



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월18일
(11) 등록번호 10-1105619
(24) 등록일자 2012년01월06일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
C08L 57/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7000453
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년07월07일
심사청구일자 2009년07월01일
(85) 번역문제출일자 2006년01월07일
(65) 공개번호 10-2006-0027861
(43) 공개일자 2006년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/007421
(87) 국제공개번호 WO 2005/003253
국제공개일자 2005년01월13일
(30) 우선권주장
103 30 761.3 2003년07월07일 독일(DE)
103 55 380.0 2003년11월25일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002063989 A
JP평성07053950 A
JP평성07109449 A
전체 청구항 수 : 총 21 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
베크 하인리히
독일 65817 앵슈타인-니테료스바흐 앵슈타이너 슈트라세 5
게르하르트 안야
독일 97209 바이트쇠히하임 홈볼트슈트라세 29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 최춘식

(54) 유기 방출형 반도체 및 매트릭스 물질의 혼합물, 이들의용도 및 상기 물질을 함유하는 전자 부품

(57) 요약

본 발명은 둘 이상의 재료에 기초한 신규 물질 혼합물, 전계 발광 소자 및 디스플레이와 같은 유기 전자 부품에서의 이들의 용도에 관한 것으로, 상기 둘 이상의 재료 중 하나는 매트릭스 물질이고, 다른 하나는 방출형 방출 물질이고, 원자 번호가 20 을 초과하는 하나 이상의 원소를 함유한다. 본 발명은 또한 전계 발광 소자 및 디스플레이와 같은 전자 부품에서의 상기 물질의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈퇴셀 필리프

독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진링 17

페슈트베버 호르스트

독일 34330 길저베르크-빈터샤이트 덴크말슈트라쎄
6

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 함유하는 혼합물:

- 하나 이상의 Q=X 형태의 구조 단위를 포함하는 하나 이상의 매트릭스 물질 A (여기서, X 라디칼은 하나 이상의 비결합 전자쌍을 갖고, Q 라디칼은 P, As, Sb, Bi, S, Se 또는 Te 임), 및
- 여기 하에 발광하고 원자 번호가 20 을 초과하는 하나 이상의 원소를 함유하는 화합물이며 방출 가능한 하나 이상의 방출 물질 B.

청구항 2

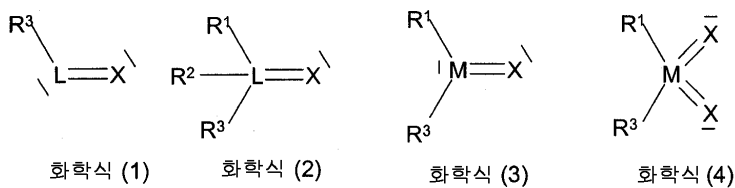
제 1 항에 있어서, 매트릭스 물질 A 가 유사유리층 (glasslike layer) 을 형성하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 매트릭스 물질 A 가 순물질로서 측정된 70 ℃ 초과와 유리전이온도 T_g 를 갖는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 매트릭스 물질 A 가 하기 화학식 (1) 내지 (4) 중 하나 이상의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물:



(식 중, 기호 및 지표는 하기와 같이 정의된다:

X 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, O, S, Se 또는 $N-R^3$ 이고;

L 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, P, As, Sb 또는 Bi 이고;

M 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, S, Se 또는 Te 이고;

R^1 , R^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(R^3)_2$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^6)_2$, NR^7 , $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $-O-$, $-S-$, $-NR^9-$ 또는 $-CONR^{10}-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^3 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

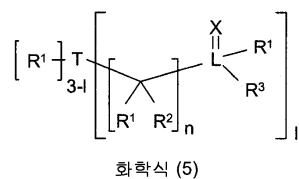
R^3 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^6)_2$, NR^7 , $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $-O-$, $-S-$, $-NR^9-$ 또는 $-CONR^{10}-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의

비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 여기서 R^3 은 R^1 , R^2 , 또는 양자 모두와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

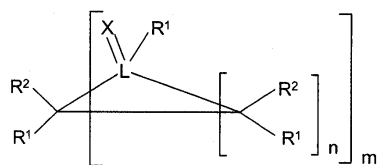
$R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임).

청구항 5

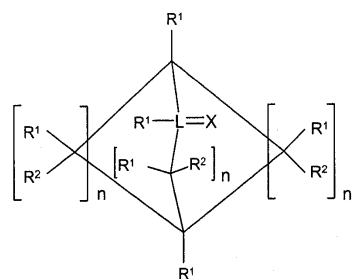
제 1 항에 있어서, 사용되는 매트릭스 물질 A 가 하기 화학식 (5) 내지 (37) 중 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 혼합물:



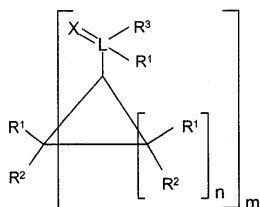
화학식 (5)



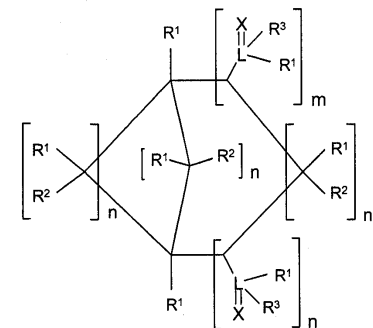
화학식 (6)



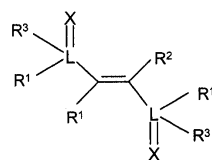
화학식 (7)



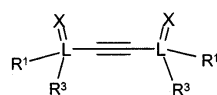
화학식 (8)



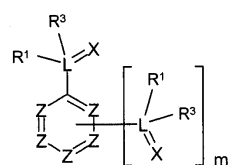
화학식 (9)



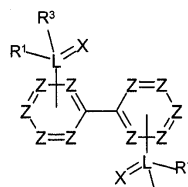
화학식 (10)



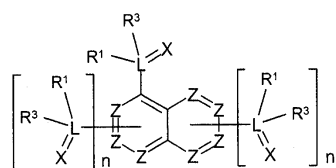
화학식 (11)



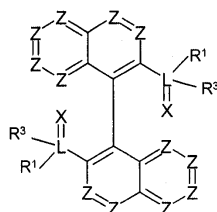
화학식 (12)



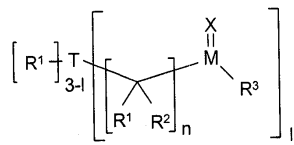
화학식 (13)



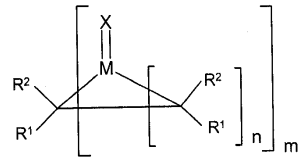
화학식 (14)



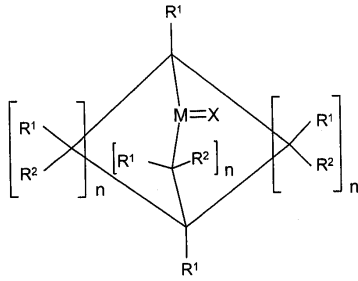
화학식 (15)



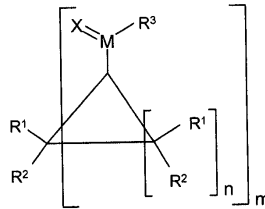
화학식 (16)



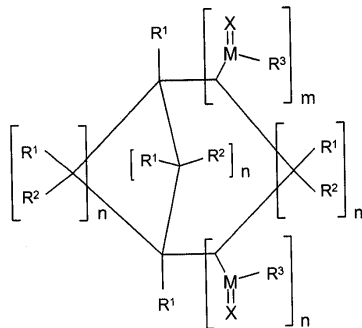
화학식 (17)



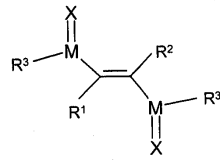
화학식 (18)



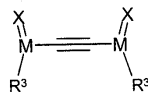
화학식 (19)



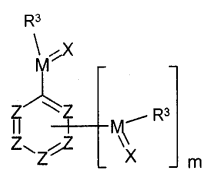
화학식 (20)



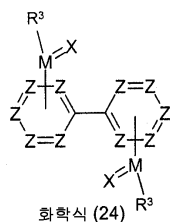
화학식 (21)



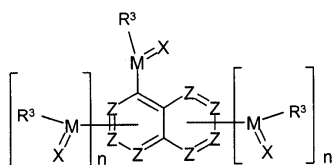
화학식 (22)



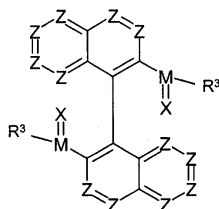
화학식 (23)



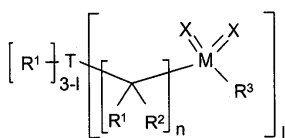
화학식 (24)



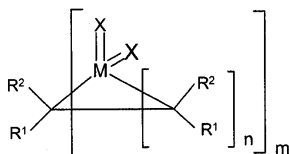
화학식 (25)



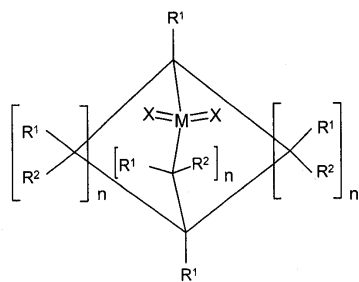
화학식 (26)



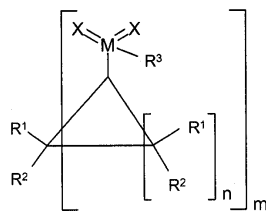
화학식 (27)



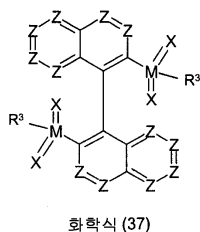
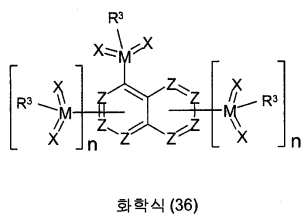
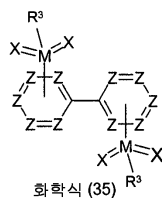
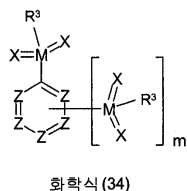
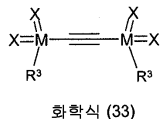
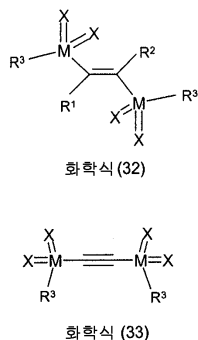
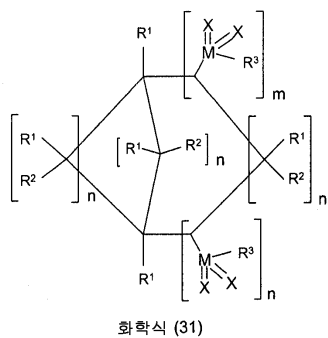
화학식 (28)



화학식 (29)



화학식 (30)



(식 중, 기호 및 지표는 하기와 같이 정의된다:

l 은 1, 2 또는 3 이고;

m 은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고;

n 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고;

T 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, B, Al, CR¹, N, P=O, As=O, Sb=O 또는 Bi=O 이고;

Z 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, CR¹ 또는 N 이고;

X 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, O, S, Se 또는 N-R³ 이고;

L 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, P, As, Sb 또는 Bi 이고;

M 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, S, Se 또는 Te 이고;

R¹, R² 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(R³)₂, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- 또는 -CONR¹⁰- 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO₂ 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO₂ 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R³ 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R¹ 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

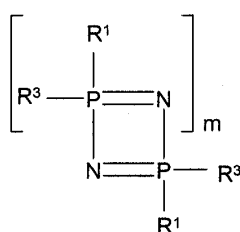
R³ 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂,

$\text{Ge}(\text{R}^5)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^6)_2$, NR^7 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^8$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^9-$ 또는 $-\text{CONR}^{10}-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 여기서 R^3 은 R^1 , R^2 , 또는 양자 모두와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

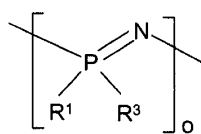
R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임).

