크리스티앙

독일 67105 쉬페르슈타트 한스-푸르만-슈트라쎈 24

슈트로호리글 페테르

독일 95448 바이루츠 보이트게르버그 6

로트만 미카엘

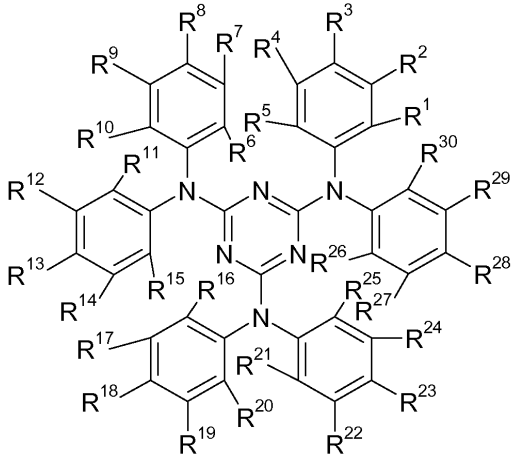
독일 95444 바이루츠 볼펠슈트라쎈 10

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 하나 이상의 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드:

화학식 I

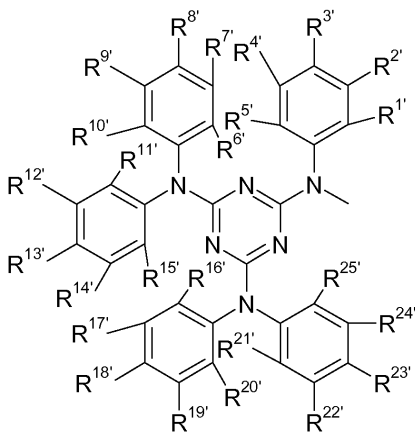


상기 식에서, R^1 내지 R^{30} 라디칼은 각각 독립적으로 다음과 같이 정의된다:

수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, OH, O-알킬, O-아릴, O-헤테로아릴, SH, S-알킬, S-아릴, 할로젠, 유사 할로젠, 아미노, 또는 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 다른 치환기,

또는 하기 화학식 i의 라디칼이며;

화학식 i



(상기 식에서, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$, $R^{14'}$, $R^{15'}$, $R^{16'}$, $R^{17'}$, $R^{18'}$, $R^{19'}$, $R^{20'}$, $R^{21'}$, $R^{22'}$, $R^{23'}$, $R^{24'}$ 및 $R^{25'}$ 라디칼은 각각 독립적으로 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} 및 R^{25} 라디칼에 대하여 정의된 바와 같다);

단, R^2 , R^4 , R^7 , R^9 , R^{12} , R^{14} , R^{17} , R^{19} , R^{22} , R^{24} , R^{27} 또는 R^{29} 라디칼 중 하나 이상의 라디칼의 하나 이상은 O-알킬 또는 O-아릴이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R^1 내지 R^{30} 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{25'}$ 라디칼은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, O-알킬, O-아릴, 아릴, SH, S-알킬, S-아릴, 할로젠, 유사 할로젠 또는 아미노, 바람직하게는 수소, C_1 - C_8 -알킬, 특히 메틸,

에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 또는 할로젠 치환 C₁-C₈-알킬, 예컨대 CF₃, 아릴, 특히 페닐, 할로젠, 특히 F 또는 Cl, 유사 할로젠, 특히 CN, O-알킬, 특히 O-C₁-C₈-알킬, O-아릴, 특히 O-C₆-아릴, 또는 SiR³¹R³²R³³(식 중, R³¹, R³² 및 R³³ 라디칼은 각각 C₁-C₆-알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 i-프로필, 또는 치환 또는 미치환 페닐이다), 특히 SiMe₃, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, F, CN, CF₃, SiMe₃ 또는 O-메틸인 것인 유기 발광 다이오드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 개의 O-알킬 및/또는 O-아릴 라디칼을 갖는 것인 유기 발광 다이오드.

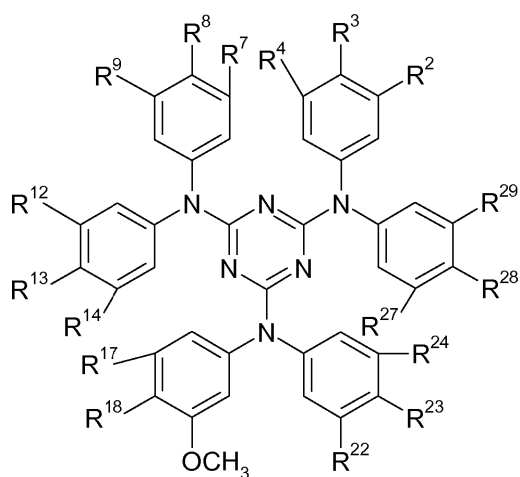
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R¹, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹, R¹⁶, R²⁰, R²¹, R²⁵, R²⁶ 및 R³⁰ 라디칼은 각각 수소인 것인 유기 발광 다이오드.

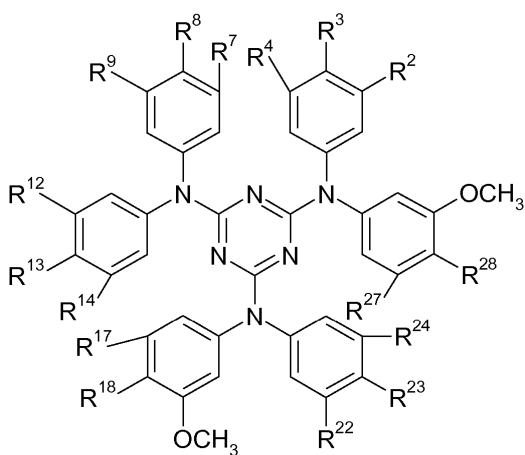
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 하기 화학식 Ia, Ib, Ic, Id, Ie 또는 If를 갖는 것인 유기 발광 다이오드:

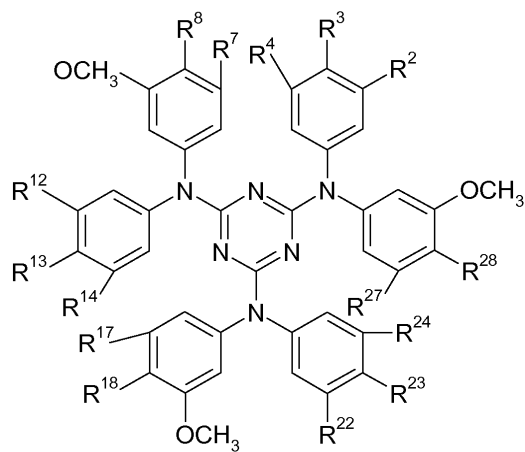
화학식 Ia



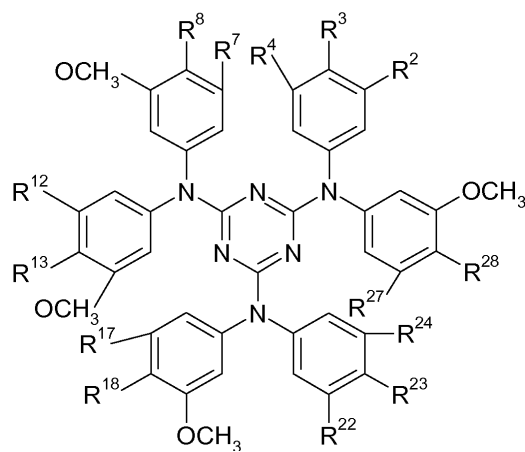
화학식 Ib



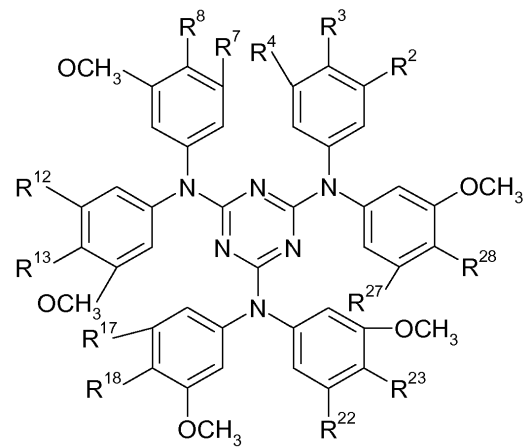
화학식 Ic



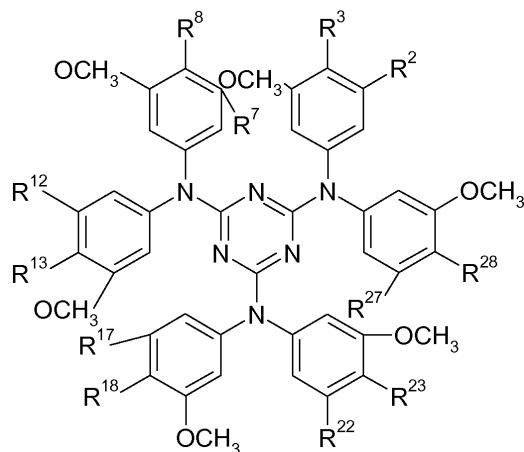
화학식 Id



화학식 Ie



화학식 I



상기 식들에서,

R^3 , R^8 , R^{13} , R^{18} , R^{23} 및 R^{28} 은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, F, CF_3 , $SiMe_3$ 또는 CN이고,

R^2 , R^4 , R^7 , R^9 , R^{12} , R^{14} , R^{17} , R^{22} , R^{24} , R^{27} 또는 R^{29} 는, 이들이 OCH_3 가 아닌 경우, 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_4 -알킬이다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 차단체 물질 및/또는 전자/엑시톤 차단체 물질 및/또는 정공 주입 물질 및/또는 전자 주입 물질 및/또는 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서 사용되는 것인 유기 발광 다이오드.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 유기 발광 다이오드 내에 하나 이상의 삼중항 발광체와 함께 사용되는 것인 유기 발광 다이오드.

청구항 8

유기 발광 다이오드에서의 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물 중 하나 이상의 화합물을, 바람직하게는 하나 이상의 삼중항 발광체와 함께 포함하는 발광층.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물 중 하나 이상의 화합물을 포함하는, 전자에 대한 차단층, 정공에 대한 차단층, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 전도체층 및/또는 전자 전도체층.

청구항 11

제10항에 따른 하나 이상의 발광층 및/또는 제10항에 따른 하나 이상의 전자에 대한 차단층, 정공에 대한 차단층, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 전도체층 및/또는 전자 전도체층을 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 12

제1항 내지 제7항, 또는 제11항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 유기 발광 다이오드를 포함하는, 고정식 시각 디스플레이 유니트, 예컨대 컴퓨터, 텔레비전의 시각 디스플레이 유니트, 프린터, 주방 가전 및 광고 패널, 조명, 정보 패널의 시각 디스플레이 유니트, 및 이동식 시각 디스플레이 유니트, 예컨대 휴대폰, 랩탑, 디지털

카메라, 자동차의 시각 디스플레이 유니트, 및 또한 버스 및 기차의 목적지 디스플레이 및 조명 유니트로 구성된 군 중에서 선택되는 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼을 가진 하나 이상의 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드, 하나 이상의 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼을 가진 하나 이상의 트리스(디페닐아미노)트리아진을 포함하는 발광층, 매트릭스 물질, 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서의 상기 화합물의 용도, 및 하나 이상의 본 발명의 유기 발광 다이오드를 포함하는 고정식 시각 디스플레이 유니트, 이동식 시각 디스플레이 유니트 및 조명 유니트로 구성된 군 중에서 선택되는 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 전기 전류에 의해 여기될 때 발광하는 물질의 성질을 이용한다. OLED는 음극선의 대응물로서, 그리고 평면 디스플레이 유니트의 제조를 위한 액정 디스플레이의 대응물로서 특히 관심을 끌고 있다. 매우 조밀한 디자인과 본질적으로 낮은 전력 소비 덕분에, OLED를 포함하는 소자는 모바일 응용 분야, 예를 들면 휴대폰, 랩탑 등, 그리고 조명 분야에 특히 적절하다.

