



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년10월05일  
 (11) 등록번호 10-1069302  
 (24) 등록일자 2011년09월26일

(51) Int. Cl.  
*H05B 33/14* (2006.01) *H01L 51/52* (2006.01)  
*H01L 51/54* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7006991  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2007년09월13일  
 심사청구일자 2009년04월06일  
 (85) 번역문제출일자 2009년04월06일  
 (65) 공개번호 10-2009-0051266  
 (43) 공개일자 2009년05월21일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/059648  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/034758  
 국제공개일자 2008년03월27일

(73) 특허권자  
**바스프 에스이**  
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)  
 (72) 발명자  
**쉴르크네히트 크리스티안**  
 독일 68305 만하임 빈켈백 52  
**폭스 에벨린**  
 독일 68199 만하임 발트호른슈트라쎄 17  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김진희, 김성기**

(30) 우선권주장  
 06121077.9 2006년09월21일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 07111816.0 2007년07월05일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
 US20060051615 A1  
 US20050260447 A1  
 US20050260448 A1  
 WO2005019373 A2

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 추장희

**(54) 수명이 연장된 OLED 디스플레이**

**(57) 요약**

본 발명은 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터 CB를 포함하는 발광층 C를 갖는 유기 발광 다이오드, 1 이상의 카르벤 착체를 1 이상의 정공 전도 재료와 함께 또는 1 이상의 인광 에미터와 함께 포함하는 혼합물, 및 발광층의 수명을 연장시키기 위한 OLED 내 발광층으로서의, 1 이상의 정공 전도 재료 및 1 이상의 인광 에미터를 포함하는 혼합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 유기 발광 다이오드는 유기 발광 다이오드의 1 이상의 층에, 바람직하게는 정공 차단층 및/또는 전자 차단층 및/또는 발광층 C에, 정공 전도 재료 CA 및 에미터 CB 외에, 디실릴카르바졸, 디실릴디벤조푸란, 디실릴디벤조티오펜, 디실릴디벤조포스폴, 디실릴디벤조티오펜 S-옥시드 및 디실릴디벤조티오펜 S,S-디옥시드에서 선택되는 1 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

(72) 발명자

**랑어 니콜**

독일 64646 헤켄하임 레벤슈트라쎄 20

**칼 클라우스**

독일 67069 루트빅스하펜 임 친키히 132

**레나르츠 크리스티안**

독일 67105 쉬퍼슈타트 한스-푸르만-슈트라쎄 24

**몰트 올리버**

독일 69493 히르쉬베르크 탈슈트라쎄 1아

**바겐블라스트 게르하르트**

독일 67157 바켄하임 암 유테나커 8

**루돌프 옌스**

독일 67547 보름스 빌헬름-로이히너-슈트라쎄 2

특허청구의 범위

청구항 1

- i) 애노드 A;
- ii) 1 이상의 정공 전도 재료로부터 형성된 정공 전도층 B;
- iii) 발광층 C;
- iv) 전자 전도층 D; 및
- v) 캐소드 E

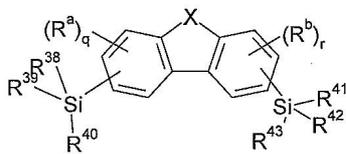
를 포함하는 유기 발광 다이오드로서,

애노드 A, 정공 전도층 B, 발광층 C, 전자 전도층 D 및 캐소드 E는 상기 언급한 순서로 배열되고, 1 이상의 추가 층이 애노드 A와 정공 전도층 B 사이, 정공 전도층 B와 발광층 C 사이, 발광층 C와 전자 전도층 D 사이, 및 전자 전도층 D와 캐소드 E사이로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 층 사이에 배열될 수 있으며, 발광층 C는 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터(phosphorescence emitter) CB를 포함하고,

1 이상의 정공 차단체 재료(blocker material), 1 이상의 엑시톤 차단체 재료, 또는 1 이상의 정공 차단체 재료와 1 이상의 엑시톤 차단체 재료 모두로부터 형성된 정공 차단층이 발광층 C와 전자 전도층 D 사이에 발광층 C에 직접 접촉되어 존재하며,

1 이상의 하기 화학식 III의 화합물이 정공 차단체 재료로서, 또는 엑시톤 차단체 재료로서, 또는 정공 차단체 재료 및 엑시톤 차단체 재료 모두로서 정공 차단층에 존재하는 유기 발광 다이오드:

화학식 III



상기 화학식에서,

X는 NR<sup>37</sup>, S, O, PR<sup>37</sup>, SO<sub>2</sub> 또는 SO이고;

여기서, R<sup>37</sup>은 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 또는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴이며;

R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 또는 하기 화학식 c의 구조체이며;

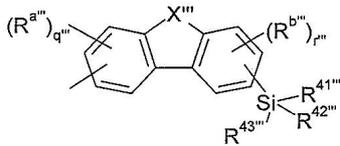
R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬티오, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴티오, SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 카르보닐[-C(O)R<sup>34</sup>], 카르보닐티오[-C(O)SR<sup>34</sup>], 카르보닐옥시[-C(O)OR<sup>34</sup>], 옥시카르보닐[-OC(O)R<sup>34</sup>], 티오카르보닐[-SC(O)R<sup>34</sup>], 아미노(-NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), OH, 유사 할로젠 라디칼, 아미도[-C(O)NR<sup>34</sup>], -NR<sup>34</sup>C(O)R<sup>35</sup>, 포스포네이트[-P(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스페이트[-OP(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스핀(-PR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 포스핀 옥시드[-P(O)R<sup>34</sup>], 설페이트[-OS(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설펜시드[S(O)R<sup>34</sup>], 설펜네이트[-S(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설펜닐[-S(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설펜아미드[-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>], NO<sub>2</sub>, 보론산 에스테르[-OB(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 이미노(-C=NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 보란

라디칼, 스타난(stannane) 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 설펍시민, 알란, 게르만, 보록심(boroxime) 및 보라진으로 구성된 군에서 선택되는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기이고;

여기서,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1$ - $C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6$ - $C_{30}$ -아릴이고;

q 및 r은 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고; 여기서, q 또는 r이 0인 경우, 아틸 라디칼의 모든 치환 가능한 위치는 수소로 치환된다;

화학식 c

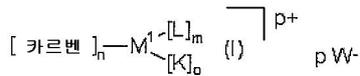


상기 화학식에서, 라디칼 및 지수  $X$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ , q 및 r은 각각 독립적으로 상기 화학식 III의 화합물의 라디칼 및 지수 X,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ , q 및 r에 대해 정의된 바와 같다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 1 이상의 인광 에미터는 하기 화학식 I의 전이 금속-카르벤 착체인 것인 유기 발광 다이오드:

화학식 I



상기 화학식에서,

$M^1$ 은 특정 금속에 대해 가능한 임의의 산화 상태에 있는, 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, IIB족, IIIB족, IVB족, VB족, VIB족, VIIB족, VIII족, 란탄족 및 IIIA족의 전이 금속으로 구성된 군에서 선택되는 금속 원자이고;

카르벤은 비하전되거나 또는 일가 음이온성(monoanionic)일 수 있고, 한자리, 두자리 또는 세자리일 수 있는 카르벤 리간드이고; 카르벤 리간드는 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있으며;

L은 한자리 또는 두자리일 수 있는, 일가 음이온성 또는 이가 음이온성(dianionic) 리간드이며;

K는 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드의 수로서, 여기서 n은 1 이상이며,  $n > 1$ 일 경우 화학식 I의 착체 중 카르벤 리간드는 동일 또는 상이할 수 있으며;

m은 리간드 L의 수로서, 여기서 m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 일 경우 리간드 L은 동일 또는 상이할 수 있으며;

o는 리간드 K의 수로서, 여기서 o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 일 경우 리간드 K는 동일 또는 상이할 수 있으며;

p는 착체의 전하이므로, 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

$W^-$ 는 일가 음이온성 반대 이온이고;

