



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0043581
(43) 공개일자 2011년04월27일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *C07F 9/6581* (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7000239

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월17일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년01월05일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/057505

(87) 국제공개번호 WO 2009/153276

국제공개일자 2009년12월23일

(30) 우선권주장

08158669.5 2008년06월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)

오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하

독일 레겐스부르크 라이브니츠슈트라쎄 4 (우:
93055)

코닌클리크케 필립스 일렉트로닉스 엔.브이.

네덜란드 엔엘-5621 베에이 아인드호펜 그로네보
드세베그 1

(72) 발명자

폭스 에벨린

독일 68199 만하임 탄호이저링 75

몰트, 올리버

독일 69469 바인하임 빈터가쎄 46

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김성기

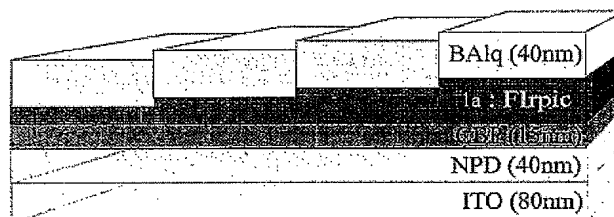
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 환형 포스파젠 화합물 및 유기 발광 다이오드에서 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 환형 포스파젠 화합물, 하나 이상의 매트릭스 물질 및 하나 이상의 에미터 물질로부터 형성된 발광 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(여기서, 하나 이상의 매트릭스 물질은 하나 이상의 환형 포스파젠 화합물을 포함함), 유기 발광 다이오드에서의 환형 포스파젠 화합물의 용도, 및 하나 이상의 본 발명의 유기 발광 다이오드를 포함한, 고정형 영상 표시 장치, 이동형 영상 표시 장치 및 조명 장치로 이루어진 군에서 선택되는 디바이스, 및 선택된 환형 포스파젠 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

랑거 니콜레

독일 64646 헤켄하임 레벤슈트라쎄 20

렌나르츠 크리스티안

독일 67105 쉬퍼슈타트 한스-푸르만-슈트라쎄 24

슈트로리글 페터

독일 95448 바이로이트 뢰트거벡 6

슈뢰겔 파멜라

독일 95447 바이로이트 로베르트-코흐-슈트라쎄 32

뵘너 헤르베르트 프리드리히

독일 52076 아헨 마르벡 7

반 엘스베르겐 폴커

독일 52080 아헨 아우프 데어 휠스 94 베

훈제 아르비트

독일 91056 에를랑겐 하인리히-키르히너-슈트라쎄
32 아파르테멘트 62

크라우제 랄프

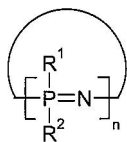
독일 91058 에를랑겐 라티보러슈트라쎄 10

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 하나 이상의 환형 포스파젠 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드:

[화학식 I]



상기 식에서,

n은 3~8, 바람직하게는 3 또는 4, 더욱 바람직하게는 3이고;

R¹, R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클로알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 알키닐, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 또는 F, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시이고, n 기에서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있거나; 또는

전술된 R¹ 및 R² 라디칼은 각각 독립적으로, 화학식 I의 n 기에서, 결합, C₁-C₆-알킬렌 교상 결합, 아릴렌 교상 결합 또는 C₂-C₆-알케닐렌 교상 결합을 통해 서로 결합되어, 그 결과 R¹ 및 R² 라디칼은 이들이 결합된 인 원자와 함께 고리를 형성하고;

n 기에 존재하는 R¹ 및 R² 라디칼 중 하나 이상은 산소 원자를 통하지 않고 화학식 I의 환형 포스파젠의 인 원자 중 하나 이상과 결합된다.

청구항 2

제1항에 있어서, n 기에 존재하는 하나 이상의 R¹ 또는 R² 라디칼은 탄소 원자를 통해 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물의 인 원자 중 하나 이상과 결합되는 것인 유기 발광 다이오드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, n이 3인 유기 발광 다이오드.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, n 기에 존재하고, 산소 원자를 통하지 않고 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물의 인 원자 중 하나 이상과 결합되는 하나 이상의 R¹ 또는 R² 라디칼이 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼, 또는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴 라디칼인 유기 발광 다이오드.

청구항 5

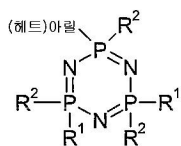
제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, R¹, R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고, n 기에서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있는 것인 유기 발광 다이오드.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 환형 포스파젠 화합물은 하기 화학식 Ia를 갖는 것인 유기 발광

다이오드:

[화학식 Ia]

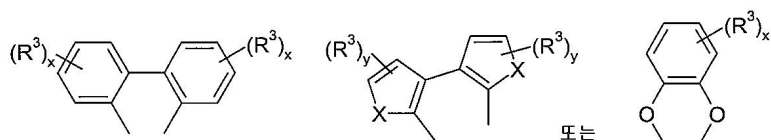


상기 식에서,

(헤테)아릴은 비치환 또는 치환된 C₆₋₁₄-아릴, 예컨대 페닐, C₁-C₆-알킬페닐, C₁-C₆-디알킬페닐, C₁-C₆-알콕시페닐 또는 C₁-C₆-디알콕시페닐, 또는 5~14개의 고리 원자를 갖고, 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리 중 P와 결합되는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴, 예컨대 비치환 또는 치환된 카르바졸릴, 비치환 또는 치환된 아자카르바졸릴, 또는 비치환 또는 치환된 피리딜이고;

R¹, R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시이고, 여기서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고, 여기서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 더욱 바람직하게는 비치환 또는 치환된 C₆₋₁₄-아릴, 예컨대 페닐, C₁-C₆-알킬페닐, C₁-C₆-디알킬페닐, C₁-C₆-알콕시페닐 또는 C₁-C₆-디알콕시페닐, 또는 5~14개의 고리 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴, 예컨대 비치환 또는 치환된 피리딜, 비치환 또는 치환된 카르바졸릴, 비치환 또는 치환된 아자카르바졸릴이고, 여기서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있거나; 또는

전술된 R¹ 및 R² 라디칼은 각각 독립적으로 결합, C₁-C₆-알킬렌 교상 결합, 바람직하게는 C₁-C₂-알킬렌 교상 결합, 아릴렌 교상 결합, 바람직하게는 1,2-페닐렌 교상 결합, 또는 C₂-C₆-알케닐렌 교상 결합, 바람직하게는 C₂-C₄-알케닐렌 교상 결합을 통해 서로 결합되어, 그 결과 R¹ 및 R² 라디칼은 이들이 결합된 인 원자와 함께 고리를 형성하고; R¹ 및 R²는 바람직하게는 (이들이 서로 결합되는 경우) 화학식 I의 n 기에서 독립적으로 함께 다음의 기 중 하나를 형성한다:



상기 식들에서,

R³은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클로알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 알키닐, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 또는 할로젠, 바람직하게는 F, 또는 유사할로젠, 바람직하게는 CN, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 또는 F 또는 CN이고;

x는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2이고;

y는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 화학식 Ia의 환형 포스파젠에서 모든 R¹, R² 및 (헤테)아릴 라디칼은 동일하게 정의되는 것인

유기 발광 다이오드.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 환형 포스파젠은 발광 층에서 매트릭스 물질로서 및/또는 정공/엑시톤 차단제 물질 및/또는 전자 전도체로서, 더욱 바람직하게는 발광 층에서 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 차단제로서 사용되는 것인 유기 발광 다이오드.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 유기 발광 다이오드의 발광 최대값이 400~500 nm인 유기 발광 다이오드.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 하나 이상의 매트릭스 물질 및 하나 이상의 에미터 물질로부터 형성된 발광 층을 포함하고, 여기서 하나 이상의 매트릭스 물질은 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 따른 하나 이상의 환형 포스파젠 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 11

유기 발광 다이오드에서의 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 따른 환형 포스파젠 화합물의 용도.

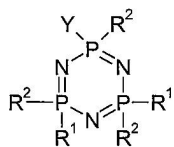
청구항 12

컴퓨터, 텔레비전의 영상 표시 장치, 프린터, 주방 가전 및 광고 패널에서의 영상 표시 장치, 조명, 정보 패널과 같은 고정형 영상 표시 장치, 및 휴대전화, 노트북, 디지털 카메라, 차량, 및 버스 및 기차의 행선지 표시에서의 영상 표시 장치와 같은 이동형 영상 표시 장치로 이루어진 군에서 선택되고, 제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 따른 하나 이상의 유기 발광 다이오드를 포함하는 디바이스.

청구항 13

하기 화학식 II의 환형 포스파젠 화합물:

[화학식 II]



상기 식에서,

Y는 치환된 C₆₋₁₄-아릴, 5~14개의 고리 원자를 갖고, 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환된 질소-함유 헤테로아릴, 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환 또는 비치환된 카르바졸릴, 또는 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환 또는 비치환된 아자카르바졸릴이고;

R¹, R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, F이고, 여기서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고, 여기서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있고; 더욱 바람직하게는 비치환 또는 치환된 C₆₋₁₄-아릴, 또는 5~14개의 고리 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴이고, 여기서 R¹ 및 R²는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 14

제13항에 있어서, 화학식 II의 환형 포스파젠 화합물에서 모든 R^1 , R^2 및 Y 라디칼은 동일하게 정의되는 것인 환형 포스파젠 화합물.

청구항 15

포스핀아미드의 고리축합반응(cyclocondensation)에 의한 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 따른, 또는 제13항 또는 제14항에 따른 환형 포스파젠 화합물의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 환형 포스파젠 화합물, 하나 이상의 매트릭스 물질 및 하나 이상의 에미터(emitter) 물질로부터 형성된 발광 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(여기서, 하나 이상의 매트릭스 물질은 하나 이상의 환형 포스파젠 화합물을 포함함), 유기 발광 다이오드에서의 환형 포스파젠 화합물의 용도, 및 하나 이상의 본 발명의 유기 발광 다이오드를 포함한, 고정형 영상 표시 장치(stationary visual display unit), 이동형 영상 표시 장치(mobile visual display unit) 및 조명 장치로 이루어진 군에서 선택되는 디바이스, 및 선택된 환형 포스파젠 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 다이오드가 전류에 의해 여기되는 경우 광을 발광하는 물질의 경향을 활용한다. OLED는 평면 영상 표시 장치를 제조하기 위한 음극선관 및 액정 표시의 대안으로서 특히 관심의 대상이다. 매우 컴팩트한 디자인과 본질적으로 낮은 전력 소모로 인해, OLED를 포함한 디바이스는 휴대전화, 노트북 등의 분야와 같은 이동 분야 및 조명에서 특히 적당하다.

[0003] OLED가 작동하는 방식의 기본 원리 및 OLED의 적당한 구조(층)는, 예를 들어 WO 2005/113704 및 본원에 인용된 문헌에 명시되어 있다.

[0004] 사용된 발광 물질(에미터)은, 형광 물질(형광성 에미터) 뿐만 아니라, 인광 물질(인광성 에미터)이 될 수 있다. 인광성 에미터는 통상 단일항 발광을 나타내는 형광성 에미터와 대조적으로, 삼중항 발광을 나타내는 유기금속 착체를 나타낸다(M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). 양자-물리적 이유로, 인광성 에미터가 사용되는 경우, 최대 4배의 양자 효율, 에너지 효율 및 전력 효율이 가능하다.

[0005] 장기간의 작동가능한 수명, 우수한 효율, 열적 응력에 대한 높은 안정성, 및 낮은 사용 전압 및 작동 전압을 갖고, 특히 전자기 스펙트럼의 청색 영역에서 광을 발광하는 유기 발광 다이오드가 특히 관심의 대상이다.

[0006] 실제로 전술된 특성을 실시하기 위해서는, 단지 적당한 에미터 물질을 제공하는데 필요한 것이 아니고, OLED(상보형 물질)의 다른 부품이 또한 적당한 디바이스 구성에서 서로 대응되어야 한다. 그러한 디바이스 구성은, 예를 들면 실질적인 광 에미터가 분포된 형태로 존재하는 특정한 매트릭스 물질을 포함할 수 있다. 또한, 그 구성은 차단제 물질을 포함할 수 있고, 이 경우 정공 차단제, 엑시톤 차단제 및/또는 전자 차단제는 디바이스 구성 내에 존재할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 디바이스 구성은 정공 주입 물질 및/또는 전자 주입 물질 및/또는 전하 수송 물질, 예컨대 정공 전도체 물질 및/또는 전자 전도체 물질을 추가로 포함할 수 있다. 실질적인 광 에미터와 조합되어 사용되는 전술된 물질의 선택은 OLED의 효율 및 수명을 포함한 특성에 유의적인 영향을 미친다.

[0007] 종래 기술 분야에서는 OLED의 상이한 층에서 사용하기 위한 다수의 상이한 물질을 제안하고 있다.

