



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월05일
(11) 등록번호 10-1162933
(24) 등록일자 2012년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01) C07C 49/76 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7019704
(22) 출원일자(국제) 2004년04월13일
심사청구일자 2009년04월10일
(85) 번역문제출일자 2005년10월15일
(65) 공개번호 10-2006-0003020
(43) 공개일자 2006년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/003861
(87) 국제공개번호 WO 2004/093207
국제공개일자 2004년10월28일
(30) 우선권주장
103 17 556.3 2003년04월15일 독일(DE)
103 55 358.4 2003년11월25일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002124383 A
WO2002077060 A1

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
게르하르트 안야
독일 97209 바이스회히하임 홈볼트슈트라세 29
페스트베버 호르스트
독일 34630 길저베르크-빈터샤이트 덴크말슈트라세 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

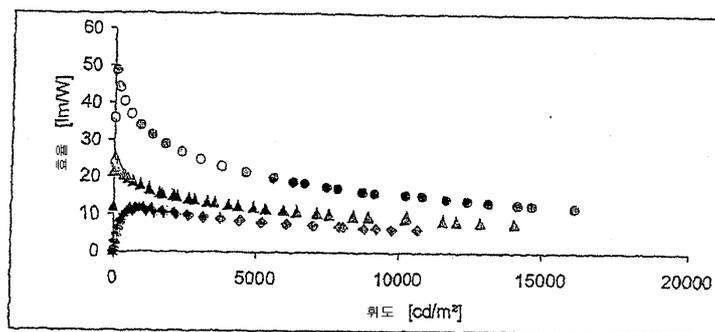
심사관 : 정두한

(54) 발명의 명칭 매트릭스 재료 및 방출 가능 유기 반도체의 혼합물, 그의 용도 및 상기 혼합물을 함유하는 전자 부품

(57) 요약

본 발명은 하나의 물질이 매트릭스 재료로서 이용되고, 다른 하나는 방출가 가능하고 원자 번호 20 초과인 하나 이상의 원소를 함유하는 물질로서 이용되는, 2 개 이상의 물질로 이루어진 신규 혼합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전계발광 요소 및 디스플레이와 같은 유기 전자 부품에서의 상기 혼합물의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

슈퇴셀 필리프

독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진-링 17

호인 주잔네

독일 65812 바트 조텐 암 칼루스바움 23

슈프라이처 후베르트

독일 68519 피어른하임 브루노-타우트-슈트라쎈
20

특허청구의 범위

청구항 1

Q 가 하나 이상의 비결합 전자쌍을 가지고 원소 O, S, Se 또는 N 을 나타내는, C=Q 형태의 구조 단위체를 함유하는 하나 이상의 매트릭스 재료로서, 상기 구조 단위체가 고리 내에 부분 C=N 이중 결합을 함유하는 방향족 단위체가 아닌 매트릭스 재료; 및

방출이 가능하고, 적절한 여기 (excitation) 시 발광하고 원자 번호 20 초과인 하나 이상의 원소를 함유하는 화합물인 하나 이상의 방출 물질

을 포함하는 혼합물.

청구항 2

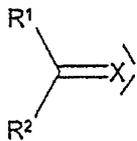
제 1 항에 있어서, 매트릭스 재료가 유리형 (glasslike) 층을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 3

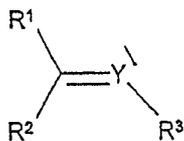
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 매트릭스 재료가 (순수한 물질로서 측정된) 유리 전이 온도 T_g 가 70 °C 를 초과하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 4

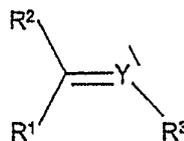
제 1 항에 있어서, 사용된 매트릭스 재료가 하기 화학식 (1) 내지 (9) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 혼합물:



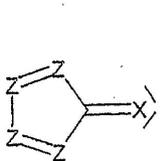
화학식(1)



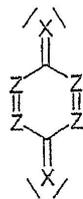
화학식(2)



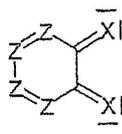
화학식(3)



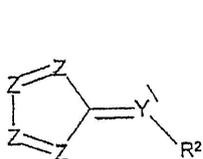
화학식(4)



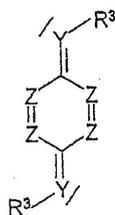
화학식(5)



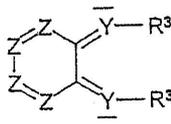
화학식(6)



화학식(7)



화학식(8)



화학식(9)

{식 중, 기호 및 지수는 각각 하기와 같이 정의된다:

X 는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하고, O, S 또는 Se 이고;

Y 는 각각의 경우에서 N 이고;

Z 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, CR¹ 또는 N 이고;

R^1 , R^2 , R^3 은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하고, H, CN, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^4$, $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$ 또는 $-CONR^6-$ 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 알킬아미노기, 또는 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 상의 또는 상이한 2 개의 고리 상의, 복수의 치환기 R^1 , 또는 R^1 및 R^2 가 함께 차례로 추가의 단일- 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고 (단, $R^1 = R^2 = R^3 \neq$ 수소이다);

R^4 , R^5 , R^6 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H 또는 탄소수 1 내지 20 인 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다}.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 4 항에 있어서, 사용된 매트릭스 재료가, 사용된 기호가 하기와 같은, 화학식 (1) 내지 (9) 의 화합물 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 혼합물:

X 가 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, O 또는 S 이고;

Y 가 각각의 경우에 N 이고;

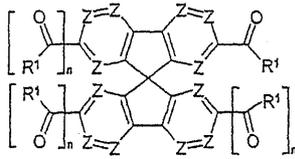
Z 가 각각의 경우에 CR^1 이고;

R^1 , R^2 , R^3 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, 탄소수 1 내지 40 이고, 케토 또는 이민 관능기에 대한 α -위치에 수소 원자가 없고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^4$, $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$ 또는 $-CONR^6-$ 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 알킬기이거나, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R^1 , 또는 R^1 및 R^2 가 함께 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고,

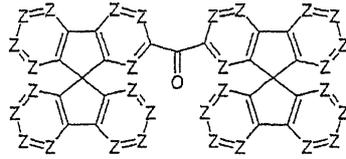
R^4 , R^5 , R^6 는 각각 제 4 항에 기재된 바와 같다.

청구항 7

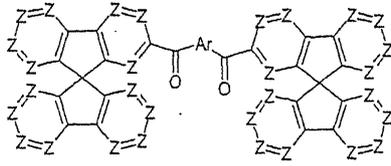
제 1 항에 있어서, 사용된 매트릭스 재료가 하기 화학식 (10) 내지 (15) 의 화합물 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 혼합물:



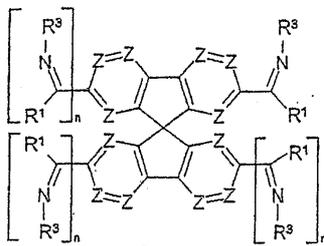
화학식(10)



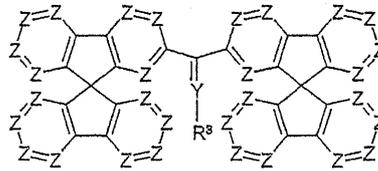
화학식(11)



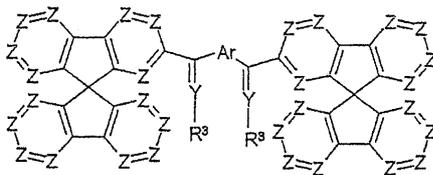
화학식(12)



화학식(13)



화학식(14)



화학식(15)

(식 중, 기호 Z, Y 및 R¹ 내지 R⁶ 은 각각 제 4 항에 기재된 바와 같이 정의되고, 추가의 기호 및 지수는 하기와 같다:

Ar 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 2 내지 40 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R¹ 이 함께 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고;

n 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 0 또는 1 이다).

청구항 8

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 방출 물질이, 여기 시 발광하고 원자 번호가 38 초과 84 미만인 하나 이상의 원자를 함유하는 화합물 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 사용된 방출 물질이, 여기 시 발광하고 원자 번호가 56 초과 80 미만인 하나 이상의 원자를 함유하는 화합물 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 혼합물.

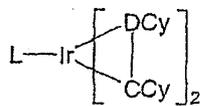
청구항 10

제 9 항에 있어서, 사용된 방출 물질이, 여기 시 발광하고 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 यू로퓼 군으로부터의 원자 중 하나 이상을 함유하는 화합물 중 하나 이상

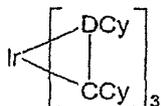
인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 11

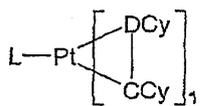
제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 방출 물질이 하기 화학식 (16) 내지 (19) 의 화합물 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 혼합물:



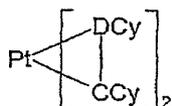
화학식(16)



화학식(17)



화학식(18)



화학식(19)

(식 중, 사용된 기호는 하기와 같다:

DCy 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 하나 이상의 공여 원자 (상기 원자를 통하여 고리형 기가 금속 원자에 결합된다)를 함유하고, 차례로 하나 이상의 치환기 R⁹ 를 함유할 수 있는 고리형 기이고; DCy 및 CCy 기는 공유 결합을 통하여 서로 결합되고;

CCy 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소 원자 (상기 원자를 통하여 고리형 기가 금속에 결합된다)를 함유하고 차례로 하나 이상의 치환기 R⁹ 를 함유할 수 있는 고리형 기이고;

R⁹ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기가 -CR⁴=CR⁴-, -C≡C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁵- 또는 -CONR⁶- 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F 로 치환될 수 있는 직쇄형 또는 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 4 내지 40 이고, 하나 이상의 비방향족 R⁹ 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R⁹ 가 함께 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고;

L 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 두 자리 (bidentate) 킬레이트 리간드이고;

R⁴, R⁵, R⁶ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다).

청구항 12

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 매트릭스 재료가 하나 이상의 중합체 또는 덴드리머 (dendrimer)를 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 중합체가 공액, 반공액 또는 비공액된 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 14

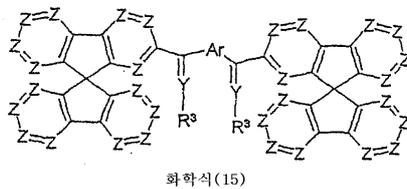
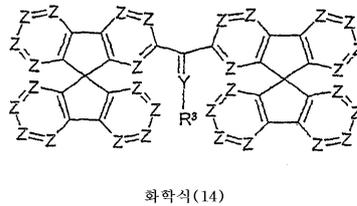
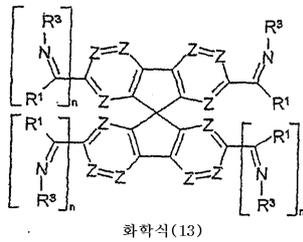
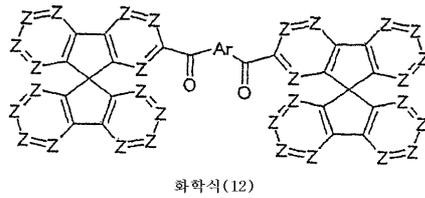
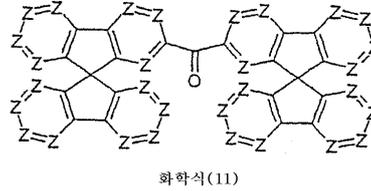
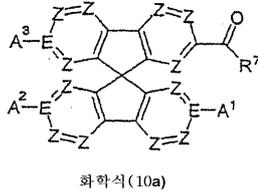
제 12 항에 있어서, 중합체가 폴리플루오렌, 폴리-스피로-비플루오렌, 폴리-파라-페닐렌, 폴리카르바졸, 폴리비닐카르바졸, 폴리티오펜 군으로부터, 또는 상기 단위체를 복수로 갖는 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 15

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물이 방출 물질 및 매트릭스 재료의 전체 혼합물에 대하여 1 내지 99 중량%의 방출 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 16

하기 화학식 (10a) 내지 (15) 중 어느 하나의 화합물:



[식 중, 기호 Z, Y, Ar 및 R¹ 내지 R⁶ 은 각각 제 4 항 및 제 7 항에 기재된 바와 같이 정의되고, 사용된 추가 기호는 하기와 같다:

E 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, C 또는 N 이고;

R⁷ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 40 이고 하나 이상의 CH₂ 기가 또한 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁴ 또는 -CONR⁴- 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 또한 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 알킬, 알콕시 또는 알킬아미노기 (단, 수소 원자는 카르보닐기에 대한 α-위치에 결합되지 않는다) 또는, 할로젠, 알킬, 트리플루오로메틸, 히드록실, -SH, -S-알킬, 알콕시, 니트로, 시아노, -COOH, -COO알킬, -NH₂, -N알킬, 벤질 또는 벤조일로 치환될 수 있는 방향족기, 또는 탄소수 2 내지 40 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 복수의 치환기 R¹ 이 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 보다 큰 방향족계이고;

A¹ 은, 각각의 경우에서, X=C 인 경우 R⁸ 또는 CO-R⁷ 이고, X=N 인 경우 자유 전자쌍이고;

A² 는, 각각의 경우에서, X=C 인 경우 R⁸ 또는 CO-R⁷ 이고, X=N 인 경우 자유 전자쌍이고;

A³ 은, 각각의 경우에서, X=C 인 경우 R⁸ 또는 CO-R⁷ 이고, X=N 인 경우 자유 전자쌍이고;

R^8 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기가 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁴- 또는 $-CONR^4-$ 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 직쇄형 또는 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 40 이고 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R¹, 또는 R¹ 및 R⁴ 가 함께 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이다 {단, 화학식 (10a)의 화합물에 관하여는 하기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나의 조합만이 기재된 기호에 대해 허용되고, R⁸ 및 R⁴ 는 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있다:

- (1) R⁷ 이 α-수소 원자가 없는 알킬기인 경우, 기호 Z, E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- (2) R⁷ 이 방향족기이고 하나 이상의 Z 가 N 인 경우, 기호 E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- (3) R⁷ 이 방향족기이고 하나 이상의 Z 가 CR¹ 기 (여기서, R¹ 은 H 이외의 것이다)인 경우, 기호 E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- (4) R⁷ 이 방향족기이고 모든 Z 가 CH 이고 하나 이상의 기호 E 가 N 인 경우, 기호 A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- (5) R⁷ 이 방향족기이고 모든 Z 가 CH 이고 모든 E 가 C 인 경우, 기호 A¹, A² 및 A³ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상은 알킬이외의 R⁸ 기이어야 하고, 2 개의 다른 기는 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- (6) R⁷ 이 방향족기이고 모든 Z 가 CH 이고 모든 E 가 C 이고 2 개의 기호 A¹ 및 A² 가 상기 정의에 따라 자유롭게 선택되고 2 개의 기호 중 하나 이상이 H 이외의 기인 경우, 기호 A³ 은 CO-R⁷ 기 (여기서, R⁷ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있다)이고;
- (7) R⁷ 이 플루오렌, 스피로비플루오렌 또는 트리아릴아민인 경우, 기호 Z, E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있다}.