청구항 6

제 1 항에 있어서, 매트릭스 물질 A 로서 하기 화학식 (38) 또는 (39) 중 하나 이상의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물:



화학식 (38)



화학식 (39)

(식 중, 기호 및 지표는 하기와 같이 정의된다:

o 는 5 내지 5000000 이고;

m 은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고;

R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $\text{N}(\text{R}^3)_2$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^4)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^5)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^6)_2$, NR^7 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^8$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^9-$ 또는 $-\text{CONR}^{10}-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^3 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

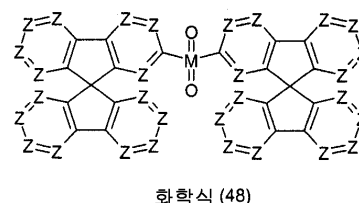
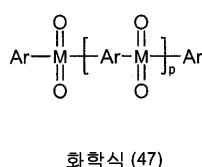
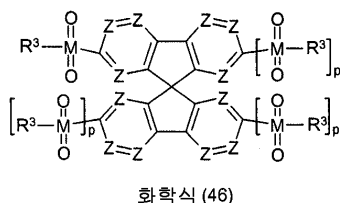
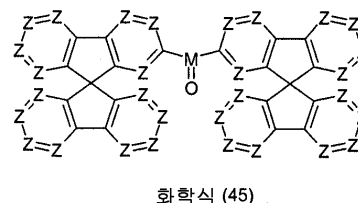
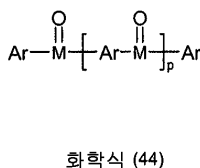
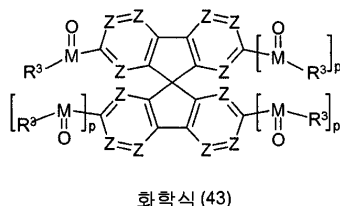
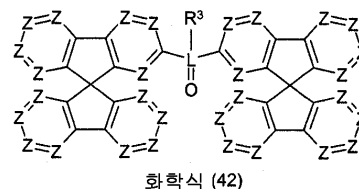
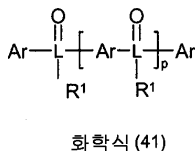
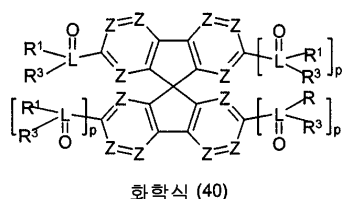
R^3 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^4)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^5)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^6)_2$, NR^7 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^8$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^9-$ 또는 $-\text{CONR}^{10}-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 여기서 R^3 은 R^1 과 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는

방향족 탄화수소 라디칼임).

청구항 7

제 1 항에 있어서, 매트릭스 물질 A 로서 하기 화학식 (40) 내지 (48) 중 하나 이상의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물:



(식 중, 기호 및 지표는 하기와 같이 정의된다:

L 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, P, As, Sb 또는 Bi 이고;

M 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, S, Se 또는 Te 이고;

Z 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, CR¹ 또는 N 이고;

R¹ 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(R³)₂, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- 또는 -CONR¹⁰-로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO₂ 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO₂ 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R³ 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R¹ 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R³ 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- 또는 -CONR¹⁰-로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO₂, 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO₂ 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R¹ 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 여기서 R³ 은 R¹ 과 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리

계를 형성할 수 있고;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

Ar 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 2 내지 40 의 1 가 또는 2 가의, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I 에 의해 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 동일한 고리 또는 상이한 고리 상에 있는 복수의 치환체 R^1 은 함께 교대로 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

p 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 0 또는 1 임).

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 매트릭스 물질 A 로서, 하기를 특징으로 하는, 화학식 (1) 내지 (48) 중 하나 이상의 화합물을 함유하는 혼합물:

(식 중,

L 은 각 경우에 P 이고;

M 은 각 경우에 S 이고;

X 는 각 경우에 O 이고;

T 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, B, CR^1 또는 $P=O$ 이고;

Z 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, CR^1 또는 N 이고;

R^1 , R^2 , R^3 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 CH_3 , CF_3 , $-HC=CH-$ 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 복수의 치환체 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 여기서 R^3 은 R^1 , R^2 , 또는 양자 모두와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

m 은 1, 2 또는 3 이고;

n 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 0, 1, 2 또는 3 이고;

기호 및 지표 1, o, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 및 R^{10} 은 각각 제 4 항, 제 5 항 및 제 6 항에 정의된 바와 같음).

청구항 9

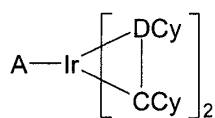
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 방출 물질 B 로서 여기 하에 발광하고, 원자 번호가 38 초과 84 미만인 하나 이상의 원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 하나 이상의 화합물을 함유하는 혼합물.

청구항 10

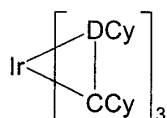
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 방출 물질 B 로서 원자 번호가 56 초과 80 미만인 원소가 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸인 것을 특징으로 하는 하나 이상의 화합물을 함유하는 혼합물.

청구항 11

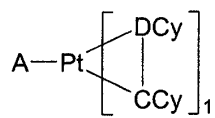
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 방출 물질 B 로서 하기 화학식 (49) 내지 (52) 중 하나 이상의 화합물을 함유하는 혼합물:



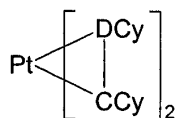
화학식 (49)



화학식 (50)



화학식 (51)



화학식 (52)

(식 중, 사용된 기호는 하기와 같다:

DCy 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 하나 이상의 공여체 원자를 함유하고, 교대로 하나 이상의 치환체 R^{11} 을 포함할 수 있는 상기 시클릭기는 상기 공여체 원자를 통해 금속에 결합되고; DCy 및 CCy 기는 공유 결합을 통해 서로 결합되고;

CCy 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소 원자를 함유하고, 교대로 하나 이상의 치환체 R^{11} 을 포함할 수 있는 시클릭기이고, 상기 시클릭기는 상기 탄소 원자를 통해 금속에 결합되고;

R^{11} 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^4$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^5-$ 또는 $-\text{CONR}^6-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, 또는 탄소수 4 내지 14 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고 하나 이상의 비방향족 R^{11} 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 동일한 고리 또는 2개의 상이한 고리 상에 있는 복수의 치환체 R^{11} 은 함께 교대로 추가의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

A 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 2좌 킬레이팅 리간드 (bidentate chelating ligand) 이고;

R^4 , R^5 , R^6 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임).

청구항 12

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 매트릭스 물질로서 화학식 (1) 내지 (48) 중 하나 이상의 구조 단위를 포함함을 특징으로 하는 하나 이상의 중합체 또는 덴드리머를 함유하는 혼합물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 중합체는 공액, 부분공액 또는 비공액인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 중합체가 폴리플루오렌, 폴리스피로비플루오렌, 폴리파라페닐렌, 폴리카르바졸, 폴리비닐카르바졸 폴리티오펜, 또는 본원에서 언급된 복수의 단위를 갖는 다른 공중합체의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼합물.

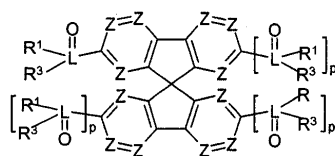
청구항 15

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 매트릭스 물질 A 및, 화학식 (1) 내지 (48) 중 하나 이상의 구조 단위를 포함하는, 하나 이상의 중합체, 덴드리머 또는 양자 모두를 함유하는 혼합물.

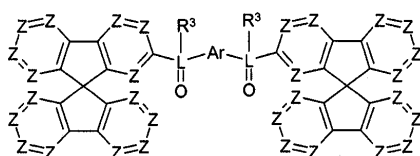
청구항 16

하기 화학식 (40), (41a), (42), (43), (44a), (45), (46), (47a) 및 (48) 로 이루어진 군으로부터 선택되는

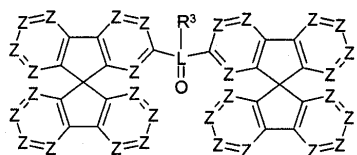
하나 이상의 화합물:



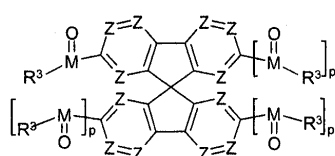
화학식 (40)



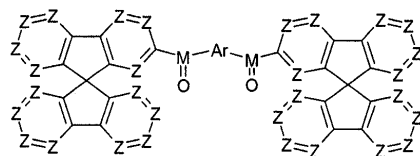
화학식 (41a)



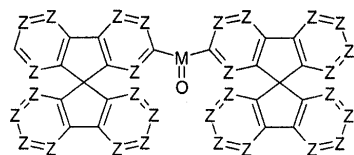
화학식 (42)



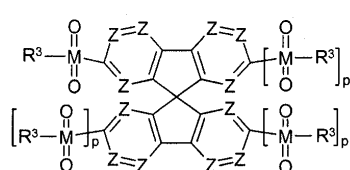
화학식 (43)



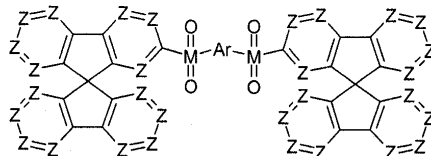
화학식 (44a)



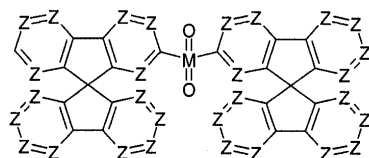
화학식 (45)



화학식 (46)



화학식 (47a)



화학식 (48)

(식 중, 기호 L, M, R¹, R³ 및 Z는 각각 제 1 항, 제 4 항 및 제 5 항에 정의된 바와 같으며, 단, 화학식 (43)에서, Z = CH 및 M = S 이고, R³이 치환 또는 비치환 페닐기일 경우, 모든 p가 1일 수는 없음).

청구항 17

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 혼합물, 화학식 (40), (41a), (42), (43), (44a), (45), (46), (47a) 및 (48)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물, 또는 양자 모두를 함유하는 전자 부품.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양전지 (O-SC), 유기 광 검출기, 전자사진 내의 유기 광수용기 또는 유기 레이저 다이오드 (O-lasers)인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 상기 혼합물이 별도의 정공차단층 (hole blocking layer) 을 사용하지 않고 전자전달층 (electron transport layer) 에 직접 접합되는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 20

제 17 항에 있어서, 상기 혼합물이 별도의 정공차단층 및 별도의 전자전달층을 사용하지 않고, 전자주입층 (electron injection layer) 또는 캐소드 (cathode) 에 직접 접합되는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 21

제 17 항에 있어서, 전자 부품이 하나 이상의 정공차단층, 하나 이상의 전자전달층, 하나 이상의 전자주입층 및 추가의 층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 유기 발광 다이오드 (OLED) 인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전계 발광 소자 (element) 와 같은 유기 전자 장치 (device) 내 신규 물질 및 물질 혼합물의 용도와, 이를 기재로 한 디스플레이에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0002] 광범위한 의미에서 볼 때 전자 산업 내에서 분류될 수 있는 일련의 상이한 유형의 응용분야에서는 최근 들어 유기 반도체를 활성 성분 (= 기능성 물질) 로서 사용하고 있거나, 또는 가까운 미래에서의 이의 실현을 기대하고 있다. 예를 들어, 감광성 (light-sensitive) 유기 물질 (예, 프탈로시아닌) 및 유기 전하 전달 물질 (일반적으로 트리아릴아민 기재 정공 운반체) 가 이미 수년간 복사기에 사용되어 왔다.