[0008] DE 103 30 761 A1에는 발광할 수 있는, 유기 반도체와 매트릭스 물질의 혼합물, 이의 용도 및 이를 포함하는 전자 부품에 관한 것이다. DE 103 30 761에 따른 혼합물은 2 이상의 물질로부터 형성되고, 이중 하나는 매트릭스 물질로서 작용하고 다른 하나는 발광할 수 있는 발광 물질이다. 매트릭스 물질은 $L=X$ 및/또는 $M=X$ (여기서, X 라디칼은 하나 이상의 비결합 전자 쌍을 갖고, L 라디칼은 P, As, Sb 또는 Bi이고, M 라디칼은 S, Se, Te임) 형태의 하나 이상의 구조 단위를 포함하는 화합물이고, 적절한 경우 또한 유리형 층을 형성할 수 있다. DE 103 30 761 A1에는 전술된 처방 중 하나에 의해 커버되는 다수의 상이한 적당한 매트릭스 물질이 명시되어 있다. 매트릭스 물질은, 다른 물질 중에서, 환형 포스파젠일 수 있고, 여기서 환형 포스파젠은 4~14개의 고리 원자를 가

질 수 있고 인 상에서 다수의 상이한 치환체로 치환될 수 있다. 매트릭스 물질로서 적당한 포스파젠의 특징에는 DE 103 30 761 A1에 명시되어 있지 않은데, 그 이유는 DE 103 30 761 A1에 우선적으로 매트릭스 물질로서 (포스파젠이 아닌) 특정한 스피로 화합물이 명시되어 있기 때문이다.

[0009] JP 08-283416에는 환형 포스파젠 화합물 및 이를 포함하는 유기 박막 부재가 명시되어 있다. 6개 또는 8개의 고리원을 갖는 특정한 환형 포스파젠이 존재하고, 인 원자는 페녹시 기 또는 N,N'-디페닐-N-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아미노]-3-페닐옥시 기로 치환되고, 인 상에서 라디칼 중 2 이상은 페녹시 기이다. JP 08-283416에 따르면, 특정 포스파젠은 높은 열적 안정성 및 높은 비정질 안정성을 갖고, 염소 잔류물 및 기타 불순물을 포함하지 않는다는 점에서 주목할만하다. JP 08-283416 A에 따르면, 특정 환형 포스파젠은 정공-수송 및 정공 주입층에서 사용된다.

[0010] JP 2006-278549 A는 (시클로)포스파젠 화합물을 포함하는 층을 갖는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. JP 2006-278549 A에 명시된 적당한 (시클로)포스파젠 화합물은 4~8개의 고리원을 갖는 (시클로)포스파젠 화합물이다. 인 상의 적당한 치환기는 산소를 통해 결합된 $-OR^1$ 및 $-OR^2$ 기, 명백하게 명시된 $-O-C_6H_4-CF_3$ 및/또는 $-O-C_6H_4-F$ 치환기를 갖는 6원 포스파젠이다.

[0011] V. Vicente 등(New. J. Chem., 2004, 28, 418-424)은 탄소 원자를 통해 결합된 복소환 치환기를 갖는 시클로트리포스파젠의 합성 및 구조를 개시한다. 사용된 복소환 치환기는 2-티에닐, 3-티에닐 및 3,3'-바이티에닐-2,2'-일렌 기이다. 명시된 시클로트리포스파젠의 기하구조 특성을 기초로 하여, 이들은 전이 금속에 대한 자유 헤테로원자의 배위를 통해 가능한 흥미로운 전자적 특성을 갖는 적층 구조를 형성할 수 있을 것으로 추측된다. V. Vicente 등에는 시클로트리포스파젠의 구체적으로 가능한 용도가 언급되어 있지 않다.

[0012] 문헌[V. Vicente et al. Magn. Res. Chem. 2003, 41:183-192]에는 시클로트리포스파젠의 NMR 연구가 개시되어 있다. 그중에서도, NMR 분광기에 의한 탄소 원자를 통해 결합된 복소환 치환기를 갖는 시클로트리포스파젠의 구조가 연구되어 있다. 전술된 문헌에 개시된 2-티에닐, 3-티에닐 및 3,3'-바이티에닐-2,2'-일렌 기로 치환된 시클로트리포스파젠 이외에, 2-피리딜 기를 보유하는 시클로트리포스파젠, 스피로 기를 보유하는 시클로트리포스파젠이 개시되어 있다. NMR 연구는 연구된 시클로트리포스파젠의 전자적 특성을 설명하도록 제공되고 있다. V. Vicente 등에는 시클로트리포스파젠의 구체적으로 가능한 용도가 언급되어 있지 않다.

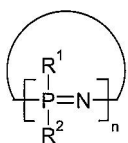
[0013] 문헌[C. Combes-Chamalet et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1997, 15-18]은 스피로-시클로트리포스파젠의 합성 및 구조에 관한 것이다. 이들은 (시클로트리포스파젠과 같이) 물 또는 유기 용매를 갖는 봉입 부가물(inclusion adduct)의 형성에 대해 중요할 수 있다. C. Combes-Chamalet 등에는 스피로-시클로트리포스파젠의 구체적으로 가능한 용도가 언급되어 있지 않다.

발명의 내용

[0014] 본 발명의 목적은, 상기 인용된 종래 기술 분야와 관련하여, OLED에서 사용하기에, 특히 발광 층에서 매트릭스 물질로서 사용하기에, 및/또는 정공 차단제 물질로서 사용하기에 적당한 물질을 제공하는 것이고, 상기 발광 층은 바람직하게는 하나 이상의 청색 에미터를 포함한다. 더욱 구체적으로는, OLED용 상보형 물질(바람직하게는, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 차단제 물질, 전하 주입 물질)이 이와 같이 제공되고, 상기 물질은 OLED에 사용되는 청색 에미터의 광 발광을 보장하기 위해 높은 삼중항 에너지를 갖는다. 추가적으로, 이 물질은 OLED의 우수한 효율, 우수한 작동 수명 및 열적 응력에 대한 높은 안정성, 및 낮은 사용 전압 및 작동 전압을 보장하는 OLED를 제공하는데 적당할 것이다.

[0015] 이러한 목적은 하기 화학식 I의 하나 이상의 환형 포스파젠 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드에 의해 실현된다:

[0016] [화학식 I]



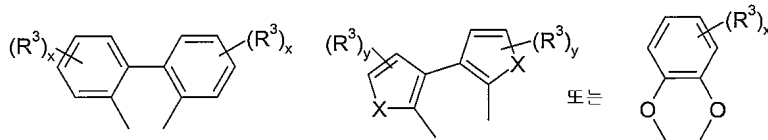
[0017]

[0018] 상기 식에서,

[0019] n 은 3~8, 바람직하게는 3 또는 4, 더욱 바람직하게는 3이고;

[0020] R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클로알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 알키닐, 비치환 또는 치환된 아르알킬 또는 할로젠, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 가장 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고, 여기서 n 기에서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있거나; 또는

[0021] 전술된 R^1 및 R^2 라디칼은 각각 독립적으로, 화학식 I의 n 기에서, 결합, C_1 - C_6 -알킬렌 교상 결합, 바람직하게는 C_1 - C_2 -알킬렌 교상 결합, 아릴렌 교상 결합, 바람직하게는 1,2-페닐렌 교상 결합, 또는 C_2 - C_6 -알케닐렌 교상 결합, 바람직하게는 C_2 - C_4 -알케닐렌 교상 결합을 통해 서로 결합되어, 그 결과 R^1 및 R^2 라디칼은 이들이 결합된 인 원자와 함께 고리를 형성하고; R^1 및 R^2 는 바람직하게는 (이들이 서로 결합되는 경우) 화학식 I의 n 기에서 독립적으로 함께 다음의 기 중 하나를 형성한다:



[0022]

[0023] 상기 식들에서,

[0024] R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클로알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 알키닐, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 또는 할로젠, 바람직하게는 F, 또는 유사할로젠, 바람직하게는 CN, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 또는 F 또는 CN이고;

[0025] x 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2이고;

[0026] y 는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0027] 본 발명에서, n 기에 존재하는 R^1 및 R^2 라디칼 중 하나 이상은 산소 원자를 통하지 않고 화학식 I의 환형 포스파젠의 인 원자 중 하나 이상과 결합되고, 하나 이상의 R^1 또는 R^2 라디칼은 바람직하게는 탄소 원자를 통해 결합된다.

[0028] 본 발명의 OLED에 사용된 환형 포스파젠 화합물은 OLED에 사용하기에 특출난 안정성으로 주목할만하다. 더욱 구체적으로는, 본 발명에 따라 사용된 환형 포스파젠 화합물(여기서, R^1 및 R^2 라디칼 중 하나 이상은 산소 원자를 통하지 않고, 바람직하게는 탄소 원자를 통하여 인 원자 중 하나 이상과 결합됨)은, 치환기가 오직 산소 원자를 통해서만 인 원자와 결합되는 상응한 환형 포스파젠과 비교하였을 때, 이 화합물이 일반적으로 높은 유리 전이 온도를 갖고, OLED에 사용되는 바와 같이 박층에서, 보다 높은 무정형성(amorphousness)을 갖는다는 점에서 주목할만하다. 이는 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 OLED의 최적의 성능을 실현한다. 또한, 본 발명에 따라 사용된 환형 포스파젠 화합물은 바람직하게는 충분히 큰, 전자적으로 여기된 삼중항 상태 T_1 과 기본 상태 S_0 사이의 에너지 차이를 갖고, 이 화합물은 청색 에미터를 위한 상보형 물질, 특히 매트릭스 물질, 차단제 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 주입 물질로서 유용하다.

[0029] OLED에 사용된 층의 전자적 특성 및 치환 패턴에 따라, 본 발명에 따라 사용된 환형 포스파젠 화합물은, 발광 층에서 매트릭스 물질로서 사용하고 정공/엑시톤 차단제 물질로서 사용하는 것 이외에, 또한 전자 전도체, 전자

주입 물질 및/또는 전자/엑시톤 차단제 물질, 정공 주입 물질 및/또는 정공 전도체로서 사용될 수 있다. OLED의 상응한 층은 원칙적으로 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 2005/113704 또는 WO 2005/019373에 명시되어 있다.

[0030] 본 발명에 따라 사용된 환형 포스포젠 화합물은 바람직하게는 발광 층에서 매트릭스 물질로서 및/또는 정공/엑시톤 차단제 물질 및/또는 전자 전도체로서 사용하고, 더욱 바람직하게는 발광 층에서 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 차단제로서 사용한다.

[0031] 본 출원의 문맥에서, 용어 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼 또는 기, 비치환 또는 치환된 헤테로아릴 라디칼 또는 기, 비치환 또는 치환된 알킬 라디칼 또는 기, 비치환 또는 치환된 시클로알킬 라디칼 또는 기, 비치환 또는 치환된 헤테로시클로알킬 라디칼 또는 기, 비치환 또는 치환된 알케닐 라디칼 또는 기, 비치환 또는 치환된 알키닐 라디칼 또는 기, 비치환 또는 치환된 아르알킬 라디칼 또는 기, 및 도너 및/또는 억셉터 작용을 갖는 기는 각각 다음과 같이 정의된다:

[0032] 아릴 라디칼 (또는 기)는 6~30개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~18개의 탄소 원자의 기본 골격을 갖고, 방향족 고리 또는 복수의 융합된 방향족 고리로부터 형성된 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적당한 기본 골격은, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 페난트레닐이다. 이 기본 골격은 비치환되거나(즉, 치환가능한 모든 탄소 원자는 수소 원자를 보유하거나) 또는 기본 골격 중 하나, 하나 이상 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적당한 치환기는, 예를 들어 중수소, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬아미노 기, 아릴아미노 기, 카르바졸릴 기, 실릴 기, 알킬 라디칼, 바람직하게는 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 i-프로필, 아릴 라디칼, 바람직하게는 차례대로 치환 또는 비치환될 수 있는 C₆-아릴 라디칼, 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 피리딜 라디칼, 알케닐 라디칼, 바람직하게는 하나의 이중 결합을 보유하는 알케닐 라디칼, 더욱 바람직하게는 하나의 이중 결합 및 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 라디칼, 또는 도너 또는 억셉터 작용을 갖는 기이다. 도너 또는 억셉터 작용을 갖는 적당한 기는 하기에 명시된다. 가장 바람직하게는, 치환된 아릴 라디칼은 메틸, 에틸, 이소프로필, 알콕시, 헤테로아릴, CN 및 아릴옥시로 이루어진 군에서 선택된 치환기를 보유한다. 아릴 라디칼 또는 아릴 기는 바람직하게는 C₆-C₁₈-아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 C₆-아릴 라디칼이고, 이는 전술된 치환기 중 적어도 하나 또는 하나 이상으로 임의 치환된다. 더욱 바람직하게는, C₆-C₁₈-아릴 라디칼, 바람직하게는 C₆-아릴 라디칼은 전술된 치환기를 갖지 않거나, 1, 2, 3 또는 4개를 갖거나, 가장 바람직하게는 전술된 치환기를 갖지 않거나, 1 또는 2개를 갖는다. 일 구체예에서, R¹ 및 R² 라디칼로서 적당한 특히 바람직한 아릴 라디칼은 1개 또는 2개의 치환기를 갖는 C₆-아릴 라디칼이다.