청구항 17

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물 중 하나 이상 및 제 16 항에 따른 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 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 태양 전지 (O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 전자 부품이, 하나 이상의 정공 주사층, 하나 이상의 정공 수송층, 하나 이상의 정공 차단층, 하나 이상의 전자 수송층, 하나 이상의 전자 주사층 및 추가 층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하고, 방출층에 상기 혼합물 중 하나 이상을 포함하는, 유기 발광 다이오드 (OLED)인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 별도의 정공 차단층을 사용하지 않고, 상기 혼합물을 전자 수송층에 직접 접합시키는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 21

제 19 항에 있어서, 별도의 정공 차단층 및 별도의 전자 수송층을 사용하지 않고, 상기 혼합물을 전자 주사층 또는 캐소드 (cathode)에 직접 접합시키는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전계발광 요소와 같은 유기 전자 부품 내의 신규 물질 및 물질 혼합물, 및 이를 기재로 하는 디스플레이에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최광의의 전자 산업 분야 내로 분류될 수 있는 일련의 상이한 유형의 적용에서, 활성 성분 (= 기능성 물질)으로서의 유기 반도체의 용도가 최근 현실화되었거나, 가까운 미래에 현실화될 것으로 기대된다. 예를 들면, 감광성 유기 물질 (예를 들면, 프탈로시아닌) 및 유기 전하 수송 물질 (일반적으로, 트리아릴아민 기재 정공 (hole) 수송체)은 이미 복사기에서 수년 동안 사용되었다. 가시광선 스펙트럼 영역에서 발광 가능한 특정 반도체성 유기 화합물의 이용이 예를 들면 유기 전계발광 장치에서, 막 시장에 도입되기 시작했다. 그들의 개별 부품인 유기 발광 다이오드 (OLED)는 하기와 같이 매우 광범위한 범위로 적용된다:

[0003] 1. 단색 또는 다색 디스플레이 요소용 백색 또는 착색 후광 (예를 들면, 소형 계산기, 이동 전화기 및 기타 휴대용 적용용),

[0004] 2. 광표면적 (large-surface area) 디스플레이 (예를 들면, 교통 신호등, 게시판 및 기타 적용),

[0005] 3. 모든 색상 및 형태에서의 조명 요소 (illumination element),

[0006] 4. 휴대용 적용 (예를 들면, 이동 전화, PDA, 캠코더 및 기타 적용)용 단색 또는 풀-컬러 (full-color) 수동성 매트릭스 디스플레이,

[0007] 5. 매우 다양한 적용 (예를 들면, 이동 전화, PDA, 랩탑, 텔레비전 및 기타 적용)용 풀-컬러의 광표면적 고해상도 능동 매트릭스 디스플레이.

[0008] 상기 적용 중 일부의 개발은 이미 꽤 발전되었으나, 그럼에도 불구하고, 여전히 개선을 위한 기술적 필요성이 크다.

[0009] 상대적으로 단순한 OLED 함유 장치는 유기 디스플레이를 갖춘 Pioneer 사의 자동차 라디오 또는 Kodak 사의 디지털 카메라에서 제시되었듯이 이미 시장에 소개되었다. 그러나, 절박한 개선이 필요한 상당한 문제가 여전히 존재한다:

[0010] 1. 예를 들면, 특히 OLED 의 작동 수명이 여전히 낮아, 현재까지 간단한 적용을 상업적으로 실현하는 것만이 가능하였다.

[0011] 2. OLED 의 효율을 인정할 수 있다 하더라도, 특히 휴대용 적용을 위해서는 더 큰 개선이 여전히 요구된다.

[0012] 3. 특히 적색에서 OLED 의 배색 (color-coordinate)이 충분하지 않다. 특히, 높은 효율을 갖는 양호한 배색 조합이 개선되어야 한다.

[0013] 4. 노화 과정이 일반적으로 전압의 상승에 수반된다. 상기 효과는 전압 구동 유기 전계발광 장치, 예를 들면 디스플레이 또는 디스플레이 요소를 어렵게 하거나 불가능하게 한다. 그러나, 전압 구동이 이 경우 더욱 복잡하고, 엄밀하게는 고비용이다.

[0014] 5. 특히, 효율적인 형광 OLED 의 경우에, 필요한 정격 전압이 매우 높아, 전력 효율을 개선시키기 위해서는 이를 감소시켜야 한다. 이는 특히 휴대용 적용을 위해 매우 중요하다.

[0015] 6. 지난 몇년 간 필요한 정격 전류가 또한 감소되었으나, 전력 효율을 개선하기 위해서는 더더욱 감소시켜야 한다. 이는 특히 휴대용 적용을 위해 특히 중요하다.

- [0016] 7. 다수의 층은 OLED 구조를 복잡하게 하고, 기술적으로 매우 복잡하게 한다. 따라서, 더욱 적은 층을 필요로 하나 여전히 양호하거나 보다 향상된 특성을 갖는, 보다 단순한 층을 갖는 OLED 를 실현시킬 수 있는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 제 1 내지 7 에 언급된 이유로 OLED 의 생산에 있어서 개선이 필요하다.
- [0018] 근년에 등장한 상기 방향으로의 발전은 형광 대신 인광을 나타내는 유기금속 착물을 이용하는 것이다 [M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6]. 양자-역학적 이유로, 유기금속 화합물을 사용하는 경우 양자 효율, 에너지 효율 및 전력 효율이 4 배까지 가능하다. 상기 새로운 발전이 그 자체로 확립될지 여부는 첫째로, OLED 에서 상기 잇점 (단일 방출 = 형광에 비해 삼중 방출 = 인광)을 또한 이용할 수 있는 대응하는 장치 조성물이 발견될 수 있는지에 강하게 의존한다. 여기서, 실용적 용도를 위한 필수 조건은 특히 휴대용 적용을 가능하게 하기 위한 높은 작동 수명, 열 압력에 대한 높은 안정성 및 낮은 사용 및 정격 전압이다.
- [0019] 유기 전계발광 장치의 일반 구조는, 예를 들면, US 4,539,507 및 US 5,151,629 및 EP 01202358 에 기재되어 있다.
- [0020] 통상적으로, 유기 전계발광 장치는 진공 방법 또는 각종 프린팅 (printing) 방법으로 도포되는 복수층으로 이루어진다. 상기 층은 특히 하기와 같다:
- [0021] 1. 운반 플레이트 = 기판 (통상적으로 유리 또는 플라스틱 필름).
- [0022] 2. 투명 애노드 (anode) (통상적으로 인듐 주석 산화물, ITO).
- [0023] 3. 정공 주사층 (Hole Injection Layer = HIL): 예를 들면 구리-프탈로시아닌 (CuPc) 기재 또는 폴리아닐린 (PANI) 또는 (PEDOT 와 같은) 폴리티오펜 유도체와 같은 전도성 중합체.
- [0024] 4. 하나 이상의 정공 수송층 (Hole Transport Layer = HTL): 통상적으로 트리아릴아민 유도체, 예를 들면 제 1 층으로서 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)트리페닐아민 (NaphDATA) 및 제 2 정공 수송층으로서 N,N'-디(나프틸-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘 (NPB)을 기재로 함.
- [0025] 5. 하나 이상의 방출층 (Emission Layer = EML): 상기 층 (또는 층들)은 4 내지 8 층과 부분적으로 일치할 수 있으나, 통상적으로는 형광 염료, 예를 들면 N,N'-디페닐퀴나크리돈 (QA), 또는 인광 염료, 예를 들면, 트리스(2-페닐피리딜)이리듐 (Ir(BTP)₃) 또는 트리스(2-벤조티오페닐피리딜)이리듐 (Ir(BTP)₃) 으로 도핑된, 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐 (CBP)과 같은 매트릭스 재료로 이루어진다. 그러나, 상기 방출층은 또한 중합체, 중합체 혼합물, 중합체와 저분자량 화합물의 혼합물 또는 상이한 저분자량 화합물의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0026] 6. 정공-차단층 (Hole-Blocking Layer = HBL): 상기 층은 7 및 8 층과 부분적으로 일치할 수 있다. 이는 통상적으로 BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 = 배토큐프로인) 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(4-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (BA1q)로 이루어진다.
- [0027] 7. 전자 수송층 (Electron Transport Layer = ETL): 통상적으로 알루미늄 트리스-8-히드록시퀴놀레이트 (AlQ₃)를 기재로 함.
- [0028] 8. 전자 주사층 (Electron Injection Layer = EIL): 상기 층은 4, 5, 6 및 7 층과 부분적으로 일치할 수 있거나, 캐소드의 소부분 (small portion)이 특별히 처리되거나 특별히 증착된다.
- [0029] 9. 추가 전자 주사층 (Electron Injection Layer = EIL): 높은 유전상수를 갖는 물질, 예를 들면 LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF 로 이루어진 박층.
- [0030] 10. 캐소드: 본원에서는 일반적으로 낮은 일함수 (work function)을 갖는 금속, 금속 배합 또는 합금, 예를 들면 Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag 을 사용한다.
- [0031] 상기 전체 장치를 적절하게 (적용에 따라) 구조화하고, 접촉시키고, 최종적으로는 용접 밀봉시키는데, 이는 물 및/또는 공기 존재 하에서는 일반적으로 상기 장치의 수명이 현저히 단축되기 때문이다. 또한, 동일한 것을 빛이 캐소드로부터 방출되는 역구조로서 공지된 것에 적용할 수 있다. 상기 역 OLED 에서, 애노드는, 예를 들면, Al/Ni/NiOx 또는 Al/Pt/PtOx, 또는 HOMO 가 5 eV 초과인 다른 금속/금속 산화물 배합물로 이루어진다. 캐소드는, 금속, 예를 들면, Ca, Ba, Mg, Al, In 등이 매우 얇아 투명한 것을

제외하고는, 상기 9 및 10 에 기술된 것과 동일한 물질로 이루어진다. 층 두께는 50 nm 미만, 바람직하게는 30 nm 미만, 더욱 바람직하게는 10 nm 미만이다. 추가의 투명 물질, 예를 들면 ITO (인듐 주석 산화물), IZO (인듐 아연 산화물) 등을 상기 투명 캐소드에 또한 적용할 수 있다.

[0032] 전술한 구조에서, 방출층 (EML)의 매트릭스 재료는 특정 역할을 수행한다. 상기 매트릭스 재료는 정공 및/또는 전자의 전하 전달을 가능하게 하거나 또는 향상시키고/시키거나, 전하 전달 재배합을 가능하게 하거나 향상시키고, 적절한 경우, 재배합에서 발생하는 에너지를 방출체에 전달하여야 한다. 인광 방출체 기재 전계발광 장치에서, 상기 역할은 현재까지 카르바졸 단위체를 함유하는 매트릭스 재료가 주도적으로 취하여 왔다.

[0033] 그러나, 카르바졸 단위체, 예를 들면, 빈번하게 사용되는 4,4'-비스(N-카르바졸릴)비페닐 (CBP)을 함유하는 매트릭스 재료는 실제로 몇가지 단점을 갖는다. 그 단점은, 특히, 상기 물질을 사용하여 제조된 장치의 자주 짧거나 매우 짧은 수명 및 낮은 전력 효율에 이르게 하는 빈번하게 높은 정격 전압에서 볼 수 있다. 또한, 유력한 이유로, CBP 가 청색 방출 전계발광 장치용으로 불안정하고, 이는 매우 불량한 효율로 귀결된다는 것을 발견하였다. 더욱이, CBP 가 매트릭스 재료로서 사용되는 경우, 상기 장치의 구조가 매우 복잡한데, 이는 정공 차단층 및 전자 수송층이 추가로 사용되어야 하기 때문이다. 상기 추가 층이 사용되지 않는 경우는, 예를 들면, Adachi 등의 (유기 *Electronics* 2001, 2, 37)에 기재된 바와 같이, 극히 낮은 휘도에 서만 양호한 효율이 관찰되고, 적용에 필요한 보다 높은 휘도에서의 효율은 열 배 범위를 초과하여 저하된다. 따라서, 고휘도를 위해 고전압이 요구되어, 전력 효율이 매우 낮고, 이는 특히 수동 매트릭스 적용에 대해서는 부적합하다.

[0034] 이제 놀랍게도, 특정 방출체와 조합된 특정 매트릭스 재료를 사용하는 경우 특히 효율과 관련하여 및 현저하게 증가한 수명과 조합에서 선행 기술을 초과하는 뚜렷한 개선을 이룰 수 있다는 것을 발견하였다. 추가적으로, 상기 매트릭스 재료를 사용하는 경우 현저하게 단순화된 OLED 의 층 구조가 가능한데, 이는 별도의 정공 차단층이나 별도의 전자 수송 및/또는 전자 주사층이 사용될 필요가 없기 때문이다. 이는 엄청난 기술적 잇점이다.

[0035] 인광 방출체를 포함하는 OLED 에서의 하기 매트릭스 재료의 용도는 기초 혼합물과 마찬가지로 신규한 것이다. 방출 물질 자체로서 또는 형광 방출체와 결합된 방출층 내의 물질로서의, 간단한 장치에서의 유사 물질의 용도는 문헌 (예를 들면: JP 06192654)에 종종 참고로써 기재되어 있다. OLED 에서 또한 사용될 수 있는 스피로비플루오렌의 아로일 유도체가 또한 기재되어 있으나 (WO 04/013080), 삼중 방출, 인광 발광 또는 그를 위한 매트릭스 재료에 대한 언급이 없어, 이는 우연한 개시로서 평가될 수 있다. 하기의 본 발명의 신규성은 전술한 기재에 의해 배제되지 않는데, 이는 인광 방출체와 조합된 OLED 에서의 하기 매트릭스 재료의 용도가 신규한 것이기 때문이다.

발명의 상세한 설명

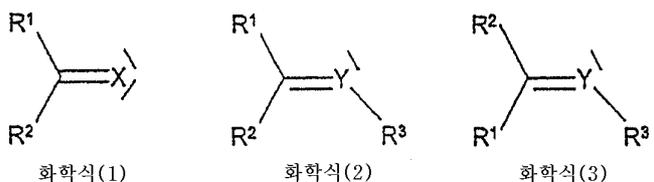
[0036] 본 발명은 하기를 포함하는 혼합물을 제공한다:

[0037] · Q 가 하나 이상의 비결합 전자쌍을 가지고 원소 O, S, Se 또는 N 을 나타내는 C=Q 형태의 구조 단위체를 포함하고, 또한 몇몇 경우에 유리형 (glasslike) 층을 형성할 수 있는 하나 이상의 매트릭스 재료 A; 및

[0038] · 방출이 가능하고, 적절한 여기 (excitation) 시 발광하고 원자 번호 20 초과인 하나 이상의 원소를 함유하는 화합물인 하나 이상의 방출 물질 B.

[0039] 본 발명의 혼합물은 바람직하게는 순수 물질 A 의 유리 전이 온도 T_g 가 70 °C 초과, 바람직하게는 100 °C 초과, 더욱 바람직하게는 130 °C 초과인 하나 이상의 매트릭스 재료 A 를 포함하는 것이다.