[0003] OLED가 작용하는 방식의 기본 원리 및 OLED의 적절한 구조(층)는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 WO 2005/113704 및 본 명세서에 인용된 문헌에 명시되어 있다. 사용되는 발광 물질(발광체)는 형광 물질(형광 발광체) 뿐만 아니라, 인광 물질(인광 발광체)일 수 있다. 통상적으로, 인광 발광체는 일중항 방출을 나타내는 형광 발광체와 대조적으로 삼중항 방출을 나타내는(삼중항 발광체) 유기 금속 착체이다(M.A. Baldow et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4 to 6). 양자 역학적 이유로, 삼중항 발광체(인광 발광체)가 사용되면, 양자 효율의 4 배까지 에너지 효율과 전력 효율이 가능하다. 실제로 유기 금속 삼중항 발광체(인광 발광체)를 사용하는 이점을 시행하기 위하여, 작동 수명이 길고, 효율이 좋으며, 열 응력에 대한 안정성이 높고, 사용 및 작동 전압이 낮은 소자 조성물을 제공하는 것이 필요하다.

[0004] 그러한 소자 조성물은, 예를 들면 실제 발광체가 분포된 형태로 존재하는 특정한 매트릭스 물질을 포함할 수 있다. 또한, 조성물은 차단체 물질을 포함할 수 있으며, 정공 차단체, 엑시톤 차단체 및/또는 전자 차단체가 소자 조성물에 존재할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 상기 소자 조성물은 정공 주입 물질 및/또는 전자 주입 물질 및/또는 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질을 더 포함할 수 있다. 실제 발광체와 함께 사용되는 상기 물질의 선택은 OLED의 효율 및 수명을 비롯한 매개변수에 대한 상당한 영향을 가진다.

[0005] 선행 기술은 OLED용을 위한 다수의 상이한 물질을 제시하였다. 제시된 물질 중에서도 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물을 포함하는 것들이 있다.

[0006] EP 1 701 394A1은 매트릭스 중합체 및 둘 이상의 인광 호스트 물질 및 하나 이상의 인광 도핑제 물질로부터 형성된 발광층을 갖는 OLED를 개시하고 있다. 인광 호스트 물질은 트리아진 화합물일 수 있다. 언급된 적절한 트리아진 화합물은 2,4,6-트리스(디아릴아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카르바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진 및 2,4,6-트리스비페닐-1,3,5-트리아진이다.

[0007] EP 1 610 398 A2는 발광층을 가지며, 도핑제 물질 및 호스트 물질로부터 형성된 OLED를 개시하고 있다. 호스트 물질은 하나 이상의 정공 수송 화합물 및 트리아진 화합물일 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 언급된 적절한 트리아진 화합물은 2,4,6-트리스(디아릴아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카르바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진 및 2,4,6-트리스비페닐-1,3,5-트리아진이다.

[0008] JP 10-302960 A는 다른 화합물 중에서 트리아진일 수 있는, OLED를 위한 발광 물질에 관한 것이다.

[0009] 문헌(J. C. Li et al., Chem. Mater. 2004, 16, 4711-4714)은 OLED 내 정공 수송 물질로서 그 적합성에 관하여 세 가지 유형의 아민(페닐렌디아민, 벤지딘 및 수지상 아릴아민)의 연구에 관한 것이다. 한 실시예는 메톡시기 가 파라 위치에 배열된 메톡시 치환 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물과 관련있다. 인용된 실시예는 인용된

다른 실시예와 비교되는 이점을 나타내지 않았다.

[0010] US 5,716,722는 정공 수송 물질로서, 1 이상의 직접 결합된 디페닐아미노기를 가진 트리아진 고리가 있는 화합물을 포함하는 OLED를 개시하고 있다. US 5,716,722에 따르면, 정공 수송 물질이 제공되고 있는데, 정공 수송층 내 결정화가 단락을 초래하여 결정화된 영역에서 발광하지 않게 된다.

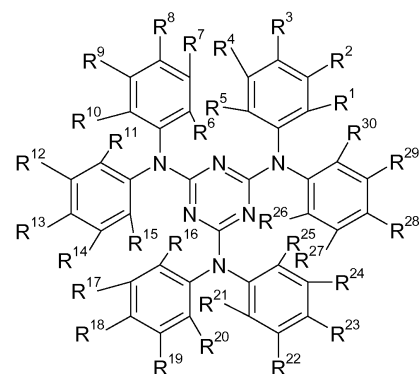
[0011] 문헌(V. Vaitkeviciene et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 468, pp. 141/[493]-150/[502], 2007)은 트리아진을 기재로 하고, 전하 수송 물질로서 적합한 방향족 아민이다. 대칭 트리스(디톨릴아미노) 치환 트리아진은 비대칭 6-페닐-1,3,5-트리아진과 비교된다. 고 열 안정성이 비대칭 트리아진에서 발견되었다. 더욱이, 비대칭 트리아진은 0 내지 300°C의 온도 범위 내에서 무정형인 물질인 반면에, 대칭 트리아진은 결정화된다. 문헌(V. Vaitkeviciene et al.)에 따르면, 비대칭 트리아진은 전자 발광 요소를 위한 잠재적 전하 수송 물질을 구성한다. 그러나, 문헌(V. Vaitkeviciene et al.)은 전자 발광 요소 내 전하 수송 물질로서의 비대칭 트리아진의 안정성이 나타나는 예를 포함하지 않는다. 더욱이, 문헌(V. Vaitkeviciene et al.)은 비대칭 트리아진이 사용될 때 OLED의 수명 연장에 관한 어떠한 정보도 포함하지 않는다.

발명의 내용

[0012] 본 발명의 목적은 종래 기술에 명시된 물질에 비하여 개선된 무정형 특성을 가진, 즉 결정화 경향이 감소된, OLED에 사용하기에 적절한, 특히 매트릭스 물질, 특히 발광층 내 매트릭스 물질, 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서 사용하기에 적절한 물질을 제공하는 것이며, 또한 개선된 성능, 예를 들면 장기간 수명, 양호한 휘도, 높은 양자 수율 등이 나타나는 개선된 특성 프로파일을 가진 OLED를 제공하는 것이다.

[0013] 이 목적은 하기 화학식 I의 하나 이상의 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드에 의해 달성된다:

[0014] 화학식 I

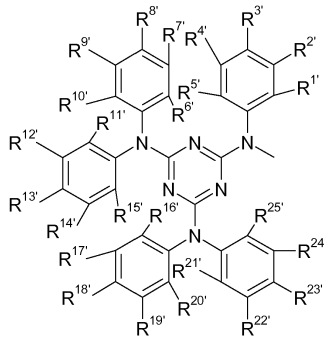


[0015] 상기 식에서, R¹ 내지 R³⁰ 라디칼은 각각 독립적으로 다음과 같이 정의된다:

[0017] 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, OH, O-알킬, O-아릴, O-헤테로아릴, SH, S-알킬, S-아릴, 할로젠, 유사 할로젠, 아미노 또는 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 다른 치환기,

[0018] 또는

[0019] 화학식 i



[0020]

[0021] (상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ 및 R²⁵ 라디칼은 각각 독립적으로 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ 및 R²⁵ 라디칼에 대하여 정의된 바와 같다);

[0022] 단, R², R⁴, R⁷, R⁹, R¹², R¹⁴, R¹⁷, R¹⁹, R²², R²⁴, R²⁷ 또는 R²⁹ 라디칼 중 하나 이상의 라디칼의 하나 이상은 O-알킬 또는 O-아릴, 바람직하게는 O-알킬이다.

[0023] 따라서, 화학식 I의 화합물은 디페닐아미노기의 질소 원자에 결합된 페닐기의 결합 부위에 대해 m 위치에서 하나 이상의 알킬옥시 또는 아릴옥시 라디칼, 바람직하게는 하나 이상의 알킬옥시 라디칼을 갖는다. m 위치에 하나 이상의 치환기를 가진 화학식 I의 화합물이 특히 낮은 결정화 경향으로 주목할 만한 것으로 밝혀졌다.

[0024] 표현 "도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 다른 치환기"는 후술되지만 R¹ 내지 R³⁰ 라디칼의 정의에 명확하게 명시되지 않은 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 치환기를 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0025] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼을 가진 특이적으로 치환된 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물에 관한 것이다. 이러한 화합물은 특히 낮은 결정화 경향으로 주목받고 있으며, OLED에 사용하기에 특히 적절하다는 것이 밝혀졌다.

[0026] 그 치환 패턴에 따라서, 화학식 I의 화합물은 매트릭스, 특히 발광층 내 매트릭스, 정공/엑시톤 차단체, 전자/엑시톤 차단체, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 및/또는 전자 전도체로서 사용될 수 있다. OLED의 해당 층들은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 WO 2005/113704 또는 WO 2005/019373에 기재되어 있다.

[0027] 알킬은 치환 또는 미치환 C₁-C₂₀-알킬 라디칼을 의미하는 것으로 이해해야 한다. C₁-C₁₀-알킬 라디칼이 바람직하고, C₁-C₆-알킬 라디칼이 특히 바람직하다. 알킬 라디칼은 직쇄이거나 분지쇄일 수 있다. 또한, 알킬 라디칼은 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₁-C₂₀-알콕시, 할로젠, 바람직하게는 F 및 C₆-C₃₀-아릴로 구성된 군 중에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 적절한 아릴 치환기 및 적절한 알콕시와 할로젠 치환기는 후술된다. 적절한 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸과, 또한 C₆-C₃₀-아릴, C₁-C₂₀-알콕시 및/또는 할로젠, 특히 F로 치환된 언급된 알킬기의 유도체, 예를 들면 CF₃가 있다. 또한, 이는 언급된 라디칼의 n-이성체와 분지쇄 이성체, 예컨대 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, sec-부틸, 네오펜틸, 3,3-디메틸부틸, 3-에틸헥실 등을 포함한다. 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, tert-부틸 및 CF₃이다.

[0028] 시클로알킬은 치환 또는 미치환 C₃-C₂₀-알킬 라디칼을 의미하는 것으로 이해해야 한다. C₃-C₁₀-알킬 라디칼이 바람직하고, C₃-C₈-알킬 라디칼이 특히 바람직하다. 시클로알킬 라디칼은 알킬 라디칼에 대해 언급된 치환기 중 하나 이상을 가질 수 있다. 마찬가지로 알킬기에 대해 상기 언급된 라디칼로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 적절한 시클로알킬기(시클로알킬 라디칼)의 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 및 시클로데실이다. 적절하다면, 시클로알킬은 또한 다환 고리 시스템, 예컨대 데칼린일, 노르보르닐, 보르난일 또는 아다만틸일 수 있다.

[0029] 적절한 O-알킬 및 S-알킬기는 C₁-C₂₀-알콕시 및 C₁-C₂₀-알킬티오기, 그리고 전술한 C₁-C₂₀-알킬 라디칼로부터 상응

하는 유도체이다. 여기서 그 예로는 OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 및 OC_8H_{17} , 그리고 또한 SCH_3 , SC_2H_5 , SC_3H_7 , SC_4H_9 및 SC_8H_{17} 이 있다. C_3H_7 , C_4H_9 및 C_8H_{17} 은 n-이성체와 분지쇄 이성체 둘 다를 포함하며, 예를 들면 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸 및 2-에틸헥실이 있다. 특히 바람직한 알콕시 또는 알킬티오기는 메톡시, 에톡시, n-옥틸옥시, 2-에틸에톡시 및 SCH_3 이다.

[0030] 본 출원에 관하여 적절한 할로겐 라디칼 또는 할로겐 치환기는 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 플루오르, 염소 및 브롬, 보다 바람직하게는 플루오르 및 염소, 가장 바람직하게는 플루오르이다.

[0031] 본 출원에 관하여 적절한 유사 할로젠 라디칼은 CN, SCN, OCN, N₃ 및 SeCN이고, CN 및 SCN이 바람직하다. CN이 매우 특히 바람직하다.