[0033] 헤테로아릴 라디칼 또는 헤테로아릴 기는, 아릴 라디칼의 기본 골격에서, 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 치환된다는 점에서, 그리고 헤테로아릴 라디칼의 기본 골격이 바람직하게는 5~18개의 고리 원자를 갖는다는 점에서 전술된 아릴 라디칼과 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 및 S이다. R¹ 및 R² 라디칼로서 적당한 특히 바람직한 헤테로아릴 라디칼은 질소-함유 헤테로아릴 라디칼이다. 가장 바람직하게는, 기본 골격 중 1개 또는 2개의 탄소 원자는 헤테로원자, 바람직하게는 질소로 치환된다. 특히 바람직하게는, 기본 골격은 피리딘, 피리미딘 및 5-원 헤테로방향족, 예컨대 피롤, 퓨란, 피라졸, 이미다졸, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 트리아졸과 같은 계 중에서 선택된다. 또한, 헤테로아릴 라디칼은 융합된 고리계, 예컨대 카르바졸릴 라디칼 또는 아자카르바졸릴 라디칼일 수 있다. 기본 골격은 기본 골격의 하나, 하나 이상 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적당한 치환기는 아릴 기에서 이미 명시된 것과 동일한 것이다.

[0034] 알킬 라디칼 또는 알킬 기는 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1~8개, 가장 바람직하게는 1~4개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 이 알킬 라디칼은 분지 또는 비분지될 수 있고 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 Si, N, O 또는 S, 더욱 바람직하게는 N, O 또는 S가 임의 개재될 수 있다. 또한, 이 알킬 라디칼은 아릴 기에서 명시된 치환기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다. 마찬가지로, 알킬 라디칼은 하나 이상의 (헤테로)아릴 기를 보유하는 것이 가능하다. 본 출원의 문맥에서, 예를 들어 벤질 라디칼은 이와 같이 치환된 알킬 라디칼이다. 상기 나열된 모든 (헤테로)아릴 기가 적당하다. 알킬 라디칼은 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸로 이루어진 군에서 선택되고; 메틸 및 에틸이 매우 특히 바람직하다.

[0035] 시클로알킬 라디칼 또는 시클로알킬 기는 3~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3~10개의 탄소 원자, 더욱 바람

직하게는 3~8개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 이 기본 골격은 비치환될 수 있거나 (즉, 치환가능한 모든 탄소 원자가 수소 원자를 보유하거나) 또는 기본 골격 중 하나, 하나 이상 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적당한 치환기는 아릴 라디칼에 대해 상기 이미 명시된 기이다. 적당한 시클로알킬 라디칼의 예로는 시클로프로필, 시클로펜틸 및 시클로헥실이다.

[0036] 헤테로시클로알킬 라디칼 또는 헤테로시클로알킬 기는 시클로알킬 라디칼의 기본 골격에서, 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 치환된다는 점에서 전술된 시클로알킬 라디칼과 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 및 S이다. 가장 바람직하게는, 시클로알킬 라디칼의 기본 골격 중 1개 또는 2개의 탄소 원자는 헤테로원자로 치환된다. 적당한 헤테로시클로알킬 라디칼의 예로는 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 테트라히드로퓨란, 디옥산으로부터 유도된 라디칼이 있다.

[0037] 알케닐 라디칼 또는 알케닐 기는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 전술된 알킬 라디칼에 상응하고, 알킬 라디칼 중 하나 이상의 C-C 단일 결합이 C-C 이중 결합으로 치환되는 차이점을 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 알케닐 라디칼은 바람직하게는 1개 또는 2개의 이중 결합을 갖는다.

[0038] 알키닐 라디칼 또는 알키닐 기는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 전술된 알킬 라디칼에 상응하고, 알킬 라디칼의 하나 이상의 C-C 단일 결합이 C-C 삼중 결합으로 치환되는 차이점을 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 알키닐 라디칼은 바람직하게는 1개 또는 2개의 삼중 결합을 갖는다.

[0039] C₁-C₆-알킬렌 교상 결합, 바람직하게는 C₁-C₂-알킬렌 교상 결합은 주쇄에서 1~6개, 바람직하게는 1 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 의미하는 것으로 이해된다. 알킬렌 교상 결합은 아릴 기에 언급된 치환기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다. 마찬가지로, 알킬렌 라디칼은 하나 이상의 (헤테로)아릴 기를 보유하는 것이 가능하다. 또한, 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 -O- 또는 -NR'-(여기서, R'은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬 라디칼임)은 알킬렌 교상 결합의 주쇄 내에 존재할 수 있다.

[0040] C₂-C₆-알케닐렌 교상 결합, 바람직하게는 C₂-C₄-알케닐렌 교상 결합은 주쇄에서 2~6개, 바람직하게는 2~4개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌 기를 의미하는 것으로 이해된다. 알케닐렌 교상 결합은 아릴 기에 언급된 치환기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다. 마찬가지로, 알케닐렌 라디칼은 하나 이상의 (헤테로)아릴 기를 보유하는 것이 가능하다. 또한, 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 -O- 또는 -NR'-(여기서, R'은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬 라디칼임)은 알케닐렌 교상 결합의 주쇄 내에 존재할 수 있다.

[0041] 아릴렌 교상 결합은 기본 골격에서 바람직하게는 6~18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 의미하는 것으로 이해된다. 아릴렌 기는 하나의 방향족 고리 또는 복수의 융합된 방향족 고리로부터 형성될 수 있다. 적당한 기본 골격은, 예를 들어 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌 또는 페난트레닐렌이다. 아릴렌 교상 결합은 아릴 기에 언급된 치환기 중 하나 이상으로 임의 치환될 수 있다. 아릴렌 교상 결합은 바람직하게는 페닐렌 교상 결합이고, 이는 더욱 바람직하게는 비치환된다. 페닐렌 교상 결합은 가장 바람직하게는 1,2-페닐렌 교상 결합이다.

[0042] 할로젠 기는 바람직하게는 F, Cl 및 Br, 더욱 바람직하게는 F 및 Cl, 가장 바람직하게는 F를 의미하는 것으로 이해된다.

[0043] 유사할로젠 기는 바람직하게는 CN, SCN 및 OCN, 더욱 바람직하게는 CN을 의미하는 것으로 이해된다.

[0044] 본 출원의 문맥에서, 도너 또는 억셉터 작용을 갖는 기 또는 치환기는 다음의 기를 의미하는 것으로 이해된다:

[0045] +I 및/또는 +M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해되는 도너 작용을 갖는 기, 및 -I 및/또는 -M 효과를 갖는 기를 의미하는 억셉터 작용을 갖는 기. 도너 또는 억셉터 작용을 갖는 적당한 기로는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 알콕시 라디칼 또는 아릴옥시 라디칼, OR², 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 옥시카르보닐 및 카르보닐옥시, 아미노 기, NR², 아마이드 라디칼, CH₂F 기, CHF₂ 기, CF₃ 기, CN 기, 티오 기, 설폰산 기, 설폰산 에스테르 기, 보론산 기, 보론산 에스테르 기, 포스폰산 기, 포스폰산 에스테르 기, 포스핀 라디칼, 설펝시드 라디칼, 설펝닐 라디칼, 설펝드 라디칼, SR², 니트로 기, OCN, 보란 라디칼, 실릴 기, 스테네이트 라디칼, 이미노 기, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소 기, 디아조 기, 포스핀 옥시드 기, 히드록실 기 또는 SCN 기가 있다. F, CN, 아릴옥시, 알콕시, 아미노, CF₃ 기, 설펝닐, 실릴, 설펝드 및 헤테로아릴이 매우 특히 바람직하다. 헤테로아릴, 실릴, 알콕시 또는 아릴옥시, 아미노 및 CN이 매우 특히 바람직하다.

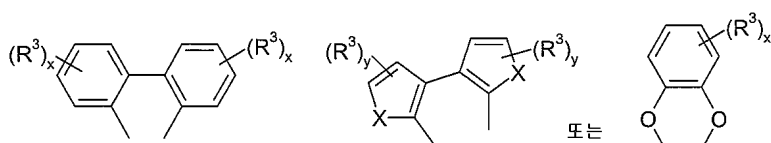
[0046] 도너 또는 억셉터 작용을 갖는 전술된 기는 본 출원에 명시되어 있고 도너 또는 억셉터 작용을 갖는 기 중 상기 리스트에 열거되지 않은 추가의 라디칼 및 치환기가 도너 또는 억셉터 작용을 갖는 가능성을 배제하지 않는다.

[0047] 아릴 라디칼 또는 기, 헤테로아릴 라디칼 또는 기, 알킬 라디칼 또는 기, 시클로알킬 라디칼 또는 기, 헤테로시클로알킬 라디칼 또는 기, 알케닐 라디칼 또는 기, 알키닐 라디칼 또는 기 및 도너 및/또는 억셉터 작용을 갖는 기, 및 또한 알킬렌 및 아릴렌 라디칼 또는 기는 (상기 언급된 바와 같이) 치환 또는 비치환될 수 있다. 본 출원의 문맥에서, 비치환된 기는 치환가능한 원자 기가 수소 원자를 보유하는 기를 의미하는 것으로 이해된다. 본 출원의 문맥에서, 치환된 기는 하나 이상의 치환가능한 원자(들)가 적어도 하나의 위치에서 수소 원자 대신에 치환기를 보유하는 기를 의미하는 것으로 이해된다. 적당한 치환기는 아릴 라디칼 또는 기에 대해 상기 명시된 치환기이다.

[0048] 동일한 넘버링을 갖는 라디칼이 본 출원에 따른 화합물에서 1회 이상 발생하는 경우, 이러한 라디칼은 각각 독립적으로 명시된 바와 같이 정의될 수 있다.

[0049] 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물 중 n 기에 존재하고, 산소 원자를 통하지 않고 환형 포스파젠 화합물의 인 원자 중 하나 이상과 결합되고, 바람직하게는 탄소 원자를 통해 결합되는 하나 이상의 R^1 또는 R^2 라디칼은 더욱 바람직하게는 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼, 또는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴 라디칼이다. 적당한 아릴 라디칼 및 헤테로아릴 라디칼, 및 적당한 치환기는 상기 언급된 바 있다. C_6 -아릴 라디칼, 예컨대 비치환된 C_6 -아릴 라디칼, 또는 1개 또는 2개의 알킬 또는 알콕시 기로 치환된 C_6 -아릴 라디칼이 매우 특히 바람직하다. 하나 이상의 R^1 또는 R^2 라디칼은, 예를 들어 페닐, 3,5-디메틸페닐 또는 4-메톡시페닐일 수 있다. 특히 바람직한 헤테로아릴 라디칼은 5~18개의 고리 원자, 가장 바람직하게는 5~13개의 고리 원자를 갖고, 치환 또는 비치환될 수 있는 헤테로아릴 라디칼이다. 질소-함유 헤테로아릴 라디칼이 매우 특히 바람직하다. 원칙적으로, 본 발명에 따라 사용된 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물에서 질소-함유 헤테로아릴 라디칼은 질소 원자 또는 탄소 원자를 통해 환형 포스파젠 화합물의 인 원자 중 하나 이상과 결합될 수 있다. 질소-함유 헤테로아릴 라디칼은 바람직하게는 탄소 원자를 통해 인 원자와 결합된다. 적당한 헤테로아릴 라디칼의 예로는 3-피리딜, 4-피리딜, 아자카르바졸릴 또는 3-카르바졸릴이 있다.

[0050] 또한, 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물의 n 기 중 하나 이상에서 R^1 및 R^2 라디칼은 각각 독립적으로 결합, C_1 - C_6 -알킬렌 교상 결합, 바람직하게는 C_1 - C_2 -알킬렌 교상 결합, 아릴렌 교상 결합, 바람직하게는 1,2-페닐렌 교상 결합, 또는 C_2 - C_6 -알케닐렌 교상 결합, 바람직하게는 C_2 - C_4 -알케닐렌 교상 결합을 통해 서로 결합될 수 있고, 그 결과 R^1 및 R^2 라디칼은 이들이 결합된 인 원자와 함께 고리를 형성하고; R^1 및 R^2 는 바람직하게는 (이들이 서로 결합되는 경우) 화학식 I의 n 기에서 독립적으로 함께 다음의 기 중 하나를 형성한다:



[0051]

[0052] 상기 식들에서,

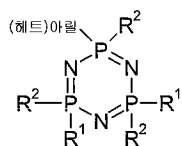
[0053] R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클로알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 알키닐, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 또는 할로젠, 바람직하게는 F, 또는 유사할로젠, 바람직하게는 CN, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 또는 F 또는 CN이고;

[0054] x는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2이고;

[0055] y는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이다.