[0040] 전술한 혼합물에 존재하는 매트릭스 재료 A 는 바람직하게는 하기 화학식 (1), 화학식 (2) 및/또는 화학식 (3) 의 화합물 중 하나 이상이다:



[0041]

[0042] {식 중, 기호 및 지수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0043] X 는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하고, O, S 또는 Se 이고;

[0044] Y 는 각각의 경우에서 N 이고;

[0045] R¹, R², R³ 은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하고, H, CN, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기가 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁵- 또는 -CONR⁶- 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 알킬아미노기 또는 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 상의 또는 상이한 2 개의 고리 상의 복수의 치환기 R¹ 및/또는 R¹, R² 가 함께 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고 (단, R¹ = R² = R³ ≠ 수소이다);

[0046] R⁴, R⁵, R⁶ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H 또는 탄소수 1 내지 20 인 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다}.

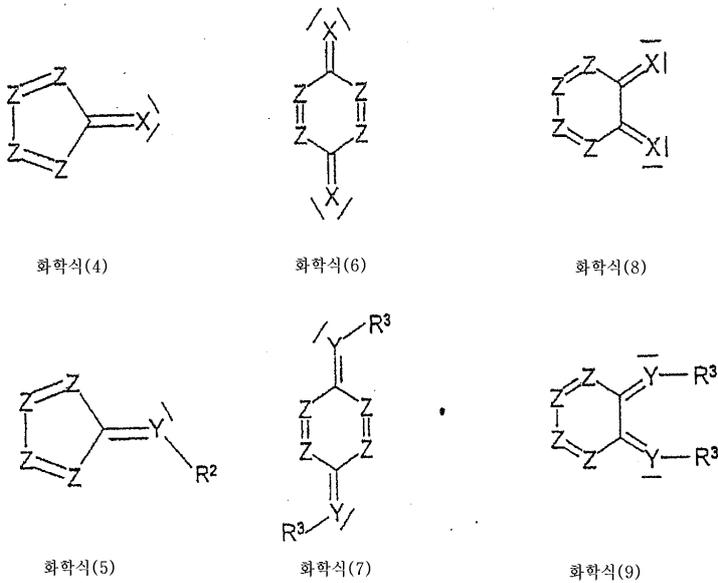
[0047] 본 발명의 문맥상, 방향족 또는 이중방향족계는, 반드시 방향족 또는 이중방향족기만을 함유하지는 않고 복수의 방향족 또는 이중방향족기가 짧은 비방향족 단위체 (원자의 10% 미만, 바람직하게는 원자의 5% 미만), 예를 들면 sp³-혼성 C, O, N 등으로 삽입될 수 있는 계를 또한 의미하는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 예를 들면, 방향족계는 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디페닐 에테르 등과 같은 계를 의미하는 것으로 또한 이해되어야 한다.

[0048] 비록 상기 정의로부터 명백하다 할지라도, 상기 R¹ 또는 R² 라디칼이 또한 치환 또는 비치환 비닐기 또는 상응하는 유도체일 수 있다는 것, 즉, 화학식 (1) 의 화합물이 또한 α,β-불포화 카르보닐 화합물일 수 있거나, 화학식 (2) 또는 (3) 의 화합물이 또한 α,β-불포화 이민일 수 있다는 것을 다시 한번 여기서 확실하게 지적한다.

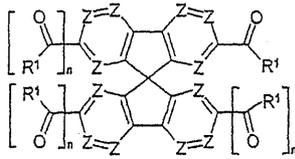
[0049] 화학식 (1) 내지 (3) 의 특히 적합한 화합물은 평면 구조를 갖지 않는 화합물임을 발견하였다. C=Q 형태의 구조 단위체 상에서, 적절한 치환기는 전체 구조를 평면으로부터 벗어나도록 할 수 있다. 이는 R¹, R² 및/또는 R³ 치환기 중 하나 이상이 하나 이상의 sp³-혼성 탄소, 규소, 게르마늄 및/또는 질소 원자를 함유하여, 대략 4 면체형 또는 질소의 경우는 피라미드형의 결합 구조를 갖는 경우에 특히 해당된다. 평면형으로부터 뚜렷하게 벗어나도록 하기 위하여, 하나 이상의 sp³-혼성 원자가 2 차, 3 차 또는 4 차 원자인 경우가 바람직하고, 탄소, 규소 또는 게르마늄의 경우는 3 차 또는 4 차 원자가 더욱 바람직하고, 4 차 원자가 가장 바람직하다. 2 차, 3 차 또는 4 차 원자는 각각 수소 이외의 치환기를 2 개, 3 개 또는 4 개 갖는 원자를 의미하는 것으로 이해된다.

[0050] 방향족(들)에, 바람직하게는 2- 및/또는 2,7- 및/또는 2,2'- 및/또는 2,2',7,7'-위치를 통해 결합된 9,9'-스피로비플루오렌 유도체, 바람직하게는 2- 및/또는 2,7-위치를 통하여 결합된 9,9-이중치환된 플루오렌 유도체, 바람직하게는 9- 및/또는 10-위치를 통하여 결합된 6,6- 및/또는 12,12-디- 또는 4중치환된 인데노플루오렌 유도체, 트립티센 유도체, 바람직하게는 2- 및/또는 2,7- 및/또는 3- 및/또는 3,6-위치를 통해 결합된 디히드로페난트렌 유도체 또는 바람직하게는 p-위치를 통하여 결합된 헥사아릴벤젠 유도체를 R¹ 내지 R³ 라디칼 중 하나 이상에 함유하는 화합물이 더욱 바람직하다.

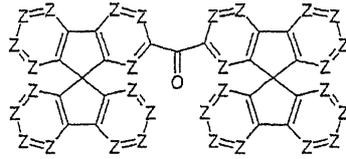
- [0051] R^1 내지 R^3 라디칼 중 하나 이상에 9,9'-스피로비폴루오렌 유도체를 함유하는 화합물이 특히 바람직하다.
- [0052] R^1 내지 R^3 라디칼 중 하나 이상에 치환 또는 비치환된 2-비페닐 또는 치환 또는 비치환된 2-비페닐 에테르를 함유하는 화합물이 또한 더욱 바람직하다.
- [0053] 수지상 구조 (dendritic structure)를 갖는 화합물이 더욱 바람직하다. 예를 들면, 문헌 [N. Nakamura 등, *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1484] 또는 [K. Matsuda 등, *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5550]에 따라 수득가능한 1,3,5-삼중치환된 벤젠 케톤 및 상응하는 올리고 케톤이 또한 바람직하다.
- [0054] 오해가 없도록 하기 위하여, C=Q 구조 단위체를 갖는 매트릭스 재료가 고리 내에 부분 C=N 이중 결합을 함유하는 방향족계, 예를 들면 피리미딘, 피라진 등을 의미하는 것이 물론 아님을 여기서 강조한다.
- [0055] 또한, 하기 (4) 내지 (9) 의 화합물 중 하나 이상을 매트릭스 재료 A 로서 포함하는 혼합물이 바람직하다:



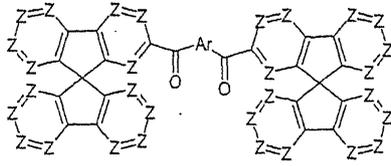
- [0056]
- [0057] (식 중, 기호 X, Y, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 화학식 (1) 내지 (3) 에서 정의된 바와 같고,
- [0058] Z 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, CR^1 또는 N 이다).
- [0059] X 가 각각의 경우에 O 또는 S 이고;
- [0060] Y 가 각각의 경우에 N 이고;
- [0061] Z 가 각각의 경우에 CR^1 이고;
- [0062] R^1 , R^2 , R^3 가 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, 탄소수 1 내지 40 이고, 바람직하게는 케토 또는 이민 관능기에 대한 α -위치에 수소 원자가 없고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^4$, $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$ 또는 $-CONR^6-$ 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 알킬기이거나, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R^1 및/또는 R^1 , R^2 가 함께 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고,
- [0063] R^4 , R^5 , R^6 은 각각 화학식 (1) 내지 (3)에 기재된 바와 같은, 상기 화학식 (1) 내지 (9) 로 기재된 매트릭스 재료 A 중 하나 이상을 함유하는 유기 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0064] 또한, 하기 화학식 (10) 내지 (15)의 화합물 중 하나 이상을 매트릭스 재료 A 로서 함유하는 혼합물이 바람직하다:



화학식(10)

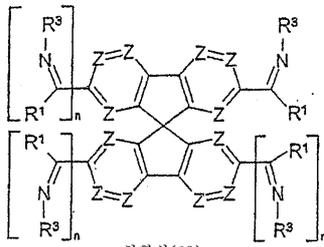


화학식(11)

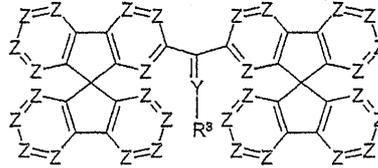


화학식(12)

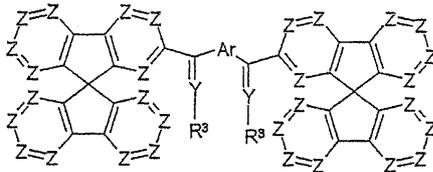
[0065]



화학식(13)



화학식(14)



화학식(15)

[0066]

[0067]

(식 중, 기호 Z, Y 및 R¹ 내지 R⁶ 은 각각 화학식 (1) 내지 (9) 에 기재된 바와 같이 정의되고, 추가의 기호 및 지수는 하기와 같다:

[0068]

Ar 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고 탄소수 2 내지 40, 바람직하게는 탄소수 4 내지 30 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R¹ 이 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고;

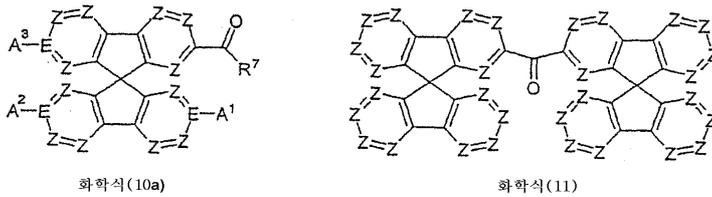
[0069]

n 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 0 또는 1 이다).

[0070]

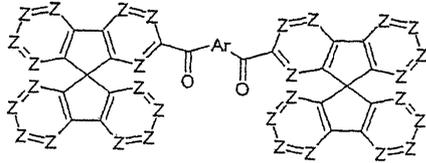
화학식 (10) 내지 (15)의 상기 물질이 바람직한 이유는 특히 그들의 높은 유리 전이 온도 때문이다. 치환 패턴에 따라, 상기는 대표적으로 70 °C 초과이고, 통상적으로는 100 °C 초과이다.

[0071] 본 발명은 또한 하기 화학식 (10a) 내지 (15) 의 신규 화합물을 제공한다:

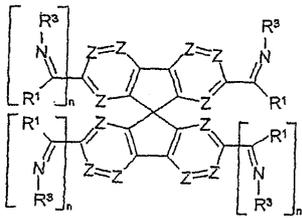


화학식 (10a)

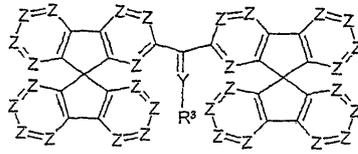
화학식 (11)



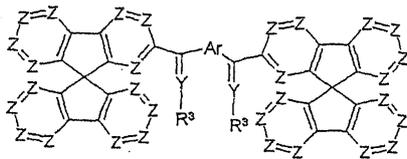
화학식 (12)



화학식 (13)



화학식 (14)



화학식 (15)

[0072]

[0073] [식 중, 기호 Z, Y, Ar 및 R¹ 내지 R⁶ 은 각각 상기 정의된 바와 같고, 사용된 추가 기호는 하기와 같다:

[0074] E 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, C 또는 N 이고;

[0075] R⁷ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 CH₂ 기가 또한 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁴ 또는 -CONR⁴- 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 또한 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 알킬, 알콕시 또는 알킬아미노기 (단, 수소 원자는 카르보닐기에 대한 α-위치에 결합되지 않는다) 또는, 임의로 할로젠, 알킬, 트리플루오로메틸, 히드록실, -SH, -S-알킬, 알콕시, 니트로, 시아노, -COOH, -COO알킬, -NH₂, -N알킬, 벤질 또는 벤조일로 치환될 수 있는 방향족기, 또는 탄소수 2 내지 40, 바람직하게는 탄소수 4 내지 30 이고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 복수의 치환기 R¹ 이 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 보다 큰 방향족계, 예를 들면, 9,9'-스피로비플루오렌, 플루오렌, 트리아릴아민 등이고;

[0076] A¹ 은 각각의 경우에서 X=C 인 경우 R⁸ 또는 CO-R⁷ 이고, X=N 인 경우 자유 전자쌍이고;

[0077] A² 는 각각의 경우에서 X=C 인 경우 R⁸ 또는 CO-R⁷ 이고, X=N 인 경우 자유 전자쌍이고;

[0078] A³ 는 각각의 경우에서 X=C 인 경우 R⁸ 또는 CO-R⁷ 이고, X=N 인 경우 자유 전자쌍이고;

[0079] R⁸ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기가 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁴- 또는 -CONR⁴- 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있는 직쇄형 또는 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 탄소수

1 내지 40 이고 하나 이상의 수소 원자가 F, Cl, Br, I 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R¹ 및/또는 R¹/R⁴ 가 함께 차례로 단일 또는 복수고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이종방향족계이다 (단, 화학식 (10a)의 화합물에 관하여는 하기 조합만이 기재된 기호에 대해 허용되고, R⁸ 및 R⁴ 는 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있다:

- [0080] · R⁷ 이 α-수소 원자가 없는 알킬기인 경우, 기호 Z, E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- [0081] · R⁷ 이 방향족기이고 하나 이상의 Z 가 N 인 경우, 기호 E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- [0082] · R⁷ 이 방향족기이고 하나 이상의 Z 가 CR¹ (여기서, R¹ 은 H 이외의 것이다)인 경우, 기호 E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- [0083] · R⁷ 이 방향족기이고 모든 Z 가 CH 이고 하나 이상의 기호 E 가 N 인 경우, 기호 A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- [0084] · R⁷ 이 방향족기이고 모든 Z 가 CH 이고 모든 E 가 C 인 경우, 기호 A¹, A² 및/또는 A³ 중 하나 이상은 알킬 이외의 R⁸ 기이어야 하고, 2 개의 다른 기는 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있고;
- [0085] · R⁷ 이 방향족기이고, 모든 Z 가 CH 이고, 모든 E 가 C 이고, 2 개의 기호 A¹ 및 A² 가 상기 정의에 따라 자유롭게 선택되고, 2 개의 기호 중 하나 이상은 H 이외의 기인 경우, 기호 A³ 은 CO-R⁷ 기 (여기서 R⁷ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있다)이고;
- [0086] · R⁷ 이 보다 큰 방향족계, 예를 들면 플루오렌, 스피로비플루오렌, 트리아릴아민 등인 경우, 기호 Z, E, A¹, A² 및 A³ 은 상기 정의에 따라 자유롭게 선택될 수 있다}].
- [0087] 명확하게 하기 위하여, 화학식 (10a)의 화합물에 대한 기호 R⁷, Z, E, A¹, A² 및 A³ 의 허용 조합을 표 1 에 수록하였다.