[0003] 특정 반도체 유기 화합물 (이중 일부는 가시 스펙트럼 영역에서 빛의 방출 역시 가능함) 이, 예를 들어, 유기 전계 발광 장치 시장에 선보이기 시작했다. 이들의 개별 성분인 유기 발광 다이오드 (OLEDs) 는 하기와 같은 매우 넓은 응용 범위를 갖는다:

[0004] 1. 단색 (monochrome) 또는 다색 디스플레이 소자용 백색 또는 착색된 역광 조명 (예를 들어, 휴대용 계산기, 휴대용 전화기 및 기타 휴대 응용 분야),

[0005] 2. 대화면 디스플레이 (예를 들어, 교통 표지, 광고 게시판 및 기타 응용 분야),

[0006] 3. 모든 색 및 형태의 조명 소자.

[0007] 4. 휴대용 응용 분야용 단색 또는 전색 (full-color) 수동형 매트릭스 (passive matrix) 디스플레이 (예를 들어, 휴대용 전화기, PDA, 캠코더 및 기타 응용 분야),

[0008] 5. 광범위 응용용 전색, 대화면, 고해상도 능동형 매트릭스 (active matrix) 디스플레이 (예를 들어, 휴대용 전화기, PDA, 랩톱 컴퓨터 (laptop), 텔레비전 및 기타 응용 분야).

[0009] 상기한 응용 분야 중 일부의 개발은 이미 꽤 진전되어 있지만, 그럼에도 여전히 개선을 위한 수많은 기술이 요구된다.

[0010] 유기 디스플레이를 장착한 Pioneer 사제의 카 라디오 (car radio) 또는 Kodak 사제의 디지털 카메라에서 보여지듯이 비교적 단순한 OLED 를 포함하는 장치는 이미 시장에 선보여졌다. 그러나, 여전히 시급한 개선을 요구하는 상당수의 문제들이 남아 있다:

[0011] 1. 예를 들면, 특히 OLED 의 작동 수명이 여전히 낮아, 단지 단순한 응용 분야에서만의 시판이 가능하였다.

[0012] 2. OLED 의 효율이 비록 받아들일만한 수준이라 할지라도, 여기에는 특별히 휴대용 응용 분야를 위한 개선의 여지가 여전히 남아 있다.

[0013] 3. 일반적으로 에이징 프로세스 (aging process) 는 전압 상승을 수반한다. 상기 효과는 전압 구동형

유기 전계 발광 장치, 예를 들어, 디스플레이 또는 디스플레이 소자를 다루기 어렵게 만들거나 실현 불가능하게 한다. 그러나, 전압 구동형 어드레싱 (addressing) 은 엄밀히 이 경우에 더욱 복잡하고, 비용이 많이 든다.

- [0014] 4. 특히 효율적 인광성 OLED 의 경우는 요구되는 작동 전압이 상당히 높으므로, 전력 효율 개선을 위해 이를 감소시켜야 한다. 이는 특별히 휴대용 응용 분야에서 매우 중요하다.
- [0015] 5. 요구되는 작동 전류 역시 지난 몇년 간 감소하였지만, 전력 효율 개선을 위해 더욱 더 감소되어야 한다. 이는 특별히 휴대용 응용 분야에서 특히 중요하다.
- [0016] 6. 다수의 층은 OLED 의 구조를 복잡하고, 기술적으로 매우 까다롭게 만든다. 그러므로, 보다 적은 수의 층을 요구하면서도 여전히 양호하고, 오히려 더욱 개선된 물성을 가지는 보다 단순한 층 구조로 이루어진 OLED 를 실현할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 1 내지 6 에서 언급된 이유들로 인해 OLED 제조에서의 개선이 필요한 것이다.
- [0018] 최근 부상한 이러한 문제를 위한 개선의 일환으로써 형광을 대신하여 인광을 나타내는 유기 금속 복합체를 사용한다 [M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Applied Physics Letters, **1999**, 75, 4-6]. 유기 금속 화합물을 사용하면, 양자 역학적 이유에서 최대 4 배의 양자 효율, 에너지 효율 및 전력 효율이 가능하다. 상기한 새로운 개선이 그 자체로 확립될 수 있느냐의 여부는 먼저 OLED 에서 상기 잇점 (singlet) 방출 = 형광과 비교하여 트리플렛 (triplet) 방출 = 인광 역시 사용될 수 있는 해당 장치 구성물이 발견될 수 있느냐에 강하게 의존한다. 여기서 이의 실질적 사용을 위한 필수 조건은 휴대용 응용 분야를 가능하게 하는 특히 높은 작동 수명, 열적 스트레스에 대한 높은 안전성 및 낮은 사용 및 작동 전압이다.
- [0019] 유기 전계 발광 장치의 일반적 구조는 예를 들어, US 4,539,507 및 US 5,151,629, 및 EP 01202358 에도 기술되어 있다. 통상, 유기 전계 발광 장치는 진공 방법 또는 다양한 인쇄 방법을 수단으로 하여 서로 적용되는 복수의 층으로 이루어진다. 상기 층들은 특히 하기이다:
- [0020] 1. 담체 플레이트 = 기판 (통상 유리 또는 플라스틱 필름).
- [0021] 2. 투명한 애노드 (통상 인듐 틴 옥사이드, ITO).
- [0022] 3. 정공주입층 (Hole Injection Layer = HIL): 예를 들어, 구리-프탈로시아닌 (CuPc) 또는 전도성 중합체, 예컨대, 폴리아닐린 (PANI) 또는 폴리티오펜 유도체 (예컨대, PEDOT) 를 기재로 한 층.
- [0023] 4. 하나 이상의 정공전달층 (Hole Transport Layer = HTL): 통상 제 1 층으로서 트리아릴아민 유도체, 예를 들어, 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)트리페닐아민 (NaphDATA) 및 제 2 정공전달층으로서 N,N'-디(나프트-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘 (NPB) 을 기재로한 층.
- [0024] 5. 하나 이상의 방출층 (Emission Layer = EML): 상기 층 (또는 층들) 은 층 4 내지 8 과 부분적으로 일치할 수 있지만, 통상 형광 색소, 예를 들어 N,N'-디페닐퀴나크리돈 (QA), 또는 인광 색소, 예를 들어 트리스(페닐피리딜)이리듐 (Ir(PPy)₃) 또는 트리스(2-벤조티오펜피리딜)이리듐 (Ir(BTP)₃) 으로 도핑된 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐 (CBP) 과 같은 매트릭스 물질로 이루어짐. 그러나, 방출층은 또한 중합체, 중합체의 혼합물, 중합체의 혼합물 및 저분자량 화합물 또는 상이한 저분자량 화합물의 혼합물로 이루어질 수 있음.
- [0025] 6. 정공차단층 (Hole Blocking Layer = HBL): 상기 층은 층 7 및 8 과 부분적으로 일치할 수 있음. 이것은 통상 BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트론 = 바쑈쿠프로인 (bathocuproin)) 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III) (BAIq) 로 이루어짐.
- [0026] 7. 전자전달층 (Electron Transport Layer = ETL): 보통 알루미늄 트리스-8-히드록시퀴놀리네이트 (AlQ₃) 기재의 층.
- [0027] 8. 전자주입층 (Electron Injection Layer = EIL): 상기 층은 층 4, 5, 6 및 7 과 부분적으로 일치하거나, 또는 캐소드의 작은 일부를 특별히 처리하거나 특별히 디포짓 (deposit) 됨.
- [0028] 9. 추가의 전자주입층 (Electron Injection Layer = EIL): 박층이 높은 유전율을 갖는 물질, 예를 들어 LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF 로 이루어짐.
- [0029] 10. 캐소드: 여기서, 일반적으로 낮은 일함수를 갖는 금속, 금속 조합물 또는 금속 합금, 예를 들어, Ca,

Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag 가 사용됨.

[0030] 상기 장치 전체는 (응용 분야에 따라) 적절히 구조화되고, 접착되고, 마지막으로 또한 밀봉되는데, 이는 상기 장치의 수명이 일반적으로 물 및/또는 공기의 존재하에서 대폭 감소하기 때문이다. 상기는 또한 반전된 구조 (inverted structure) 로 알려진 것에 적용되는데, 여기서, 빛은 캐소드로부터 방출된다. 상기 반전된 OLED 에서, 애노드는, 예를 들어, Al/Ni/NiOx 또는 Al/Pt/PtOx 또는 5 eV 를 초과하는 HOMO 를 갖는 기타 금속/금속 산화물 조합물로 이루어진다. 캐소드는 금속, 예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In 등이 매우 얇아서 투명하다는 차이점 외에는 9 및 10 에서 기술된 바와 동일한 물질로 이루어진다. 층 두께는 50 nm 미만, 바람직하게는 30 nm 미만, 보다 바람직하게는 10 nm 미만이다. 추가의 투명 물질, 예를 들어, ITO (indium tin oxide), IZO (indium zinc oxide) 등 역시 상기 투명한 캐소드에 사용될 수 있다.

[0031] 방출층 (EML) 이 하나 이상의 물질로 이루어진 유기 전계 발광 장치가 이미 얼마간 알려져왔다. 상기 언급된 구조에서, 방출층 (EML) 의 매트릭스 물질은 특정 역할을 수행한다. 상기 매트릭스 물질은 정공 및/또는 전자의 전하 이동을 가능하게 하거나 향상시켜야 하고, 및/또는 전하 담체 재조합을 가능하게 하거나 향상시켜야 하고, 적절한 경우, 방출체에 대한 재조합에서 에너지 발생을 전달한다. 인광 방출체 기재 전계 발광 장치에서, 상기 과정은 현재까지 카르바졸 단위를 포함하는 매트릭스 물질에 의해 주로 담당되어 왔다.

[0032] 그러나, 카르바졸 단위를 포함하는 매트릭스 물질, 예를 들어, 흔히 사용되는 CBP 는 사실상 몇몇 단점을 갖는다. 그것은, 그 중에서도 특히, 그것을 사용하여 제조된 장치에서 흔히 짧은 수명 내지 매우 짧은 수명을 나타내고, 낮은 전력 효율을 야기하는 높은 작동 전압을 빈번히 나타낸다. 덧붙여, 에너지적 이유에서, CBP 가 청색-방출 (blue-emitting) 전계 발광 장치에 적합하지 못하다는 것이 발견되었는데, 이는 매우 불량한 효율이 초래하였다. 더욱이, 매트릭스 물질로서 CBP 가 사용된 경우, 장치의 구조가 매우 복잡해지는데, 이는 정공차단층 및 전자전달층이 추가적으로 사용되어야 하기 때문이다. 예를 들어, Adachi 등 (*Organic Electronics* 2001, 2, 37) 에 의해 기술된 바와 같이, 이러한 추가의 층이 사용되지 않은 경우에는 극히 저휘도에서만 효율이 양호하게 관찰되고, 적용을 위해 요구되는 고휘도에서는 효율이 10 배가 넘도록 작아진다. 따라서, 고휘도를 위해서는 고압이 요구되며, 이로 인해 전력 효율이 매우 낮아져 수동형 매트릭스 응용분야에 특히 부적합하다.

[0033] 이제, 놀랍게도, 특정 방출체가 조합된 특정 매트릭스 물질을 사용함으로써, 특히 효율과 관련하여, 또한 대폭 증가된 수명과 조합으로, 선행 기술에 비해 명백히 개선됨을 발견하였다. 덧붙여, OLED 의 층 구조가 상기 매트릭스 물질을 이용함으로써 명백하게 단순화되는 것이 가능한데, 이는 별도의 정공차단층도 별도의 전자전달층 및/또는 전자주입층도 사용될 필요가 없기 때문이다.

[0034] 형광 발광체가 조합된 OLED 에서 하기 기술될 매트릭스 물질의 사용은 신규하다.