[0032] 적절한 아릴 라디칼은 임의의 고리 이중 원자를 포함하지 않는 단환, 이환 또는 삼환 방향족으로부터 유도되는 C₆-C₃₀-아릴 라디칼이다. 상기 계가 단환계가 아닌 경우, 포화 형태(피히드로 형태) 또는 부분 불포화 형태(예컨대, 디히드로 형태 또는 테트라히드로 형태)도, 특정 형태가 공지되고 안정하다면, 명칭 "아릴"의 경우에서 제2 고리에 가능하다. 바꾸어 말하면, 본 발명에서 용어 "아릴"은 또한, 예를 들면 둘 또는 셋 모두의 라디칼이 방향족인 이환 또는 삼환 라디칼, 그리고 또한 단지 하나의 고리가 방향족인 이환 또는 삼환 라디칼, 그리고 또한 두 고리가 방향족인 삼환 라디칼을 포함한다. 아릴의 예는 페닐, 나프틸, 인단일, 1,2-디히드로나프텐일, 1,4-디히드로나프텐일, 인덴일, 안트라센일, 페난트렌일 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프틸이다. C₆-C₁₀-아릴 라디칼, 예를 들면 페닐 또는 나프틸이 특히 바람직하고, C₆-아릴 라디칼, 예를 들면 페닐이 특히 매우 바람직하다.

[0033] 아릴 라디칼은 하나 이상의 다른 라디칼로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 적절한 다른 라디칼은 C₁-C₂₀-알킬, C₆-C₃₀-아릴 또는 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 치환기로 구성된 군 중에서 선택되며, 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 적절한 치환기는 후술된다. C₆-C₃₀-아릴 라디칼은 하나 이상의 C₁-C₂₀-알콕시기, CN, CF₃, F 또는 아미노기로 치환되거나 치환되지 않은 것이 바람직하다. C₆-C₃₀-아릴 라디칼의 또 다른 바람직한 치환기는 화학식 I의 화합물의 최종 용도에 따르며, 후술된다.

[0034] 적절한 0-아릴 및 S-아릴 라디칼은 C₆-C₃₀-아릴옥시 및 C₆-C₃₀-알킬티오 라디칼, 그리고 전술한 C₆-C₃₀-알킬 라디칼로부터 상응하는 유도체이다. 페녹시 및 페닐티오가 특히 바람직하다.

[0035] 헤테로아릴은 5 내지 30 고리 원자를 가진 미치환 또는 치환 헤테로아릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해해야 하며, 단환, 이환 또는 삼환이고, 아릴 기본 구조 내 하나 이상의 탄소 원자가 이중 원자로 치환된, 전술한 아릴로부터 부분적으로 유도될 수 있다. 바람직한 이중 원자는 N, O 및 S이다. 헤테로아릴 라디칼은 5 내지 13 고리 원자를 갖는 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는, 헤테로아릴 라디칼의 기본 구조는 피리딘과 같은 계와 티오펜, 피롤, 이미다졸 또는 푸란과 같은 5원 헤테로방향족 중에서 선택된다. 이러한 기본 골격은 임의로 하나 또는 두 개의 6원 방향족 라디칼에 축합될 수 있다. 적절한 축합 헤테로방향족은 카르바졸일, 벤즈이미다졸일, 벤조푸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오펜일이다. 기본 골격은 하나, 하나 이상 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있으며, 적절한 치환기는 C₆-C₃₀-아릴의 정의 하에 이미 명시한 것과 동일하다. 그러나, 헤테로아릴 라디칼은 치환되지 않은 것이 바람직하다. 적절한 헤테로아릴 라디칼은, 예를 들면 피리딘-2-일, 피리딘-3-일, 피리딘-4-일, 티오펜-2-일, 티오펜-3-일, 피롤-2-일, 피롤-3-일, 푸란-2-일, 푸란-3-일 및 이미다졸-2-일과, 또한 상응하는 벤조축합 라디칼, 특히 카르바졸일, 벤즈이미다졸일, 벤조푸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오펜일이다.

[0036] 아미노기는 일반식 $-NR^{31}R^{32}$ 의 라디칼을 의미하는 것으로 이해해야 하며, 적절한 R^{31} 및 R^{32} 라디칼은 후술한다. 적절한 아미노기의 예는 디아릴아미노기, 예컨대 디페닐아미노 및 디알킬아미노기, 예컨대 디메틸아미노, 디에틸아미노 및 아릴알킬아미노기, 예컨대 페닐메틸아미노이다.

[0037] 본 출원에 관하여, 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 기/치환기는 하기 기들을 의미하는 것으로 이해해야 한다:

[0038] C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₃₀-아릴옥시, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₃₀-아릴티오, SiR³¹R³²R³³, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 카르보닐(-CO(R³¹)), 카르보닐티오(-C=O(SR³¹)), 카르보닐옥시(-C=O(OR³¹)), 옥시카르보닐(-

OC=O(R³¹)), 티오카르보닐(-SC=O(R³¹)), 아미노(-NR³¹R³²), OH, 유사 할로젠 라디칼, 아미도(-C=O(NR³¹)), -NR³¹C=O(R³²), 포스포네이트(-P(O)(OR³¹)₂), 포스페이트(-OP(O)(OR³¹)₂), 포스핀(-PR³¹R³²), 포스핀 옥시드(-P(O)R³¹₂), 술페이트(-OS(O)₂OR³¹), 술폭시드(S(O)R³¹), 술포네이트(-S(O)₂OR³¹), 술포닐(-S(O)₂R³¹), 술포아미드(-S(O)₂NR³¹R³²), NO₂, 보론산 에스테르(-OB(OR³¹)₂), 이미노(-C=NR³¹R³²), 보란 라디칼, 스타난 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, (=술포네이트) 및 보론산기, 술폭시민, 알란, 게르만, 보록심 및 보라진.

[0039] 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 바람직한 치환기는 하기로 구성된 군 중에서 선택된다:

[0040] C₁-C₂₀-알콕시, 바람직하게는 C₁-C₆-알콕시, 보다 바람직하게는 에톡시 또는 메톡시; C₆-C₃₀-아릴옥시, 바람직하게는 C₆-C₁₀-아릴옥시, 보다 바람직하게는 페닐옥시; SiR³¹R³²R³³ (식 중, R³¹, R³² 및 R³³은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환 알킬 또는 치환 또는 미치환 페닐이며, 적절한 치환기는 전술하였고, SiR³¹R³²R³³은, 예를 들면 SiMe₃이다); 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 보다 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 바람직하게는 할로젠화 C₁-C₆-알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 플루오르화 C₁-C₆-알킬 라디칼, 예를 들면 CF₃, CH₂F, CHF₂ 또는 C₂F₅; 아미노, 바람직하게는 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디페닐아미노; OH, 유사 할로젠 라디칼, 바람직하게는 CN, SCN 또는 OCN, 보다 바람직하게는 CN, -C(O)OC₁-C₄-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe-, P(O)R₂, 바람직하게는 P(O)Ph₂ 또는 SO₂R₂, 바람직하게는 SO₂Ph.

[0041] 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 특히 매우 바람직한 치환기는 메톡시, 페녹시, 할로젠화 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 CF₃, CH₂F, CHF₂, C₂F₅, 할로젠, 바람직하게는 F, CN, SiR³¹R³²R³³ (식 중, 적절한 R³¹, R³² 및 R³³ 라디칼은 이미 언급하였다), 디페닐아미노, -C(O)OC₁-C₄-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)Ph₂, SO₂Ph로 구성된 군 중에서 선택된다.

[0042] 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 전술한 기는, 다른 전술한 라디칼 및 기도 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가질 수 있는 가능성을 배제하려는 것은 아니다. 예를 들면, 전술한 헤테로아릴기는 마찬가지로 도너 또는 억셉터 작용을 가진 기이며, C₁-C₂₀-알킬 라디칼은 도너 작용을 가진 기이다.

[0043] 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 전술한 기에서 언급된 R³¹, R³² 및 R³³ 라디칼은 각각 이미 상기 정의한 바와 같은데, 즉 R³¹, R³², R³³은 각각 독립적으로 다음과 같다:

[0044] 치환 또는 미치환 C₁-C₂₀-알킬 또는 치환 또는 미치환 C₆-C₃₀-아릴; 적절하고 바람직한 알킬 및 아릴 라디칼은 전술하였다. 보다 바람직하게는, R³¹, R³² 및 R³³ 라디칼은 C₁-C₆-알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 i-프로필, 또는 치환 또는 미치환 페닐이다.

[0045] 화학식 I의 화합물에 바람직한 적절한 O-알킬 라디칼은 O-C₁-C₆-알킬 라디칼, 바람직하게는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로필옥시, n-부틸옥시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, tert-부틸옥시 라디칼, 보다 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시 라디칼, 가장 바람직하게는 메톡시 라디칼이다.

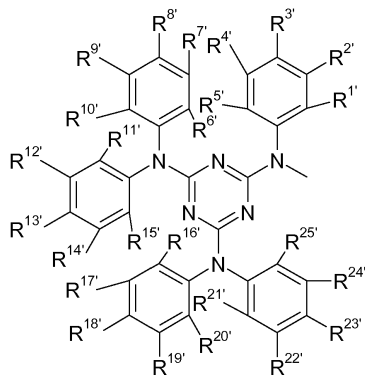
[0046] 화학식 I의 화합물에 바람직한 적절한 O-아릴 라디칼은 O-C₆-C₂₀-아릴 라디칼, 바람직하게는 페녹시옥시 및 나프틸옥시 라디칼, 보다 바람직하게는 페닐옥시 라디칼이며, C₁-C₈-알킬 라디칼로 임의 치환될 수 있다. 미치환 페닐옥시, 4-알킬페닐옥시 및 2,4,6-트리알킬페닐옥시가 특히 바람직하다.

[0047] 또 다른 R¹ 내지 R³⁰ 라디칼은 각각 독립적으로 다음과 같이 정의된다:

[0048] 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, OH, O-알킬, O-아릴, O-헤테로아릴, SH, S-알킬, S-아릴, 유사 할로젠, 할로젠, 아미노 또는 도너 작용 또는 억셉터 작용을 가진 다른 치환기,

[0049] 또는

[0050] 하기 화학식 i의 라디칼



[0051]

[0052] 상기 식에서, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{11'}, R^{12'}, R^{13'}, R^{14'}, R^{15'}, R^{16'}, R^{17'}, R^{18'}, R^{19'}, R^{20'}, R^{21'}, R^{22'}, R^{23'}, R^{24'} 및 R^{25'} 라디칼은 각각 독립적으로 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ 및 R²⁵ 라디칼에 대하여 정의된 바와 같다.

[0053]

적절한 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, OH, O-알킬, O-아릴, O-헤테로아릴, SH, S-알킬, S-아릴, 할로젠, 유사 할로젠 및 아미노 라디칼은 전술하였다.

[0054]

바람직하게는, 또 다른 R¹ 내지 R³⁰ 및 R^{1'} 내지 R^{25'} 라디칼은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, O-알킬, O-아릴, 아릴, SH, S-알킬, S-아릴, 할로젠, 유사 할로젠 또는 아미노, 보다 바람직하게는 수소, C₁-C₈-알킬, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 또는 할로젠 치환 C₁-C₈-알킬, 예컨대 CF₃, 아릴, 특히 페닐, 할로젠, 특히 F 또는 Cl, 유사 할로젠, 특히 CN, O-알킬, 특히 O-C₁-C₈-알킬, O-아릴, 특히 O-C₆-아릴, 또는 SiR³¹R³²R³³(식 중, R³¹, R³² 및 R³³ 라디칼은 각각 C₁-C₆-알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 i-프로필, 또는 치환 또는 미치환 페닐이다), 특히 SiMe₃, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, F, CN, CF₃, SiMe₃ 또는 O-메틸이다.