표 1

[0088] 화학식 (10a) 화합물에 대한 기호 R⁷, Z, E, A¹, A² 및 A³ 의 가능 조합

R ⁷	Z	E	A ¹	A ²	A ³
α-H 없는 알킬	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것
방향족기	하나 이상의 Z = N	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것
방향족기	하나 이상의 Z = CR ¹ (여기서, 하나 이상의 R ¹ 이 수소가 아님)	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것
방향족기	모든 Z = CH	하나 이상의 E = N	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것
방향족기	모든 Z = CH	모든 E = C	R ⁸ 은 알킬이 아님	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것
방향족기	모든 Z = CH	모든 E = C	상기 정의에 따른 임의의 것	R ⁸ 은 알킬이 아님	상기 정의에 따른 임의의 것

방향족기	모든 Z = CH	모든 E = C	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	R ⁸ 은 알킬이 아님
방향족기	모든 Z = CH	모든 E = C	H 가 아닌, 상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	CO-R ⁷ (R ⁷ 은 상기 정의에 따름)
방향족기	모든 Z = CH	모든 E = C	상기 정의에 따른 임의의 것	H 가 아닌, 상기 정의에 따른 임의의 것	CO-R ⁷ (R ⁷ 은 정의에 따름)
보다 큰 방향족계 (예를 들면, 플루오렌, 스피로비플루오렌, ...)	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것	상기 정의에 따른 임의의 것

[0089] 하나 이상의 R⁷ 기가 보다 큰 방향족계, 예를 들면 플루오렌, 스피로비플루오렌, 아틸아민 등을 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0090] 하나 이상의 R⁷ 기가 α-수소 원자가 없는 상기 정의된 바와 같은 알킬기인 화합물이 또한 바람직하다.

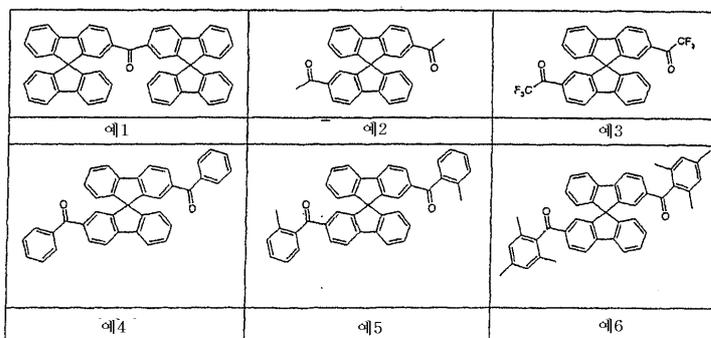
[0091] 기호 A, B 및/또는 D 중 하나 이상이 방향족 또는 이중방향족계인 화합물이 또한 바람직하다.

[0092] 하나 이상의 스피로비플루오렌 단위체를 함유하는 화합물이 또한 바람직하다.

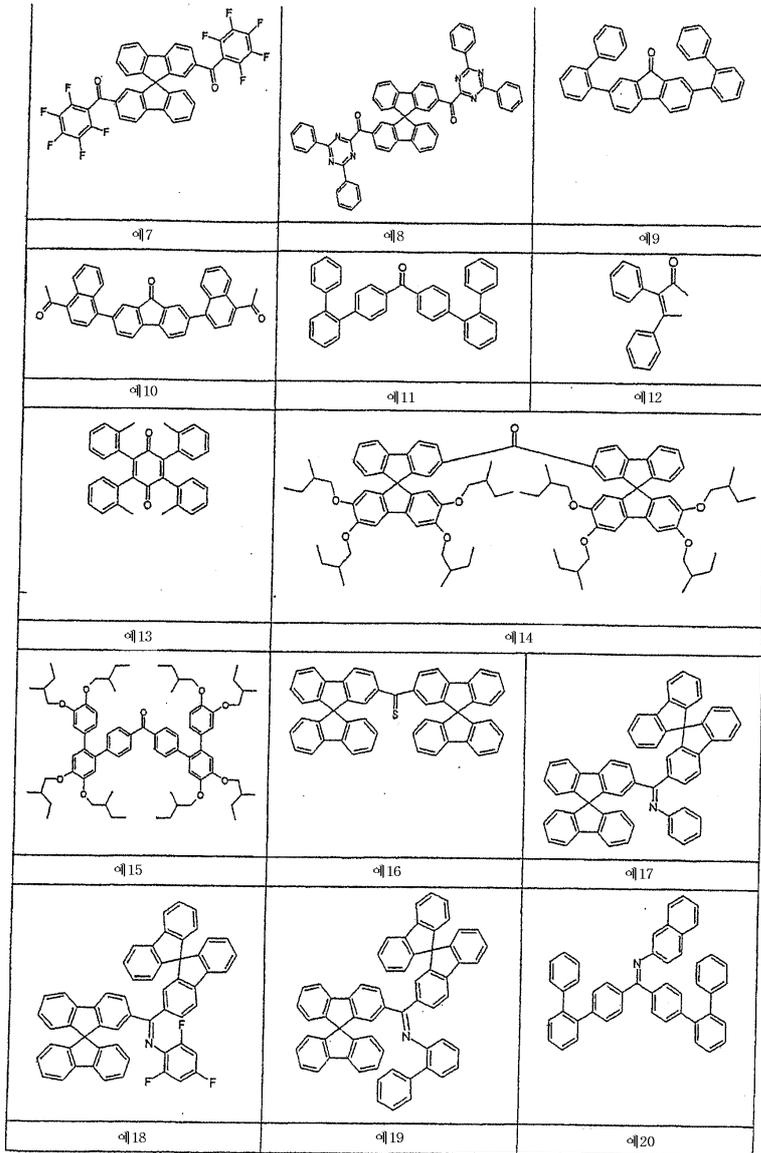
[0093] 기호 Z 또는 E 중 하나 이상이 N 인 화합물이 또한 바람직하다.

[0094] 하나 이상의 케토 관능기를 함유하는 화합물, 즉, 디케톤 또는 올리고케톤이 또한 바람직하다.

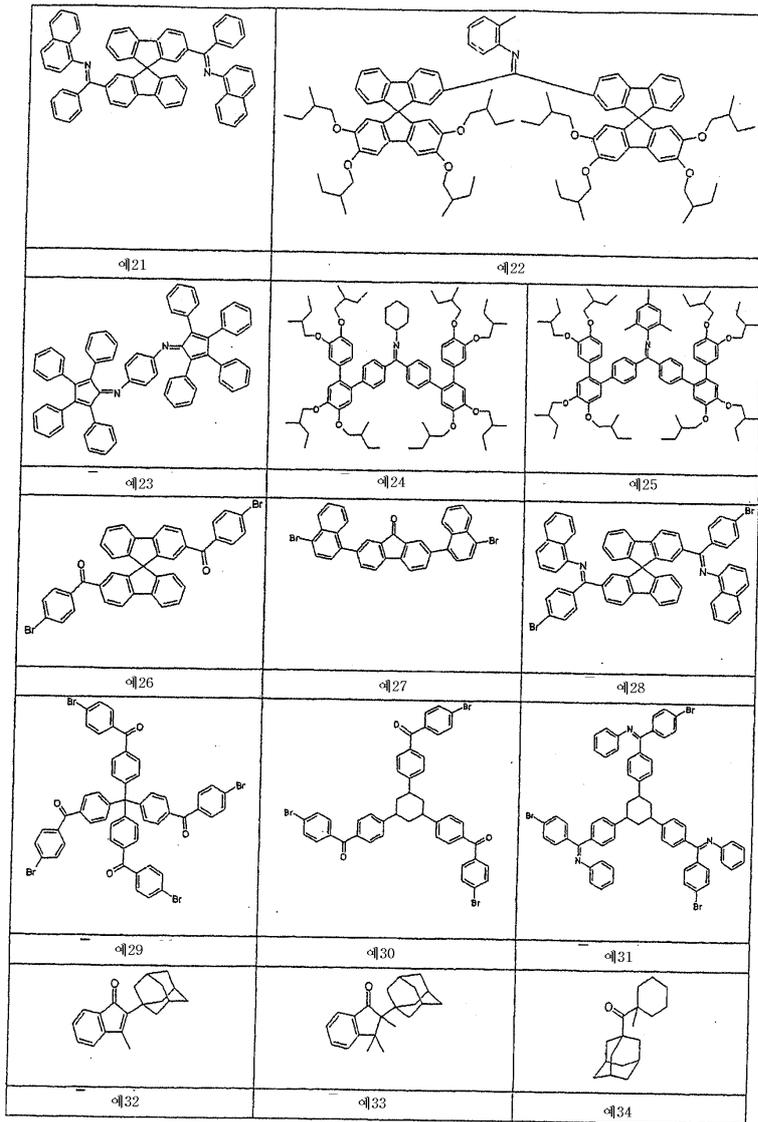
[0095] 본 발명은 하기 매트릭스 재료 A 의 예에 의해 더욱 상세히 설명되나, 본 발명을 이로써 제한하고자 하는 의도가 아니다. 당업자는 어떠한 발명 활동 없이 본 명세서 및 예시된 예로부터 추가의 매트릭스 재료를 제조할 수 있고, 본 발명 혼합물 내에 이를 사용할 수 있다.



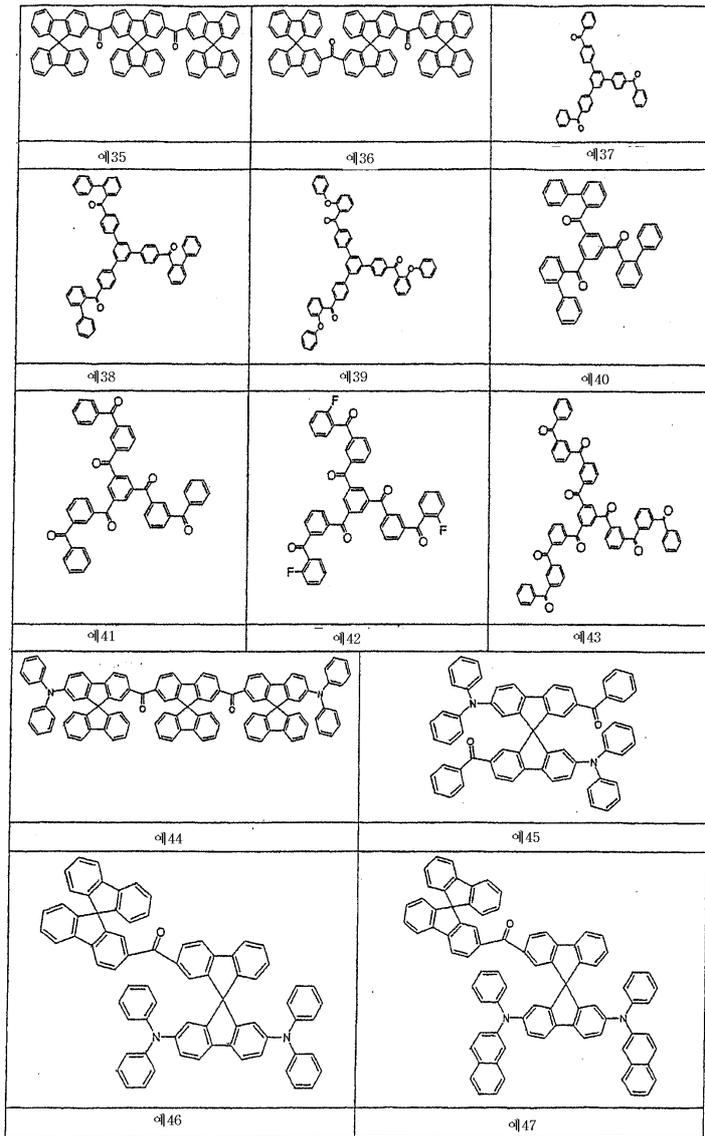
[0096]



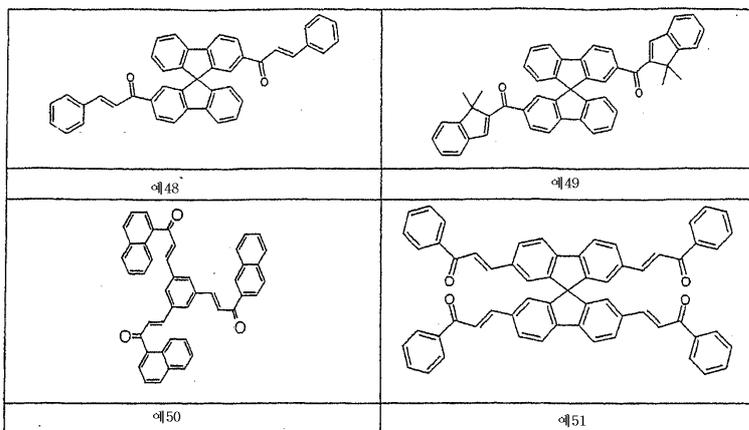
[0097]



[0098]



[0099]



[0100]

[0101]

예를 들면, 예 26, 27 및 28 에 따른 상기 매트릭스 재료 A 는 또한, 예를 들면 상응하는 공역, 반공역 또는 비공역 중합체를 수득하기 위한 공단량체로서, 또는 예를 들면 예 29, 30 및 31 에 따른 상기 매트릭스 재료 A 는 덴드리머 (dendrimer)의 코어 (core)로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상응하는 중합은 할로젠 관능성을 통해 달성된다. 예를 들면, 상기는 특히 (예를 들면, EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따라) 가용성 폴리플루오렌, (예를 들면, EP 707020 또는 EP 894107 에 따라) 폴리-스피로비플루오렌, (예를

들면, WO 92/18552 에 따라) 폴리-파라-페닐렌, (예를 들면, EP 1028136 에 따라) 폴리카르바졸 또는 폴리티오펜으로 중합될 수 있다.

[0102] 화학식 (1) 또는 (15) 의 구조 단위체 중 하나 이상을 함유하는, 상기 공액, 반공액 또는 비공액 중합체 또는 덴드리머는 유기 전계발광 장치 내에 매트릭스 재료로서 사용될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 매트릭스 재료 A 는 또한, 예를 들면 전술한 반응 양식에 의해 더욱 관능화되어, 확장된 매트릭스 재료 A 로 전환될 수 있다. 본원에서, 그 예에는 스즈키 (SUZUKI)에 따라 아릴보론산을 사용한 또는 하트위그-부쉬왈드 (HARTWIG-BUCHWALD)에 의해 아민을 사용한 관능화가 포함된다.

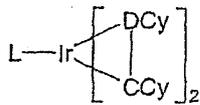
[0103] 관능성 물질로서의 용도를 발견하기 위해, 적절한 경우 방출체 B 와 함께, 본 발명의 매트릭스 재료 A 또는 그의 혼합물, 또는 매트릭스 재료 A 를 함유하는 중합체 또는 덴드리머를, 진공 증발과 같은 당업자에게 익숙한 통상적으로 공지된 방법, 운반 기체 스트림 내에서의 또는 스펀코팅 (spincoating)에 의한 용액으로부터의 증발 또는 각종 프린팅 방법 (예를 들면 잉크젯 (inkjet) 프린팅, 오프셋 (offset) 프린팅, LITI 프린팅 등)에 의해 필름의 형태로 기판에 도포한다.