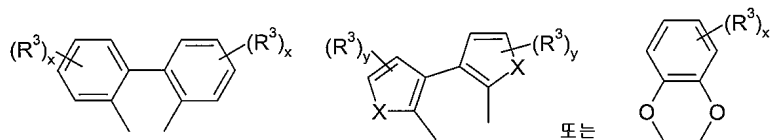
[0056] 화학식 I의 이러한 환형 포스파젠 화합물이 매우 특히 바람직하다:

- [0057] R^1 , R^2 는
- [0058] 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고, n 기에서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0059] 바람직하게는, n 기에서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하다. 적당한 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼 및 적당한 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 라디칼은 상기 명시된 바 있다. 특히 적당한 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼, 및 특히 적당한 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 라디칼은, n 기에 존재하고, 산소 원자를 통하지 않고, 바람직하게는 탄소 원자를 통해 환형 포스파젠 화합물의 인 원자 중 하나 이상과 결합되는 하나 이상의 R^1 또는 R^2 라디칼에 대해 명시된 라디칼이다. 이는, 매우 특히 바람직한 구체예에서, 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물의 모든 R^1 및 R^2 라디칼이 산소 원자를 통하지 않고, 바람직하게는 질소 원자 또는 탄소 원자를 통해, 더욱 바람직하게는 탄소 원자를 통해 특정 인 원자와 결합되는 것을 의미한다.
- [0060] 추가의 바람직한 구체예에서, 화학식 I의 환형 포스파젠에서 n은 3 또는 4, 더욱 바람직하게는 3이다. 이는 6개 또는 8개의 고리원을 갖는 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물이 특히 바람직하고, 6개의 고리원(시클로트리포스파젠)을 갖는 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물이 매우 특히 바람직하다는 것을 의미한다.
- [0061] 또한, n이 3이고, n 기에 존재하고, 산소 원자를 통하지 않고, 바람직하게는 탄소 원자를 통해 인 원자 중 하나 이상과 결합되는 하나 이상의 R^1 또는 R^2 라디칼이 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 라디칼인 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물이 매우 특히 바람직하다.
- [0062] 따라서, 본 발명에 따라 사용된 환형 포스파젠 화합물은 가장 바람직하게는 하기 화학식 Ia를 갖는다:
- [0063] [화학식 Ia]



- [0064] 상기 식에서,
- [0065] (헤테)아릴은 비치환 또는 치환된 C_{6-14} -아릴, 예컨대 페닐, C_1-C_6 -알킬페닐, C_1-C_6 -디알킬페닐, C_1-C_6 -알콕시페닐 또는 C_1-C_6 -디알콕시페닐, 또는 5~14개의 고리 원자를 갖고, 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리 중 P와 결합되는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴, 예컨대 비치환 또는 치환된 카르바졸릴, 비치환 또는 치환된 아자카르바졸릴, 또는 비치환 또는 치환된 피리딜이고;
- [0067] R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시이고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 더욱 바람직하게는 비치환 또는 치환된 C_{6-14} -아릴, 예컨대 페닐, C_1-C_6 -알킬페닐, C_1-C_6 -디알킬페닐, C_1-C_6 -알콕시페닐 또는 C_1-C_6 -디알콕시페닐, 또는 5~14개의 고리 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴, 예컨대 비치환 또는 치환된 피리딜, 비치환 또는 치환된 카르바졸릴, 비치환 또는 치환된 아자카르바졸릴이고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있거나; 또는
- [0068] 전술된 R^1 및 R^2 라디칼은 각각 독립적으로 결합, C_1-C_6 -알킬렌 교상 결합, 바람직하게는 C_1-C_2 -알킬렌 교상 결합, 아릴렌 교상 결합, 바람직하게는 1,2-페닐렌 교상 결합, 또는 C_2-C_6 -알케닐렌 교상 결합, 바람직하게는 C_2-C_4 -알케닐렌 교상 결합을 통해 서로 결합되어, 그 결과 R^1 및 R^2 라디칼은 이들이 결합된 인 원자와 함께 고리를 형성하고; R^1 및 R^2 는 바람직하게는 (이들이 서로 결합되는 경우) 화학식 I의 n 기에서 독립적으로 함께 다

음의 기 중 하나를 형성한다:



[0069]

[0070]

상기 식들에서,

[0071]

R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클로알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 알키닐, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 또는 할로겐, 바람직하게는 F, 또는 유사할로겐, 바람직하게는 CN, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, 또는 F 또는 CN이고;

[0072]

x 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2이고;

[0073]

y 는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0074]

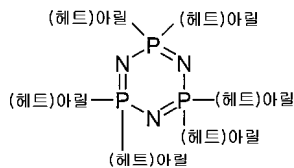
(헤프)아릴, 및 R^1 및 R^2 의 매우 특히 바람직한 구체예로는 R^1 및 R^2 에 대해 상기 명시된 라디칼이 있다.

[0075]

가장 바람직하게는, 화학식 Ia의 환형 포스파젠 화합물에서 R^1 및 R^2 라디칼, 및 (헤프)아릴 라디칼은 동일한데, 즉 화학식 Iaa의 환형 포스파젠 화합물이 매우 특히 바람직하다:

[0076]

[화학식 Iaa]



[0077]

[0078]

상기 식에서,

[0079]

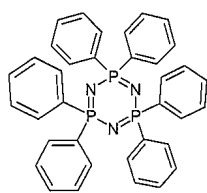
(헤프)아릴은 비치환 또는 치환된 C_{6-14} -아릴, 예컨대 페닐, C_1 - C_6 -알킬페닐, C_1 - C_6 -디알킬페닐, C_1 - C_6 -알콕시페닐 또는 C_1 - C_6 -디알콕시페닐, 또는 5~14개의 고리 원자를 갖고, 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리 중 P와 결합되는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴, 예컨대 비치환 또는 치환된 카르바졸릴, 비치환 또는 치환된 아자카르바졸릴, 또는 비치환 또는 치환된 피리딜이다.

[0080]

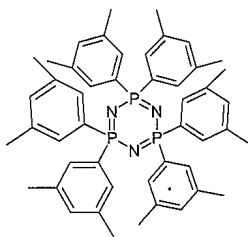
(헤프)아릴은 바람직하게는 비치환 또는 치환된 C_6 -아릴 또는 비치환 또는 치환된 질소-함유 C_6 -헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 카르바졸릴, 또는 치환 또는 비치환된 아자카르바졸릴이다. 적당한 치환기는 상기 명시된 바 있다. 바람직한 치환기는 C_1 - 내지 C_6 -알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸, sec -부틸, $tert$ -부틸, CN 및 C_1 - 내지 C_6 -알콕시, 예컨대 메톡시, 에톡시이다. 적당한 (헤프)아릴 라디칼의 예로는 페닐, C_1 - C_6 -알킬페닐, 예컨대 메틸페닐, C_1 - C_6 -디알킬페닐, 예컨대 디메틸페닐, C_1 - C_6 -알콕시페닐, 예컨대 메톡시페닐, C_1 - C_6 -디알콕시페닐, 예컨대 디메톡시페닐, 피리딜, C_1 - C_6 -알킬피리딜, 예컨대 메틸피리딜, 카르바졸릴, C_1 - C_6 -알킬카르바졸릴, 예컨대 메틸카르바졸릴, N - C_1 - C_6 -알킬카르바졸릴, 예컨대 N -메틸카르바졸릴, C_1 - C_6 -디알킬카르바졸릴, 예컨대 디메틸카르바졸릴, 아자카르바졸릴 및 N - C_1 - C_6 -아자카르바졸릴, 예컨대 N -메틸아자카르바졸릴이 있다.

[0081]

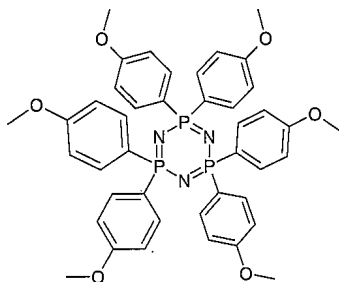
화학식 Iaa의 특히 적당한 환형 포스파젠 화합물의 예로는 하기 명시된 화학식 Iaaa 내지 Iaar의 포스파젠 화합물이 있다:



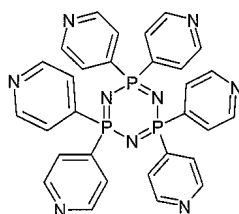
(laaa)



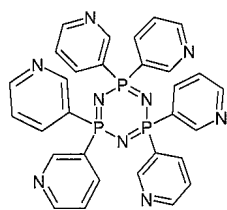
(laab)



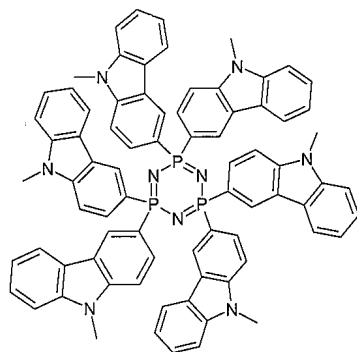
(laac)



(laad)

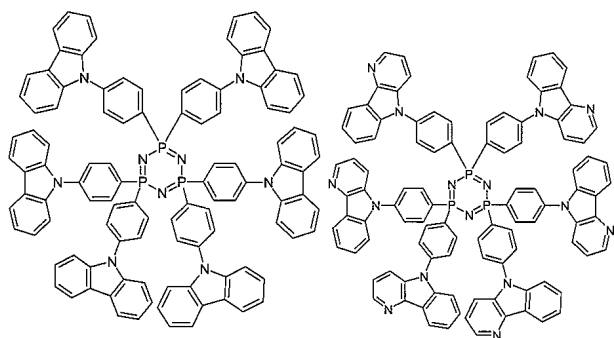


(laae)



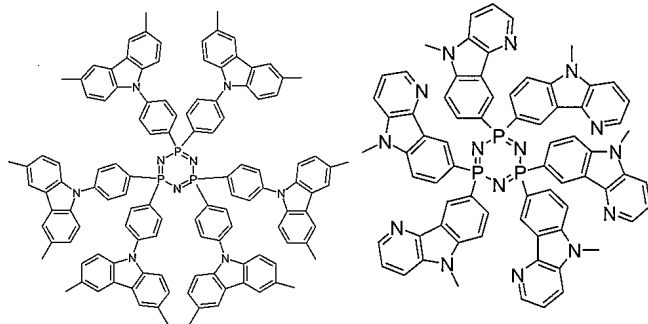
(laaf)

[0082]



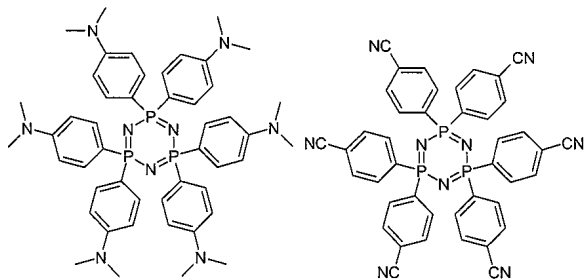
(laag)

(laah)



(laai)

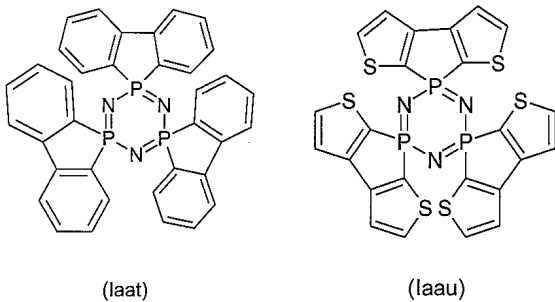
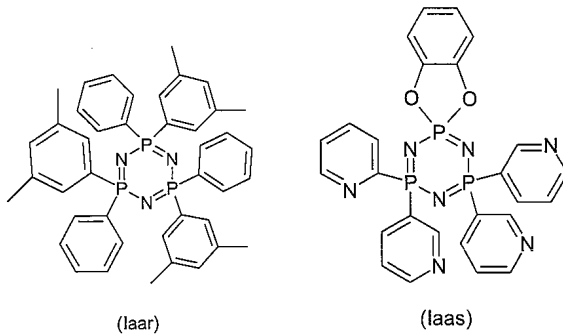
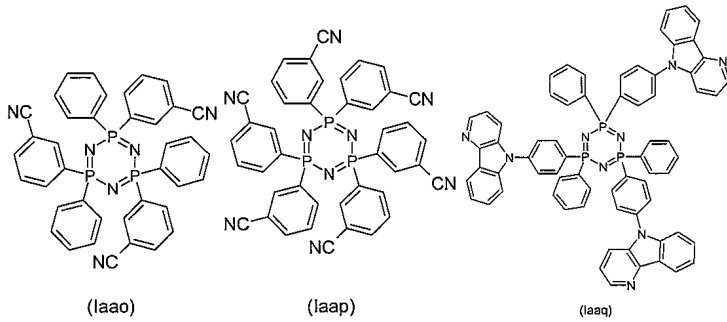
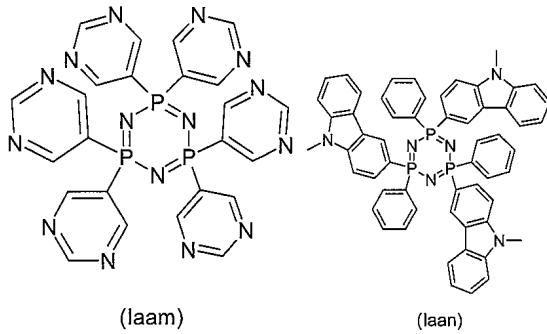
(laaj)



(laak)

(laal)

[0083]



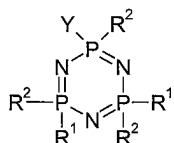
본 발명자들은 특히 화학식 Ia의 전술된 환형 포스파젠 화합물, 특히 R^1 및 R^2 가 (헥트)아릴과 동일한 정의를 갖는데, 즉 포스파젠 기본 골격 상에서 모든 라디칼이 탄소 원자를 통해 특정한 인 원자와 결합되는 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼인 화합물은 (높은 유리 전이 온도 및 우수한 무정형성 이외에) 그 자체로 전자적으로 여기된 삼중항 상태 T_1 과 기본 상태 S_0 의 에너지 차이가 2.8 eV 이상인 것을 특징으로 한다는 것을 발견하였다. 이는 화학식 Ia의 이러한 환형 포스파젠 화합물이 청색 인광성 에미터를 위한 매트릭스 물질, 차단제 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 주입 물질, 바람직하게는 매트릭스 물질 및/또는 차단제 물질, 예컨대 정공 차단제 물질로서 특히 유용하게 한다. 따라서, 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물은 정공 주입, 정공 전도, 정공 차단제, 전자 주입, 전자 전도, 전자 차단제, 엑시톤 차단제 및/또는 매트릭스 물질로서 사용이 용이하다. 매트릭스 물질 및/또는 정공 차단제 물질로서 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

전술된 전자적 특성 이외에, OLED를 위한 물질로서 사용된 환형 포스파젠 화합물은 추가적으로 OLED에서 환형 포스파젠 화합물을 사용할 수 있도록 하는 유리 전이 온도를 갖는 것이 중요하다. 본 발명에 따라 사용된 환형 포스파젠 화합물은 일반적으로 50℃ 이상, 바람직하게는 65℃ 이상의 유리 전이 온도 T_g 를 갖는다.