[0055]

화학식 I의 화합물은 분자 내 임의의 위치에 존재할 수 있는 하나 이상의 O-알킬 또는 O-아릴 라디칼을 가질 수 있으며, 하나 이상의 O-알킬 또는 O-아릴 라디칼은 디페닐아미노기의 질소 원자에 결합된 페닐기의 결합 부위에 대하여 m 위치에 있다. 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 개의 O-알킬 및/또는 O-아릴 라디칼, 보다 바람직하게는 1, 2 또는 3 개의 O-알킬 및/또는 O-아릴 라디칼을 가진다. 바람직한 구체예에서, 본 발명은 R², R⁴, R⁷, R⁹, R¹², R¹⁴, R¹⁷, R¹⁹, R²², R²⁴, R²⁷ 또는 R²⁹ 라디칼 중 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 개, 바람직하게는 1, 2 또는 3 개가 각각 O-알킬 및/또는 O-아릴인 화학식 I의 화합물에 관한 것이다. 특히 적절한 화합물은, 예를 들면 R², R⁷, R¹², R¹⁷, R²² 및 R²⁷이 각각 O-알킬 및/또는 O-아릴인 화학식 I의 화합물, 및 또한 R², R¹² 및 R²²가 각각 O-알킬 및/또는 O-아릴인 화학식 I의 화합물이다.

[0056]

본 발명의 또 다른 구체예에서, R¹, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹, R¹⁵, R¹⁶, R²⁰, R²¹, R²⁵, R²⁶ 및 R³⁰ 라디칼은 각각 수소이다. 이는, 본 발명의 한 가지 구체예에서, 디페닐아미노기의 질소 원자에 결합된 페닐기의 결합 부위에 대하여 o 위치의 위치가 수소로 치환된 것을 의미한다.

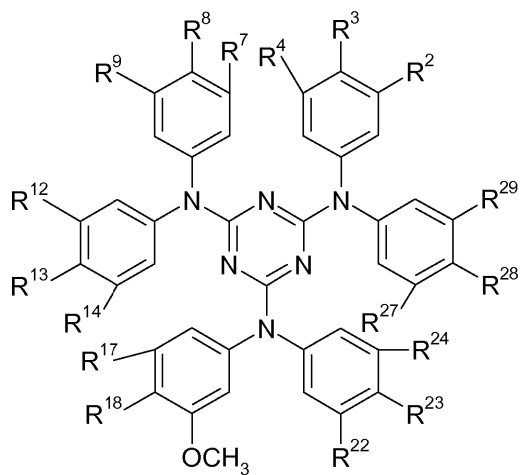
[0057]

디페닐아미노기의 질소 원자에 결합된 페닐기의 결합 부위에 대해 p 위치의 위치, R³, R⁸, R¹³, R²³ 및 R²⁸은 각각 독립적으로 치환 또는 미치환일 수 있다("미치환"이란, 상응하는 라디칼이 수소인 것으로 이해해야 한다). 적절한 치환기는 후술한다.

[0058]

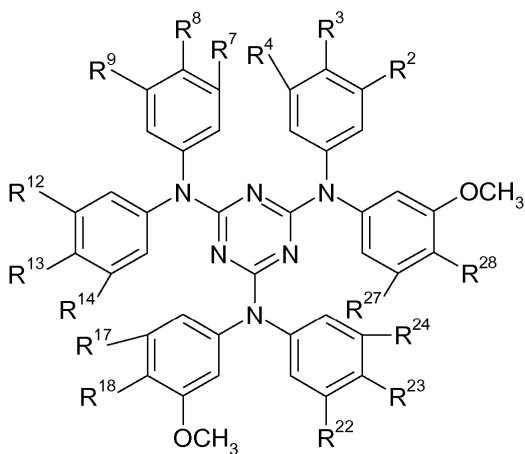
한 가지 구체예에서, 화학식 I의 화합물은 하기 화학식 Ia, Ib, Ic, Id, Ie 또는 If를 가진다:

[0059] 화학식 Ia



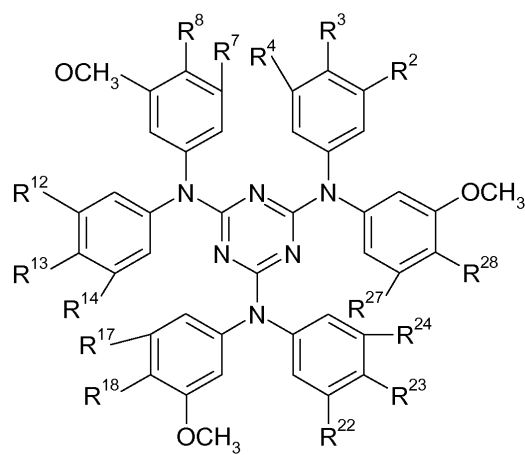
[0060]

[0061] 화학식 Ib



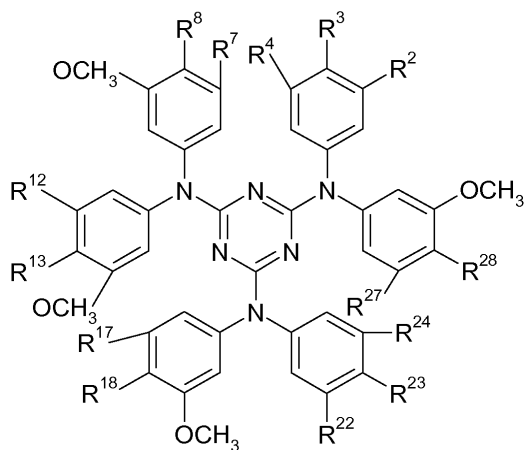
[0062]

[0063] 화학식 Ic



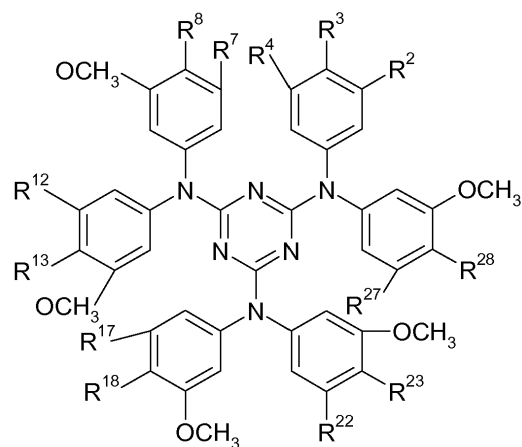
[0064]

[0065] 화학식 Id



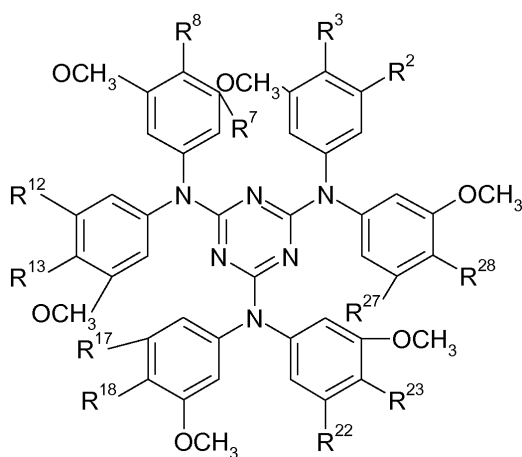
[0066]

[0067] 화학식 Ie



[0068]

[0069] 화학식 If



[0070]

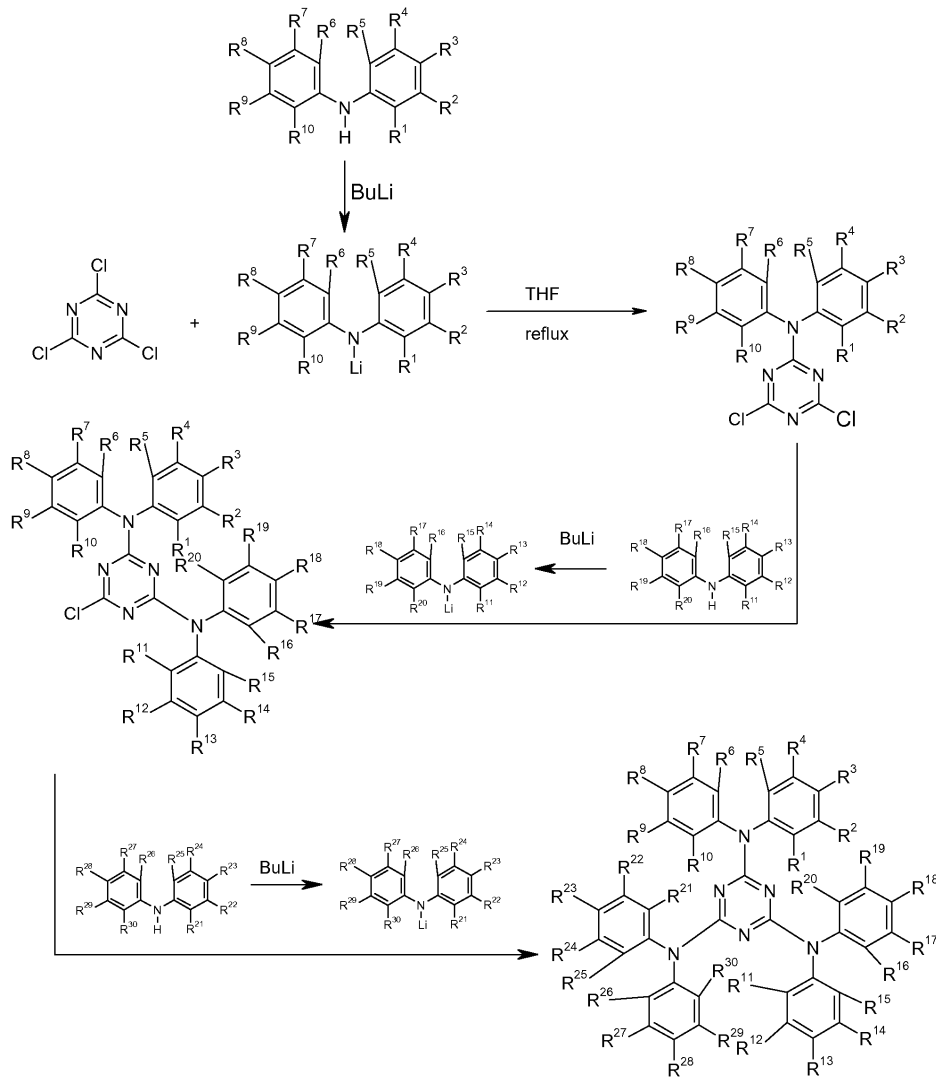
[0071] 상기 식들에서, R^3 , R^8 , R^{13} , R^{18} , R^{23} 및 R^{28} 은 각각 독립적으로 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게는, R^3 , R^8 , R^{13} , R^{18} , R^{23} 및 R^{28} 은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, F, CF_3 , $SiMe_3$ 또는 CN이다. 또 다른 구체예에서, R^3 , R^8 , R^{13} , R^{18} , R^{23} 및 R^{28} 은 바람직하게는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, F, CF_3 , $SiMe_3$ 또는 CN이다.

[0072] 화학식 Ia, Ib, Ic, Id, Ie 및 If의 화합물 중 R^2 , R^4 , R^7 , R^9 , R^{12} , R^{14} , R^{17} , R^{22} , R^{24} , R^{27} 및 R^{29} 라디칼은, 이

들이 OCH_3 가 아닌 경우, 각각 독립적으로 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게는, $R^2, R^4, R^7, R^9, R^{12}, R^{14}, R^{17}, R^{22}, R^{24}, R^{27}$ 또는 R^{29} 는, 이들이 OCH_3 가 아닌 경우, 각각 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬이다.

[0073] 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 화합물의 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물은 당업자에게 공지된 공정, 예를 들면 문헌(H. Inomata et al., Chemistry of Materials 2004, 16, 1285)에 명시된 공정에 따라서, 예를 들면 적절한 리튬 디아릴아미드를 이용한 트리스-1,3,5-트리클로로-2,4,6-트리아진의 친핵성 치환에 의해 제조된다. 하기 반응식 1에, 화학식 I의 화합물을 제조하는 일반 반응식으로 예로서 나타낸다:

[0074] 반응식 1



[0075]

[0076] 반응식 1에 나타낸 R^1 내지 R^{30} 라디칼은 각각 상기 정의된 바와 같다.