[0104] 프린팅 방법이 제조의 확장성 (scalability) 면에서 및 사용된 혼합층 내의 혼합 비율 조정 면에서 유리하게 사용될 수 있다.

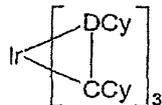
[0105] 전술한 매트릭스 재료를 인광 방출체와 조합하여 사용한다. 상기 혼합물은, 적절한 여기 시 발광하고, 원자 번호가 20 초과, 바람직하게는 38 초과 84 미만, 더욱 바람직하게는 56 초과 80 미만인 하나 이상의 원자를 또한 함유하는 것을 특징으로 하는 화합물 중 하나 이상의 방출체 B 로서의 존재를 특징으로 한다.

[0106] 전술한 혼합물 중에 사용되는 인광 방출체는 바람직하게는 폴리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물이다.

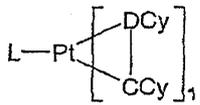
[0107] 특히 바람직한 혼합물은, 방출체 B 로서, 하기 화학식 (16) 내지 (19) 의 화합물 중 하나 이상을 포함한다:



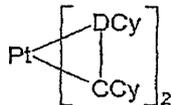
화학식 (16)



화학식 (17)



화학식 (18)



화학식 (19)

[0108]

[0109] (식 중, 사용된 기호는 하기와 같다:

[0110] DCy 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 하나 이상의 공여 원자, 바람직하게는 질소 또는 인 (상기 원자를 통하여 고리형 기가 금속 원자에 결합된다)을 함유하고, 차례로 하나 이상의 치환기 R⁹ 를 함유할 수 있는 고리형 기이고; DCy 및 CCy 기는 공유 결합을 통하여 서로 결합되고;

[0111] CCy 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 탄소 원자 (상기 원자를 통하여 고리형 기가 금속에 결합된다)를 함유하고, 차례로 하나 이상의 치환기 R⁹ 를 함유할 수 있는 고리형 기이고;

[0112] R⁹ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, 탄소수 1 내지 40 이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기가 -CR⁴=CR⁴-, -C≡C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁵- 또는 -CONR⁶- 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자가 F 로 치환될 수 있는 직쇄형 또는 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기, 또는 탄소수 4 내지 40 이고, 하나 이상의 비방향족 R⁹ 라디칼로 치환될 수 있고, 동일 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R⁹ 가 함께 차례로 추가의 단일 또는 복수고리형 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 이중방향족계이고;

[0113] L 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 두 자리 (bidentate) 킬레이트 리간드, 바람직하게는 디케토네이트

리간드이고;

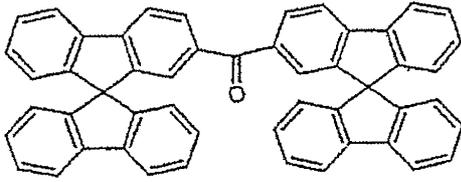
- [0114] R^4 , R^5 , R^6 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다).
- [0115] 전술한 방출체의 예는, 예를 들면, 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/099959, WO 03/084972, WO 03/040160, WO 02/081488, WO 02/068435 및 DE 10238903.9 (이는 참고로서 본 출원의 일부로 간주된다) 로부터 얻을 수 있다.
- [0116] 본 발명 혼합물은 방출체 B 및 매트릭스 재료 A 의 전체 혼합물에 대하여 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 3 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 특히는 7 내지 20 중량% 로 방출체 B 를 함유한다.
- [0117] 본 발명은 추가로, 매트릭스 재료 A 및 방출 물질 B 의 본 발명 혼합물을 포함하는 전자 부품, 특히, 유기 전계발광 장치 (OLED), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET) 또는 다른 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)를 제공한다. 하나 이상의 매트릭스 재료 A 및 방출 가능한 하나 이상의 방출 물질 B 의 본 발명 혼합물을 포함하는 방출층 (EML)을 갖는 유기 전계발광 장치가 바람직하다.
- [0118] 방출층 (EML)에 하나 이상의 본 발명 혼합물을 함유하고, 순수한 물질인 매트릭스 재료 A 의 유리 전이 온도 T_g 가 70 °C 를 초과하는 유기 전계 발광 장치가 특히 바람직하다.
- [0119] 캐소드, 애노드 및 방출층 외에, 유기 전계 발광 장치는 추가 층, 예를 들면 정공 주사층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층 및/또는 전자 주사층을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 층 각각이 반드시 존재할 필요는 없다는 것이 지적되어야 한다.
- [0120] 예를 들면, 별도의 정공 차단층이나 별도의 전자 수송층을 함유하지 않는 OLED 가 전계발광에서의 매우 양호한 결과, 특히 다시 한번 뚜렷하게 저하된 전압 및 더욱 높은 전력 효율을 나타낸다는 것을 발견하였다. 이는, 정공 차단층 및 전자 수송층이 없이 카르바졸 함유 매트릭스 재료를 갖는 상응하는 OLED 가 특히, 높은 휘도에서, 매우 낮은 전력 효율만을 나타내기 때문에 특히 놀라운 것이다 (Adachi 등, *Organic Electronics* 2001, 2, 37 참조). 따라서, 본 발명은 추가로 정공 차단층을 사용하지 않고 전자 수송층을 직접 접합시키거나, 또는 정공 차단층 및 전자 수송층을 사용하지 않고 전자 주입층 또는 캐소드를 직접 접합시키는, 본 발명 혼합물을 포함하는 유기 전계발광 장치를 제공한다.
- [0121] 또한, 임의의 별도의 정공 주사층을 함유하지 않고, 오직 하나 이상의 정공 수송층 (트리아릴아민층) 만을 애노드 상에 직접 함유하는 OLED 가 유사하게 전계발광에서 매우 양호한 결과를 나타낸다는 것을 발견하였다. 따라서, 상기 구조는 또한 본 발명 주제의 일부분을 형성한다.
- [0122] 본 발명의 유기 전계발광 장치는, 매트릭스 재료로서 CBP 를 포함하는 선행기술의 OLED 보다 높은 효율, 뚜렷하게 연장된 수명 및, 특히 정공 차단층 및 전자 수송층을 사용하지 않은 상태에서 뚜렷하게 저하된 정격 전압 및 높은 전력 효율을 나타낸다. 추가적으로, 정공 차단 및 전자 수송층의 삭제는 OLED 의 구조를 뚜렷하게 단순화시키고, 이는 상당한 기술적 잇점을 제공한다.
- [0123] 본 발명의 매트릭스 재료 A 및 방출 물질 B 의 혼합물의 바람직한 구현에는 또한 본 발명의 전자 부품, 특히 유기 전계발광 장치 (OLED), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)에 적용된다. 불필요한 반복을 피하기 위해, 또 다른 나열은 여기서 생략한다.
- [0124] 본 출원의 본문 및 하기 실시예에서, 유기 발광 다이오드 및 그에 상응하는 디스플레이만이 목적된다. 설명을 상기로 한정함에도 불구하고, 당업자는 임의의 추가적 발명 활동 없이, 특히 OLED 와 유사하거나 또는 관련된 적용에서, 본 발명 혼합물로부터 상응하는 본 발명 층을 제조하고 사용할 수 있다.

실시예

[0125] **1. 매트릭스 재료 A 의 합성:**

[0126] 달리 언급되지 않는 한, 하기 합성은 보호 기체 분위기 하에 건조 용매 중에서 수행되었다. 반응물을 ALDRICH 사로부터 구입하였다 [구리(I) 시아나이드, 아세틸 클로라이드, N-메틸피롤리돈 (NMP)]. 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌, 2,7-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌 (J. Pei 등, *J. Org. Chem.* 2002, 67(14), 4924-4936) 및 9,9'-스피로비플루오렌-2,2'-디카르보닐 클로라이드 (V.A. Montero 등, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32(39), 5309-5312)을 문헌의 방법에 의해 제조하였다.

[0127] 실시예 1: 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤



[0128]

[0129] A: 2-시아노-9,9'-스피로비플루오렌

[0130] 1100 ml 의 NMP 중 158.1 g (0.4 몰) 의 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌 및 89.6 g (1 몰) 의 구리(I) 시아나이드 현탁액을 160 °C 로 16 시간 동안 가열하였다. 30 °C 로 냉각시킨 후에, 혼합물을 1000 ml 의 암모니아 포화 수용액과 혼합시키고, 추가로 30 분 동안 교반하였다. 침전물을 석션(suction)으로 여과시키고, 300 ml 의 암모니아 포화 수용액으로 3 회 세척하고, 300 ml 의 물로 3 회 세척하고, 석션-건조시켰다. 고체물을 1000 ml 의 디클로로메탄에 용해시킨 후에, 용액을 소듐 술페이트 상에서 건조시키고, 실리카 겔을 통하여 여과시키고, 농축 건조시켰다. 상기와 같이 수득된 조 생성물을 디옥산:에탄올 (400 ml:750 ml)로부터 한 번 재결정하였다. 결정을 감압 하에 80 °C 에서 건조시킨 후, 이론적으로 59.3% 에 해당하는, 81.0 g (237 mmol)을 수득하였다.

[0131] ¹H NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.92-7.85 (m, 4 H), 7.66-7.65 (m, 1 H), 7.44-7.39 (m, 3 H), 7.22-7.19 (m, 1 H), 7.15-7.11 (m, 2 H), 6.99-6.98 (M, 1 H), 6.79-6.78 (m, 1 H), 6.69-6.67 (m, 2 H).

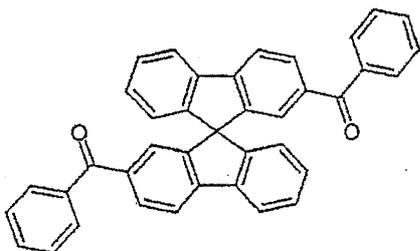
[0132] B: 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)케톤

[0133] 1000 ml 의 THF 중 98.8 g (250 mmol) 의 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌 및 6 ml 의 1,2-디클로로에탄 용액 및 7.1 g (290 mmol)의 마그네슘으로부터, 상응하는 그리나드 (grignard) 시약을 끓는점에서 제조하였다. 300 ml 의 THF 및 1000 ml 의 톨루엔 혼합물 중 85.4 g (250 mmol)의 2-시아노-9,9'-스피로비플루오렌 용액을 0 내지 5 °C 에서 15 분에 걸쳐 상기 그리나드 용액에 적가하였다. 후속하여, 상기 혼합물을 6 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 냉각 후에, 35 ml 의 10 N HCl, 400 ml 의 물 및 600 ml 의 에탄올 혼합물을 서서히 적가하였다. 실온에서 16 시간 동안 교반시킨 후에, 고체물을 석션으로 여과시키고, 200 ml 의 에탄올로 3 회 세척하였다. 상기 고체물을 NMP (5 ml/g)로부터 4 회 재결정시키고, 후속적으로 고온의 진공 하에 승화시켰다 (T = 385 °C, p = 5 x 10⁻⁵ mbar). HPLC 에 의한 순도 > 99.9% 에서의 수율이 52.1 g (79 mmol) 이었고, 이는 이론치의 31.6% 에 해당하였다.

[0134] T_g = 165 °C, T_m = 385 °C.

[0135] ¹H NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.87-7.85 (m, 2H), 7.83-7.81 (m, 4H), 7.78-7.86 (m, 2H), 7.60-7.58 (m, 2H), 7.39-7.34 (m, 6H), 7.18-7.17 (m, 2H), 7.16-7.13 (m, 2H), 7.10-7.07 (m, 4H), 6.34-6.32 (m, 2H), 6.70-6.69 (m, 4H).

[0136] 실시예 2: 2,2'-비스(벤조일)스피로-9,9'-비플루오렌



[0137]

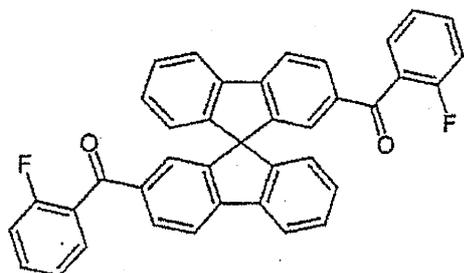
[0138] 600 ml 의 1,2-디클로로에탄 중 160.0 g (1.2 몰) 의 무수 알루미늄 클로라이드 현탁액을, 양호하게 교반하면서, 132 ml (1.1 몰)의 벤조일 클로라이드와 적가하면서 혼합하였다. 600 ml 의 1,2-디클로로에탄 중 158.2 g (0.5 몰)의 스피로-9,9'-비플루오렌 용액을, 온도가 25 °C 를 초과하지 않을 정도의 속도로 상기 혼합물에 적가하였다. 전체를 첨가한 후, 상기 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상

기 반응 혼합물을 충분히 교반된 1000 g 의 얼음 및 260 ml 의 2N 염산의 혼합물에 부었다. 유기상을 제거하고, 500 ml 의 물로 2 회 세척하였다. 유기상을 대략 200 ml 의 부피로 농축시키고, 500 ml 의 에탄올을 첨가시킨 후, 형성된 미세 결정질 침전물을 석션으로 여과시키고, 에탄올로 세척하였다. 상기 고체물을 톨루엔으로 반복하여 재결정시키고, 이어서, 고온 진공 하에서 승화시켰다 ($T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar). HPLC 에 의한 순도 >99.9% 에서의 수율은 191.5 g (365 mmol)이었고, 이는 이론치의 73.0 % 에 해당하였다.

[0139] $T_g = 99\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = 281\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0140] $^1\text{H NMR (CDCl}_3)$: δ [ppm] = 7.90 (m, 4H), 7.78 (m, 2H), 7.67 (m, 4H), 7.51 (m, 2H), 7.43-7.37 (m, 6H), 7.31 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 6.78 (m, 2H).

[0141] 실시예 3: 2,2'-비스(2-플루오로벤조일)스피로-9,9'-비플루오렌



[0142]

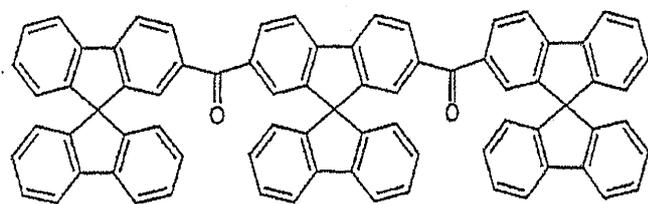
[0143] 실시예 2 와 유사한 방법. 174.4 g (1.1 몰) 의 2-플루오로벤조일 클로라이드를 사용. 고체물을 부타논 및 톨루엔으로부터 반복하여 재결정시키고, 이어서, 고온 진공 하에서 승화시켰다 ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar). HPLC 에 의한 순도 >99.9% 에서의 수율은 192.8 g (344 mmol)이었고, 이는 이론치의 68.8% 에 해당하였다.