[0035] 그러므로, 본 발명은 하기로 이루어지는 혼합물을 제공한다:

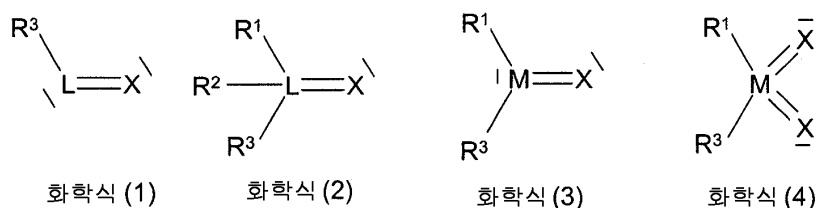
[0036] - 하나 이상의 Q=X 형태의 구조 단위를 함유하는 하나 이상의 매트릭스 물질 A (여기서, X 라디칼은 하나 이상의 비결합 전자쌍을 갖고, Q 라디칼은 P, As, Sb, Bi, S, Se 또는 Te 이고, 유사유리층을 형성할 수도 형성하지 않을 수도 있음);

[0037] - 적당한 여기 하에 발광하고 원자 번호가 20 을 초과하는 하나 이상의 원소를 함유하는 화합물이며 방출 가능한 하나 이상의 방출 물질 B.

[0038] 본 발명의 혼합물은 바람직하게는 유리전이온도 T_g (순물질로서 측정됨) 이 70 °C 를 초과하는 매트릭스 물질 A 이다.

[0039] 명백한 의미 전달을 위해 상기 및 하기에서 사용되는 기호 "=" 가 루이스 기호에서의 이중결합을 나타냄을 언급한다.

[0040] 매트릭스 물질 A 는 바람직하게는 하기 화학식 (1) 내지 (4) 중 하나 이상의 화합물이다:



[0041]

[0042] (식 중, 기호 및 지표는 하기와 같이 정의된다:

[0043] L 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, P, As, Sb 또는 Bi 이고;

[0044] M 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, S, Se 또는 Te 이고;

[0045] X 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, O, S, Se 또는 $N-R^3$ 이고;

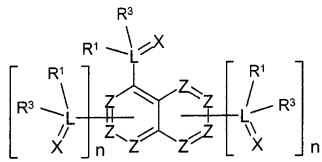
[0046] R^1 , R^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(R^3)_2$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^6)_2$, NR^7 , $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $-O-$, $-S-$, $-NR^9-$ 또는 $-CONR^{10}-$ 로 대체될 수 있고, 또한 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^3 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R^1 및/또는 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0047] R^3 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^6)_2$, NR^7 , $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $-O-$, $-S-$, $-NR^9-$ 또는 $-CONR^{10}-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서, 복수의 치환체 R^1 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 여기서 R^3 은 R^1 및/또는 R^2 와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

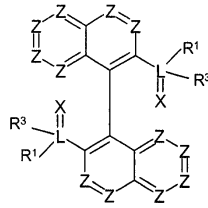
[0048] R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임).

[0049] 본 발명의 문맥에서, 방향족 또는 헤테로방향족 시스템은 오직 방향족 또는 헤테로방향족기만을 반드시 함유하는 것이 아니고, 복수의 방향족 또는 헤테로방향족기가 짧은 비방향족 단위 (원자의 10 % 미만, 바람직하게는 원자의 5 % 미만), 예를 들어 sp^3 -하이브리드화된 C, O, N 등에 의해 역시 개입될 수 있는 시스템을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 예를 들어, 방향족 시스템은 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디페닐 에테르 등과 같은 시스템을 의미한다고도 이해되어야 한다.

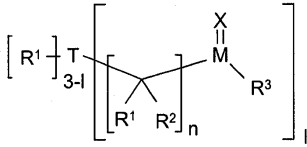
[0050] 또한 마찬가지로 매트릭스 물질 A 로서, 화학식 (5) 내지 (37) 중 하나 이상의 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 장치가 바람직하다:



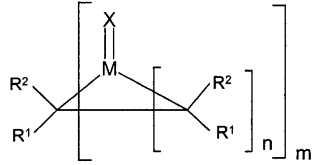
화학식 (14)



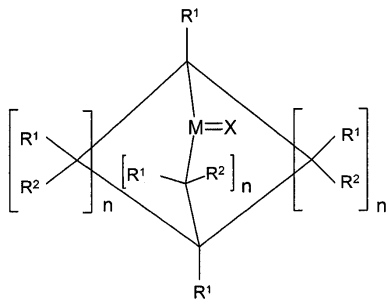
화학식 (15)



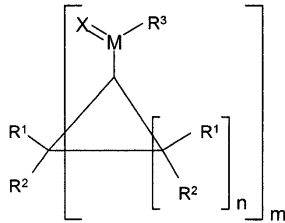
화학식 (16)



화학식 (17)

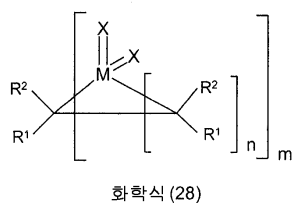
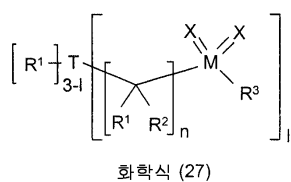
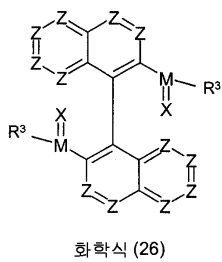
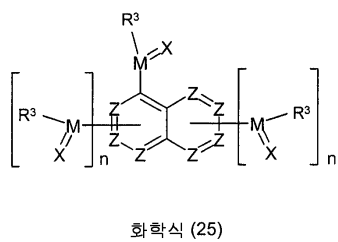
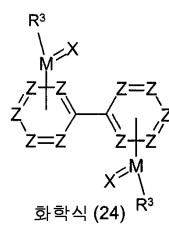
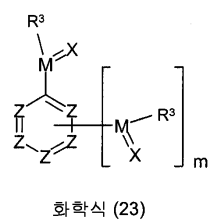
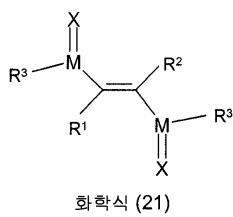
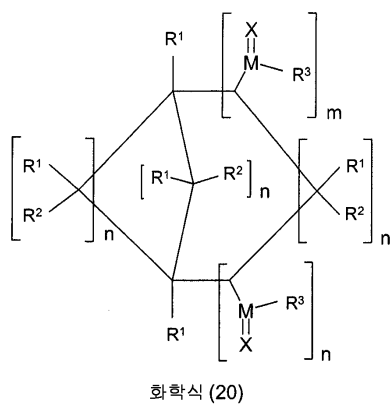


화학식 (18)

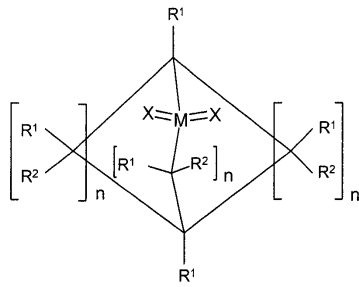


화학식 (19)

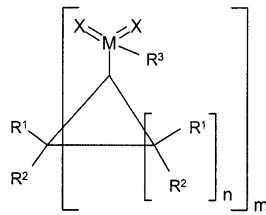
[0052]



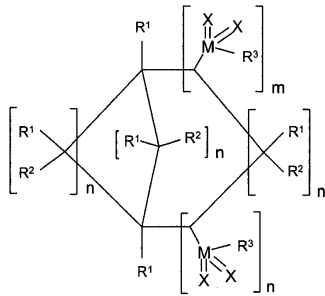
[0053]



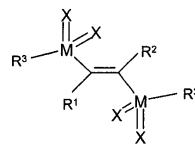
화학식 (29)



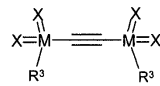
화학식 (30)



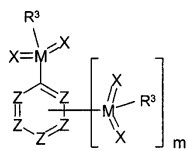
화학식 (31)



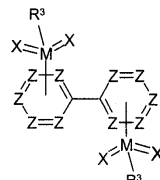
화학식 (32)



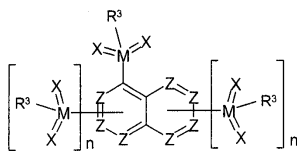
화학식 (33)



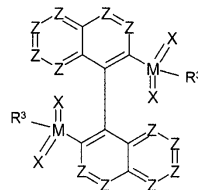
화학식 (34)



화학식 (35)



화학식 (36)



화학식 (37)

[0054]

(식 중, 기호 및 지표는 하기와 같이 정의된다:

[0055]

l 은 1, 2 또는 3 이고;

[0056]

m 은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고;

[0057]

n 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고;

[0058]

T 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, B, Al, CR¹, N, P=O, As=O, Sb=O 또는 Bi=O 이고;

[0059]

Z 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, CR¹ 또는 N 이고;

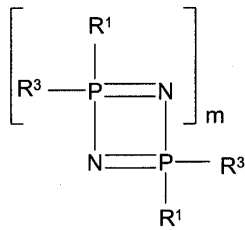
[0060]

기호 L, M, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰ 은 각각 상기 화학식 (1) 내지 (4) 에 정의된 바와 같음).

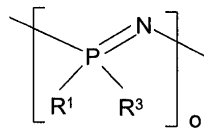
[0061]

또한 마찬가지로 화학식 (38) 내지 (39) 중 하나 이상의 화합물을 매트릭스 물질 A 로서 함유하는 것이 바람직하다:

[0062]



화학식 (38)



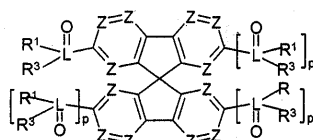
화학식 (39)

(식 중, o 는 5 내지 5000000 이고, 여기서, 기호 m, R¹ 및 R³ 은 각각 상기 화학식 (1) 내지 (4) 에 정의된 바와 같음).

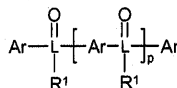
또한, 무기 포스포러스 옥사이드 및 포스포러스 셀파이드, 예를 들어 P₄O₁₀ 가 바람직하다.

또한, 하나 이상의 9,9'-스피로비플루오렌 단위를 포함하는 매트릭스 물질 A 가 바람직하다.

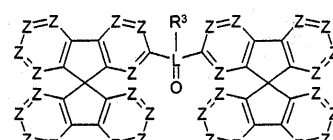
또한 마찬가지로 화학식 (40) 내지 (48) 중 하나 이상의 화합물을 매트릭스 물질 A 로서 함유하는 것이 바람직하다:



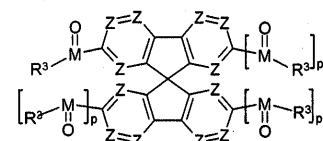
화학식 (40)



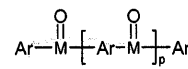
화학식 (41)



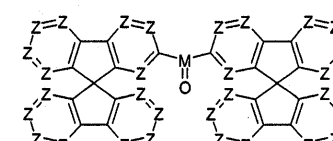
화학식 (42)



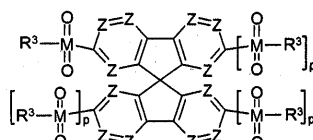
화학식 (43)



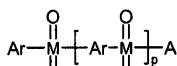
화학식 (44)



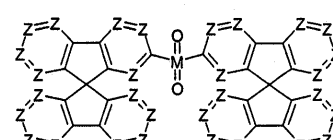
화학식 (45)



화학식 (46)



화학식 (47)



화학식 (48)

(식 중, 기호 L, M, R¹, R³ 및 Z 는 각각 상기 화학식 (1) 내지 (37) 에 정의된 바와 같고, 추가의 기호 및 지표는 하기와 같다:

Ar 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 2 내지 40, 바람직하게는 탄소수 4 내지 30 의 1 가 또는 2 가의, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I 에 의해 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 동일한 고리 또는 상이한 고리 상에 있는 복수의 치환체 R¹ 은 함께 교대로 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

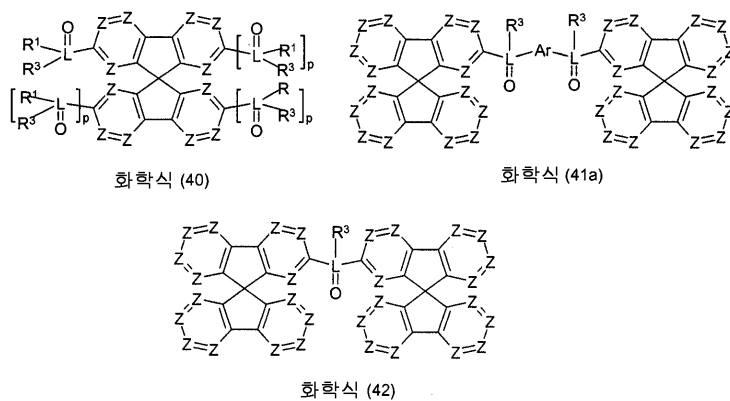
p 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 0 또는 1 임).