[0077] 화학식 I의 화합물은 유기 발광 다이오드 내 매트릭스 물질로서 사용하기에 매우 적절하다. 특히, 이들은 OLED의 발광층 내 매트릭스 물질로서 적절한다. 이 경우, 발광층은 발광체 화합물로서 하나 이상의 삼중항 발광체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0078] 또한, 화학식 I의 화합물은 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서 적절하며, 이들은 하나 이상의 삼중항 발광체와 함께 본 발명의 OLED에 사용되는 것이 바람직하다.

[0079] 바람직하게는 발광층 내 매트릭스 물질로서, 정공/엑시톤 차단체 물질로서, 전자/엑시톤 차단체 물질로서, 정공 주입 물질로서, 전자 주입 물질로서, 정공 전도체 물질로서, 또는 전자 전도체 물질로서 화학식 I의 화합물의 기능은 화학식 I의 화합물의 전자 특성을 비롯한 인자, 즉 화학식 I의 화합물의 치환 패턴 및 추가로 본 발명의

OLED에 사용되는 특정한 층의 전자 특성(HOMO와 LUMO의 상대 위치)에 따른다. 따라서, 화학식 I의 화합물의 적절한 치환을 통하여 본 발명의 OLED에 사용되는 다른 층에 관하여 HOMO 및 LUMO 궤도 위치를 조절하고, 따라서 OLED의 고안정성과 이에 따른 장기간 작동 수명 및 양호한 효율을 달성할 수 있다.

- [0080] OLED의 개별 층 내 HOMO 및 LUMO의 상대 위치에 관한 원리는 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어 발광층에 관하여, 전자에 대한 차단층 및 정공에 대한 차단층의 특성에 관한 원리는 이하에서 상세하게 설명한다:
- [0081] 전자에 대한 차단층의 LUMO는 발광층에 사용되는 물질(발광층과 사용된 임의의 매트릭스 물질 둘 다)의 LUMO보다 에너지가 더 높다. 전자에 대한 차단층의 LUMO와 발광층 내 물질의 에너지차가 클수록, 전자에 대한 차단층의 전자 및/또는 엑시톤 차단 특성은 더 낮다. 따라서, 전자 및/또는 엑시톤 차단체 물질로서 적절한 화학식 I의 화합물의 적절한 치환 패턴은 발광층에 사용되는 물질의 전자 특성(특히, LUMO의 위치)을 비롯한 인자에 따른다.
- [0082] 정공에 대한 차단층의 HOMO는 발광층에 존재하는 물질(발광층과 존재하는 임의의 매트릭스 물질 둘 다)의 HOMO보다 에너지가 더 낮다. 정공에 대한 차단층의 HOMO와 발광층에 존재하는 물질의 에너지 차가 클수록, 정공에 대한 차단층의 정공 및/또는 엑시톤 차단 특성은 더 낮다. 따라서, 정공 및/또는 엑시톤 차단체 물질로서 적절한 화학식 I의 화합물의 적절한 치환 패턴은 발광층에 존재하는 물질의 전자 특성(특히, HOMO의 위치)을 비롯한 인자에 따른다.
- [0083] 본 발명의 OLED에 사용되는 상이한 층의 HOMO 및 LUMO의 상대 위치에 대한 비교 가능한 고찰은 OLED에 사용될 수 있는 또 다른 층에 적용되며, 당업자에게 공지되어 있다.
- [0084] 본 발명의 OLED에 사용되는 물질의 HOMO 및 LUMO의 에너지는 상이한 방법, 예를 들면 용액 전기화학, 예컨대 순환 전압 전류법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 특정 물질의 LUMO의 위치는 자외선 광자 전자 분무법(UPS)에 의해 측정되는 HOMO와 흡광 분광법에 의해 광학적으로 측정되는 밴드 갭으로부터 산출할 수 있다.
- [0085] 그러므로, 본 발명은 매트릭스 물질로서, 바람직하게는 유기 발광 다이오드의 발광층 내 매트릭스 물질로서, 및/또는 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서 화학식 I의 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물의 용도를 더 제공하며, 화학식 I의 화합물은 유기 발광 다이오드 내 하나 이상의 삼중항 발광체와 함께 사용하는 것이 바람직하다.
- [0086] 한 가지 구체예에서, 화학식 I의 화합물을 매트릭스 물질로서 사용하는 것이 바람직하며, 매트릭스 물질은 삼중항 발광체와 함께 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 또한, OLED 내 화학식 I의 화합물은 매트릭스 물질로서, 그리고 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서 사용할 수 있다. 이 경우, 매트릭스 물질, 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질은 화학식 I의 동일하거나 상이한 화합물일 수 있다.
- [0088] 본 발명은 화학식 I의 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 발광체 화합물을 포함하는 발광층을 더 제공하며, 상기 발광체 화합물은 삼중항 발광체인 것이 바람직하다.
- [0089] 마찬가지로, OLED의 발광층 내 매트릭스 물질로서 화학식 I의 화합물의 용도는 본 발명의 주제의 일부를 형성한다.
- [0090] 이 문맥에서, 매트릭스 물질로서 및/또는 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질로서의 화학식 I의 화합물의 용도는 이들 화합물 자체도 발광하는 가능성을 배제하지 않아야 한다. 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 차단체 물질, 전자/엑시톤 차단체 물질, 정공 주입 물질, 전자 주입 물질, 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질은 통상적인 물질과 비교하였을 때 감소된 결정화 경향을 갖는다. 화학식 I의 화합물을 사용하면, 개선된 성능, 예를 들면 장기간 수명, 양호한 휘도, 고 양자 효율 등을 나타내는 개선된 특성 프로파일을 가진 OLED를 제공할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 유기 발광 다이오드(OLED)는 원칙적으로 수 개의 층으로 구성되며, 그 예는 다음과 같다:
- [0092] 1. 애노드
- [0093] 2. 정공 전도체층

- [0094] 3. 발광층
- [0095] 4. 정공/엑시톤에 대한 차단층
- [0096] 5. 전자 전도체층
- [0097] 6. 캐소드
- [0098] 전술한 구성과 상이한 층 순서도 가능하며, 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들면, OLED가 언급된 층 전부를 갖지 않는 것도 가능하며, 예를 들면 (1) (애노드), (3) (발광층) 및 (6) (캐소드)도 마찬가지로 가능한데, 이 경우, 층(2)(정공 전도체층) 및 층(4)(정공 엑시톤에 대한 차단층) 및 층(5)(전자 전도체층)의 기능은 인접 층에서 취한다. 층(1), (2), (3) 및 (6) 또는 층(1), (3), (4), (5) 및 (6)을 가진 OLED도 또한 적절하다. 또한, OLED는 애노드(1)와 정공 전도체층(2) 사이에 전자/엑시톤에 대한 차단층을 가질 수 있다.
- [0099] 화학식 I의 화합물은 전하 수송 또는 전하 차단 물질로서 사용될 수 있다. 그러나, 이들은 발광층 내 매트릭스 물질로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0100] 화학식 I의 화합물은 발광층 내에 다른 첨가제 없이 단독 매트릭스 물질로서 존재할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 화합물 이외에, 다른 화합물이 발광층에 존재하는 것도 또한 가능하다. 예를 들면, 형광 염료가 존재하는 발광체 분자의 발광 색을 조절하기 위하여 존재할 수 있다. 또한, 희석 물질을 사용할 수 있다. 이 희석 물질은 중합체, 예를 들면 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란일 수 있다. 그러나, 희석 물질은 또한 소형 분자, 예를 들면 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐(CBP=CDP) 또는 3차 방향족 아민일 수 있다. 희석 물질이 사용되는 경우, 발광층에 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 화합물의 비율은 일반적으로 보통 화학식 I의 화합물과 희석제의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 내지 100 중량%이다.
- [0101] 화학식 I의 하나 이상의 화합물이, 특히 바람직하게는 OLED의 발광층에서 발광체 화합물과 함께, 바람직하게는 삼중항 발광체와 함께 사용되는 경우, 발광층 내 화학식 I의 하나 이상의 화합물의 비율은 일반적으로 10 내지 99 중량%, 바람직하게는 50 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 70 내지 97 중량%이다. 발광층 내 발광체 화합물의 비율은 일반적으로 1 내지 90 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 30 중량%이며, 화학식 I의 하나 이상의 화합물과 하나 이상의 발광체 화합물의 비율은 100 중량%까지이다. 그러나, 또한 발광층이 화학식 I의 하나 이상의 화합물과 하나 이상의 발광체 화합물뿐만 아니라, 추가 물질, 예를 들면 추가 희석 물질을 포함할 수 있으며, 적절한 희석 물질은 전술하였다.
- [0102] 전술한 것들 중에서 OLED의 개별 층은 2 이상의 층으로 순차적으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 정공 수송층은 정공이 전극으로부터 주입되는 층과, 정공 주입 층으로부터 발광층으로 정공을 수송하는 층으로부터 형성될 수 있다. 또한, 전자 수송층은 다수의 층, 예를 들면 전자가 전극에 의해 주입되는 층과, 전자 주입 층으로부터 전자를 받은 다음, 발광층으로 이들을 수송하는 층으로 구성될 수 있다. 언급된 이들 층들은 각각의 경우에서 에너지 준위, 열 저항 및 전하 캐리어 이동성, 그리고 또한 유기층 또는 금속 전극에 관하여 언급된 층의 에너지 차와 같은 인자에 따라서 선택된다. 당업자라면, 발광체 물질로서 본 발명에 따라 사용되는 유기 화합물에 최적으로 맞도록 OLED의 구조를 선택할 수 있다.
- [0103] 특히 효율적인 OLED를 얻기 위하여, 정공 수송층의 HOMO(최고 점유 분자 궤도)는 애노드의 일함수에 맞아야 하며, 전자 수송층의 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)는 캐소드의 일함수에 맞아야 한다.
- [0104] 애노드(1)는 양전하 캐리어를 제공하는 전극이다. 이것은, 예를 들면 금속, 상이한 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 상이한 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 물질로부터 구성될 수 있다. 대안으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적절한 금속은 원소 주기율표의 Ib, Iva, Va 및 VIa족 금속과, VIIa족 전이 금속을 포함한다. 애노드가 투명해야 하는 경우, 일반적으로 원소 주기율표(구 IUPAC 버전)의 IIb, IIIa 및 IVb족의 혼합 금속 산화물, 예를 들면 산화주석인듐(ITO)이 사용된다. 또한, 애노드(1)는, 예를 들면 문헌(Nature, Vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992))에 기재된 바와 같은 유기 금속, 예를 들면 폴리아닐린을 포함할 수 있다. 적어도 애노드나 캐소드는 형성된 광이 방출될 수 있게 하기 위하여 적어도 부분적으로 투명해야 한다. 애노드(1)에 사용되는 물질은 바람직하게는 ITO이다.
- [0105] 본 발명의 OLED의 층(2)에 대한 적절한 정공 전도체 물질은, 예를 들면 문헌(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, vol. 18, pages 837 to 860, 1996)에 기재되어 있다. 정공 수송 분자와 중합체는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 트리스[N-(1-나프틸)-N-(페닐아미노)]트리페닐아민(1-NaphDATA), 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), 테트라키스(3-메틸페닐)-N,N',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA), α -페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌(TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐 히드라존(DEH), 트리페닐아민(TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸(PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄(DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TTB), 4,4',4''-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(TDTA), 포르피린 화합물 및 프탈로시아닌, 예컨대 구리 프탈로시아닌으로 구성된 군 중에서 선택된다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란 및 폴리아닐린으로 구성된 군 중에서 선택된다. 또한, 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체에 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 얻을 수 있다. 적절한 정공 수송 분자는 이미 기술한 분자이다.

[0106] 또한, 한 가지 구체예에서, 카르벤 착체를 정공 전도체 물질로서 사용할 수 있는데, 이 경우, 적어도 하나의 정공 전도체 물질의 밴드 갭은 사용된 발광체 물질의 밴드 갭보다 일반적으로 크다. 본 출원에 관하여, 밴드 갭은 삼중항 에너지를 의미하는 것으로 이해해야 한다. 적절한 카르벤 착체는, 예를 들면 WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2 및 WO 2005/113704과, 본 출원의 우선권 주장일에 공개되지 않은 선행 유럽 출원 EP 06 112 228.9 및 EP 06 112 198.4에 기재된 바와 같은 카르벤 착체이다.