[0144] $T_g = 96\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = 228\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0145] $^1\text{H NMR (CDCl}_3)$: δ [ppm] = 7.90 (m, 4H) , 7.77 (m, 2H) , 7.48-7.40 (m, 6H), 7.37 (m, 2H), 7.21-7.18 (m, 4H), 7.09 (m, 2H), 6.77 (M, 2H).

[0146] $^{19}\text{F } \{^1\text{H}\} \text{NMR (CDCl}_3)$: δ [ppm] = -111.7 (s)

[0147] 실시예 4: 2,7-비스(2-스피로-9,9'-비플루오레닐카르보닐)스피로-9,9'-비플루오렌



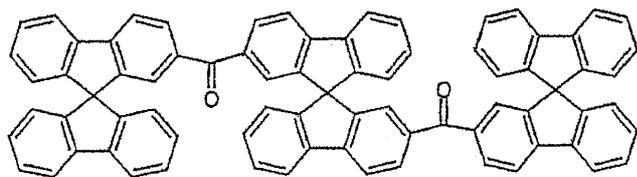
[0148]

[0149] 실시예 1B 와 유사한 방법. 59.3 g (125 mmol)의 2,7-디브로모스피로-9,9'-비플루오렌 사용. $T = 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 승화. 이론치의 61.6% 에 해당하는 수율 77.1 g (77 mmol).

[0150] $T_g = 209\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = 401\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0151] $^1\text{H NMR (CDCl}_3)$: δ [ppm] = 7.87-7.75 (m, 12H), 7.61-7.56 (m, 4H), 7.40-7.34 (m, 8H), 7.18-7.14 (m, 6H), 7.11-7.07 (m, 6H), 6.74-6.67 (m, 8H).

[0152] 실시예 5: 2,2'-비스(2-스피로-9,9'-비플루오레닐-카르보닐)스피로-9,9'-비플루오렌



[0153]

[0154] A: 9,9'-스피로비플루오렌-2,2'-디카르복사미드

[0155] 220 ml 의 암모니아 용액 (에탄올 중 2N)을, 양호하게 교반하면서, 200 ml 의 디옥산에 용해된 44.1 g (100 mmol) 의 9,9'-스피로비플루오렌-2,2'-디카르보닐 클로라이드와 적가 혼합하였다. 상기 발열 반응을 완회시킨 후에, 상기 혼합물을 추가로 2 시간 동안 교반하고, 침전 고체물을 여과하고, 100 ml 의 물과 100 ml 의 EtOH 혼합물로 1 회 세척하고, 200 ml 의 에탄올로 1 회 세척하고, 감압 하에 건조시켰다. ¹H NMR 에 의한 순도 >99.9% 에서의 수율은 37.4 g (93 mmol)이었고, 이는 이론치의 93.0% 에 해당하였다.

[0156] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.13-8.10 (m, 4H), 8.01-7.99 (m, 2H), 7.89 (br. s, 2H, NH₂), 7.47-7.44 (m, 2H), 7.23 (br. s, 2H, NH₂), 7.22-7.18 (m, 2H), 7.14 (s, 2H), 6.66-6.64 (m, 2H).

[0157] B: 2,2'-디시아노스피로-9,9'-비플루오렌

[0158] -10 °C 로 냉각된, 800 ml 의 DMF 중 36.2 g (90 mmol) 의 9,9'-스피로비플루오렌-2,2'-디카르복사미드 현탁액을 온도가 -5 °C 를 넘지 않을 정도의 속도로 52.5 ml (720 mmol)의 티오닐 클로라이드와 적가 혼합하였다. 상기 반응 혼합물을 -10 °C 에서 3 시간 동안 추가 교반하고, 이어서, 2 kg 의 얼음 및 500 ml 의 물 혼합물에 부었다. 가수분해물을 각각 500 ml 의 디클로로메탄으로 2 회 추출하였다. 배합된 유기 상을 500 ml 의 물 및 500 ml 의 소듐 클로라이드 포화 수용액으로 세척하고, 마그네슘 술페이트 상에서 건조시켰다. 유기 상을 농축시킨 후에 수득된 오일에 300 ml 의 에탄올을 첨가시킨 후에, 백색 침(針)상으로 재결정시켰다. ¹H NMR 에 의한 순도 >99.0% 에서의 수율은 29.4 g (80 mmol)이었고, 이는 이론치의 89.3% 에 해당하였다.

[0159] ¹H NMR (CDCl₂CDCl₂): δ [ppm] = 7.95 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 7.71 (dd, 2H), 7.47 (ddd, 2H), 7.24 (ddd, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.75 (d, 2H).

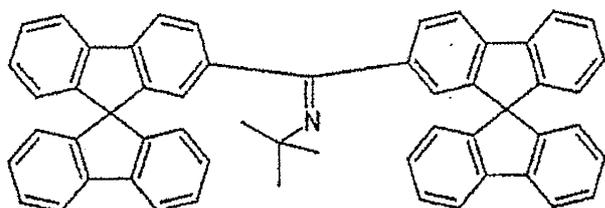
[0160] C: 2,2'-비스(2-스피로-9,9'-비플루오레닐카르보닐)스피로-9,9'-비플루오렌

[0161] 실시예 1B 와 유사한 방법. 59.3 g (150 mmol)의 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌 및 27.5 g (75 mmol)의 2,2'-디시아노스피로-9,9'-비플루오렌 사용. T = 440 °C 에서 승화. 수율은 41.2 g (41 mmol)이고, 이는 이론치의 54.8% 에 해당.

[0162] T_g = 213 °C, T_m = 430°C.

[0163] ¹H NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.89-7.86 (m, 4H), 7.82-7.78 (m, 8H), 7.60 (br. m, 4H), 7.41-7.34 (m, 8H), 7.18-7.14 (m, 8H), 7.12-7.08 (4H), 6.75-6.70 (m, 8H).

[0164] 실시예 6: 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)-N-tert-부틸이민



[0165]

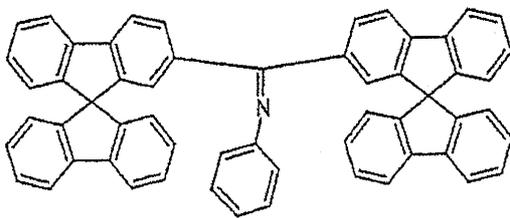
[0166] 톨루엔 중 티탄 테트라클로라이드의 2M 용액 200 ml (200 mmol)를 30 분에 걸쳐, 0 °C 로 냉각된, 105.0 ml

(1 몰)의 tert-부틸아민과 1500 ml 의 톨루엔 혼합물 중 65.8 g (100 mmol)의 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 현탁액 (제조에 관해 실시예 1 참조)에 적가하였다. 이어서, 냉각조 (cooling bath)를 제거하고, 실온에 이르게 한 후에, 반응 혼합물을 추가로 3 시간 동안 교반하고, 이어서, 환류 하에 60 시간 동안 가열하였다. 냉각 후에, 1500 ml 의 디에틸 에테르를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 추가로 12 시간 동안 교반하였다. 현탁액을 실리카 겔을 통해 여과시키고, 여과물을 농축 건조시키고, 2000 ml 의 클로로포름에 넣고 실리카 겔로 재여과시켰다. 클로로포름을 제거한 후에 잔류하는 고체물을 디옥산/에탄올 (1:2 vv, 10 ml/g)로부터 4 회 재결정하고, 이어서, 고온 진공 하에 승화시켰다 ($T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar). HPLC 에 의한 순도 >99.9% 에서의 수율은 47.8 g (67 mmol)이었고, 이는 이론치의 67.0% 에 해당하였다.

[0167] $T_g = 187\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = 369\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0168] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.89-7.72 (m, 7H), 7.62 (d, 1H), 7.37-7.26 (m, 7H), 7.11-7.01 (m, 7H), 6.98 (s, 1H), 6.71 (d, 1H), 6.64-6.59 (m, 5H), 6.44 (s, 1H), 0.83 (s, 9H).

[0169] 실시예 7: 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)-N-페닐이민



[0170]

[0171] 실시예 6 과 유사한 방법. 45.6 ml (500 mmol)의 아닐린 사용. $T = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 승화. 수율은 53.7 g (73 mmol)이고, 이는 이론치의 73.2% 에 해당.

[0172] $T_g = 159\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = 339\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0173] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.82-7.74 (m, 6H), 7.70 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.38-7.29 (m, 7H), 7.12-7.02 (m, 7H), 6.83 (t, 2H), 6.72-6.64 (m, 5H), 6.52 (d, 2H), 6.38 (s, 1H), 6.30 (d, 2H).

[0174] **2. 발명 혼합물을 포함하는 유기 전계발광 장치의 제조**

[0175] OLED 를 하기에 약속된 일반적 방법에 의해 제조하였다. 물론 이는 개개의 경우에 있어서 특수한 환경에 따라 조정되어야 한다 (예를 들면, 최적의 효율 및 색상을 달성하기 위한 층 두께의 변화).

[0176] 본 발명의 전계발광 장치를 예를 들면 하기와 같이 제조할 수 있다:

[0177] 1. ITO-코팅된 기판: 사용된 기판은 바람직하게는 이온 불순물이 소량이거나 또는 없는 ITO-코팅된 유리, 예를 들면 Merck-Balzers 사 또는 Akaii 사의 평면 유리이다. 그러나, 다른 ITO-코팅된 투명 기판, 예를 들면 유연성 플라스틱 필름 또는 적층판을 또한 사용할 수 있다. 상기 ITO 는 고 투명도와 최대 전도성이 조합되어야 한다. ITO 층 두께가 50 내지 200 nm 인 것이 특히 적합하다는 것을 발견하였다. ITO 코팅은, 바람직하게는 조도 (roughness)가 2 nm 미만인, 최대 평평도를 가져야 한다. 상기 기판을 초기에 탈이온수 중 4% Dekonex 용액으로 예비세척하였다. 이후에, 상기 ITO-코팅된 기판을 10 분 이상 동안 오존 처리하거나 수 분 동안 산소 플라즈마 처리하거나 단기간 동안 엑시머 램프 (excimer lamp)로 조사시켰다.

[0178] 2. 정공 주사층 (Hole Injection Layer = HIL): 사용된 HIL 은 중합체 또는 저분자량 물질이다. 특히 적합한 중합체는 폴리아닐린 (PANI) 또는 폴리티오펜 (PEDOT) 및 그의 유도체이다. 통상적으로, 상기는, 스퀴코팅, 잉크젯 프린팅 또는 기타 코팅 방법에 의해 층 두께가 20 내지 200 nm, 바람직하게는 40 내지 150 nm 인 박층으로 ITO 기판 상에 도포되는, 1 내지 5% 의 수성 분산액이었다. 이 후에, 상기 PEDOT- 또는 PANI-코팅된 ITO 기판을 건조시켰다. 건조를 위해 다수의 방법이 가능하다. 통상적으로는, 상기 필름을 1 내지 10 분 동안 110 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 150 내지 180 $^{\circ}\text{C}$ 로 건조 오븐에서 건조시킨다. 그러나, 보다 새로운 건조 방법, 예를 들면 IR (적외선) 광으로의 조사 또한 양호한 결과를 제시하는데, 일반적으로, 상기 조사 시간은 수 초 동안만 지속된다. 사용되는 저 분자량 물질은 바람직하게는 5 내지 30 nm

의 구리-프탈로시아닌 (CuPc) 박층이다. 통상적으로, CuPc 는 진공 승화 유닛 (unit)에서 기상 증착에 의해 도포된다. 모든 HIL 은 정공을 매우 효과적으로 주사시킬 뿐만 아니라, 매우 확실하게 ITO 및 유리에 부착시켜야 하고; 이는 CuPc, 및 PEDOT 및 PANI 모두에 해당한다. PEDOT 및 PANI 는 가시 영역에서의 특히 낮은 흡수 및 그로 인한 높은 투명도를 나타내고, 이는 HIL 의 추가적인 필수 특성이다.

[0179] 3. 하나 이상의 정공 수송층 (Hole Transport Layer = HTL): 대부분의 OLED 에서, 하나 이상의 HTL 은 양호한 효율 및 높은 안정성을 위한 필요 조건이다. 예를 들면, 제 1 HTL 로서 MTDATA (4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민) 또는 NaphDATA (4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)트리페닐아민)과 같은 트리아릴아민 및 제 2 HTL 로서 NPB (N,N'-디(나프틸-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘) 또는 스피로-TAD (테트라키스(2,2',7,7'-디페닐아미노)스피로-9,9'-비플루오렌)으로 이루어지는, 2 개 층의 조합으로 매우 양호한 결과가 수득된다. MTDATA 또는 NaphDATA 는, 보다 높은 유리 전이 온도 T_g 에 기인하여, 대부분의 OLDE 에서 효율을 대략 20-40% 증가시키고, NaphData ($T_g = 130 \text{ }^\circ\text{C}$) 가 MTDATA ($T_g = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) 보다 바람직하다.

제 2 층으로서, 스피로-TAD ($T_g = 130 \text{ }^\circ\text{C}$) 가 NPB ($T_g = 95 \text{ }^\circ\text{C}$) 보다 바람직한데, 이는 보다 높은 T_g 때문이다. MTDATA 및 NaphDATA 는 층 두께가 5 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 60 nm, 더욱 바람직하게는 15 내지 40 nm 이다. 보다 두꺼운 층에 대하여는, 동일한 휘도를 달성하기 위하여 다소 높은 전압이 요구되고, 동시에, 결점의 수가 감소된다. 스피로-TAD 및 NPB 는 층 두께가 5 내지 150 nm, 바람직하게는 10 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 nm 이다. NPB 및 대부분의 다른 트리아릴아민의 층 두께가 증가할 수록, 동일한 휘도를 위해서 보다 높은 전압이 필요하다. 그러나, 스피로-TAD 의 층 두께는 전류-전압 전계발광 특징선에 대해 단지 미미한 영향만을 주는데, 즉, 특정 휘도를 달성하기 위해 필요한 전압은 스피로-TAD 층 두께에 미미하게만 의존한다. 저 분자량의 트리아릴아민 대신, 고분자량의 트리아릴아민을 또한 사용할 수 있다. 상기는 통상적으로, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 또는 다른 코팅 방법에 의해 ITO 기관 또는 HIL (예를 들면, PEDOT 또는 PANI 층)에 20 내지 500 nm, 바람직하게는 40 내지 150 nm 의 층 두께로 도포되는, 0.1 내지 30% 용액이다.

[0180] 4. 방출층 (Emission Layer = EML): 상기 층은 부분적으로 3 및/또는 5 의 층과 일치할 수 있다. 이는, 예를 들면, 저분자량 매트릭스 재료 및 저분자량 게스트 (guest) 물질인 인광 도펀트 (dopant), 예를 들면, 매트릭스 재료로서 CBP 또는 전술한 매트릭스 재료 A, 및 도펀트로서 Ir(PPy)₃ 로 이루어진다. 10 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 50 nm 의 EML 층 두께에서 CBP 또는 전술한 매트릭스 재료 A 중 하나 내의 5-30 % 농도의 Ir(PPy)₃ 에서 양호한 결과가 수득된다. 저분자량 발광 화합물 대신에, 고분자량 발광 화합물 (중합체)를 또한 사용할 수 있고, 여기서, 호스트-게스트 시스템 성분 중 하나 또는 모두가 분자량이 높을 수 있다.