화학식 (40) 내지 (48) 의 물질이 바람직한 이유는 특히 이들의 유리 전이 온도 때문이다. 치환 패턴에 따라, 상기는 전형적으로 70 °C 를 초과하고, 보통 100 °C 초차 초과한다.

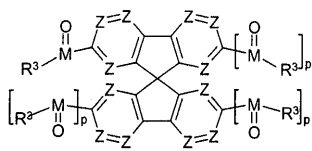
하기를 특징으로 하는, 화학식 (1) 내지 (48) 로 상기 기술된, 하나 이상의 매트릭스 물질 A 를 함유하는 혼합물이 특히 바람직하다:

(식 중,

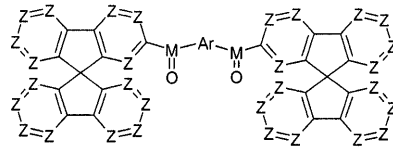
- [0075] L 은 각 경우에 P 이고;
- [0076] M 은 각 경우에 S 이고;
- [0077] X 는 각 경우에 O 이고;
- [0078] T 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, B, CR¹ 또는 P=O 이고;
- [0079] Z 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, CR¹ 또는 N 이고;
- [0080] R¹, R², R³ 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 각각 CH₃, CF₃, -HC=CH- 또는 탄소수 1 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, Cl, Br, I 로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 복수의 치환체 R¹ 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 여기서 R¹, R² 및/또는 R³ 은 함께 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;
- [0081] m 은 1, 2 또는 3 이고;
- [0082] n 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 0, 1, 2 또는 3 이고;
- [0083] 기호 및 지표 1, o, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰ 은 각각 상기에 정의된 바와 같음).
- [0084] 화학식 (1) 내지 (48) 로 상기 기술된 하나 이상의 매트릭스 물질 A 를 함유하는 혼합물이 특히 바람직하며, 이들은 키랄임을 특징으로 한다.
- [0085] 화학식 (40), (41a), (42), (43), (44a), (45), (46), (47a) 및 (48) 의 화합물은 신규하고, 따라서 본 발명의 대상체의 일부를 형성한다:



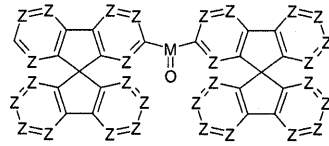
[0086]



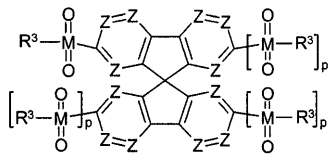
화학식 (43)



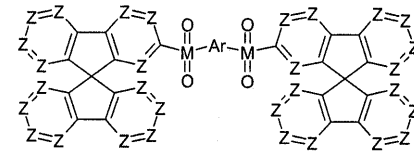
화학식 (44a)



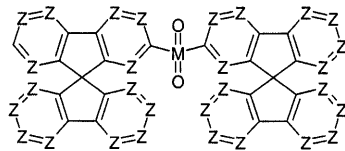
화학식 (45)



화학식 (46)



화학식 (47a)



화학식 (48)

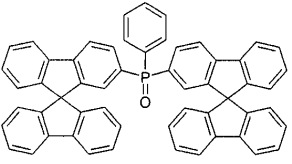
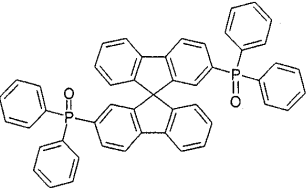
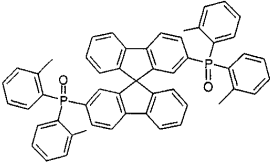
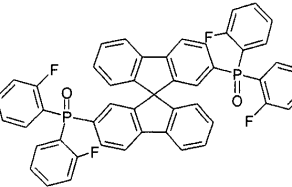
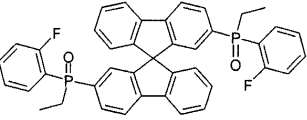
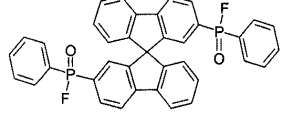
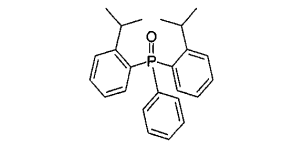
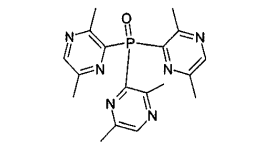
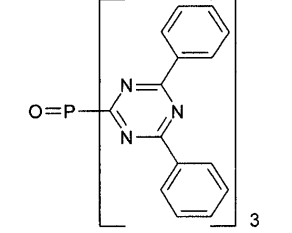
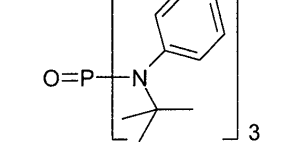
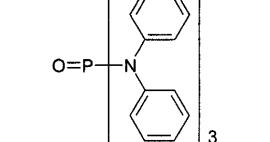
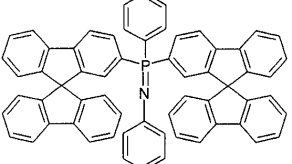
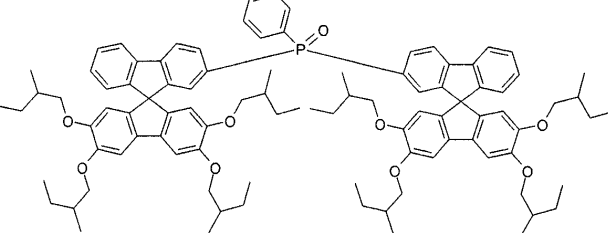
[0087]

[0088]

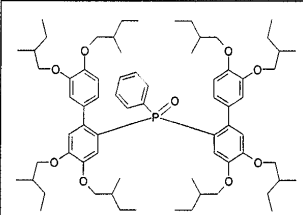
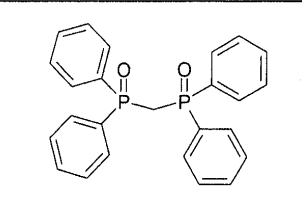
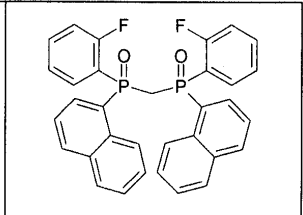
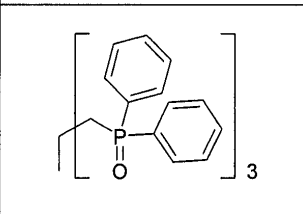
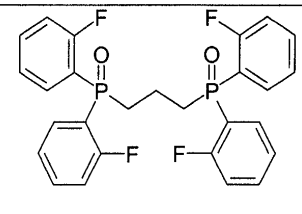
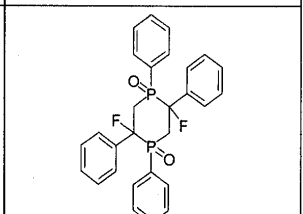
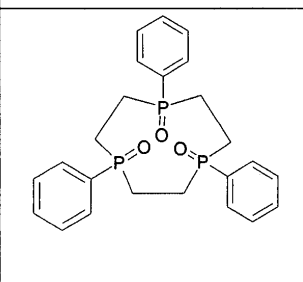
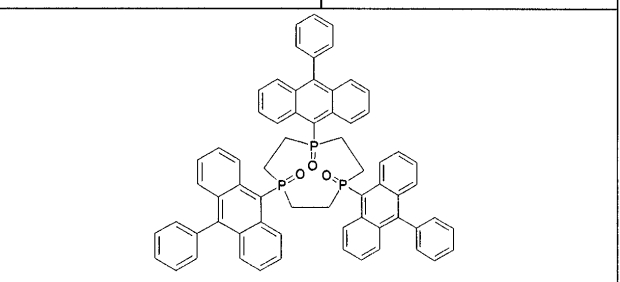
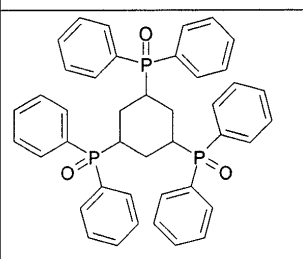
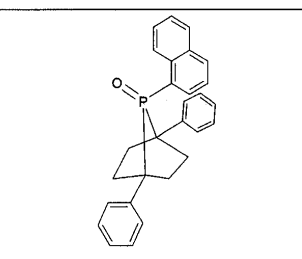
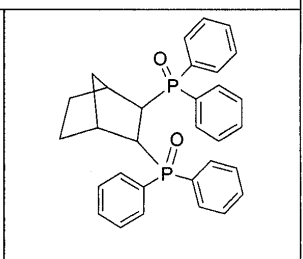
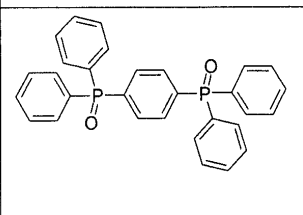
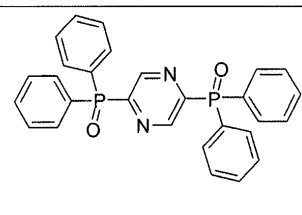
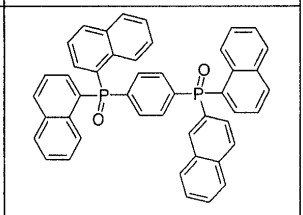
(식 중, 기호 및 지표는 상기와 같이 정의되며, 단, 화학식 (43) 에서, $Z = CH$ 및 $M = S$ 이고, R^3 이 치환 또는 비치환 페닐기일 경우, 모든 p 가 1 일 수는 없음).

[0089]

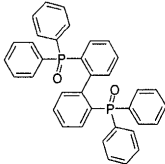
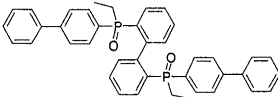
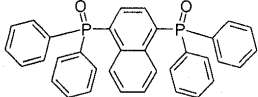
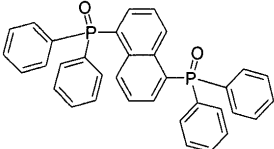
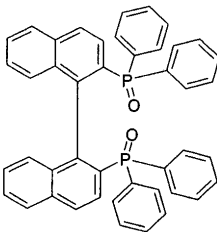
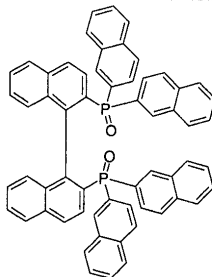
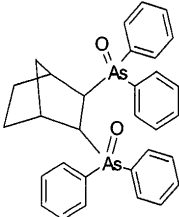
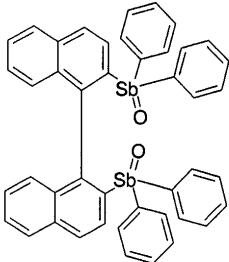
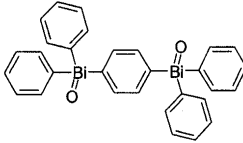
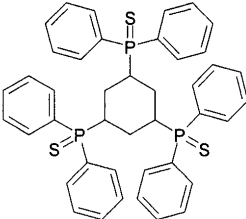
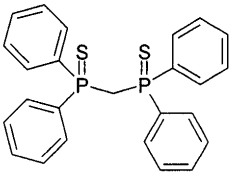
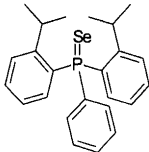
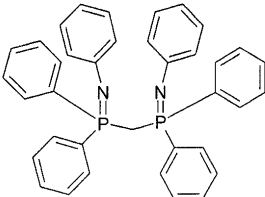
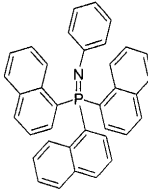
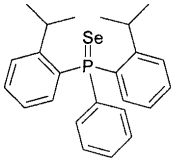
본 발명은 매트릭스 물질 A 의 하기 실시예에 의해 상세히 기술되지만, 본 발명을 이에 한정하고자 하는 것이 아니다. 당업자는 어떠한 발명적 활동 없이도 본 명세서 및 부가된 실시예로부터 추가의 본 발명의 매트릭스 물질을 제조할 수 있다.