[0107] 발광층(3)은 하나 이상의 발광체 물질을 포함한다. 원칙적으로, 이는 형광 발광체 또는 인광 발광체일 수 있으며, 적절한 발광체 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 하나 이상의 발광체 물질은 인광 발광체인 것이 바람직하다. 바람직하게 사용되는 인광 발광체 화합물은 금속 착체를 기재로 하며, 특히 금속 Ru, Rh, Ir, Os, Pd 및 Pt의 착체, 특히 Ir의 착체가 중요하다. 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 화합물은 그러한 금속 착체와 함께 사용하는 것이 특히 적절하다. 바람직한 구체예에서, 화학식 I의 화합물은 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 차단체 물질 및/또는 전자/엑시톤 차단체 물질로서 사용된다. 특히, 이들은 Ru, Rh, Ir, Os, Pd 및 Pt의 착체와 함께, 보다 바람직하게는 Ir의 착체와 함께 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 차단체 물질 및/또는 전자/엑시톤 차단체 물질로서 사용하기에 적절하다.

[0108] 본 발명의 OLED에 사용하기에 적절한 금속 착체는, 예를 들면 문헌 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 및 WO 2006/056418에 기재되어 있다.

[0109] 또 다른 적절한 금속 착체는 시중에서 입수 가능한 금속 착체 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III), 트리스(2-(4-톨릴)피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐(III), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N,C^{3'})(아세틸아세토나토)이리듐(III), 이리듐(III) 비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})피콜리네이트, 이리듐(III) 비스(1-페닐이소퀴놀린)(아세틸아세토네이트), 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-피라졸린)테르븀(III)이다.

[0110] 또한, 다음과 같은 시중에서 입수 가능한 물질이 적절하다: 트리스(디벤조일아세토나토)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(디(비페닐-메탄))모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디페닐페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디메틸-페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디메틸페난트롤린-디술폰산)유로퓸(III) 이나트륨염, 트리스[디(4-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)벤조일-메탄)]모노(페난트롤린)유로퓸(III) 및 트리스[디(4-(2-(2-에톡시에톡시)-에톡시)벤조일메탄)]모노(5-아미노페난트롤린)유로퓸(III).

[0111] 특히 바람직한 삼중항 발광체는 카르벤 착체이다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 화학식 I의 화합물은 발광층에서 삼중항 발광체로서 카르벤 착체와 함께 매트릭스 물질로서 사용된다. 적절한 카르벤 착체는 당업자에게 공지되어 있으며, 기술한 출원의 일부 및 하기에 명시되어 있다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 화학식 I의 화합물은 삼중항 발광체로서 카르벤 착체와 함께 정공/엑시톤 차단체 물질로서 사용된다. 또한, 화학식 I의 화합물은 삼중항 발광체로서 카르벤 착체와 함께 매트릭스 물질로서, 그리고 정공/엑시톤 차단체 물질로서 사용할 수

있다.

- [0112] 따라서, OLED 중의 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 및/또는 전자/엑시톤 차단체 물질로서 화학식 I의 화합물과 함께 사용하기에 적절한 금속 착체는, 또한 예를 들면 WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2 및 WO 2005/113704과, 본 출원의 우선권 주장일에 공개되지 않은 선행 유럽 출원 EP 06 112 228.9 및 EP 06 112 198.4에 기재된 바와 같은 카르벤 착체이다. 언급된 WO 및 EP 출원의 개시 내용은 본 발명에서 명백히 참고 인용하며, 이들 개시 내용은 본 출원의 내용에 포함되어야 한다.
- [0113] 정공/엑시톤에 대한 차단층(4)은 OLED에 통용되는 정공 차단체 물질, 예컨대 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(바포쿠프로인, (BCP)), 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)-4-페닐페닐라토)알루미늄(III)(BAIq), 페노티아진 S,S-디옥시드 유도체 및 1,3,5-트리스(N-페닐-2-벤질리단졸)벤젠(TPBI)를 포함할 수 있으며, 이 경우 TPBI 및 BAIq는 또한 전자 전도 물질로서도 적절하다. 또 다른 구체예에서, WO 2006/100298호에 개시된 바와 같은, 카르보닐기를 포함하는 기를 통해 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 화합물은 정공/엑시톤에 대한 차단층(4) 또는 발광층(3) 내 매트릭스 물질로서 사용될 수 있다.
- [0114] 바람직한 구체예에서, 본 발명은 층 (1) 애노드, (2) 정공 전도층, (3) 발광층, (4) 정공/엑시톤에 대한 차단층, (5) 전자 전도층 및 (6) 캐소드, 그리고 필요에 따라서 추가 층들, 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 정공/엑시톤에 대한 차단층을 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.
- [0115] 또 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명은 층 (1) 애노드, (2) 정공 전도층, (3) 발광층, (4) 정공/엑시톤에 대한 차단층, (5) 전자 전도층 및 (6) 캐소드, 그리고 필요에 따라서 추가 층들, 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 발광층(3) 및 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 정공/엑시톤에 대한 차단층을 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.
- [0116] 또 다른 구체예에서, 본 발명은 층 (1) 애노드, (2) 정공 전도층 및/또는 (2') 전자/엑시톤에 대한 차단층 (OLED는 층(2) 및 (2'), 또는 층(2)나 층(2')을 포함할 수 있음), (3) 발광층, (4) 정공/엑시톤에 대한 차단층, (5) 전자 전도층 및 (6) 캐소드, 그리고 필요에 따라서 추가 층들, 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 발광층(3)을 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.
- [0117] 본 발명의 OLED의 층(5)을 위한 적절한 전자 전도체 물질은 옥시노이드 화합물로 킬레이트화된 금속, 예컨대 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq_3), 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)-4-페닐페닐라토)-알루미늄(III)(BAIq), 페난트롤린을 기재로 하는 화합물, 예컨대 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DDPA = BCP) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DPA) 및 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD) 및 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ) 및 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)을 포함한다. 층(5)은 OLED의 층의 계면에서 엑시톤 소광을 방지하기 위하여 전자 수송을 촉진하는 역할을 하거나, 완충층 또는 배리어층 역할을 할 수 있다. 바람직하게는, 층(5)은 전자의 이동성을 개선하고, 엑시톤 소광을 감소시킨다. 바람직한 적절한 전자 전도체 물질은 TPBI 및 BAIq이다.
- [0118] 정공 전도체 물질 및 전자 전도체 물질로서 상기 언급된 물질 중에서, 일부는 몇 가지 기능을 이행할 수 있다. 예를 들면, 전자 전도 물질 중 일부는 이들이 낮게 놓인 HOMO를 가질 때 동시에 정공 차단 물질이기도 하다. 이들은, 예를 들면 정공/엑시톤에 대한 차단층(4)에 사용될 수 있다. 그러나, 층(5)는 정공/엑시톤 차단체로서의 기능이 추정되어 층(4)을 생략할 수 있는 것도 가능하다.
- [0119] 또한, 전자 수송층은, 사용되는 물질의 수송 특성을 개선하고, 먼저 층 두께를 보다 넉넉하게 하여(핀홀/단락 회피) 그 다음 소자의 작동 전압을 최소화하기 위하여 전자적으로 도핑될 수 있다. 예를 들면, 정공 전도체 물질은 전자 억셉터로 도핑될 수 있는데, 예를 들면 프탈로시아닌 또는 아릴아민, 예컨대 TPD 또는 TDTA를 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)로 도핑할 수 있다. 전자 전도체 물질은, 예를 들면 알칼리 금속으로, 예를 들면 Alq_3 을 리튬으로 도핑할 수 있다. 전자 도핑은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌(W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, July 1, 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, June 23, 2003 and Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89-103)에 기재되어 있다.
- [0120] 캐소드(6)는 전자 또는 음전하 캐리어를 도입하는 역할을 하는 전극이다. 캐소드에 적절한 물질은 원소 주기율표(구 IUPAC 버전)의 Ia족의 알칼리 금속, 예를 들면 Li, Cs, IIa족의 알칼리토 금속, 예를 들면 칼슘, 바륨 또는 마그네슘, 란타넘 계열과 악티늄 계열, 예컨대 사마륨을 포함하는 IIb족의 금속으로 구성된 군 중에서 선택된

다. 또한, 알루미늄 또는 인듐과 같은 금속과 언급된 모든 금속의 조합을 사용할 수도 있다. 또한, 리튬 함유 유기 금속 화합물 또는 LiF가, 작동 전압을 감소시키기 위하여 유기층과 캐소드 사이에 적용될 수 있다.

- [0121] 본 발명에 따른 OLED는 당업자에게 공지된 추가 층을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 층(2)과 발광층(3) 사이에, 양전하의 수송을 촉진하고/하거나 층들의 밴드 갭이 서로 정합하는 층을 적용할 수 있다. 대안으로, 이 추가 층은 보호층 역할을 할 수 있다. 유사한 방식으로, 음전하의 수송을 촉진하고/하거나 층간 밴드 갭을 서로 정합시키기 위하여 발광층(3)과 층(4) 사이에 추가의 층이 존재할 수 있다. 대안으로, 이 층은 보호층 역할을 할 수 있다.
- [0122] 바람직한 구체예에서, 본 발명의 OLED는 층(1) 내지 (6) 이외에, 후술되는 추가 층 중 하나 이상을 포함한다.
- [0123] - 애노드(1)와 정공 수송층(2) 사이의 정공 주입층;
- [0124] - 정공 수송층(2)과 발광층(3) 사이의 전자에 대한 차단층;
- [0125] - 전자 수송층(5)과 캐소드(6) 사이의 전자 주입층.
- [0126] 당업자라면, 적절한 물질을 어떻게 선택해야 할 지(예컨대, 전기화학 연구를 토대로)를 잘 알고 있을 것이다. 개별 층에 대해 적절한 물질은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 WO 00/70655에 개시되어 있다.
- [0127] 또한, 전하 캐리어 수송의 효율을 증가시키기 위하여 본 발명의 OLED에 사용되는 층의 일부 또는 전부를 표면 처리할 수 있다. 언급된 층 각각에 대한 물질의 선택은 고 효율 및 수명을 가진 OLED를 얻도록 결정하는 것이 바람직하다.
- [0128] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 OLED는 적절한 기판에 개별 층을 연속적으로 증착시킴으로써 제조된다. 적절한 기판은, 예를 들면 유리, 무기 반도체 또는 중합체 필름이다. 증착을 위하여, 통상의 기술, 예컨대 열 증발, 화학 증착(CVD), 물리 증착(PVD) 등을 사용할 수 있다. 대안의 공정에서, OLED의 유기층은 적절한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 코팅될 수 있으며, 당업자에게 공지된 코팅 기술을 사용한다.
- [0129] 일반적으로, 상이한 층들은 다음 두께를 가진다: 애노드(1) 50 내지 500 nm, 바람직하게는 100 내지 200 nm; 정공 전도층(2) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm; 발광층(3) 1 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 80 nm; 정공/엑시톤에 대한 차단층(4) 2 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm; 전자 전도층(5) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm; 캐소드(6) 20 내지 1000 nm, 바람직하게는 30 내지 500 nm. 캐소드에 관하여 본 발명의 OLED 내 정공 및 전자의 재조합 구역의 상대 위치, 따라서 OLED의 발광 스펙트럼은, 그 중에서도 각 층들의 상대 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 이는 재조합 구역의 위치가 다이오드의 광학 공명체 특성, 따라서 발광체의 발광 파장에 맞도록 선택되어야 함을 의미한다. OLED 내 개별 층의 층 두께의 비율은 사용되는 물질에 따른다. 사용되는 임의의 추가 층의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다. 전자 전도층 및/또는 정공 전도층은 이들이 전기적으로 도핑되었을 때 명시되는 층 두께보다 더 큰 두께를 가질 수 있다.
- [0130] 본 발명에 따르면, 발광층 및/또는 본 발명의 OLED에 임의로 존재하는 추가 층 중 하나 이상은 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 가진다. 화학식 I의 하나 이상의 화합물이 매트릭스 물질로서 발광층에 존재하지만, 화학식 I의 하나 이상의 화합물은 각각의 경우에서 본 발명의 OLED의 하나 이상의 추가 층에 단독으로 또는 해당 층에 적절한 추가의 전술한 물질 중 하나 이상과 함께 사용될 수 있다. 발광층은, 화학식 I의 화합물 뿐만 아니라, 하나 이상의 다른 매트릭스 물질을 포함하는 것도 가능하다.
- [0131] 본 발명의 OLED의 효율은, 예를 들면 개별 층을 최적화함으로써 개선될 수 있다. 예를 들면, 필요에 따라서 LiF의 중간층과 조합한, Ca 또는 Ba와 같은 고 효율 캐소드를 사용할 수 있다. 작동 전압의 감소 또는 양자 효율의 증가를 초래하는 성형 기판 및 신규한 정공 수송 물질도 본 발명의 OLED에 사용할 수 있다. 또한, 상이한 층의 에너지 레벨을 조절하고, 전계 발광을 촉진하기 위하여 추가 층이 OLED에 존재할 수 있다.
- [0132] 본 발명의 OLED는 전계 발광이 유용한 모든 소자에 사용될 수 있다. 적절한 소자는 바람직하게는 고정 및 이동식 시각 디스플레이 유니트 및 조명 유니트 중에서 선택된다. 고정식 시각 디스플레이 유니트는, 예를 들면 컴퓨터, 텔레비전의 시각 디스플레이 유니트, 프린터, 주방 분야 및 광고 패널, 조명 및 정보 패널의 시각 디스플레이 유니트이다. 이동식 시각 디스플레이 유니트는, 예를 들면 휴대 전화, 랩탑, 디지털 카메라, 자동차의 시각 디스플레이 유니트, 그리고 버스 및 기차의 목적지 디스플레이이다.
- [0133] 또한, 화학식 I의 화합물은 역방향 구조로 OLED에 사용될 수 있다. 이러한 역방향 OLED, 따라서 발광층 내 매트