[0181] 5. 전자 수송 및 정공 차단층 (Hole Blocking Layer = HBL): 특히 BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 = 배토큐프로인) 또는 BA1q 가 효과적인 HBL 물질이라는 것을 발견하였다. 저분자량 HBL 대신, 고분자량의 HBL 을 또한 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명 혼합물을 포함하는 OLED 가 상기 정공 차단층 없이도 매우 양호한 결과를 나타낸다는 것을 발견하였다. 따라서, 정공 차단층은 하기 모든 실시예에서 사용되지 않았다.

[0182] 6. 전자 수송층 (Electron Transport Layer = ETL): 금속 히드록시퀴놀레이트가 ETL 재료로서 매우 적합하고; 특히 알루미늄 트리스-8-히드록시퀴놀레이트 (AlQ₃)가 가장 안정한 전자 도체 중 하나라는 것을 발견하였다. 저분자량 ETL 대신, 고분자량 ETL 를 사용하는 것이 또한 가능하다. 그러나, 본 발명 혼합물을 포함하는 OLED 가 상기 정공 차단층 없이도 매우 양호한 결과, 특히, 매우 낮은 전압 및 높은 전력 효율을 나타낸다는 것을 발견하였다. 따라서, 하기 모든 실시예에서, 전자 수송층이 사용되지 않았다.

[0183] 7. 전자 주사층 (Electron Injection Layer = EIL): 층 두께가 0.2 내지 8 nm, 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이고, 높은 유전 상수를 갖는 물질, 특히, 무기 플루오라이드 및 옥사이드, 예를 들면, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF 및 추가 물질로 이루어진 박층이 EIL 로서 특히 양호하다는 것을 발견하였다. 특히, Al 과 조합하여, 상기 추가 층은 전자 주사에 있어서 뚜렷한 개선을 유도하고, 따라서, 수명, 양자 효율 및 전력 효율 면에서 향상된 결과를 유도한다.

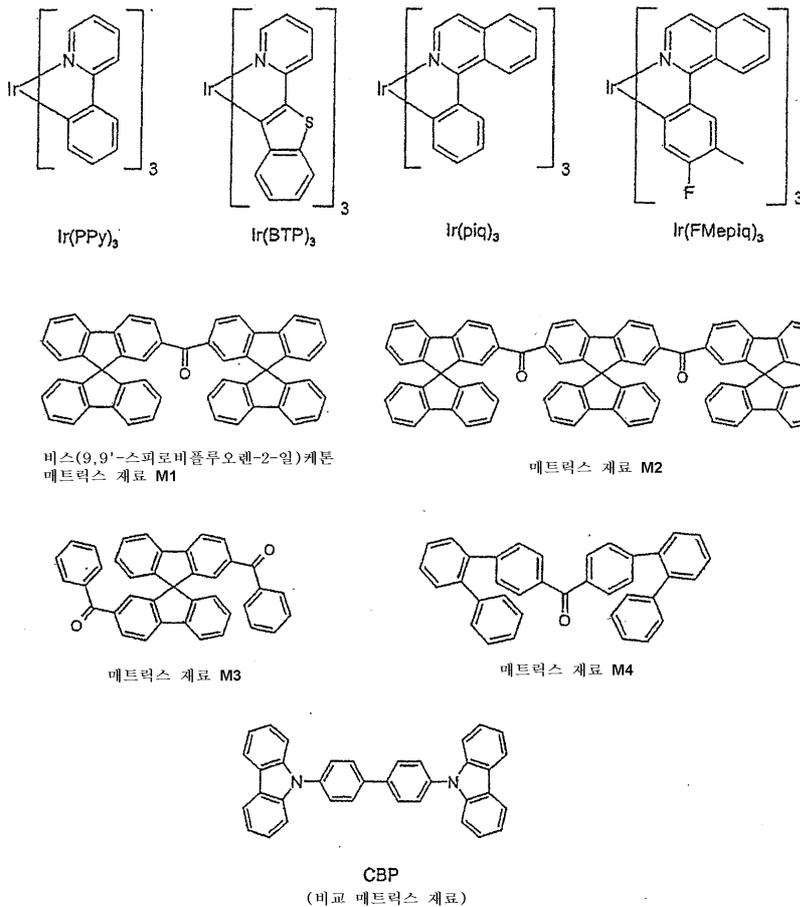
[0184] 8. 캐소드: 본원에서는 일반적으로 낮은 일함수를 갖는 금속, 금속 배합물 또는 금속 합금, 예를 들면, Ca, Ba, Cs, K, Na, Mg, Al, In, Mg/Ag 를 사용한다.

- [0185] 9. a) 저분자량 화합물의 박층 (2. - 8.) 제조: HIL, HTL, EML, HBL, ETL, EIL 및 캐소드의 모든 저분자량 재료를, 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만, 더욱 바람직하게는 10^{-7} mbar 미만의 압력에서, 진공 승화 유닛 내에서 기상 증착으로 도포시켰다. 상기 기상 증착 속도는 0.01 내지 10 nm/s, 바람직하게는 0.1 내지 1 nm/s 일 수 있다. 추가적인 프린팅 기술인, OPVD (유기 물리 기상 증착) 또는 LITI (광 유도 열 이미징 (imaging))와 같은 더욱 최근의 방법이 또한 저분자량 재료의 코팅에 적합하다. 도핑된 층에 대하여, OPVD 가 매우 잠재성이 있는데, 이는 임의의 목적 혼합 비율로 효과적으로 설정하는 것이 가능하기 때문이다. 또한, 도판트의 농도를 연속적으로 변화시키는 것이 가능하다. 따라서, 전계발광 장치에서의 향상을 위한 필요 조건은 OPVD 가 최적이다. 전술한 바와 같이, 본 발명 장치의 제조는 또한 (언급된 LITI 와 같은) 특정 프린팅 방법으로 수행될 수 있다. 이는 제조의 확장성 및 사용된 혼합물 내에서의 혼합 비율 설정 면에서 잇점을 갖는다. 그러나, 상기 목적을 위해서는 일반적으로, 이후에 활동 기관으로 전달되기만 하는 적절한 층 (LITI 에 대하여: 전달층)의 제조가 필요하다.
- [0186] b) 고분자량 화합물 (중합체)의 박층 (2. - 6.) 제조: 상기는 통상적으로, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, LITI 또는 다른 코팅 방법 및 프린팅 기술에 의해, 층 두께가 10 내지 500 nm, 바람직하게는 10 내지 80 nm 인 박층으로 ITO 기관 또는 그의 하부층에 도포되는, 0.1 내지 30% 의 용액 또는 분산액이다.
- [0187] 10. 캡슐화: EIL 및 캐소드를 포함하는 유기층의 효과적인 캡슐화가 유기 전계발광 장치에 필수적이다. 유기 디스플레이가 유리 기관 상에 형성되는 경우, 몇가지 선택이 있다. 하나의 선택은 전체 구조를 제 2 유리 또는 금속 플레이트에 접착 결합시키는 것이다. 2 성분 또는 UV-경화 에폭시 접착물이 특히 적합하다는 것을 발견하였다. 전계발광 장치는 전체가 또는 모서리에만 접착 결합될 수 있다. 유기 디스플레이가 모서리에만 접착 결합되는 경우, 게터 (getter)로 공지된 것을 첨가하여 내구성을 추가적으로 향상시킬 수 있다. 상기 게터는 매우 흡습성의 물질, 특히, 금속 산화물, 예를 들면, BaO, CaO 등으로 이루어지고, 이는 진입하는 물 및 수증기와 결합한다. 추가적인 산소 결합이 게터 물질, 예를 들면 Ca, Ba 등으로 달성된다. 유연성 기관의 경우, 물 및 산소에 대한 높은 확산 방벽에 특히 주의를 기울여야 한다. 여기서, 교체 박(thin) 플라스틱 및 무기층 (예를 들면, SiO_x 또는 SiN_x)으로 구성된 적층이 특히 유용하다는 것을 발견하였다.
- [0188] **3. 장치 실시예**
- [0189] 여기서, 상이한 OLED 결과를 비교하였다. 보다 양호한 비교를 위해, 사용 재료, 도핑 정도 및 층 두께와 같은 기본 구조를 실시예 실험에서 동일하게 하였다. 오직, 방출층 내의 호스트 물질만 변화시키고, 상이한 삼중 방출체로 본 실시예를 수행하였다.
- [0190] 제 1 실시예 선행 기술에 따른 비교 표준을 기술하였는데, 여기서, 방출층은 호스트 물질 CBP 및 게스트 물질 Ir(PPy)₃ (WO 02/060910 에 따라 합성)로 이루어졌다. 추가로, 호스트 물질인 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 및 게스트 물질인 Ir(PPy)₃ 로 이루어진 방출층을 갖는 OLED 가 기술되었다. 제 2 실시예는 적색 방출체 Ir(BTP)₃ (WO 02/060910 에 따라 합성) 를 갖는 CBP 와 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 (실시예 1 참조) 간의 추가 비교를 기술하였다. 제 3 실시예는 2 개의 OLED 인, 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 하나의 심적색 방출체 Ir(piq)₃ 및 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 다른 적색 방출체 Ir(FMepiq)₃ 을 기술하였다.
- [0191] 전술한 일반적 방법과 유사하게, 하기 구조를 갖는 녹색 및 적색 방출 OLED 를 수득하였다:
- [0192] PEDOT 60 nm (물로부터 스핀코팅됨; H.C. Starck 사제 PEDOT; 폴리[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜])
- [0193] NaphDATA 20 nm (기상 증착에 의해 도포; SynTec 사제 NaphDATA; 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)-트리페닐아민)
- [0194] S-TAD 20 nm (기상 증착에 의해 도포; WO 99/12888 에 따라 제조된 S-TAD; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)스피로비플루오렌)
- [0195] 방출층:
- [0196] CBP 20 nm (기상 증착에 의해 도포; ALDRICH 사제 및 추가로 정제되고, 2 회 더 미세 승화된

CBP; 4,4'-비스(N-카르바졸릴)비페닐) (비교 표준)

- [0197] 또는
- [0198] 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤
- [0199] 20 nm (기상 증착으로 도포되고; 실시예 1 에 따라 합성되고 정제됨) (각각의 경우에 10 % 삼중 방출체로 도핑됨)
- [0200] Ir(PPy)₃ (기상 증착으로 도포됨)
- [0201] 또는
- [0202] Ir(BTP)₃ (기상 증착으로 도포됨)
- [0203] 또는
- [0204] Ir(piq)₃ (기상 증착으로 도포됨)
- [0205] 또는
- [0206] Ir(FMepiq)₃ (기상 증착으로 도포됨)
- [0207] 배토큐프로인 (BCP)
- [0208] 10 nm (기상 증착으로 도포됨; ABCR 사제이고, 수득된 바대로 사용되는 BCP; 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린); (모든 실시예에서 사용되지는 않음)
- [0209] AlQ₃ 10 nm (기상 증착으로 도포됨; SynTec 사제 AlQ₃; 트리스(퀴놀린올레이토)알루미늄(III)) (모든 실시예에서 사용되지는 않음)
- [0210] Ba-Al 3 nm 의 Ba, 캐소드로서 그 위의 150 nm 의 Al
- [0211] 이미 최적화된 상기 OLED 를 표준 방식으로 특징화하였고, 이를 위해서 전계발광 스펙트럼, 전류-전압-휘도 특징선 (IUL 특징선)으로부터 계산된 휘도 함수로서의 효율 (Cd/A 로 측정) 및 수명을 측정하였다.

[0212] 개괄을 위해, 사용된 삼중 방출체 및 사용된 호스트 물질을 하기에 제시하였다:



[0213]

[0214] **사용예 1: Ir(ppy)₃**

[0215] **전계발광 스펙트럼:**

[0216] 호스트 물질로서 CBP 를 갖는 비교 표준 OLED 및 비스(9,9'-스피로플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 OLED 모두인, OLED 는 Ir(ppy)₃ 도판트로부터 유래되는 녹색 방출을 나타내었다.

[0217] **휘도 함수로서의 효율:**

[0218] CBP 호스트 물질로 제조되는 OLED 에 대해서, 통상적으로, 약 25 cd/A 의 최대 효율이 획득되고, 100 cd/m² 의 기준 조명 밀도를 위하여는 4.8 V 가 필요하였다. 이와 대조되어, 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 호스트 물질로 제조되는 OLED 는 30 cd/A 를 초과하는 최대 효율을 나타내고, 100 cd/m² 의 기준 조명 밀도를 위한 전압은 4.6 V 까지 떨어졌다. 정공 차단층 (HBL) 또는 전자 수송층 (ETL)이 사용되지 않고, 도핑된 방출층 (EML)이 캐소드까지 확장되는 경우, 효율이 특히 매우 높았다. 35 cd/A 를 초과하는 최대 효율이 달성되고, 100 cd/m² 의 기준 조명 밀도를 위해 필요한 전압이 3 V 미만으로까지 떨어졌다. 특히, 호스트 물질로서 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 사용하는 경우 (□), 호스트 물질로서 CBP 를 사용하는 것 (◆)에 비해 전력 효율이 20% 내지 100% 증가하였다 (도 1). 정공 차단층 (HBL) 또는 전자 수송층 (ETL)이 사용되지 않고, 방출층 (EML)의 도핑이 캐소드까지 확장되는 경우, 50 lm/W 까지의 특히 매우 높은 전력 효율 (□)이 획득되었다.

[0219] **수명 비교:**

[0220] 보다 양호하게 비교하기 위하여, 호스트 물질로서 CBP 및 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 2 개의 수명 곡선 (도 2) (양자 모두 정공 차단 및 전자 수송층과 함께 사용됨)을 동일한 도면에 제시하였다. 상기 도는 시간에 따른 (cd/m² 로 측정된) 조명 밀도 프로파일을 제시하였다. 수명이란 통상적으로, 이

후에 초기 조명 밀도의 50% 만이 수득 되는 시간을 지칭한다.

[0221] 호스트 물질로서의 CBP 의 경우, 1400 cd/m^2 의 개시 휘도에서, 단축된 측정치인, 대략 150 시간의 수명이 수득되었는데, 이는 개시 휘도가 통상적인 능동 매트릭스-구동 (active matrix-addressed) 디스플레이 적용을 위해 필요한 휘도 (250 cd/m^2)를 뚜렷하게 상회하기 때문이다. 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤에 대하여는, 동일한 개시 휘도에서 대략 2000 시간의 수명이 수득되었는데, 이는 수명이 약 1300% 증가되는 것이고; 이는 정공 차단층 (HBL) 또는 전자 수송층 (ETL)을 사용하지 않는 경우에도 또한 동일하다.

[0222] 상기 측정된 수명으로부터, 250 cd/m^2 의 개시 휘도에 대한 수명이 계산될 수 있다. CBP 호스트 물질의 경우, 단지 4700 시간의 수명을 얻었고, 이는 디스플레이 적용을 위해 요구되는 10,000 시간보다 명백하게 짧았다. 대조적으로, 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤의 경우에는 60,000 시간을 초과하는 수명을 달성하였고, 이는 최소 필요 조건을 현저히 증가하였다.