여기서  $n + m + o$ 의 합 및 p는 사용되는 금속 원자의 산화 상태 및 배위 수, 착체의 전하, 카르벤, L 및 K 리간드의 자리수(denticity), 및 카르벤 및 L 리간드의 전하에 따라 달라지며, 단 n은 1 이상이다.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 정공 전도층 B의 1 이상의 정공 전도 재료, 발광층 C의 1 이상의 정공 전도 재료 CA, 또는 정공 전도층 B의 1 이상의 정공 전도 재료 및 발광층 C의 1 이상의 정공 전도 재료 CA 모두는 카르벤 착체를 포함하며, 여기서 층 B 및 C 내 정공 전도 재료의 카르벤 착체는 동일 또는 상이할 수 있으며, 정공 전도 재료로서 사용되는 카르벤 착체의 락 간격은 1 이상의 인광 에미터 CB의 락 간격보다 큰 것인 유기 발광 다이오드.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 이상의 전자 차단체 재료, 1 이상의 엑시톤 차단체 재료, 또는 1 이상의 전자 차단체 재료와 1 이상의 엑시톤 차단체 재료 모두로부터 형성된 전자 차단층이 정공 전도층 B와 발광층 C 사이에 존재하는 것인 유기 발광 다이오드.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 이상의 화학식 III의 화합물이 전자 차단체 재료로서, 엑시톤 차단체 재료로서 또는 전자 차단체 재료 및 엑시톤 차단체 재료 모두로서 전자 차단층에 존재하는 것인 유기 발광 다이오드.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 정공 전도 재료 CA는 X가 NR<sup>1</sup> 또는 PR<sup>1</sup>인 1 이상의 화학식 III의 화합물인 것인 유기 발광 다이오드.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터(phosphorescence emitter) CB를 포함하는 발광층 C를 갖는 유기 발광 다이오드, 1 이상의 카르벤 착체를 1 이상의 정공 전도 재료와 함께 또는 1 이상의 인광 에미터와 함께 포함하는 혼합물, 및 발광층의 수명을 연장시키기 위한 OLED 내 발광층으로서의, 1 이상의 정공 전도 재료 및 1 이상의 인광 에미터를 포함하는 혼합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 유기 발광 다이오드는 유기 발광 다이오드의 층 중 1 이상에, 바람직하게는 정공 차단층 및/또는 전자 차단층 및/또는 발광층 C에, 정공 전도 재료 CA 및 에미터 CB 외에, 디실릴카르바졸, 디실릴디벤조푸란, 디실릴디벤조티오펜, 디실릴디벤조포스폴, 디실릴디벤조티오펜 S-옥시드 및 디실릴디벤조티오펜 S,S-디옥시드에서 선택되는 1 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

배경기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 전류에 의해 여기될 때 광을 방출하는 재료의 특성을 이용한다. OLED는 평판 시각 표시 장치의 제조를 위한 액정 디스플레이 및 음극선관에 대한 대체물로서 특히 중요하다. 매우 컴팩트한 설계 및 본래의 낮은 전력 소비로 인해, OLED를 포함하는 소자는 이동 용도에, 예컨대 휴대폰, 랩탑 컴퓨터 등에 사용하기에 특히 적절하다.

[0003] OLED가 작용하는 방식의 기본 원리 및 OLED의 적절한 구조물(층)이 당업자에게 공지되어 있고, 예컨대 WO 2005/113704 및 거기에 언급된 문헌에 명시되어 있다. 사용되는 발광 재료(에미터)는 형광성 재료(형광 에미터) 뿐 아니라 인광성 재료(인광 에미터)일 수 있다. 인광 에미터는 통상적으로 단일 방출을 나타내는 형광 에미터와 대조적으로 삼중 방출을 나타내는 유기 금속 착체이다[문헌(M. A. Baldow et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)]. 양자 역학적인 이유로, 인광 에미터를 사용하는 경우, 양자 효율, 에너지 효율 및 전력 효율이 4 배까지 가능하다. 실제로 유기 금속 인광 에미터의 사용 이점을 얻기 위해, 작동 수명이 길고 열 응력에 대한 안정성이 높으며 사용 전압 및 작동 전압이 낮은 인광 에미터 및 소자 구성물을 제공할 필요가 있다.

[0004] 상기 언급한 요건을 충족시키기 위해, 다수의 인광 에미터 및 소자 구성물이 종래 기술에서 제안되었다.