릭스 물질로서 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 역방향 OLED의 구조 및 여기에 통용되는 물질은 당업자에게 공지되어 있다.

[0134] 하기 실시예는 본 발명의 추가 예시를 제공한다.

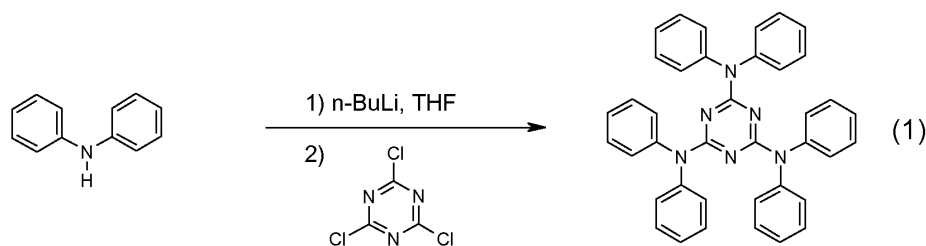
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0135] 실시예

[0136] 1.) 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물의 합성

[0137] 실시예 a):

[0138] 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(1)(비교예)을 제조하기 위한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진(시아누르산 염화물)의 삼치환



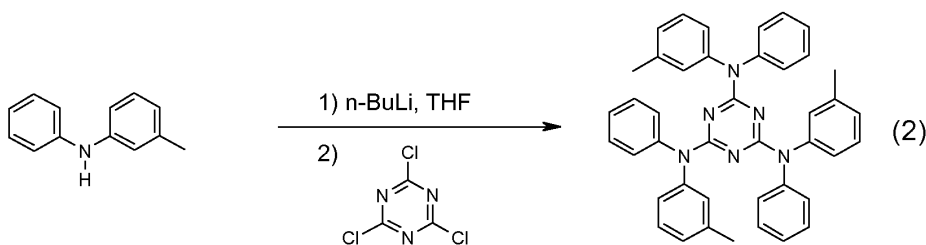
[0139]

[0140] 일반 방법 A: 디페닐아민 5.92 g(35 mmol)을 질소 입구 및 격막이 장착된 250 ml 2구 플라스크 내에서 질소 분위기 하에 칼륨 상에서 건조시킨 THF 100 ml 중에 용해시켰다. 이어서, 용액을 실온에서 10 분에 걸쳐서 n-부틸 리튬(헥산 중의 1.6 M) 21.8 ml(35 mmol)과 혼합하고, 10 분 더 교반하였다. 질소 입구, 환류 콘덴서 및 격막이 장착된 500 ml 3구 플라스크 내에서, 시아누르산 염화물 1.84 g(10 mmol)을 질소 분위기 하에 칼륨 상에서 건조시킨 THF 100 ml 중에 용해시켰다. 리튬 디페닐아미드 용액을, 트랜스퍼 캐놀라에 의해 시아누르산 염화물 용액에 적가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 6 시간 동안 환류 비등시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 증발시키고, 잔류물을 물 200 ml에 10 분 동안 교반하였다. 여과에 의해 얻은 백색 고형분을 디에틸 에테르로 세척하고, 고온 에탄올에 슬러리화하였으며, 고온 여과하였다. 추가 정제를 위하여, 생성물을 클로로벤젠에 재결정화하고, 고 진공 하에 건조시켜서 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(1) 3.55 g(61%)을 백색 고형분으로서 얻었다.

[0141] ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.09-7.16 (m, 24H), 7.02-7.06 (m, 6H). EI-MS: m/z = 582 (M^+)

[0142] 실시예 b):

[0143] 2,4,6-트리스(3-메틸디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(2)(비교예)을 제조하기 위한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 삼치환



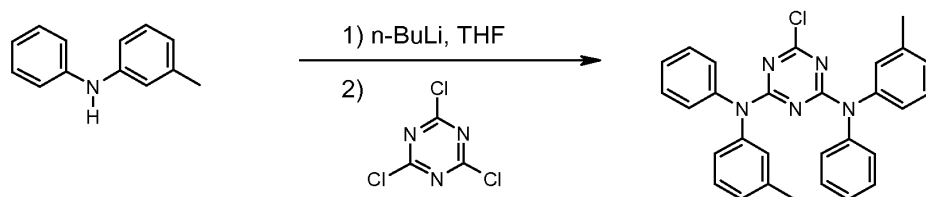
[0144]

[0145] 3-메틸디페닐아민 6.41 g(35 mmol)을 방법 A에 따라서 시아누르산 염화물 1.84 g(10 mmol)과 반응시키고, 정제하여 2,4,6-트리스(3-메틸디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(2) 3.81 g(64%)을 백색 고형분으로서 얻었다.

[0146] ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.08-7.15 (m, 9H), 6.82-7.05 (m, 18H), 2.17 (s, 9H). EI-MS: m/z = 624 (M^+)

[0147] **실시예 c):**

[0148] 2,4-비스(3-메틸디페닐아미노)-6-클로로-1,3,5-트리아진(본 발명)을 제조하기 위한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 이치환

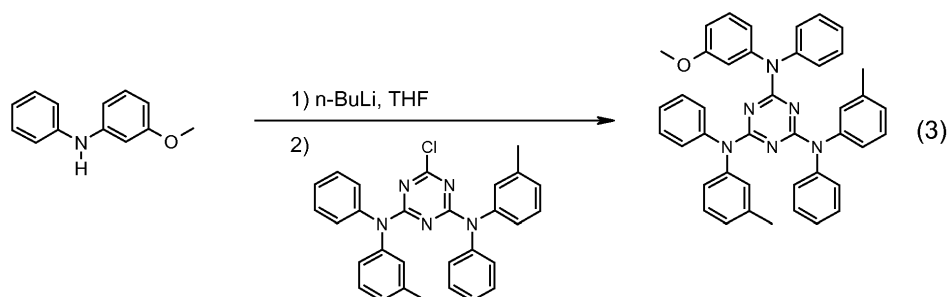


[0149]

[0150] 3-메틸디페닐아민 3.66 g(20 mmol)을 방법 A에 따라서 시아누르산 염화물 1.84 g(10 mmol)과 반응시켰다. 생성물을 헥산/THF 용리제 혼합물(7/1, V/V)로 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 2,4-비스(3-메틸디페닐아미노)-6-클로로-1,3,5-트리아진 3.72 g(78%)을 백색 고형분으로서 얻었다.

[0151] ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.07-7.16 (m, 6H), 6.81-7.05 (m, 12H), 2.17 (s, 6H). EI-MS: m/z = 477 (M^+).

[0152] 2,4-비스(3-메틸디페닐아미노)-6-(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(3)(본 발명)을 제조하기 위한 비스-1,3-(3-메틸디페닐아미노)-5-클로로-1,3,5-트리아진의 치환



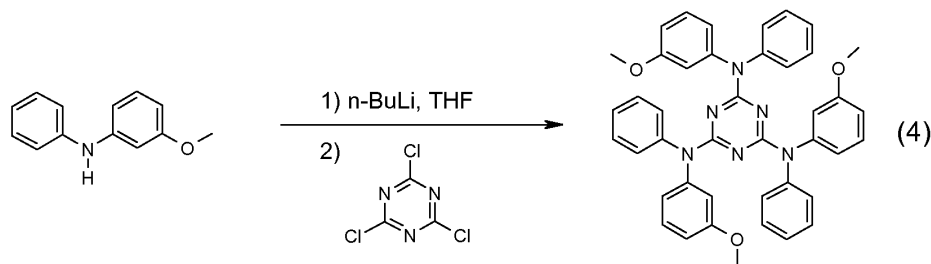
[0153]

[0154] 3-메톡시디페닐아민 1.19 g(6 mmol)을 방법 A에 따라서 2,4-비스(3-메틸디페닐아미노)-6-클로로-1,3,5-트리아진 4.78 g(5 mmol)과 반응시켰다. 생성물을 헥산/THF 용리제 혼합물(7/1, V/V)로 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 2,4-비스(3-메틸디페닐아미노)-6-(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진 2.18 g(68%)을 백색 고형분으로서 얻었다.

[0155] ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6.98-7.17 (m, 18H), 6.81-6.95 (m, 6H), 6.55-6.76 (m, 3H), 3.63 (s, 3H), 2.17 (s, 6H). EI-MS: m/z = 640 (M^+).

[0156] **실시예 d):**

[0157] 2,4,6-트리스(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(4)(본 발명)을 제조하기 위한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 삼치환



[0158]

[0159] 3-메톡시디페닐아민 6.97 g(35 mmol)을 방법 A에 따라서 시아누르산 염화물 1.84 g(10 mmol)과 반응시켰다. 생성물을 헥산/THF 용리제 혼합물(10/1, V/V)로 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 2,4,6-트리스(3-메톡시디페

닐아미노)-1,3,5-트리아진(4) 3.43 g(51%)을 백색 고형분으로서 얻었다.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.95-7.16 (m, 18H), 6.56-6.76 (m, 9H), 3.63 (s, 9H). EI-MS: m/z = 672 (M⁺).

2.) 1.)에 따라서 제조된 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물의 열 특성

여기서 보고된 모든 열 데이터는 비활성 가스 하에 10 K/분의 가열 및 냉각 속도로 Perkin-Elmer DSC-7 열량계 상의 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된 것이다.

개별 트리아진 유도체의 화학 구조는 하기 열거한다.

실시예 e)(비교예)

미치환 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(1)(비교예)을 제1 가열 단계 동안 308℃에서 용융시켰다. 후속 냉각 단계 동안, 화합물을 264℃의 온도에서 거의 완전히 결정화시켰다. 화합물을 다시 가열하였을 때, 샘플의 무정형 부분을 208℃의 온도에서 재결정화시켰다.

진공 증발 또는 스핀 코팅에 의해 도포된 필름은 제조 직후 또는 도중에 결정화하였다.

실시예 f)(비교예)

메타-메틸-치환(2)(비교예)은 제1 가열 단계 동안 175℃에서 용점을 나타내었다. 후속 냉각 단계 동안, 화합물은 저속 착체 공정에서 거의 완전히 결정화하였다. 결정화 피크는 수 개의 최고치로 125℃에서 90℃로 연장하였다. 가장 강한 최고치는 102℃에서 식별할 수 있다. 결정화 엔탈피는 24 kJ/mol이다. 다음 가열 단계 동안, 샘플의 무정형 부분을 119℃의 온도에서 재결정화시켰다.