[0088] 종래 기술 분야에는 n 이 3(시클로트리포스파젠)이고, 탄소 원자를 통해 인 원자 중 하나 이상과 결합된, 하나 이상의 치환된 질소-함유 헤테로아릴 라디칼, 하나 이상의 치환된 아릴 라디칼, 하나 이상의 치환 또는 비치환된 카르바졸릴 라디칼, 또는 하나 이상의 치환 또는 비치환된 아자카르바졸릴 라디칼을 갖는 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물이 공지되어 있지 않다.

[0089] 따라서, 본 발명은 화학식 II의 환형 포스파젠 화합물을 추가로 제공한다:

[0090] [화학식 II]



[0091]

[0092] 상기 식에서,

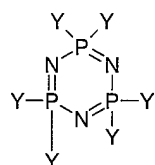
[0093] Y는 치환된 C_{6-14} -아릴, 5~14개의 고리 원자를 갖고 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환된 질소-함유 헤테로아릴, 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환 또는 비치환된 카르바졸릴, 또는 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환 또는 비치환된 아자카르바졸릴이고;

[0094] R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 알킬옥시, F이고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고; 더욱 바람직하게는 비치환 또는 치환된 C_{6-14} -아릴 또는 5~14개의 고리 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴이고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

[0095] 바람직한 R^1 및 R^2 라디칼은 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물에서 명시되어 있는 바람직한 R^1 및 R^2 라디칼에 상응하지만, R^1 및 R^2 는 교상 결합을 통해 결합되지 않는다. 바람직한 질소-함유 헤테로아릴 라디칼 및 바람직한 치환된 아릴 라디칼은 마찬가지로 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물에 대해 명시된 라디칼에 상응한다.

[0096] 화학식 I 및 화학식 Ia 및 Iaa의 환형 포스파젠 화합물에서와 같이, 또한 화학식 II의 환형 포스파젠 화합물에서는 또한 화학식 II의 환형 포스파젠 화합물에서 모든 R^1 , R^2 및 Y 라디칼이 동일하게 정의되는 것이 바람직하다. 화학식 II의 매우 특히 바람직한 환형 포스파젠 화합물은 화학식 IIa의 환형 포스파젠 화합물이다:

[0097] [화학식 IIa]



[0098]

[0099] 상기 식에서,

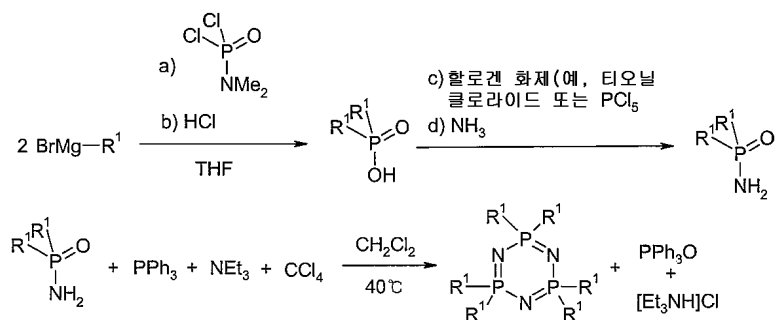
[0100] Y는 치환된 C_{6-14} -아릴, 5~14개의 고리 원자를 갖고 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환된 질소-함유 헤테로아릴, 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환 또는 비치환된 카르바졸릴, 또는 탄소 원자를 통해 포스파젠 고리의 인 원자와 결합되는 치환 또는 비치환된 아자카르바졸릴이다.

[0101] Y는 바람직하게는 치환된 C_6 -아릴 또는 6개의 고리 원자를 갖는 치환된 질소-함유 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 카르바졸릴 또는 치환 또는 비치환된 아자카르바졸릴이다. 적당한 치환기는 상기 명시된 바 있다. 바람직한

치환기는 C₁- 내지 C₆-알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, CN 및 C₁- 내지 C₆-알콕시, 예컨대 메톡시, 에톡시이다. 적당한 Y 라디칼의 예로는 C₁-C₆-알킬페닐, 예컨대 메틸페닐, C₁-C₆-디알킬페닐, 예컨대 디메틸페닐, C₁-C₆-알콕시페닐, 예컨대 메톡시페닐, C₁-C₆-디알콕시페닐, 예컨대 디메톡시페닐, C₁-C₆-알킬피리딜, 예컨대 메틸피리딜, 카르바졸릴, C₁-C₆-알킬카르바졸릴, 예컨대 메틸카르바졸릴, N-C₁-C₆-알킬카르바졸릴, 예컨대 N-메틸카르바졸릴, C₁-C₆-디알킬카르바졸릴, 예컨대 디메틸카르바졸릴, 아자카르바졸릴 및 N-C₁-C₆-아자카르바졸릴, 예컨대 N-메틸아자카르바졸릴이 있다.

[0102] 화학식 IIa의 특히 바람직한 화합물의 예로는 화학식 Iaab, Iaac 및 Iaaf 내지 Iaar의 환형 포스파젠 화합물이 있다.

[0103] 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물은 바람직하게는 문헌[R. Appel et al. Chem. Ber. 106, 3455-3460 (1973)]에 개시된 시클로트리포스파젠 및 시클로테트라포스파젠의 제조 방법에 따라, 상응한 포스핀아미드의 고리축합반응(cyclocondensation)에 의해 제조된다. 상응한 포스핀아미드는 특정 포스핀산을 아미드화시킴으로써 얻을 수 있다. 하기 반응식은, 예를 들어 시클로트리포스파젠을 사용하여, 예로서 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물의 제법(화학식 I의 화합물에서, n = 3)을 나타내고, 여기서 모든 인 원자 상에서 R¹ 및 R² 라디칼은 각각 동일하게 정의된다(R¹):



[0104]

[0105] 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물을 제조하기 위한 적당한 반응 조건은 헥사(2-티에닐)시클로트리포스파젠 및 헥사(3-티에닐)시클로트리포스파젠을 제조하기 위한 문헌[V. Vicente et al. New J. Chem. 2004, 28, 418-424]에 명시되어 있는 반응 조건에 상응하고, 이는 선택된 특히 바람직한 화합물의 제조를 위해 본 출원의 실시예 부분에서 추가로 명시된다. 또한, R¹ 및 R²가 서로 결합되는 환형 포스파젠(스피로시클로포스파젠)을 제조하기 위해 적당한 반응 조건은, 예를 들어 문헌[C. Combes-Chamalet et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1997, 15-18]에 개시된다.

[0106] 본 발명에 따라 사용된 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물 및 본 발명의 화학식 II의 환형 포스파젠 화합물은 (상기 언급된 바와 같이) 본 발명의 유기 발광 다이오드의 상이한 층에서 사용될 수 있고, OLED에서 적당한 층의 순서는 당업자에게 공지되어 있고 하기에 명시되어 있다.

[0107] 일 구체예에서, 본 발명은 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물이 발광 층에서 매트릭스로서 사용되는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

[0108] 추가 구체예에서, 본 발명은 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물이 정공/엑시톤 차단제로서 정공에 대한 차단 층 및/또는 전자 주입 층 및/또는 전자 전도체 층으로 사용되는 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 마찬가지로, 화학식 I 또는 II의 화합물은 발광 층 및/또는 전술된 층 중 하나 이상으로 존재하는 것이 가능하다.

[0109] 추가 구체예에서, 본 발명은 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물이 전자/엑시톤 차단제로서 전자에 대한 차단 층 및/또는 정공 주입 층 및/또는 정공 전도체 층으로 사용되는 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 마찬가지로, 화학식 I 또는 II의 화합물은 추가적으로 발광 층 및/또는 하기 명시되는 층 중 하나 이상으로 존재하는 것이 가능하다.

[0110] 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물이 사용되는 층에 따라, 상이한 바람직한 R¹ 및 R² 라디칼, 및 상이한 n 지수를 갖는다. 또한, (매트릭스 물질, 정공/엑시톤 차단제 물질, 또는 전자/엑시톤 차단제 물질, 정공 또는

전자 전도체 물질 및/또는 정공 또는 전자 주입 물질로서) 환형 포스파젠 화합물의 특성은 본 발명의 OLED에 사용된 특정 층의 전자적 특성(HOMO 및 LUMO의 상대 위치)에 따라 달라진다. 따라서, 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물의 적당한 치환에 의해, 본 발명의 OLED에서 사용된 추가 층에 대해 HOMO 및 LUMO 오비탈 위치를 조정하여, OLED의 높은 안정성과 이에 따른 장기간의 작동가능한 수명 및 우수한 효율을 실현하는 것이 가능하다.

[0111] OLED의 개별 층에서 HOMO 및 LUMO의 상대 위치와 관련된 원리는 당업자에게 공지되어 있다. 발광 층에 대한 원리는, 예를 들어 전자에 대한 차단 층 및 정공에 대한 차단 층의 특성과 관련하여, 이하 상세하게 설명된다:

[0112] 전자에 대한 차단 층의 LUMO는 (사용된 에미터 물질 및 임의의 매트릭스 물질 둘다의) 발광 층에서 사용된 물질의 LUMO보다 에너지적으로 더 높다. 전자에 대한 차단 층의 LUMO와 발광 층에서 물질의 LUMO의 에너지 차이가 클수록, 전자에 대한 차단 층의 전자- 및/또는 엑시톤-차단 특성이 보다 우수하다. 따라서, 전자 및/또는 엑시톤 차단제 물질로서 적당한 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물의 적당한 치환 패턴은 발광 층에 사용된 물질의 전자적 특성(특히, LUMO의 위치)을 포함한 요인에 따라 달라진다.

[0113] 정공에 대한 차단 층의 HOMO는 (존재하는 에미터 물질 및 임의의 매트릭스 물질 둘다의) 발광 층에서 사용된 물질의 HOMO보다 에너지적으로 더 낮다. 정공에 대한 차단 층의 HOMO와 발광 층에 존재하는 물질의 HOMO의 에너지 차이가 클수록, 정공에 대한 차단 층의 정공- 및/또는 엑시톤-차단 특성이 보다 우수하다. 따라서, 정공 및/또는 엑시톤 차단제 물질로서 적당한 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물의 적당한 치환 패턴은 발광 층에 사용된 물질의 전자적 특성(특히, HOMO의 위치)을 포함한 요인에 따라 달라진다.

[0114] 본 발명의 OLED에서 사용된 상이한 층의 HOMO 및 LUMO 중 상대 위치에 대한 비교가능한 고찰은 OLED에서 사용될 수 있는 추가의 층에 적용되고, 당업자에게 공지되어 있다.

[0115] 유기 발광 다이오드(OLED)는 원칙적으로 몇몇의 층들로부터 형성된다:

[0116] 1. 애노드(1)

[0117] 2. 정공-수송 층 (2)

[0118] 3. 발광 층 (3)

[0119] 4. 전자-수송 층 (4)

[0120] 5. 캐소드(5)

[0121] 하지만, OLED는 또한 언급된 층 모두를 갖지 않는 것이 가능한데; 예를 들면, 층 (1) (애노드), (3) (발광 층) 및 (5) (캐소드)를 포함하는 OLED가 마찬가지로 적당하고, 이 경우 층 (2) (정공-수송 층) 및 (4) (전자-수송 층)의 작용은 인접한 층에 의해 추측된다. 층 (1), (2), (3) 및 (5), 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5)를 갖는 OLED도 마찬가지로 적당하다.

[0122] 본 발명의 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물은 OLED의 하나 이상의 상이한 층에서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 OLED에서 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물의 용도를 추가로 제공한다.

[0123] 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물은, 바람직한 구체예에서, 발광 층에서 매트릭스 물질로서 사용된다. 따라서, 본 발명은 하나 이상의 매트릭스 물질 및 하나 이상의 에미터 물질로부터 형성된 발광 층을 포함한 유기 발광 다이오드를 추가로 제공하고, 여기서 하나 이상의 매트릭스 물질은 하나 이상의 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물을 포함한다. 본 발명은 하나 이상의 매트릭스 물질 및 하나 이상의 에미터 물질로부터 형성된 발광 층을 추가로 제공하고, 여기서 하나 이상의 매트릭스 물질은 하나 이상의 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물을 포함한다. 바람직한 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물은 상기 명시되어 있다.