		
실시예 1	실시예 2	실시예 3
		
실시예 4	실시예 5	실시예 6
		
실시예 7	실시예 8	실시예 9
		
실시예 10	실시예 11	실시예 12
		
실시예 13	실시예 14	

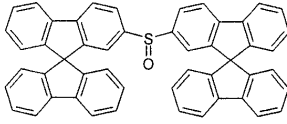
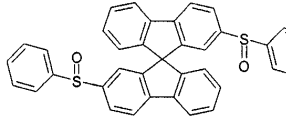
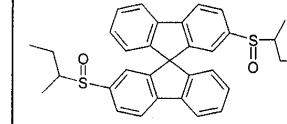
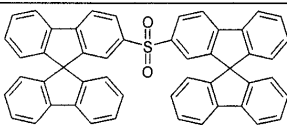
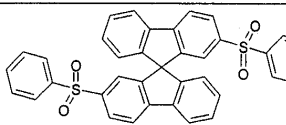
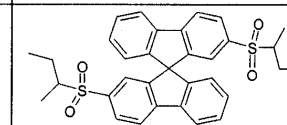
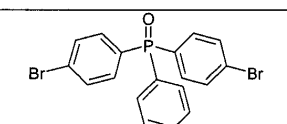
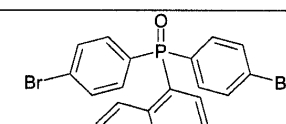
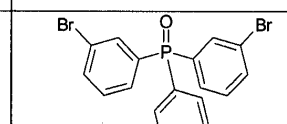
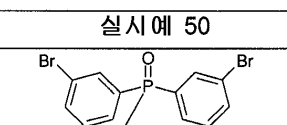
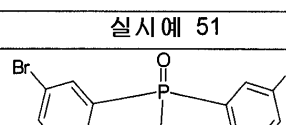
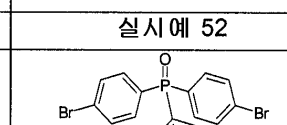
[0090]

		
실시예 15	실시예 16	실시예 17
		
실시예 18	실시예 19	실시예 20
		
실시예 21	실시예 22	
		
실시예 23	실시예 24	실시예 25
		
실시예 26	실시예 27	실시예 28

[0091]

		
실시예 29	실시예 30	실시예 31
		
실시예 32	실시예 33	실시예 34
		
실시예 35	실시예 36	실시예 37
		
실시예 38	실시예 39	실시예 40
		
실시예 41	실시예 42	실시예 43

[0092]

		
실시예 44	실시예 45	실시예 46
		
실시예 47	실시예 48	실시예 49
		
실시예 50	실시예 51	실시예 52
		
실시예 53	실시예 54	실시예 55

[0093]

[0094]

상기된 본 발명의 매트릭스 물질 A 는, 예를 들어, 실시예 50 내지 53 에 따라, 예를 들어, 해당하는 공액, 부분공액 또는 비공액 중합체를 수득하기 위한 공단량체로서, 그렇지 않으면, 예를 들어, 실시예 54 내지 55 에 따른 덴드리머의 코어 (core) 로서 사용될 수 있다. 해당하는 추가의 관능화 (중합 또는 덴드리머로의 전환) 은 바람직하게는 할로젠 관능기를 통해 실행된다.

[0095]

따라서, 상기한 화합물은 그 중에서도 특히 용해성 폴리플러렌 (예를 들어, EP 842208 또는 WO 00/22026 에 기재), 폴리스피로비플루오렌 (예를 들어, EP 707020 또는 EP 894107 에 기재), 폴리파라페닐렌 (예를 들어, WO 92/18552 에 기재), 폴리카르바졸, 폴리비닐카르바졸 (PVK) 또는 폴리티오펜 (예를 들어, EP 1028136 에 기재) 로 중합될 수 있다.

[0096]

화학식 (1) 내지 (48) 중 하나 이상의 구조 단위를 함유하는, 상기 공액, 부분공액 또는 비공액 중합체 또는 덴드리머는 유기 전계 발광 장치에서 매트릭스 물질로서 사용될 수 있다.

[0097]

더욱이, 본 발명의 매트릭스 물질 A 는, 예를 들어, 상기된 반응 유형에 의해 추가로 관능화될 수 있고, 따라서, *증량된 (extended) 매트릭스 물질 A* 로 전환된다. 여기서, 실시예는 SUZUKI 에 따른 아릴보론산 또는 HARTWIG-BUCHWALD 에 따른 아민을 사용한 관능화이다.

[0098]

관능성 물질로서의 용도를 찾기 위해, 본 발명의 매트릭스 물질 또는 이들의 혼합물, 또는 매트릭스 물질 A 를 함유하는 중합체 또는 덴드리머 또는 이들의 혼합물, 또는 매트릭스 물질 A 및 매트릭스 물질 A 를 함유하는 중합체 또는 덴드리머의 혼합물은, 임의로는 방출 물질 B 와 함께, 당업자에게 친숙한 통상적으로 공지된 방법, 예컨대, 진공 증발; 운반 가스 (carrier gas) 흐름, 또 다르게는 스펀코팅 또는 다양한 인쇄법 (예를 들어, 잉크젯 인쇄, 오프셋 (offset) 인쇄, LITI 인쇄 등) 에 의한 용액으로부터의 증발에 의해 필름의 형태로 기판에 적용된다.

[0099]

본 개시에서는 인쇄법을 사용하는 것이 생산의 확장성 및 사용된 블랜드 층에서 혼합 비율의 조정과 관련하여 잇점이 있다.

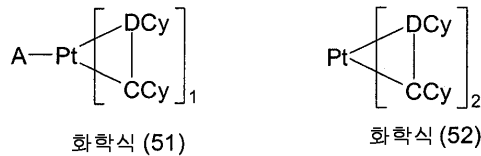
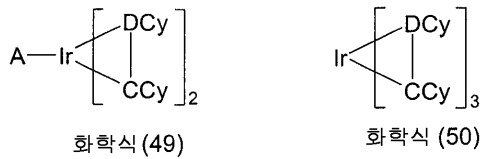
[0100]

상기 매트릭스 물질은 인광 방출체와 조합되어 사용된다. 따라서, 생산된 유기 전계 발광 장치는; 방출 물질 B 로서, 바람직하게는 가시 영역에서 적당한 여기 하에 발광하는 것을 특징으로 하고, 또한 원자 번호가 20 초과, 바람직하게는 38 초과 84 미만, 보다 바람직하게는 56 초과 80 미만인 하나 이상의 원자를 함유하는 하나

이상의 화합물을 함유한다는 특징을 갖는다.

[0101] 상기 유기 전계 발광 장치 내에 사용된 인광 방출체는 바람직하게는 물리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로튬, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물이다.

[0102] 방출 물질 B 로서, 화학식 (49) 내지 (52) 중 하나 이상의 화합물을 함유하는 것이 특히 바람직하다.



[0103]

[0104] (식 중, 사용된 기호는 하기와 같다:

[0105] DCy 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 하나 이상의 공여체 원자, 바람직하게는 질소 또는 인을 함유하고, 교대로 하나 이상의 치환체 R^{11} 을 포함할 수 있는 상기 시클릭기는 상기 공여체 원자를 통해 금속에 결합되고; DCy 및 CCy 기는 공유 결합을 통해 서로 결합되고;

[0106] CCy 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소 원자를 함유하고, 교대로 하나 이상의 치환체 R^{11} 을 포함할 수 있는 시클릭기이고, 상기 시클릭기는 상기 탄소 원자를 통해 금속에 결합되고;

[0107] R^{11} 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기이고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^4$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^5-$ 또는 $-\text{CONR}^6-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, 또는 탄소수 4 내지 14 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 대체될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R^{11} 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 동일한 고리 또는 2개의 상이한 고리 상에 있는 복수의 치환체 R^{11} 은 함께 교대로 추가의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

[0108] A 는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 2좌 리간드 킬레이팅 리간드 (bidentate chelating ligand), 바람직하게는 디케토네이트 리간드이고;

[0109] R^4 , R^5 , R^6 은 각 경우에 동일하거나 상이하고, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임).

[0110] 상기 방출체의 실시예는, 예를 들어, 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612 및 EP 1191614 로부터 얻을 수 있으며; 이로써 상기는 참조로써 본 출원의 일부로 간주된다.

[0111] 상기 본 발명의 혼합물은, 방출 물질 B 및 매트릭스 물질 A 의 총 혼합물을 기준으로 할 때, 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 3 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 특히 7 내지 20 중량% 의 방출 물질 B 를 함유한다.

[0112] 본 발명은 전자 부품 (component), 특히, 매트릭스 물질 A 및 방출형 물질 B 의 본 발명의 혼합물을 함유하는, 유기 전계 발광 장치 (OLED), 유기 태양전지 (O-SC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 광 검출기, 전자사진 내의 유기 광수용기 또는 기타 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 를 추가로 제공한다.

[0113] 방출이 가능한, 하나 이상의 매트릭스 물질 A 및 하나 이상의 방출형 물질 B 의 혼합물을 함유하는 하나 이상의 방출층 (EML) 을 갖는 유기 전계 발광 장치가 특히 바람직하고, 여기서:

[0114] A 는 하나 이상의 $\text{Q}=\text{X}$ 형태의 구조 단위를 포함하는 화합물이고, 여기서, X 는 하나 이상의 비결합 전자쌍을 갖