진공 증발 또는 스핀 코팅에 의해 생성된 필름은 결정화 공정이 시작하기 전 수 시간 내지 1 일에 걸쳐서 무정형이었다.

실시예 g)(본 발명)

2,4-비스(3-메틸디페닐아미노)-6-(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(3)(본 발명)은 제1 가열 단계 동안 153℃에서 용점을 나타내었다. 후속 냉각 단계 동안, 화합물은 유리 같은 방식으로 고화하였다. 후속 가열 사이클에서 유리 전이가 39℃의 온도에서 나타났다. 가열을 계속하였을 때, 이는 100℃에서의 재결정화와 156℃에서 용융을 초래하였다. 10 K/분으로 냉각하는 동안, 결정화는 관찰되지 않았다.

진공 증발 또는 스핀 코팅에 의해 생성된 필름은 결정화 공정이 시작하기 전 2 주에 걸쳐서 무정형이었다.

실시예 h)(본 발명)

메타-메톡시-치환 2,4,6-트리스(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(4)(본 발명)은 제1 가열 단계 동안 167℃에서 용점을 나타내었다. 모든 추가 가열 및 냉각 사이클에서, 결정화 또는 재결정화가 관찰되지 않았다. 가열 단계 동안, 유리 전이 온도가 37℃에서 측정되었다.

진공 증발 또는 스핀 코팅에 의해 생성된 필름은 전체 분석 기간에 걸쳐서(60 일 이상) 무정형이었다.

표 1

실시예 e) 내지 h)에 따른 화학식 I의 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물의 열 특성					
화합물	T _m [℃] ¹⁾	T _c [℃] ²⁾	T _{rec} [℃] ³⁾	T _g [℃] ⁴⁾	필름의 결정화
1 (비교예)	309	265	208	-	즉시
2 (비교예)	175	102	119	-	1 일
3 (본 발명)	153	-	100	39	2 주
4 (본 발명)	168	-	-	38	>60 일

1) 융점 2) 결정화 온도 3) 재결정 온도 4) 유리 전이 온도	
	2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(1) (비교예) $C_{39}H_{30}N_6$ $M = 582.71 \text{ g/mol}$
	2,4,6-트리스(3-메틸디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(2) (비교예) $C_{42}H_{36}N_6$ $M = 624.80 \text{ g/mol}$
	2,4-비스(3-메틸디페닐아미노)-6-(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(3) (본 발명) $C_{42}H_{36}N_6O$ $M = 640.79 \text{ g/mol}$
	2,4,6-트리스(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(4) (본 발명) $C_{42}H_{36}N_6O_3$ $M = 672.79 \text{ g/mol}$

3.) 1.)에 따라서 제조된 트리스(디페닐아미노)트리아진 화합물을 포함하는 다이오드

실시예 i):

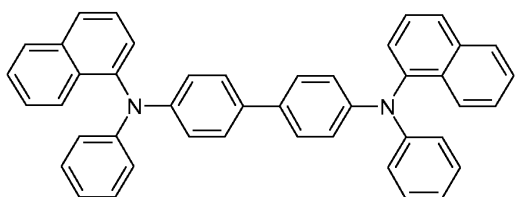
매트릭스 물질로서 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(1)을 포함하는 OLED의 제조(비교예)

애노드로서 사용된 ITO 기판을 먼저 초음파욕 내 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 세척하였다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 추가 10 분 동안 O_2 플라즈마 중에서 세척하였다.

그 후, 후술되는 유기 물질을 10^{-6} mbar에서 대략 0.5-5 nm/분의 속도로 세척된 기판에 진공 증착에 의해 도포하였다.

기판에 도포되는 정공 전도체 및 엑시톤 차단체는 30 nm 두께의 N,N'-디(나프트-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD)(C1)이다.

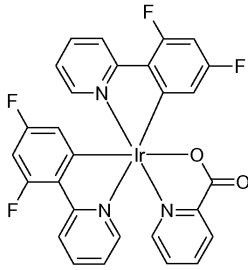
α -NPD(C1)



그 후, 화합물 이리듐(III) 비스[(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C2']피콜리네이트(Flrpic)(C2) 20 중량%와

화합물 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(1) 80 중량%의 혼합물을 40 nm의 두께로 진공 증착에 의해 도포하였는데, 전자의 화합물은 발광체로서 기능하고, 후자는 매트릭스 물질로서 기능하였다.

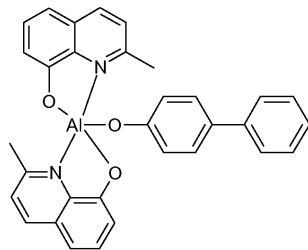
[0186] **FIrpic(C2)**



[0187]

[0188] 그 다음, 전자 수송체 및 엑시톤/정공 차단체 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(III)(Balq)(C3)은 30 nm 두께로 진공 증착에 의해 도포한 다음, 1 nm 두께 플루오르화리튬층과 마지막으로 200 nm 두께 알루미늄 전극을 도포한다.

[0189] **BAlq(C3)**



[0190]

[0191] 화합물 α -NPD(C1), FIrpic(C2) 및 Balq(C3)은 시중에서 구입할 수 있다.

[0192] OLED를 특성화하기 위하여, 전계 발광 스펙트럼을 다양한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특성을, 광도계로 발광량과 함께 측정하였다.

[0193] 결정화 경향에 관한 OLED의 안정성을 측정하기 위하여, OLED를 실온에서 질소 분위기 하에 1 일 동안 저장하고, 다시 분석하였다.

[0194] 기술된 OLED에 대하여, 하기 전기 광학적 데이터를 얻었다:

표 2

[0195]

발광 최대	n.d.
CIE(x, y)	0.17; 0.32
10 V에서의 광도 효율	0.005 cd/A
10 V에서의 전력 효율	0.001 lm/W
10 V에서의 휘도	1.2 cd/m ²

[0196] 저장 1 일 후, OLED에 대한 하기 전기 광학적 데이터를 얻었다:

표 3

[0197]

발광 최대	n.d.*
CIE(x, y)	n.d.*
100 cd/m ² 의 휘도에서의 광도 효율	n.d.*
휘도	n.d.*

[0198] * 매트릭스 물질의 결정화로 인하여, OLED의 기능이 비가역적으로 손상되었음. (n.d = 검출 불가)

[0199] 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(1)을 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)₃)과 함께 사용하는

것(OLED에서 전자의 화합물은 매트릭스 화합물로서, 후자는 발광체로서 기능함)은 문헌(H. Inomata et al., Chemistry of Materials 2004, 16, 1285)에 기재되어 있다. OLED 내 매트릭스 물질의 기능은 불량한 필름 형성 특성으로 인하여 측정할 수 없었다.

실시예 k):

매트릭스 물질로서 2,4,6-트리스(3-메틸디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(2)을 포함하는 OLED의 제조(비교예)

에노드로서 사용된 ITO 기판을 먼저 초음파욕 내 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 세척하였다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 추가 10 분 동안 O₂ 플라즈마 중에서 세척하였다.

그 후, 후술되는 유기 물질을 약 10⁻⁶ mbar에서 대략 0.5-5 nm/분의 속도로 세척된 기판에 진공 증착에 의해 도포하였다.

기판에 도포되는 정공 전도체 및 엑시톤 차단체는 30 nm 두께의 N,N'-디(나프트-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD)(C1)이다.

그 후, 화합물 이리듐(III) 비스[(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C2']피콜리네이트(Flrpic)(C2) 20 중량%와 화합물 2,4,6-트리스(3-메틸디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(2) 80 중량%의 혼합물을 40 nm의 두께로 진공 증착에 의해 도포하였는데, 전자의 화합물은 발광체로서 기능하고, 후자는 매트릭스 물질로서 기능하였다.

그 다음, 전자 수송체 및 엑시톤/정공 차단체 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(III)(Balq)(C3)은 30 nm 두께로 진공 증착에 의해 도포한 다음, 1 nm 두께 플루오르화리튬층과 마지막으로 200 nm 두께 알루미늄 전극을 도포한다.

OLED를 특성화하기 위하여, 전계 발광 스펙트럼을 다양한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특성을, 광도계로 발광량과 함께 측정하였다.

결정화 경향에 관한 OLED의 안정성을 측정하기 위하여, OLED를 실온에서 질소 분위기 하에 1 일 동안 저장하고, 다시 분석하였다.

기술된 OLED에 대하여, 하기 전기 광학적 데이터를 얻었다:

표 4

발광 최대	470 nm
CIE(x, y)	0.17; 0.34
100 cd/m ² 의 휘도에서의 광도 효율	2.7 cd/A
100 cd/m ² 의 휘도에서의 전력 효율	1.2 lm/W
1000 cd/m ² 의 휘도에서의 광도 효율	7.3 cd/A
1000 cd/m ² 의 휘도에서의 전력 효율	2.3 lm/W
휘도	1000 cd/m ²

저장 1 일 후, OLED에 대한 하기 전기 광학적 데이터를 얻었다:

표 5

발광 최대	n.d.*
CIE(x, y)	n.d.*
100 cd/m ² 의 휘도에서의 광도 효율	n.d.*
휘도	n.d.*

* 매트릭스 물질의 결정화로 인하여, OLED의 기능이 비가역적으로 손상되었음. (n.d = 검출 불가)

실시예 l):

매트릭스 물질로서 2,4,6-트리스(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(4)(본 발명)을 포함하는 OLED의 제조

에노드로서 사용된 ITO 기판을 먼저 초음파욕 내 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 세척하였다. 가능한 유기

잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 추가 10 분 동안 O_2 플라즈마 중에서 세척하였다.

[0217] 그 후, 후술되는 유기 물질을 약 10^{-6} mbar에서 대략 0.5-5 nm/분의 속도로 세척된 기판에 진공 증착에 의해 도포하였다.

[0218] 기판에 도포되는 정공 전도체 및 엑시톤 차단체는 30 nm 두께의 N,N'-디(나프트-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD)(C1)이다.

[0219] 그 후, 화합물 이리듐(III) 비스[(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C2']피콜리네이트(Flrpic)(C2) 20 중량%와 화합물 2,4,6-트리스(3-메톡시디페닐아미노)-1,3,5-트리아진(4)(본 발명) 80 중량%의 혼합물을 40 nm의 두께로 진공 증착에 의해 도포하였는데, 전자의 화합물은 발광체로서 기능하고, 후자는 매트릭스 물질로서 기능하였다.

[0220] 그 다음, 전자 수송체 및 엑시톤/정공 차단체 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(III)(Balq)(C3)은 30 nm 두께로 진공 증착에 의해 도포한 다음, 1 nm 두께 플루오르화리튬층과 마지막으로 200 nm 두께 알루미늄 전극을 도포한다.

[0221] OLED를 특성화하기 위하여, 전계 발광 스펙트럼을 다양한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특성을, 광도계로 발광량과 함께 측정하였다.

[0222] 결정화 경향에 관한 OLED의 안정성을 측정하기 위하여, OLED를 실온에서 질소 분위기 하에 1 일 동안 저장하고, 다시 분석하였다.

[0223] 기술된 OLED에 대하여, 하기 전기 광학적 데이터를 얻었다:

표 6

[0224]

발광 최대	470 nm
CIE(x, y)	0.17; 0.34
100 cd/m ² 의 휘도에서의 광도 효율	12.2 cd/A
100 cd/m ² 의 휘도에서의 전력 효율	5.0 lm/W
1000 cd/m ² 의 휘도에서의 광도 효율	9.3 cd/A
1000 cd/m ² 의 휘도에서의 전력 효율	2.7 lm/W
휘도	1000 cd/m ²

[0225] 저장 1 일 후, OLED에 대한 하기 전기 광학적 데이터를 얻었다:

표 7

[0226]

발광 최대	470 nm
CIE(x, y)	0.17; 0.34
100 cd/m ² 의 휘도에서의 광도 효율	8.5 cd/A
휘도	1000 cd/m ²