[0124] 일반적으로, 본 발명의 OLED의 발광 층에서 하나 이상의 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물의 비율은 10~99 중량%, 바람직하게는 50~99 중량%, 더욱 바람직하게는 70~97 중량%이다. 발광 층에서 하나 이상의 에미터 물질의 비율은 일반적으로 1~90 중량%, 바람직하게는 1~50 중량%, 더욱 바람직하게는 3~30 중량%이고, 하나 이상의 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물, 및 하나 이상의 에미터 물질의 비율은 합계가 100 중량%이다. 하지만, 발광 층은, 하나 이상의 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물, 및 하나 이상의 에미터 물질 뿐만 아니라, 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물 이외에 추가 물질, 예컨대 추가 매트릭스 물질을 포함하는 것이 가능하고, 적당한 추가의 매트릭스 물질은 당업자에게 공지되어 있다.

- [0125] OLED의 개별 전술된 층은 차례대로 2개 이상의 층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 정공-수송 층은 전극으로부터 정공이 주입되는 하나의 층 및 정공-주입 층으로부터 나온 정공이 발광 층으로 수송되는 하나의 층을 포함할 수 있다. 전자-수송 층은 마찬가지로 복수의 층, 예컨대 전자가 전극에 의해 주입되는 하나의 층 및 전자-주입 층으로부터 전자를 수송하고 이를 발광 층으로 수송하는 하나의 층으로 이루어질 수 있다. 이렇게 명시된 층은 각각 에너지 준위, 내열성 및 전하 캐리어 이동도, 및 또한 유기 층 또는 금속 전극을 갖는 언급된 층의 에너지차 (energy differential)와 같은 요인들에 따라 선택된다. 당업자라면 에미터 물질로서 바람직하게 사용된 본 발명의 금속 착체와 최적으로 대응되도록 하는 방식으로 OLED의 구조를 선택할 수 있다.
- [0126] 특히 효율적인 OLED를 얻기 위해, 정공-수송 층의 HOMO(최고 점유 분자 오비탈)는 애노드의 일 함수에 정렬시켜야 하고, 전자-수송 층의 LUMO(최저 비점유 분자 오비탈)는 캐소드의 일 함수에 정렬시킨다.
- [0127] 전술된 층(애노드, 캐소드, 정공 및 전자 주입 물질, 정공 및 전자 수송 물질, 및 정공 및 전자 차단제 물질, 매트릭스 물질, 형광성 및 인광성 에미터)에 적당한 물질은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌[H. Meng, N. Herron, *Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices*, eds.: Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, 챕터 3, 295~411 페이지]에 명시되어 있다.
- [0128] 애노드(1)는 양전하 캐리어를 제공하는 전극이다. 예를 들면, 금속, 상이한 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 상이한 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 물질을 포함할 수 있다. 대안적으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적당한 금속은 원소의 주기율표 중 11족, 4족, 5족 및 6족의 금속, 및 또한 8족 내지 10족의 전이 금속을 포함한다. 애노드가 투명해지는 경우, 원소의 주기율표의 12족, 13족 및 14족의 혼합된 금속 산화물, 예컨대 인듐-주석 산화물(ITO)이 일반적으로 사용된다. 마찬가지로, 애노드(1)는, 예를 들어 문헌[Nature, 357 권, 477~479 페이지(June 11, 1992)]에 기술된 바와 같이 유기 물질, 예컨대 폴리아닐린을 포함하는 것이 가능하다. 적어도 애노드 또는 캐소드는 형성된 광을 발광할 수 있기 위해 적어도 부분적으로는 투명해져야 한다.
- [0129] 본 발명의 OLED의 층 (2)에 적당한 정공-수송 물질은, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4판, 18권, 837~860 페이지, 1996]에 개시되어 있다. 정공-수송 분자 또는 중합체가 정공-수송 물질로서 사용될 수 있다. 일반적으로 사용된 정공-수송 분자는 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[(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',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA), α -페닐-4-N,N-디페닐아미노-스티렌(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'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TTB), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(TDTA) 및 포르피린 화합물, 및 또한 프탈로시아닌, 예컨대 구리 프탈로시아닌으로 이루어진 군에서 선택된다. 일반적으로 사용된 정공-수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)), 바람직하게는 PSS(폴리스티렌설포네이트)로 도핑된 PEDOT, 및 폴리아닐린으로 이루어진 군에서 선택된다. 마찬가지로, 정공-수송 분자를 중합체, 예컨대 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트로 도핑시킴으로써 정공-수송 중합체를 얻을 수 있다. 적당한 정공-수송 분자는 상기 이미 언급된 분자이다.
- [0130] 추가적으로, (일 구체예에서) 정공-수송 물질로서 금속 착체, 예컨대 카르빈 착체를 사용하는 것이 가능하고, 이 경우 하나 이상의 정공-수송 물질의 밴드갭은 일반적으로 사용된 에미터 물질의 밴드갭보다 크다. 본 출원의 문맥에서, 밴드갭은 삼중항 에너지를 의미하는 것으로 이해된다. 적당한 카르빈 착체는, 예를 들어 WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115790 및 WO 2007/115981, 및 본 출원의 우선 일에는 아직 공개되지 않은 선행 유럽 출원 EP 07 118 677.9 및 EP 08 153 303.6에 기술된 카르빈 착체이다.
- [0131] 발광 층 (3)은 하나 이상의 에미터 물질을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 발광 층은 하나 이상의 매트릭스 물질 및 하나 이상의 에미터 물질로부터 형성되고, 매트릭스 물질은 바람직하게는 하나 이상의 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물이다. 바람직한 환형 포스파젠 화합물은 상기 명시된 바 있다. 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따라 사용된 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물은 전자적으로 여기된 삼중항 상태 T_1 과 기본 상태 S_0 사이의 에너지 차이가 2.8 eV 이상으로 주목할만하기 때문에, 본 발명에 따라 사용된 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물은 바람직하게는 에미터 물질로서 하나 이상의 청색 에미터와 함께 사용된다. 발광 층 광의 에미터 물질의 발광 최대값은 더욱 바람직하게는 400~500 nm, 가장 바람직하게는 430~490 nm의 범

위 내에 있다. 하나 이상의 에미터 물질은 원칙적으로 형광성 또는 인광성 에미터일 수 있고, 적당한 에미터 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 하나 이상의 에미터 물질은 바람직하게는 인광성 에미터, 가장 바람직하게는 청색 광을 발광하는 인광성 에미터이다. 바람직하게 사용된 인광성 에미터 화합물은 금속 착체를 기초로 하고, 특히 금속 Ru, Rh, Ir, Pd 및 Pt의 착체, 특히 Ir의 착체가 중요하다. 본 발명에 따라 사용된 화학식 I 또는 II의 환형 포스포젠 화합물은 그러한 금속 착체와 함께 사용하기에 특히 적당하다.

- [0132] 본 발명의 OLED에 사용하기에 적당한 금속 착체는, 예를 들어 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, WO 2006/056418, WO 2007/115981, WO 2007/115970, WO 2008/000726, WO 2008/000727, WO 2007/018067, US 2007/0108891, WO 2007/058080, WO 2007/058104, WO 2006/106842, WO 2007/058255, WO 2007/069542, JP 2007/084635, JP 2007/045742, JP 2006/120762, JP 2006/120905, JP 2007/051243, JP 2007/059688, JP 2007/123392, JP 2007/051243, US 2007/0196690, WO 2006/126389, WO 2007/023659, WO 2007/029461, WO 2007/052431, WO 2007/060826, WO 2007/069539, WO 2005/123873, WO 2006/046980, WO 2006/121811, WO 2007/095118, WO 2005/097941, WO 2005/097942, WO 2005/097943, 및 본 출원의 우선일에는 아직 공개되지 않은 유럽 출원 EP 07 118677.9 및 EP 08 153303.6, 및 본 출원의 우선일에는 아직 공개되지 않은 선행 PCT 출원 PCT/EP2008/054087에 기술되어 있다.
- [0133] 추가의 적당한 금속 착체로는 시판 중의 금속 착체 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III), 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'})(아세틸아세토네이트), 이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})피콜리네이트, 이리듐(III)비스(1-페닐이소퀴놀린)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III)비스(디벤조[f,h]-퀴놀살린)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III)비스(2-메틸디벤조[f,h]퀴놀살린)-(아세틸아세토네이트) 및 트리스(3-메틸-1-페닐-4-트리메틸-아세틸-5-피라졸린)테르븀(III)이 있다.
- [0134] 추가적으로, 다음의 시판 중의 물질이 적당하다: 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-디메틸페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디메틸-페난트롤린디설펜산)유로퓸(III) 2나트륨 염, 트리스[디(4-(2-(2-에톡시-에톡시)에톡시)벤조일메탄)]모노(페난트롤린)유로퓸(III) 및 트리스[디(4-(2-(2-에톡시-에톡시)벤조일메탄)]모노(5-아미노페난트롤린)유로퓸(III).
- [0135] 더욱 바람직하게는, 에미터 물질은 금속 착체, 예컨대 400~500 nm, 바람직하게는 430~490 nm의 범위 내에서 발광 최대값을 갖는 전술된 문헌에 개시된 금속 착체이다.
- [0136] 바람직하게 적당한 추가의 삼중항 에미터는 카르빈 착체이다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 화학식 I 또는 II의 환형 포스포젠 화합물은 카르빈 착체와 함께 매트릭스 물질로서, 가장 바람직하게는 청색-발광 카르빈 착체와 함께 삼중항 에미터로서 발광 층에서 사용된다. 적당한 카르빈 착체는 당업자에게 공지되어 있고 전술된 출원 중 일부 및 하기에 명시되어 있다.
- [0137] 추가의 바람직한 구체예에서, 화학식 I 또는 II의 환형 포스포젠 화합물은 삼중항 에미터로서 카르빈 착체와 함께 정공/엑시톤 차단제 물질로서 사용된다. 화학식 I 또는 II의 환형 포스포젠 화합물은 삼중항 에미터로서 카르빈 착체와 함께 매트릭스 물질로서 그리고 정공/엑시톤 차단제 물질로서 추가적으로 사용될 수 있다.
- [0138] 따라서, OLED에서 매트릭스 물질 및/또는 정공/엑시톤 차단제 물질 및/또는 전하 수송 물질 및/또는 전하 주입 물질, 바람직하게는 매트릭스 물질 및/또는 정공 차단제 물질로서 화학식 I 또는 II의 환형 포스포젠 화합물과 함께 사용하기에 적당한 금속 착체는, 예를 들어 또한 WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2 및 WO 2005/113704, WO 2007/115970 및 WO 2007/115981, 및 본 출원의 우선일에는 아직 공개되지 않은 선행 유럽 출원 EP 07 118677.9 및 EP 08 153303.6에 기술된 카르빈 착체이다. 이로써, 인용된 WO 및 EP 출원의 개시 내용은 참고 인용되고, 이러한 개시 내용은 본 출원의 내용에 참고 인용되는 것으로 간주된다.
- [0139] 본 발명의 OLED의 층 (4)에 적당한 전자 수송 물질은 옥시노이드 화합물로 킬레이트화된 금속, 예컨대 트리스

(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq_3), 페난트롤린계 화합물, 예컨대 2,9-디페닐-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)을 포함한다. 층 (4)은 OLED 층의 계면에서 엑시톤의 소광을 방지하기 위해 전자 수송을 용이하게 하고 완충제 층으로서 또는 배리어 층으로서 작용할 수 있다. 층 (4)은 바람직하게는 전자의 이동도를 개선하고 엑시톤의 소광을 감소시킨다.

[0140] 정공-수송 물질 및 전자-수송 물질로서 상기 명시된 물질 중, 일부는 복수의 작용을 충족시킬 수 있다. 예를 들면, 전자-전도성 물질 중 일부는 이들이 낮은(low-lying) HOMO를 갖는 경우 동시에 정공-차단 물질이 된다.

[0141] 전하 수송 층은, 또한 우선적으로 층 두께를 더욱 넉넉하게 하고(핀홀/단락의 방지) 다음으로 디바이스의 작동 전압을 최소화시키기 위해, 전자적으로 도핑하여 사용된 물질의 수송 특성을 향상시킬 수도 있다. 예를 들면, 정공-수송 물질은 전자 억셉터로 도핑될 수 있고; 예를 들면, 프탈로시아닌 또는 아릴아민, 예컨대 TPD 또는 TDTA는 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)으로 도핑될 수 있다. 전자 수송 물질은, 예를 들어 알칼리 금속, 예컨대 리튬을 갖는 Alq_3 으로 도핑될 수 있다. 전자적 도핑은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌[W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, July 1, 2003 (p-도핑된 유기 층)]; [A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, June 23, 2003] 및 [Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89-103]에 개시되어 있다.

[0142] 캐소드(5)는 전자 또는 음전하 캐리어를 도입하도록 작용하는 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드에 적당한 물질은 1족 알칼리 금속, 예컨대 Li, Cs, 2족 알칼리 토금속, 희토류 금속, 및 란타늄 및 악티늄족을 포함한 원소의 주기율표의 12족 금속으로 이루어진 군에서 선택된다. 또한, 알루미늄, 인듐, 갈륨, 바륨, 사마륨 및 마그네슘, 및 이들의 조합물과 같은 금속이 사용될 수 있다. 또한, 리튬-포함 유기금속 화합물 또는 LiF는 작동 전압을 감소시키기 위해 유기 층과 캐소드 사이에 적용될 수 있다.