고, 또한 유사유리층을 형성하거나 형성하지 않을 수 있고, 여기서,

- [0115] Q 는 P, As, Sb, Bi, S, Se 또는 Te 이고, 또한
- [0116] B 는 적당한 여기 하에 방출하고, 원자 번호가 20 을 초과하는 하나 이상의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 화합물이다.
- [0117] 방출이 가능한, 하나 이상의 매트릭스 물질 A 및 하나 이상의 방출형 물질 B 의 혼합물을 함유하는 하나의 방출층 (EML) 을 포함하는 유기 전계 발광 장치가 바람직하고, 여기서:
- [0118] A 는 하나 이상의 Q=X 형태의 구조 단위를 갖는 화합물이고, 여기서, X 는 하나 이상의 비결합 전자쌍을 갖고, 물질 A 의 유리 전이 온도 T_g 는 70 °C 를 초과하고, 또한
- [0119] B 는 적당한 여기 하에 방출하고, 원자 번호가 20 을 초과하는 하나 이상의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 화합물이고,
- [0120] 또한, Q 는 상기 정의된 바와 같다.
- [0121] 캐소드, 애노드 및 방출체층과 별도로, 유기 전계 발광 장치는 추가의 층, 예를 들어, 정공주입층, 정공전달층, 정공차단층, 전자전달층 및/또는 전자주입층을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 층들의 각각이 반드시 있어야 할 필요는 없다는 것이 주지되어야 한다. 예를 들어, 별도의 정공차단층도 별도의 전자전달층도 포함하지 않는 OLED 가 전계 발광에서 여전히 매우 양호한 결과, 특히 보다 높은 전력 효율을 보였음이 밝혀졌다. 이는 매우 놀라운 결과로, 카르바졸-함유 매트릭스 물질은 사용하지만 정공차단 및 전자전달층은 없는 해당 OLED 는 특히 고휘도에서 매우 낮은 전력 효율만을 보이기 때문이다 (참조. Adachi 등, *Organic Electronics* 2001, 2, 37).
- [0122] 따라서, 본 발명은 정공차단층의 사용 없이 전자전달층에 직접적으로 접합되거나 또는 정공차단층 및 전자전달층의 사용없이 전자주입층 또는 캐소드에 직접적으로 접합되는 본 발명의 혼합물을 함유하는 유기 전계 발광 장치를 추가로 제공한다.
- [0123] 유기 전계 발광 장치는 매트릭스 물질로서 CBP 를 사용하는 종래 OLED 와 비교할 때 보다 높은 효율, 명백히 보다 긴 수명 및 특히, 정공차단 및 전자전달층의 사용 없이, 명백히 보다 낮은 작동 전압 및 보다 높은 전력 효율을 보인다. 정공차단 및 전자전달층을 누락시킨 것은 OLED 의 구조를 또한 단순화하고, 이는 상당한 기술적 잇점을 만들어낸다.
- [0124] 매트릭스 물질 A 및 방출형 물질 B 로 이루어지는 본 발명의 혼합물의 바람직한 구현에는 또한 본 발명의 전자 부품, 특히, 유기 전계 발광 장치 (OLED), 유기 태양전지 (O-SC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 광검출기, 전자사진 내의 유기 광수용기 또는 기타 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 에 있다. 불필요한 반복을 피하기 위해, 이 지점에서 또 다른 리스트는 생략한다.
- [0125] 본 출원 본문 및 하기 기술된 실시예는 오직 유기 발광 다이오드 및 해당 디스플레이를 목적으로 한다. 본 서술의 이러한 제약에도 불구하고, 당업자는 어떠한 추가의 발명적 활동 없이, 특히 OLED-유사 또는 관련 응용 분야에서 본 발명의 혼합물로 이루어진 해당 발명적 층을 제조하고 사용하는 것이 가능하다.
- [0126] 하기 기술된 실시예는 본 발명의 매트릭스 물질이 이를 사용한 전계 발광 장치의 수명 및 효율에 있어서 괄목할 개선을 이끌어낸다는 것을 명확히 보여준다.
- [0127] 더욱이, 이는 매트릭스 물질 A 가 청색-방출 전계 발광 장치의 제조에 사용될 경우 가능하다.

실시예

- [0128] **유리 전이 온도를 측정하기 위한 일반 시험 방법:**
- [0129] 승화된 시료를, 25 °C 에서 출발하여 물질의 녹는점 + 50 K 까지 10 K/분의 가열 속도로 초기에 가열하였다. 이어서, 상기 온도로부터 25 °C 까지 80 K/분의 가열 속도로 냉각하였다. Netzsch DCS 204 기기 (TASC 414/4 Controller 및 CC200 C Controller) 를 사용하여 물질의 녹는점보다 50 K 를 초과하는 온도까지 10 K/분의 가열 속도로 재가열하여 유리 전이 온도 T_g 를 측정하였다.
- [0130] **1. 매트릭스 물질의 합성**

[0131] 하기의 합성은 다른 언급이 없는 한 보호성 기체 분위기 하 건식 용매 중에서 실시된다. 반응물은 ALDRICH [디클로로페닐포스핀] 으로부터 구입하였다. 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌은 문헌에 개시된 방법 (Pei, Jian 등, J. Org. Chem., 2002, 67(14), 4924-4936) 에 따라 제조되었다.

[0132] **실시예 1: 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드 (매트릭스 물질 M1)**

[0133] 1000 ml 의 THF 중 98.8 g (250 mmol) 의 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌 및 6 ml 의 1,2-디클로로에탄과 7.1 g (290 mmol) 의 마그네슘의 용액으로부터, 해당 그리나드시약을 끓는점에서 제조하였다. 100 ml 중 16.3 ml (120 mmol) 의 디클로로페닐포스핀의 용액을 0 ~ 5 °C 에서 상기 그리나드 용액에 15 분간 적가하였다. 이어서, 1 시간 동안 환류하에 혼합물을 가열하였다. 냉각 후, 혼합물에 10 ml 의 물을 혼합하고, 농축하여 건조시켰다. 무색의 잔류물을 1000 ml 의 디클로로메탄에 녹이고; 현탁액을 300 ml 의 물로 3 회 세정하였다. 유기상을 제거하고, 황산 나트륨으로 건조한 후, 이어 농축시켰다. 무색 잔류물을 1000 ml 의 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 잘 교반하면서 10.3 ml 의 과산화수소 (물 중 35 중량%) 및 100 ml 의 물의 혼합물을 적가하였다. 18 시간 동안 교반한 후, 침전된 무색 고체를 흡입 여과시키고, 에탄올로 세정하고, 건조시켰다. 고체를 클로로벤젠 (10 ml/g) 으로부터 3 회 재결정하고, 이어 고진공 (T = 385 °C, p = 5 x 10⁻⁵ mbar) 하에서 승화시켰다. HPLC 에 의한 99.9 % 초과 순도에서의 수율은 40.1 g (53 mmol) 이었고, 이는 42.4 % 의 이론치에 해당한다.

[0134] 녹는점: T_m = 334 °C, 유리 전이 온도: T_g = 161 °C.

[0135] ³¹P NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 30.4 (s).

[0136] ¹H NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.83 - 7.81 (m, 2 H), 7.76 - 7.75 (m, 6 H), 7.38 - 7.22 (m, 15 H), 7.15 - 7.12 (m, 2 H), 7.06 - 7.03 (m, 4 H), 6.72 - 6.71 (m, 2 H), 6.64 - 6.60 (m, 4 H).

[0137] **실시예 2: 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)설폭사이드 (매트릭스 물질 M2)**

[0138] 110 ml (275 mmol) 의 n-부틸리튬 용액 (헥산 중 2.5 M) 을, -78 °C 로 냉각된, 1500 ml 의 THF 중 98.8 g (250 mmol) 의 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌의 현탁액에, 온도가 - 65 °C 를 초과하지 않을 속도로 적가하였다. 반응 혼합물을 -78 °C 에서 3 시간 동안 교반한 후, 7.2 ml (125 mmol) 의 티오닐 클로라이드 및 300 ml 의 THF 의 혼합물을 적가하고, 이어서 -78 °C 에서 추가의 3 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가온한 후, 반응 혼합물에 25 ml 의 물을 혼합하고, 감압 하에 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 1000 ml 의 디옥산 및 500 ml 의 물에 녹이고, 유기상을 제거하고, 500 ml 의 물로 한번 더 세정하고, 이어서 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이어서 유기상의 농축 후 남아 있는 고체를 디옥산 (1 g/ml) 으로부터 5 회 재결정한 후, 고진공 (T = 370 °C, p = 5 x 10⁻⁵ mbar) 하에서 승화시켰다. HPLC 에 의한 99.9 % 초과 순도에서의 수율은 114.0 g (168 mmol) 이었고, 이는 67.2 % 의 이론치에 해당한다.

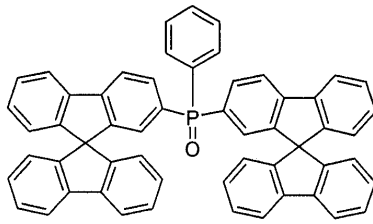
[0139] 녹는점: T_m = 365 °C, 유리 전이 온도: T_g = 178 °C.

[0140] ¹H NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.83 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.37 - 7.29 (br. m, 8H), 7.09 - 7.03 (br. m, 6H), 6.86 (m, 2H), 6.70 (m, 4H), 6.65 (m, 2H).

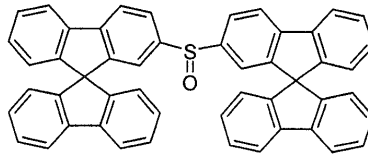
[0141] **실시예 3: 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐포스핀 옥사이드) (매트릭스 물질 M3)**

[0142] 실시예 1 과 유사하게, 과산화수소를 사용한 라세믹 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐포스핀) (Aldrich 사제) 의 산화에 의해 합성을 수행하였다.

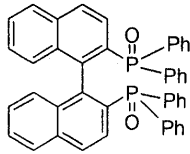
[0143] 명확히 하기 위하여, 매트릭스 물질 **M1** 내지 **M3** 을 하기에 다시 한번 도시하였다:



매트릭스 물질 **M1**



매트릭스 물질 **M2**



매트릭스 물질 **M3**

[0144]

[0145] 2. 본 발명의 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 장치의 생성 및 분석

[0146] OLED 를 하기 설명된 일반적 방법에 의해 제조하였다. 이는 물론 특정 상황 (예를 들어, 최적 효율 및 색을 이루기 위한 층 두께 변이) 에서 개별 경우에 맞도록 적합시켜야 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 장치를, 예를 들어, 아직 공개되지 않은 출원 DE 10317556.3 에 기술된 바에 따라 제조하였다.

[0147] 3. 장치 실시예

[0148] 상기 실시예들에서 상이한 OLED 의 결과를 비교하였다. 더 나은 비교를 위한 실시예 실험을 위하여 기본 구조, 사용된 물질, 도핑 정도 및 층 두께를 동일화하였다. 단지 방출체층 내 호스트 (host) 물질만 변화시켰다. 첫번째 실시예에서는 선행기술에 따라 비교형 기준을 기술하였는데, 여기서 방출체층은 호스트 물질 CBP 및 게스트 물질 Ir(PPy)₃ 로 이루어졌다. 덧붙여, 추가의 본 발명의 호스트 물질을 사용한 OLED 로서, 호스트 물질인 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드 (합성: 실시예 1 참조) 및 게스트 물질 Ir(PPy)₃ (WO 02/060910 에 따라 합성) 으로 이루어진 방출체층을 가진 OLED 를 기술하였다. 하기 구조를 갖는 OLED 를 수득하였다:

[0149] PEDOT 60 nm (물로부터 스핀코팅됨; H. C. Starck 사제 PEDOT; 폴리[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜])

[0150] NaphDATA 20 nm (기상 증착에 의해 적용됨; SynTec 사제 NaphDATA; 4,4'4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)트리페닐아민)

[0151] S-TAD 20 nm (기상 증착에 의해 적용됨; W099/12888 에 따라 제조된 S-TAD; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)스피로비플루오렌)

[0152] 방출체층:

[0153] CPB 20 nm (기상 증착에 의해 적용됨; ALDRICH 사제 CBP, 추가로 정제되고, 마지막으로 2 회 더 승화됨; 4,4'-비스(N-카르바졸릴)비페닐 (비교형 기준)

[0154] 또는:

[0155] 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드

[0156] 20 nm (기상 증착에 의해 적용됨; 실시예 1 에 따라 합성 및 정제)

[0157] 또는:

[0158] 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 설폰사이드

- [0159] 20 nm (기상 증착에 의해 적용됨; 실시예 2 에 따라 합성 및 정제)
- [0160] 또는:
- [0161] 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐-포스핀 옥사이드)
- [0162] 20 nm (기상 증착에 의해 적용됨; 실시예 3 에 따라 합성 및 정제)
- [0163] 각각이 15 % 트리플렛 (triplet) 방출체로 도핑됨:
- [0164] Ir(PPy)₃ (기상 증착에 의해 적용됨; WO 02/060910 에 따라 합성)
- [0165] BCP 10 nm (기상 증착에 의해 적용됨; ABCR 사제 BCP, 취득하여 사용; 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린); 모든 실시예에서 사용된 것은 아님;
- [0166] AlQ₃ 10 nm (기상 증착에 의해 적용됨; SynTec 사제 AlQ₃; 트리스(퀴놀리놀라토)알루미늄(III)); 모든 실시예에서 사용된 것은 아님;
- [0167] Ba-Al 캐소드로서 그 위에 3 nm 의 Ba, 150 nm 의 Al.
- [0168] 아직 최적화되지 못한 상기 OLED 를 기준 방식(standard manner) 에 의해 분석하였다; 이러한 목적을 위해 전계 발광 스펙트라, 전류-전압-휘도 특성 (IUL 특성) 으로부터 계산된, 휘도의 함수로서의 효율 (cd/A 로 측정), 및 수명을 측정하였다.
- [0169] **전계 발광 스펙트라:**
- [0170] OLED 는, 비교형 기준 (CBP 가 사용된 OLED), 및 호스트 물질로서 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드, 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)설폭사이드 또는 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐포스핀 옥사이드) 가 사용된 OLED 모두 Ir(PPy)₃ 도판트로부터 야기되는 녹색 방출을 보였다.
- [0171] **휘도의 함수로서의 효율:**
- [0172] CBP 호스트 물질 (표 1, 실시예 1) 로 제조된 OLED 에 있어서, 상기 조건 하에서는 통상 약 20 내지 25 cd/A 의 효율이 얻어졌고, 100 cd/m² 의 참조 휘도를 위해서는 4.8 V 가 요구되었다. 반면, 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드 호스트 물질로 제조된 OLED 는 40 cd/A 를 넘는 최대 효율을 보였고, 100 cd/m² 의 참조 휘도를 위해 요구되는 전압이 4.0 V (도 1 및 표 1, 실시예 2a) 보다도 더 낮았다.
- [0173] 특히, 정공차단층 (HBL) 및 전자전달층 (ETL) 이 사용되지 않고, 따라서, 도핑된 매트릭스 (EML) 가 캐소드 및 전자주입층에 부착될 경우, 도 2 에 도시된 바와 같이, 특히 높은 전력 효율 (lm/W 로 측정) 이 달성되었다 (표 1, 실시예 2a 참조). 이와 같이, 비교형 기준 (정공차단층으로서 BCP 및 전자전달층으로서 AlQ₃ 사용) 에서는, 12 lm/W 의 최대 전력 효율이 달성되었다. 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드가, BCP 및 AlQ₃ 와 마찬가지로 사용될 경우, 34 lm/W 의 최대 전력 효율이 달성되고, 반면, BCP 및 AlQ₃ 을 사용하지 않은 경우, 즉, 도핑된 매트릭스 (EML) 가 직접적으로 캐소드에 부착될 경우, 42 lm/W 의 최대 전력 효율이 달성되었다 (표 1, 실시예 2b). 100 cd/m² 의 휘도에서, 전력 효율은 여전히 16 lm/W (HBL 및 ETL 의 사용) 였고, 도핑된 매트릭스 (EML) 가 직접적으로 캐소드에 부착된 경우는 25 lm/W 였다.
- [0174] 호스트 물질로서 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 설폭사이드 (실시예 3a 및 3b) 및 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐포스핀 옥사이드) (실시예 4a 및 4b) 를 사용한 추가의 OLED 는 호스트 물질로서 CBP (실시예 1) 를 사용한 OLED 와 비교할 때, HBL 및 ETL 이 함께 있을 경우와, 또한, HBL 및 ETL 이 없을 경우 모두에서, 개선된 효율을 보였다. 실시예를 표 1 에 나타내었다.
- [0175] **수명 비교:**
- [0176] 보다 편리한 비교를 위하여, BCP 및 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드가 사용된 두 수명 곡선 (여기서 각각은 HBL 및 ETL 이 사용됨) 을 동일한 도면에 도시하였다 (도 3). 도면은, 시간에 대하여 cd/m² 로 측정된 휘도의 추이를 보여준다. 수명이란 출발 휘도의 50 % 에 도달한 후의 시간을 의미한다.

호스트 물질로서 CBP 가 사용된 경우의 휘도에서 출발 휘도가 3500 cd/m^2 인 경우, 대략 30 시간의 수명이 얻어졌는데, 이는 가속화된 측정에 해당하고, 통상 능동형 매트릭스 구동 디스플레이 응용 분야에서 요구되는 출발 휘도가 상기 휘도를 현저히 초과하기 때문이다.

비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드에 있어서, 동일한 출발 휘도인 경우, 대략 400 시간의 수명이 얻어졌는데, 이는 500 cd/m^2 에서는 약 25000 시간의 수명에 해당하며, 매트릭스 물질로서 CBP 가 사용된 OLED 와 비교하여 10 배 이상의 수명의 증가에 해당한다. HBL 및 ETL 이 사용되지 않은 경우의 수명은, 이에 따라 도핑된 매트릭스가 캐소드에 직접적으로 접촉하게 될 경우, 이와 유사하다. 호스트 물질로서 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)설폰사이드 (실시예 3a 및 3b) 및 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐포스핀 옥사이드) (실시예 4a 및 4b) 가 사용된 추가의 OLED 는 호스트 물질로서 CBP (실시예 1) 를 사용한 OLED 와 비교할 때, HBL 및 ETL 이 함께 있을 경우와, 또한, HBL 및 ETL 이 없을 경우 모두에서, 마찬가지로 개선된 수명을 보였다. 모든 실시예는 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

실험	EML	HBL	ETL	최대 효율 (cd/A)	최대 전력 효율 (lm/W)	100cd/m ² 에서 전압 (V)	10 mA/cm ² 에서 수명 (h)
실시예 1a) 비교	CBP:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	22	12	4.8	30
실시예 1b) 비교	CBP:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			13	7	6.1	25
실시예 2a)	M1:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	42	34	4.0	400
실시예 2b)	M1:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			42	45	3.0	390
실시예 3a)	M2:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	28	25	4.6	180
실시예 3b)	M2:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			31	29	3.5	150
실시예 4a)	M3:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	25	13	5.4	310
실시예 4b)	M3:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			29	23	4.4	280

제명 (Legend):

M1 = 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥사이드

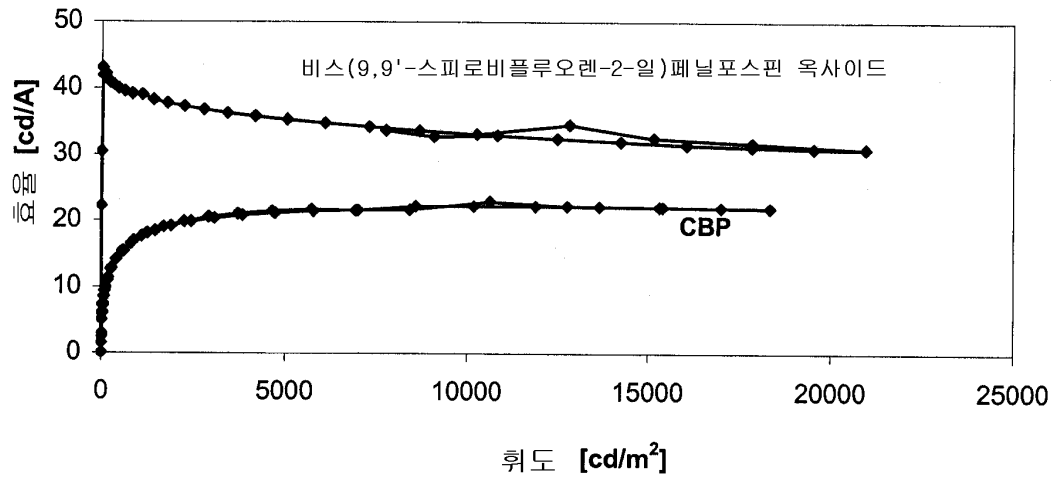
M2 = 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)설폰사이드

M3 = 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)

도면

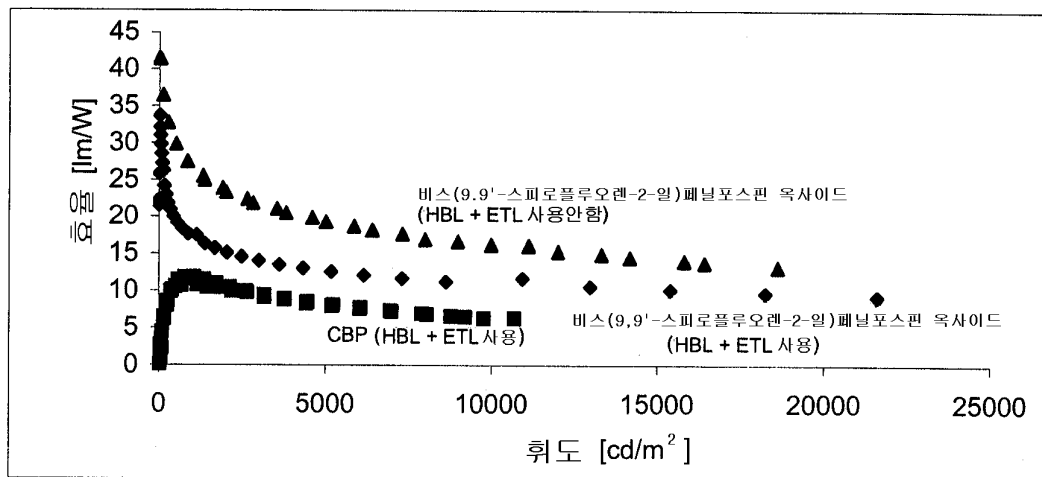
도면1

휘도의 함수로서의 효율



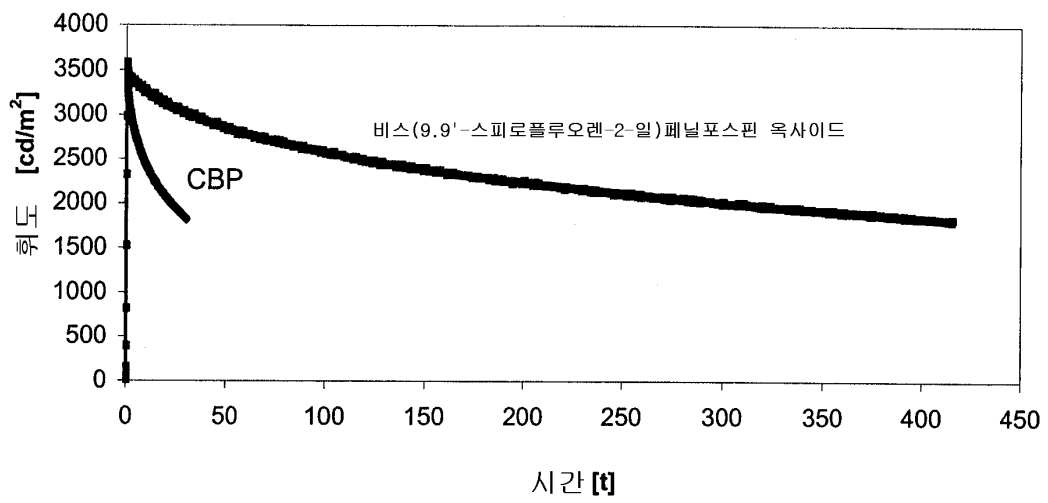
도면2

휘도의 함수로서의 전력 효율



도면3

시간의 함수로서의 휘도



专利名称(译)	有机发光型半导体和基质材料的混合物，它们的用途和含有这些材料的电子元件		
公开(公告)号	KR101105619B1	公开(公告)日	2012-01-18
申请号	KR1020067000453	申请日	2004-07-07
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	BECKER HEINRICH 벡커하인리히 GERHARD ANJA 게르하르트안야 STOESEL PHILIPP 슈퇴셀필리프 VESTWEBER HORST 페슈트베버호르스트		
发明人	벡커하인리히 게르하르트안야 슈퇴셀필리프 페슈트베버호르스트		
IPC分类号	H01L51/00 H01L C09K H01L51/30 C08L57/12 H01L51/50 C09K11/06 C08L		
CPC分类号	C09K2211/1022 H01L51/5012 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0085 C09B67/0034 C09K2211/185 C09K11/06 H01L51/0037 C09B67/0033 Y02E10/50 H01L51/0081 Y02E10/549 Y02P70/521		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	10330761 2003-07-07 DE 10355380 2003-11-25 DE		
其他公开文献	KR1020060027861A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及基于两种或更多种材料的新物质混合物，以及它们在有机电子元件如电致发光器件和显示器中的用途。一种是两种或多种材料中的基质材料。另一种是排放型释放物质。包含原子序数超过20的至少一种元素。本发明还涉及该材料的用途，电子元件如电致发光器件和显示器。有机电致发光器件和OLED。

휘도의 함수로서의 효율