[0223] **사용예 2: $\text{Ir}(\text{BTP})_3$**

[0224] 적색 삼중 방출체 $\text{Ir}(\text{BTP})_3$ 로 유사한 실험을 수행하였다.

[0225] **전계발광 스펙트럼:**

[0226] 호스트 물질로서 CBP 를 갖는 비교 표준 OLED 및 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 OLED 모두인, OLED 는 $\text{Ir}(\text{BTP})_3$ 도판트로부터 유래되는 적색 방출을 나타낸다. 2 개의 스펙트럼을 도 3 에 제시하였다.

[0227] **휘도 함수로서의 효율:**

[0228] CBP 호스트 물질로 제조된 OLED 에 대하여, 통상적으로 약 8 cd/A 의 최대 효율이 수득되었고, 100 cd/m^2 의 기준 조명 밀도를 위해 6.2 V 가 요구되었다. 대조적으로, 호스트 물질 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤으로 제조된 OLDE 는 11 cd/A 를 초과하는 최대 효율을 나타내었고, 100 cd/m^2 의 기준 조명 밀도를 위해 필요한 전압이 5.2 V 까지 떨어졌다 (도 4).

[0229] **수명 비교:**

[0230] 보다 양호하게 비교하기 위하여, 2 개의 수명 곡선을 동일한 도면에 제시하였다 (도 5). 상기 도는 시간에 따른 (cd/m^2 로 측정된) 조명 밀도 프로파일을 제시하였다.

[0231] 호스트 물질로서의 CBP 의 경우, 대략 1300 cd/m^2 의 개시 휘도에서 대략 53 시간의 수명이 수득되었고, 이는 상기 실시예에서 단축된 측정치에 또한 해당하였다. 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤의 경우에, 동일한 개시 휘도에서 대략 275 시간의 수명이 수득되었고, 이는 수명이 약 500% 증가된 것에 해당하였다.

[0232] 상기 측정된 수명으로부터, 250 cd/m^2 의 개시 휘도에 대한 수명을 계산할 수 있었다. CBP 호스트 물질의 경우, 단지 1600 시간의 수명이 수득되었고, 이는 디스플레이 적용을 위해 요구되는 10,000 시간보다 명백하게 짧았다. 대조적으로, 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤의 경우에는 8,200 시간을 초과하는 수명이 수득되었고, 이는 최소 필요 조건에 근접한 근사치였다.

[0233] **사용예 3: $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 및 $\text{Ir}(\text{FMepiq})_3$**

[0234] 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 심적색 삼중 방출체 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 및 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 적색 삼중 방출체 $\text{Ir}(\text{FMepiq})_3$ 으로 실험을 수행하는 것이 또한 가능하였다.

[0235] **전계발광 스펙트럼:**

[0236] OLED 는 도판트 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (π) 및 $\text{Ir}(\text{FMepiq})_3$ (\blacklozenge)로부터 유래되는 심적색 방출 및 적색 방출을 나타내었다.

2 개의 스펙트럼을 도 6 에 제시하였다. 상기 스펙트럼으로부터, 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 중 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 에 대해 계산된 CIE 색 배위 (π) 는 $x = 0.69$; $y = 0.31$ 이었고, 비스(9,9'-스피로비플루오

렌-2-일) 케톤 중 Ir(FMepiq)₃ 에 대해 계산된 것 (◆)은 x = 0.66; y = 0.34 였다.

[0237] **휘도 함수로서의 효율:**

[0238] 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 중 Ir(piq)₃ (π) 및 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 중 Ir(FMepiq)₃ (◆) 모두는 최대 8 cd/A (CIE 색 배위 x = 0.69, y = 0.31 에서 Ir(piq)₃ (π)에 대한 것) 및 14 cd/A (CIE 색 배위 x = 0.66, y = 0.34 에서 Ir(FMepiq)₃ (◆)에 대한 것)의 매우 높은 효율을 나타내었다 (도 7). 양자 모두에서, 100 cd/m² 을 위한 필요 전압은 6 V 미만으로 떨어졌다.

[0239] **수명:**

[0240] 도 8 은 대략 800 cd/m² 의 개시 휘도 하의 10 mA/cm² 의 일정 전류에서의 및 대략 400 cd/m² 의 개시 휘도 하의 5 mA/cm² 의 일정 전류에서의 비스((9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤을 갖는 Ir(piq)₃ 의 수명을 나타낸다. 상기 경우에, 800 cd/m² 의 개시 휘도에서는 1680 시간 후 대략 10%의 휘도가 감소하였고, 400 cd/m² 의 개시 휘도에서는 1680 시간 후 대략 5% 의 휘도가 감소하였다. 외삽을 통해 800 cd/m² 의 개시 휘도에서 대략 5,000 시간 및 400 cd/m² 의 개시 휘도에서 20,000 시간의 수명을 획득하였다. 200 cd/m² 의 개시 휘도에 대하여는 80,000 시간의 수명이 계산되었다. 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤 중 Ir(FMepiq)₃ 는 유사한 수명을 나타내었다.

[0241] 추가의 장치예를 하기 표 2 에 수집하였고, 각각의 경우에 방출은 상응하는 방출체로부터 유래되었다.

표 2-1

실시예	EML	HBL	ETL	최대 효율 (cd/A)	최대 전력 효율 (lm/w)	100 cd/m ² 에서의 전압(V)	10 mA/cm ² 에서의 수명(Ah)
1)에 대한 비교예	CBP: 20% Ir (ppy) ₃ (20 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	25	12	4.8	150
실시예 1a)	M1: 20% Ir (ppy) ₃ (20 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	30	25	4.6	400
실시예 1b)	M1: 20% Ir (ppy) ₃ (60 nm)	-	-	35	50	3.0	370
실시예 1c)	M3: 20% Ir (ppy) ₃ (20 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	28	20	4.5	250
실시예 1d)	M4: 20% Ir (ppy) ₃ (20 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	39	22	4.9	220
실시예 1e)	M4: 20% Ir (ppy) ₃ (20 nm)	-	-	42	32	4.5	200
2)에 대한 비교예	CBP: 20% Ir (BTP) ₃ (20 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	8	5	6.2	53
실시예 2a)	M1: 20% Ir (BTP) ₃ (20 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	11	8	5.2	275
실시예 2b)	M1: 20% Ir (BTP) ₃ (20 nm)	-	-	11	10	4.1	250
3)에 대한 비교예	CBP: 20% Ir (piq) ₃	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	7	4	6.4	5000 이상

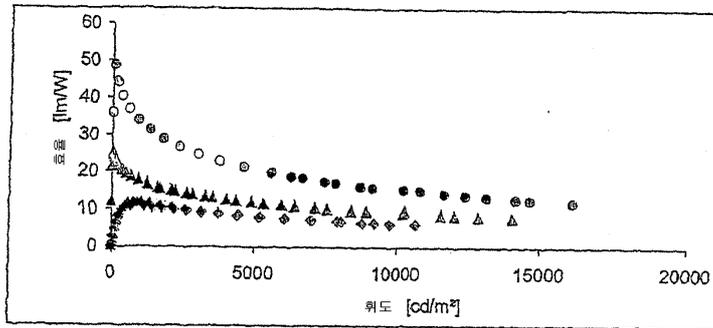
표 2-2

실시예 3a)	(30 nm) M1: 20% Ir (p1q) ₃ (30 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	8	6	5.8	(20,000) (위상)
실시예 3b)	M1: 20% Ir (p1q) ₃ (30 nm)	-	-	7	8	3.2	(15,000) (위상)
실시예 3c)	M2: 20% Ir (p1q) ₃ (30 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	7	5	6.1	(20,000) (위상)
실시예 4a)	M1: 20% Ir (FMep1q) ₃ (30 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	14	9	5.9	80,000 (간 수명을 의미)
실시예 4b)	M1: 20% Ir (FMep1q) ₃ (30 nm)	-	-	15	12	4	80,000
실시예 4c)	CBP: 20% Ir (FMep1q) ₃ (30 nm)	BCP (10 nm)	AlO ₃ (10 nm)	10	6	7	10,000

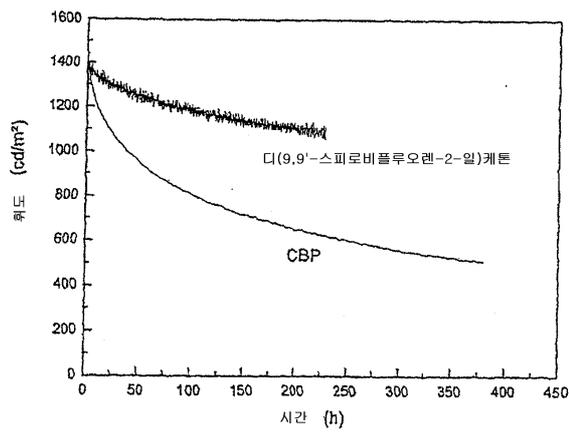
[0243]

도면

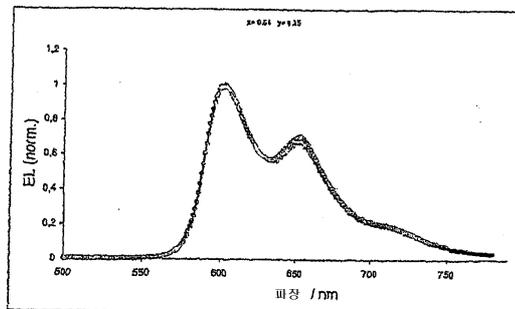
도면1



도면2

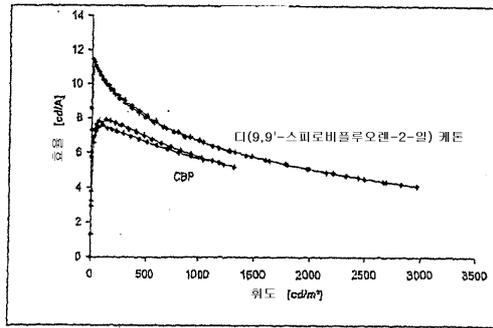


도면3

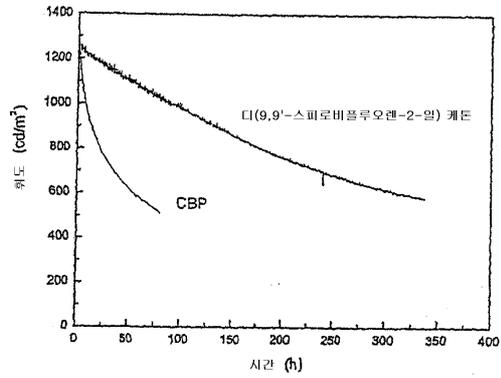


열린원: CBP; 실선: 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일) 케톤

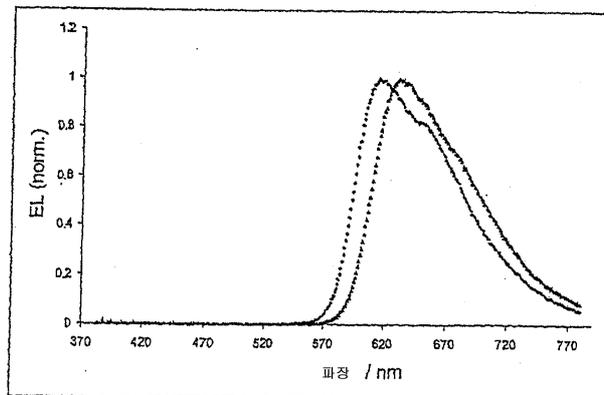
도면4



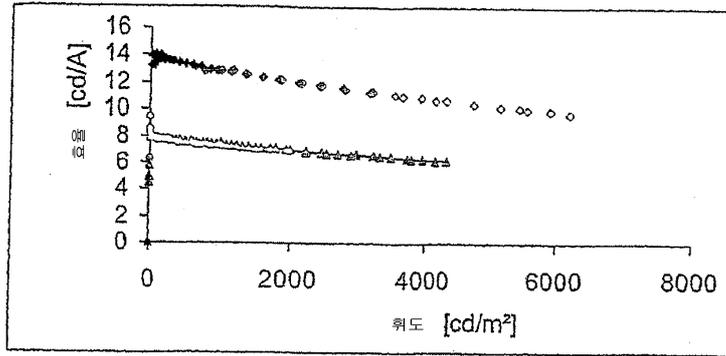
도면5



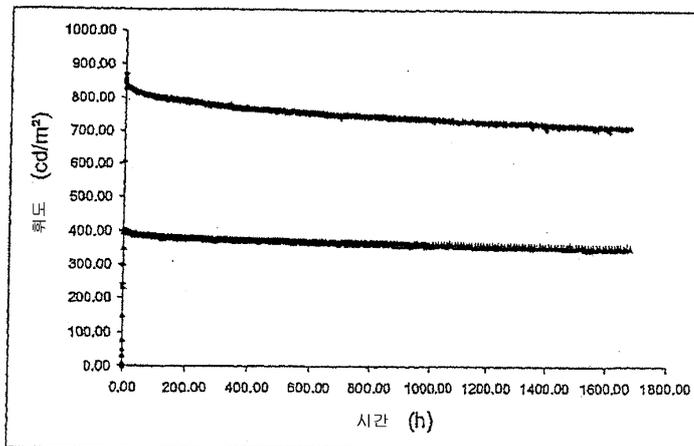
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	发明名称：基质材料和发光有机半导体的混合物，它们的用途和含有这种混合物的组合物		
公开(公告)号	KR101162933B1	公开(公告)日	2012-07-05
申请号	KR1020057019704	申请日	2004-04-13
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	GERHARD ANJA 게르하르트안야 VESTWEBER HORST 페스트베버호르스트 STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필리프 HEUN SUSANNE 호인주잔네 SPREITZER HUBERT 슈프라이처후베르트		
发明人	게르하르트안야 페스트베버호르스트 슈퇴셀필리프 호인주잔네 슈프라이처후베르트		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07C49/76 C07C49/223 C07C49/417 C07C49/67 C07C49/675 C07C49/697 C07C49/784 C07C49/792 C07C49/796 C07C49/798 C07C49/813 C07C49/84 C07C50/02 C07C251/24 C07C325/02 C07D251/20 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0052 C07C49/223 C07C49/417 C07C49/67 C07C49/675 C07C49/697 C07C49/784 C07C49/ /792 C07C49/796 C07C49/798 C07C49/813 C07C49/84 C07C50/02 C07C251/24 C07C325/02 C07C2603/18 C07C2603/95 C07D251/20 C09B67/0033 C09B67/0034 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/0037 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14 Y02E10/549		
优先权	10317556 2003-04-15 DE 10355358 2003-11-25 DE		
其他公开文献	KR1020060003020A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由至少两种物质组成的新型混合物，一种物质用作基质材料，另一种物质作为能够发射并含有至少一种原子序数大于20的元素的物质。本发明还涉及在有机电子元件如电致发光元件和显示器中使用所述混合物。©KIPO和WIPO 2007