[0143] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 추가 층을 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들면, 양전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층의 밴드갭이 서로에게 대응되도록 하는 층은 층 (2) 및 발광 층 (3) 사이에 적용될 수 있다. 대안적으로, 이 추가 층은 보호 층으로 작용할 수 있다. 유사한 방식으로, 추가 층이 음전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층 사이의 밴드갭이 서로 대응되도록 하기 위해 발광 층 (3)과 층 (4) 사이에 존재할 수 있다. 대안적으로, 이러한 층은 보호 층으로서 작용할 수 있다.

[0144] 바람직한 구체예에서, 본 발명의 OLED는, 층 (1) 내지 (5) 이외에, 하기 언급되는 추가 층 중 하나 이상을 포함한다:

- [0145] - 애노드(1)과 정공-수송 층 (2) 사이의 정공 주입 층;
- [0146] - 정공-수송 층 (2)과 발광 층 (3) 사이의 전자 및/또는 엑시톤을 위한 차단 층;
- [0147] - 발광 층 (3)과 전자-수송 층 (4) 사이의 정공 및/또는 엑시톤을 위한 차단 층;
- [0148] - 전자-수송 층 (4)과 캐소드(5) 사이의 전자 주입 층.

[0149] 하지만, 상기 이미 언급된 바와 같이, 또한 OLED는 언급된 층 (1) 내지 (5) 모두를 갖지 않는 것도 가능한데; 예를 들면, 층 (1) (애노드), (3) (발광 층) 및 (5) (캐소드)를 갖는 OLED도 마찬가지로 적당하고, 이 경우 층 (2) (정공-수송 층) 및 (4) (전자-수송 층)의 작용은 인접한 층에 의해 추측된다. 층 (1), (2), (3) 및 (5), 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5)를 갖는 OLED도 마찬가지로 적당하다.

[0150] 당업자라면 적당한 물질이 (예를 들어, 전기화학적 연구를 기초로) 선택되는 방법을 공지하고 있다. 개별 층에 적당한 물질 및 적당한 OLED 구조는 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO2005/113704에 개시되어 있다.

[0151] 추가적으로, 본 발명의 OLED의 명시된 층 각각은 2개 이상의 층을 포함할 수 있다. 또한, 층 (1), (2), (3), (4) 및 (5)의 일부 또는 전부는 전하 캐리어 수송의 효율을 증가시키기 위해 표면 처리될 수 있다. 언급된 층 각각을 위한 물질의 선택은 바람직하게는 고 효율을 갖는 OLED를 얻음으로써 결정된다.

[0152] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, OLED는 적당한 기판 상에 개별 층을 연속적으로 증착시킴으로써 제조된다. 적당한 기판으로는, 예를 들면 유리 또는 중합체 막이 있다. 증착의 경우, 통상적인 기술, 예컨대 열 증착(thermal evaporation), 화학 증착 등이 사용될 수 있다. 대안 방법으로,

유기 층을 적당한 용매에서 용액 또는 분산액으로부터 코팅시키고, 이 경우 당업자에게 공지된 코팅 기술이 이용된다. 하나 이상의 본 발명의 금속 착체 이외에, OLED의 층 중 하나, 바람직하게는 발광 층에서 중합체 물질을 갖는 구성은 일반적으로 용액 매개 공정에 의해 층으로서 적용된다.

[0153] 일반적으로, 상이한 층은 다음의 두께를 갖는다: 애노드(1) 500~5000 Å, 바람직하게는 1000~2000 Å; 정공-수송 층 (2) 50~1000 Å, 바람직하게는 200~800 Å; 발광 층 (3) 10~1000 Å, 바람직하게는 100~800 Å; 전자-수송 층 (4) 50~1000 Å, 바람직하게는 200~800 Å; 캐소드(5) 200~10,000 Å, 바람직하게는 300~5000 Å. 본 발명의 OLED에서 정공 및 전자의 재조합 구역의 위치 및 이에 따른 OLED의 발광 스펙트럼은 각 층의 상대 두께에 따라 영향을 받을 수 있다. 이는 전자 수송 층의 두께가 바람직하게는 발광 층 내에 전자/정공 재조합 구역이 있도록 선택되어야 한다는 것을 의미한다. OLED에서 개별 층의 층 두께의 비는 사용된 물질에 따라 달라진다. 사용된 임의의 추가 층의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다.

[0154] 본 발명의 OLED의 하나 이상의 층에서 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물의 사용, 예를 들어 본 발명의 OLED의 발광 층에서 매트릭스 물질로서 및/또는 정공 및/또는 엑시톤에 대한 차단 층에서 정공/엑시톤 차단제 물질로서, 또는 전하 수송 물질로서 및/또는 전하 주입 물질로서 및/또는 전자 차단제 물질로서의 사용은 고 효율을 지닌 OLED가 얻어지게 된다. 본 발명의 OLED의 효율은 나머지 층을 최적화시킴으로써 추가적으로 향상될 수 있다. 예를 들면, 상당히 효율적인 캐소드, 예컨대 Ca, Ba 또는 LiF가 사용될 수 있다. 본 발명의 OLED에서는 마찬가지로 작동 전압의 감소 또는 양자 효율에서의 증가를 유도하는 신규한 정공-수송 물질 및 성형된 기판이 사용 가능하다. 추가적으로, OLED에는 상이한 층의 에너지 준위를 조절하고 전기장발광을 촉진하기 위해 추가 층이 존재할 수 있다.

[0155] 전기장발광이 유용한 모든 디바이스에는 본 발명의 OLED가 사용될 수 있다. 적당한 디바이스는 바람직하게는 고정형 및 이동형 영상 표시 장치 중에서 선택된다. 고정형 영상 표시 장치로는, 예를 들어 컴퓨터, 텔레비전의 영상 표시 장치, 프린터, 주방 가전 및 광고 패널에서의 영상 표시 장치, 조명 및 정보 패널이 있다. 이동형 영상 표시 장치로는, 예를 들어 휴대전화, 노트북, 카메라, 특히 디지털 카메라, 차량, 및 버스 및 기차의 행선지 표시에서의 영상 표시 장치가 있다.

[0156] 또한, 화학식 I 또는 II의 환형 포스파젠 화합물은 역 구조를 갖는 OLED에 사용될 수 있다. 역 OLED의 구조 및 이에 일반적으로 사용되는 물질은 당업자에게 공지되어 있다.

[0157] 다음의 실시예는 본 발명의 추가 예시를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0158] I. 화학식 I의 환형 포스파젠 화합물의 제조

[0159] I.1 사용되는 기구 및 화학물질

[0160] I.1.1 기구

표 1

[0161] ¹ H, ¹³ C, ³¹ P NMR 분광기	BRUKER AC 250 (250 MHz)
질량 분석기	Finnigan Mat 8500, MAT 112 S Varian (EI 이온화)
소중합체 GPC	UV 검출기 장착 Waters model 510(WATERS 486, 254 nm) RI 검출기 (WATERS 410) 컬럼: PL-Gel (기공 크기 100, 500 Å; 입도: 5 µm, 길이: 60 cm) 용리액: THF, 폴리스티렌 표준물에 의한 보정 유속: 0.5 ml/분
형광성 분광기	SHIMADZU RF-5301 PC 형광분광광도계
UV/VIS 분광기	HITACHI U-3000 분광광도계
스핀-코터	B 0574, HAMATECH GmbH HS 485 Processcontrol, HAMATECH GmbH
열중량분석기	NETSCH 동시 열분석, STR 409 C; 가열 속도: 10 K/분

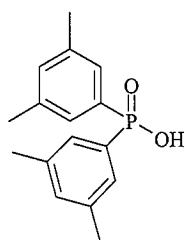
DSC	Diamond DSC
플래시 크로마토그래피	실리카겔, 0.04~0.063 mm, Merck
박층 크로마토그래피	Polygram SIL G/UV ₂₅₄ 박층 플레이트, Roth
프로파일로미터(Profilometer)	Sloan Dektak 3030ST, Rev. 5.2/5.1/F5.0
증착 시스템	PLS 500, Balzers
전기장발광 검출기	MINOLTA LS-100 휘도계
OLED 특징	Grundig Electronics PN300, KEITHLEY 모델 2000 멀티미터

I.1.2 사용되는 용매 및 화학물질

모든 상업용 화학물질이 수령 후 추가 정제 없이 사용된다. 반응 및 정제를 위한 모든 용매는 사용 전에 1회 증류시키고; 테트라히드로퓨란(THF)은 칼륨 하에서 추가적으로 증류된다.

I.2 화합물의 합성 방법 및 특성화

I.2.1 비스(3,5-디메틸페닐)포스핀산



1-브로모-3,5-디메틸벤젠(13.63 g, 71.44 mmol, 97%)을, 실온에서 무수 THF(80 ml) 중의 마그네슘 터닝스(turnings)(1.74 g, 71.44 mmol)에 적가하였다. 일단 마그네슘이 완전하게 용해되면, 무수 THF(10 ml) 중의 N,N-디메틸포스포릴 디클로라이드 $N(Me)_2P(O)Cl_2$ (4.33 ml, 35.72 mmol)의 용액을 적가하였다. 반응에서 형성된 염을 제거하기 위해, 2시간 후에, 반응 혼합물을 얼음 냉각된 염화암모늄 용액(물 500 ml에서 30 g)에 첨가하였다. 이어서, 증류 장치에서 THF를 제거하고 잔류물을 80°C에서 진한 HCl(75 ml)과 비등시켰다. 생성된 백색 고체를 수성 NaOH(5.4 g, 물 300 ml) 중에 용해시키고 수성상을 디에틸 에테르로 2회 추출하였다. 70% 수율(6.81 g)에서 백색 고체로서 포스핀산을 침전시키기 위해, 진한 HCl을 첨가하여 투명한 수성상을 다시 산성화시켰다.

특성화:

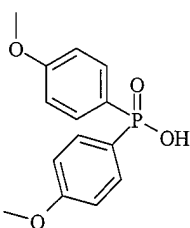
1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 11.35 (s, 1H, OH), 7.35 (d, 4H, o-Hs),

7.11 (s, 2H, p-Hs), 2.28 (m, 12H, CH_3).

MS m/z (%): 274 (M^+ , 100), 259 ($M-CH_3^+$, 39),

136 (M^{2+} , 5).

I.2.2 비스(4-메톡시페닐)포스핀산



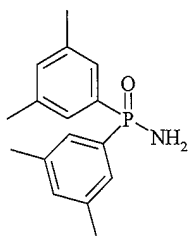
합성은 상기 기술된 비스(3,5-디메틸페닐)포스핀산의 합성과 유사하게 실시하였다.

- [0176] 9.03 ml (71.44 mmol)의 4-브로모아니솔, 99%
- [0177] 1.74 g (71.44 mmol)의 마그네슘
- [0178] 4.33 ml (35.72 mmol)의 N,N-디메틸포스포릴 디클로라이드 98%
- [0179] 80 ml의 THF(무수)
- [0180] 수율: 54% (5.36 g)의 백색 고체.

[0181] 특성화:

- [0182] ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.77 (br s, 1H, OH), 7.62
- [0183] (dd, 4H, 메타-Hs), 6.83 (dd, 4H, 오르소-Hs),
- [0184] 3.79 (m, 6H, 메톡시).
- [0185] MS m/z (%): 278 (M^+ , 100), 263 ($\text{M}-\text{CH}_3^+$, 19), 247
- [0186] ($\text{M}-\text{OCH}_3$, 8), 107 ($\text{M}-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$, 15).

[0187] **I.2.3 비스(3,5-디메틸페닐)포스핀아미드**

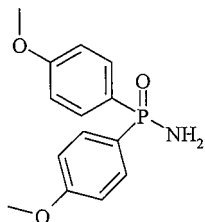


- [0188]
- [0189] 증류된 티오닐 클로라이드(0.87 ml, 12 mmol)를 55~60℃에서 무수 톨루엔(25 ml) 중의 비스(3,5-디메틸페닐)포스핀산(1 g, 3.65 mmol)의 현탁액에 적가하고 생성된 투명 용액을 20분 동안 교반하였다. 과량의 티오닐 클로라이드를 증류 제거한 후, 이 용액에 암모니아 기체를 -20℃에서 도입하였다. 형성된 염(NH_4Cl)을 제거하기 위해, 유기상을 물로 세척하였다. THF로 추출하기 전, 염화나트륨을 첨가함으로써 수성상의 밀도를 증가시켰다. 유기상을 Na_2SO_4 상에서 건조시킨 후, 회전식 증발기 상에서 용매를 제거하였다. 수율은 0.98 g(98%)이었다.

[0190] 특성화:

- [0191] ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.53 (d, 4H, o-Hs), 7.11 (s, 2H, p-Hs),
- [0192] 3.01 (br s, 2H, NH_2), 2.32 (m, 12H, CH_3).
- [0193] MS m/z (%): 273 (M^+ , 100), 257 ($\text{M}-\text{NH}_2^+$, 19).

[0194] **I.2.4 비스(3,5-디메틸페닐)포스핀아미드**



- [0195]
- [0196] 합성은 상기 기술된 비스(3,5-디메틸페닐)포스핀아미드의 합성과 유사하게 실시하였다.
- [0197] 1.0 g (3.59 mmol) 비스(4-메톡시페닐)포스핀산

[0198] 0.78 ml (10.77 mmol) 티오닐 클로라이드

[0199] 25 ml 무수 톨루엔

[0200] 수율: 90% (0.89 g)의 황색빛 고체.