[0005] 예컨대, WO 2005/019373은 OLED에 1 이상의 카르벤 리간드를 포함하는 비하전 전이 금속 착체의 제1 용도에 관한 것이다. WO 2005/019373에 따르면, 이들 전이 금속 착체를 OLED의 임의의 층에 사용할 수 있고, 리간드 구조체 또는 중심 금속은 전이 금속 착체의 소정 특성으로 조정하기 위해 변경시킬 수 있다. 예컨대, 전자에 대한 차단층, 엑시톤에 대한 차단층, 정공에 대한 차단층 또는 OLED의 발광층에 전이 금속 착체를 사용할 수 있으며, OLED 내 에미터 분자로서 전이 금속 착체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0006] WO 2005/113704는 카르벤 리간드를 보유하는 발광성 화합물에 관한 것이다. WO 2005/113704는 다양한 카르벤 리간드를 갖는 다수의 전이 금속 착체를 명시하는데, 인광성 발광 재료로서, 더욱 바람직하게는 도펀트 물질로서 전이 금속 착체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0007] US 5,668,438은 캐소드, 전자 수송층, 정공 수송층 및 애노드로 형성된 유기 발광 다이오드를 개시하는데, 상기 전자 수송층 및 정공 수송층은 유기 발광 다이오드의 정공 수송층 내에서 발광이 진행되는 것을 보장하도록 선택된다. US 5,668,438의 일구체예에서, 정공 수송층을 형광 재료로 도핑한다. 인광성 재료의 사용은 US 5,668,438에는 언급되어 있지 않다. US 5,668,438에 따른 유기 발광 다이오드는 특히 통상적인 유기 발광 다이오드에 비해 개선된 효율에 대해 주목할 만 하다. US 5,668,438은 예로서 2.75 eV의 통상적인 띠틈 간격을 갖는

청색-형광 전자 수송 재료와 함께 사용되는, 2.50 eV의 통상적인 띠 간격을 갖는 녹색-형광 정공 수송 재료의 사용을 언급한다.

[0008] DE-A 103 55 380은 특정 구조 단위  $L = X$  및/또는  $M = X$ (식 중, X 라디칼은 1 이상의 비결합 전자쌍을 가지며, L 라디칼은 P, As, Sb 또는 Bi이고, M 라디칼은 S, Se 또는 Te임)를 갖는 1 이상의 매트릭스 재료, 및 방출 가능하며 적절한 여기의 경우 광을 방출하며 원자 번호가 > 20인 1 이상의 원자를 포함하는 1 이상의 방출 재료를 포함하는 재료 혼합물에 관한 것이다. 상기 혼합물은 전자 부품, 특히 OLED에 사용할 수 있으며, DE-A 103 55 380에 따르면, 수명을 크게 증가시키고 함께 효율과 관련된 개선을 가져온다. DE-A 103 55 380에 따른 혼합물은 OLED의 상당히 단순화된 층 구조를 가능하게 한다고 지적하고 있는데, 이는 개별 정공 차단층도 개별 전자 수송 층 및/또는 전자 주입층도 사용할 필요가 없기 때문이다. 실시예에 따르면, 에미터로서  $Ir(PPy)_3$ 으로 도핑된 호스트 재료로서 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)페닐포스핀 옥시드를 포함하는 OLED를 사용하며, OLED는 녹색 방출을 나타낸다.

[0009] 양호한 효율 및 낮은 사용 전압 및 작동 전압 뿐 아니라, 특히 긴 작동 수명도 특징으로 하는 유기 발광 다이오드에 대한 수요가 여전히 존재한다. 특히, 청색 광을 방출하는 OLED에 대한 수요가 매우 높다.

**발명의 상세한 설명**

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 특히 긴 작동 수명을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 내 발광층으로서 사용할 수 있고, 바람직하게는 전자기 스펙트럼의 청색 영역에서 발광하는 재료 및 유기 발광 다이오드(OLED)를 제공하는 것이다.

[0011] 이 목적은

[0012] i) 애노드 A;

[0013] ii) 1 이상의 정공 전도 재료로부터 형성된 정공 전도층 B;

[0014] iii) 발광층 C;

[0015] iv) 전자 전도층 D;

[0016] v) 캐소드 E

[0017] 를 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED)에 의해 달성되는데,

[0018] 여기서 층 A, B, C, D 및 E는 상기 언급한 순서로 배열되고, 1 이상의 추가 층이 층 A와 B, B와 C, C와 D 및/또는 D와 E 사이에 적용될 수 있다.

[0019] 본 발명의 유기 발광 다이오드(OLED)에서, 발광층은 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터 CB를 포함한다.

[0020] 1 이상의 정공 전도 재료 CA를 1 이상의 인광 에미터 CB와 함께 포함하는 OLED의 발광층의 수명이 정공 전도 재료를 포함하지 않는 발광층에 비해 100 배까지 연장될 수 있음이 놀랍게도 발견되었다.