[0201] 특성화:

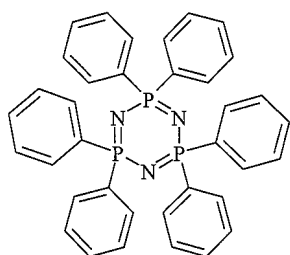
[0202] ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.83 (dd 또는 m, 4H, 메타-Hs), 6.92

[0203] (dd 또는 m, 4H, 오르소-Hs), 3.81 (m, 3H, 메톡시),

[0204] 3.08 (br s, 1.7Hs, NH_2).

[0205] MS m/z (%): 277 (M^+ , 100), 170 ($\text{M}-(\text{메톡시페닐})^+$, 45).

[0206] I.2.5 헥사페닐시클로트리포스파젠 (1a)



[0207]

[0208] 무수 디클로로메탄(25 ml) 중의 디페닐포스핀아미드(2.0 g, 9.22 mmol), 트리페닐포스핀(2.9 g, 11.1 mmol), 사염화탄소(0.89 ml, 9.22 mmol) 및 트리에틸아민(1.3 ml, 9.22 mmol)을 포함하는 현탁액을 5시간 동안 환류 하에서 비등시켰다. 용매를 회전식 증발기 상에서 제거하였다. 용리액으로서 헥산:THF(1:1)에 의한 컬럼 크로마토그래피 이후에, 1.2 g(65%)의 헥사페닐시클로트리포스파젠을 백색 물질로서 얻었다. 승화에 의해 추가 정제를 실시하였다.

[0209] 특성화:

[0210] ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.76 (dd, 12H, 오르소-Hs), 7.30

[0211] (m, 18H, 메타-/파라-Hs).

[0212] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 138.55 (dt, $\text{C}_\text{P-결합}$), 130.86

[0213] (ps d, $\text{C}_\text{메타}$), 130.44 (m, $\text{C}_\text{파라}$), 127.98

[0214] (ps d, $\text{C}_\text{오르소}$).

[0215] ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm): 16.24

[0216] 원소 분석 계산값: C: 72.36%, H: 5.06%, N: 7.03%,

[0217] P: 15.55%

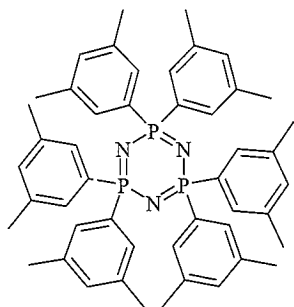
[0218] 측정값: C: 72.38%, H: 5.08%, N: 7.07%,

[0219] P: 15.49%

[0220] MS m/z (%): 597 (M^+ , 100), 520 ($\text{M}-\text{Ph}^+$, 74),

[0221] 299 (M^{2+} , 12), 260 ($\text{M}^{2+}-\text{Ph}$, 18), 77 (Ph^+ , 5).

[0222] I.2.6 헥사(3,5-디메틸페닐)시클로트리포스파젠 (1b)



[0223]

[0224] 합성은 상기 기술된 헥사페닐시클로트리포스파젠의 합성과 유사하게 실시하였다. 반응 시간은 22시간이었다.

[0225] 1.0 g (3.66 mmol) 비스(3,5-디메틸페닐)포스핀아미드

[0226] 1.15 g (4.39 mmol) 트리페닐포스핀

[0227] 0.53 ml (5.49 mmol) 사염화탄소

[0228] 0.76 ml (5.49 mmol) 트리에틸아민

[0229] 25 ml 무수 디클로로메탄

[0230] 용리액으로서 헥산:THF(10:1)에 의한 컬럼 크로마토그래피로 백색 고체로서 660 mg(71%)의 헥사(3,5-디메틸페닐)시클로트리포스파젠을 얻었다. 승화에 의해 추가 정제를 실시하였다.

[0231] 특성화:

[0232] ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.40 (d, 12H, 오르소-Hs), 6.98

[0233] (s, 6H, 파라-Hs), 2.21 (m, 36H, CH_3).

[0234] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 138.35 (dt, $\text{C}_{\text{P-결합}}$), 137.16

[0235] (ps d, $\text{C}_{\text{메타}}$), 131.97 (d, $\text{C}_{\text{파라}}$),

[0236] 128.90 (d, $\text{C}_{\text{오르소}}$)21.34 (s, 메틸).

[0237] 원소 분석 계산값: C: 75.27%, H: 7.11%, N: 5.49%,

[0238] P: 12.13%

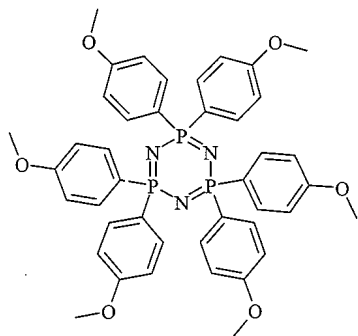
[0239] 측정값: C: 75.14%, H: 7.04%, N: 5.54%,

[0240] P: 12.18%

[0241] MS m/z (%): 765 (M^+ , 100), 660 (M-Ph^+ , 45),

[0242] 382 (M^{2+} , 10), 105 (메타-크실렌 $^+$, 10).

[0243] I.2.7 헥사(4-메톡시페닐)시클로트리포스파젠 (1c)



[0244]

[0245] 합성은 상기 기술된 헥사페닐시클로트리포스파젠의 합성과 유사하게 실시하였다. 반응 시간은 14시간이었다.

[0246] 1.11 g (4 mmol) 비스(4-메톡시페닐)포스핀아미드

[0247] 1.26 g (4.8 mmol) 트리페닐포스핀

[0248] 0.58 ml (6 mmol) 사염화탄소

[0249] 0.83 ml (6 mmol) 트리에틸아민

[0250] 35 ml 무수 디클로로메탄

[0251] 용리액으로서 헥산:에틸 아세테이트(1:1)에 의한 컬럼 크로마토그래피로 백색 고체로서 516 mg(50%)의 헥사(4-메톡시페닐)시클로트리포스파젠을 얻었다.

[0252] 특성화:

[0253] ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.64 (dd 또는 m, 12H, 메타-Hs), 6.80

[0254] (dd 또는 m, 12H, 오르소-Hs), 3.78 (m, 18H, 메톡시).

[0255] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 161.24 (m, $\text{C}_{\text{파라}}$), 132.71

[0256] (ps d, $\text{C}_{\text{메타}}$), 130.84 (dt, $\text{C}_{\text{P-결합}}$), 113.39

[0257] (ps d, $\text{C}_{\text{오르소}}$), 55.31 (s, 메톡시).

[0258] 원소 분석 계산값: C: 64.86%, H: 5.44%, N: 5.40%, O: 12.34%,

[0259] P: 11.95%

[0260] 측정값: C: 65.28%, H: 5.44%, N: 5.76%, O: 12.69%,

[0261] P: 10.81%

[0262] MS m/z (%): 777 (M^+ , 99), 670 ($\text{M}-(\text{메톡시페닐})^+$, 45),

[0263] 388 (M^{2+} , 22).

[0264] II 매트릭스 물질로서 헥사페닐시클로트리포스파젠 (1a)을 포함하는 OLED

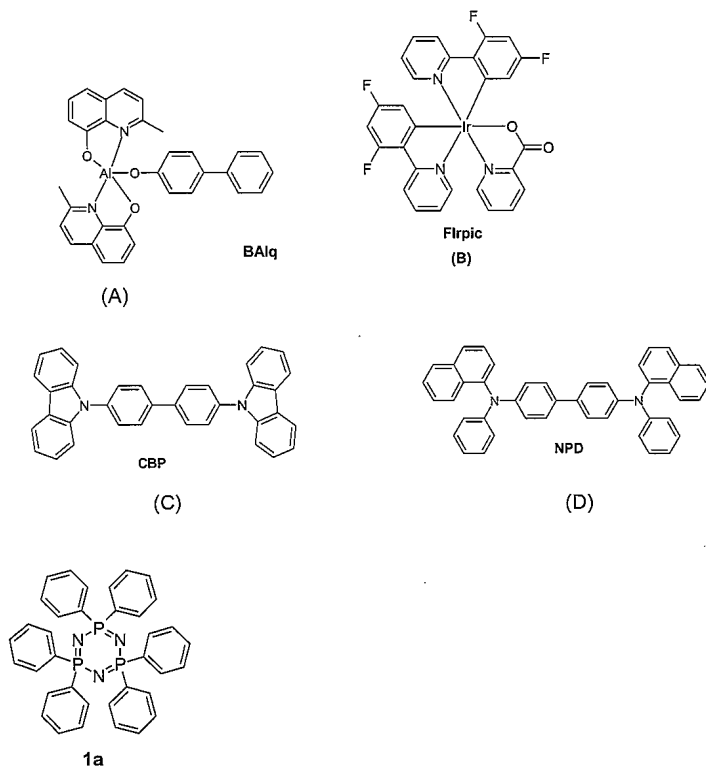
[0265] II.1 다이오드 구성

[0266] 사용된 다이오드 구성은 도 1에 도시된 층 순서이다.

[0267] 도 1에서,

[0268] BA1q(40 nm)는 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)-4-페닐페녹시드(A)의 40 nm-두께 정공-차단 전자 전도체 층이고,

- [0269] 1a : FIrpic는 매트릭스로서 1a에서 15 중량%의 FIrpic(B)의 발광 층(하기 언급되는 바와 같이 20 및 26 nm의 층 두께)이고,
- [0270] CBP(15 nm)는 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐(C)의 15 nm-두께 층이고,
- [0271] NPD(40 nm)는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4"-디아민(D)의 40 nm-두께 정공-수송 층이고,
- [0272] ITO(80 nm)는 인듐 주석 산화물의 80 nm-두께 층이다:



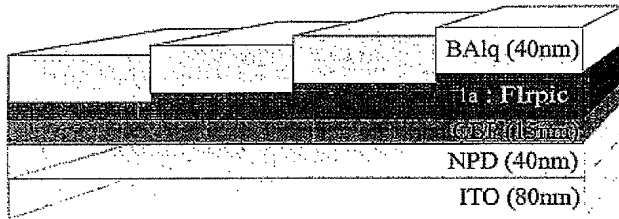
- [0273]
- [0274] **II.2 OLED의 제조**
- [0275] 정공-수송 물질로서 40 nm의 NPD를 ITO 기판 상에 증착으로써 적용하였다. 후속으로, 여기서 15 nm-두께 CBP 층은 발광 층으로서의 정공-수송을 용이하게 하는 NPD와 1a의 HOMO 준위 사이의 에너지 준위로서 작용하였다. 조합 실험에서, 증착에 의해 발광 층의 상이한 층 두께(20 nm, 26 nm)를 적용하였는데, 상기 층은 매트릭스로서 1a에서 15% FIrpic로 이루어졌다. 40 nm-두께 BAiq 층은 정공-차단 전자 전도체 층을 구성하였다. 최종적으로, 전극 물질로서는 1 nm의 리튬 플루오리드 및 200 nm의 알루미늄을 적용하였다.
- [0276] 발광 층의 층 두께가 20 nm 및 26 nm인 OLED의 휘도 및 효율은 도 2a 및 도 2b에 도시되어 있다.
- [0277] 도 2a에서,
- [0278] L [cd/m^2]는 휘도(cd/m^2)를 의미하고,
- [0279] U [V]는 인가 전압(V)을 의미한다.
- [0280] 역삼각형(하향 정점)에 의한 곡선은 20 nm-두께 발광 층에 대한 데이터를 나타내고 삼각형(상향 정점)에 의한 곡선은 26 nm-두께 발광 층에 대한 데이터를 나타낸다.
- [0281] 도 2b에서,
- [0282] E [cd/A]는 효율(cd/A)을 의미하고,
- [0283] U [V]는 인가 전압(V)을 의미한다.
- [0284] 정사각형에 의한 곡선은 20 nm-두께 발광 층에 대한 데이터를 나타내고 원형에 의한 곡선은 26 nm-두께 발광 층에 대한 데이터를 나타낸다.

[0285] II.3 결론

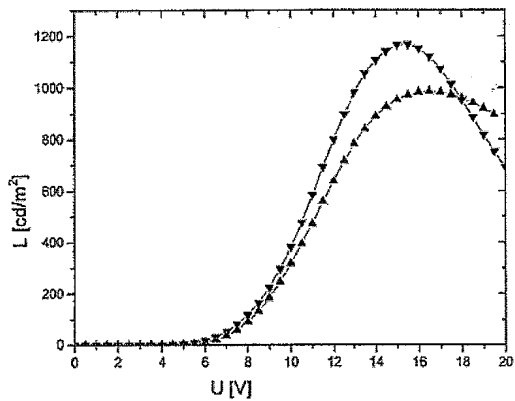
[0286] 20 nm-두께 발광 층을 지닌 OLED는 26 nm-두께 발광 층의 경우에서 980 cd/m^2 (15 V, 12 mA/cm^2)과 비교하여 1200 cd/m^2 (15 V, 100 mA/cm^2)의 다소 보다 높은 발광성을 나타내었다. 26 nm-두께 발광 층의 경우에, 10.5 V 및 500 cd/m^2 의 휘도에서 11.0 cd/A의 효율 최대값이 실현되었다. 20 nm-두께 발광 층의 경우에 7.5 V 및 오직 50 cd/m^2 의 휘도에서만 3.6 cd/A의 가장 높은 효율이 발생하였다.

도면

도면1



도면2a



도면2b