[0021] 애노드 A

[0022] 애노드 A에 사용되는 애노드 재료는 당업자에게 공지된 모든 애노드 재료일 수 있다. 애노드에 적절한 재료는 예컨대 금속, 상이한 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 상이한 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 재료이다. 대안적으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적절한 재료는 예컨대 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, IIB족, IVB족, VB족, VIB족, VII족, IVA족 및 IVB족의 금속이다. 애노드가 투명해야 할 경우, 원소 주기율표(CAS 버전)의 IIB족, IIIA족 및 IVA족의 금속 산화물의 혼합물, 특히, 특히 바람직한 인듐 주석 산화물(ITO)을 일반적으로 사용한다. 애노드 A가 유기 재료, 예컨대 문헌[Nature, vol. 357, p. 477-479(June 11, 1992)]에 개시된 바의 폴리아닐린을 포함하는 것도 가능하다. 적어도 애노드 또는 캐소드는 적어도 부분적으로 투명하여 발광층 내에 형성된 광을 방출할 수 있어야 한다.

[0023] 정공 전도층 B 및 발광층 C

[0024] 정공 전도 재료 B 및 CA

[0025] 정공 전도층 B는 1 이상의 정공 전도 재료로 형성된다. 본 발명에 따르면, 발광층 C는 1 이상의 인광 에미터 CB

뿐만 아니라, 1 이상의 정공 전도 재료 CA도 포함한다. 발광층 C 내 정공 전도 재료 및 정공 전도층 B는 동일 또는 상이할 수 있다.

- [0026] 정공 전도층 B의 1 이상의 정공 전도 재료의 HOMO 및 발광층 C의 1 이상의 정공 전도 재료 CA의 HOMO는 바람직하게는 애노드 A의 일함수와의 차이가  $\leq 1$  eV, 바람직하게는 약  $\leq 0.5$  eV 범위이다. 예컨대 사용되는 애노드 재료가 일함수가 약 5 eV인 ITO일 경우, 층 B에 사용되는 정공 전도 재료 및 층 C에 사용되는 정공 전도 재료 CA는 바람직하게는 HOMO가  $\leq 6$  eV, 바람직하게는 5 내지 6 eV 범위인 재료이다.
- [0027] 층 C 및 B에 사용되는 정공 전도 재료는 모두 당업자에게 공지된 적절한 정공 전도 재료일 수 있다. 정공 전도층 B 및 발광층 C 양쪽의 1 이상의 정공 전도 재료의 띠 간격은 바람직하게는 발광층 C에 사용되는 1 이상의 인광 에미터 CB의 띠 간격보다 크다. 본 발명의 추가의 구체예에서, 정공 전도층 B의 띠 간격은 발광층 C에 사용되는 1 이상의 인광 에미터 CB의 띠 간격과 동일하거나 이보다 작다.
- [0028] 본원의 문맥에서, 띠 간격은 삼중항 에너지를 의미하는 것으로 이해해야 한다.
- [0029] 통상적인 정공 전도 재료는 예컨대 문헌(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. vol. 18, p. 837-860, 1996)에 개시되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체는 모두 정공 전도 재료로서 사용할 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 전도 재료는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 ( $\alpha$ -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐-4,4'-디아민](TPD), 1,1-비스[(디-4-톨일아미노)-(3,3'-디메틸)비페닐-4,4'-디아민](ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA),  $\alpha$ -페닐-N,N-디페닐아미노스티렌(TPF), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존(DEH), 트리페닐아민(TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐]-(4-메틸페닐)메탄(MPMP), 1-페닐-3-[(p-(디에틸아미노)스티릴)-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린(PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄(DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TTB), 4,4',4''-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(TDTA) 및 포르피린 화합물, 및 또한 구리 프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌으로 구성된 군에서 선택된다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, PEDOT[폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)], 바람직하게는 PSS(폴리스티렌설포네이트)로 도핑된 PEDOT 및 폴리انی린으로 구성된 군에서 선택된다. 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체에 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 얻는 것도 가능하다. 적절한 정공 수송 분자는 상기에 이미 언급한 분자이다.
- [0030] 상기에 이미 언급한 바와 같이, 층 B의 1 이상의 정공 전도 재료 및 층 C의 1 이상의 정공 전도 재료 CA의 띠 간격은 바람직하게는 1 이상의 인광 에미터 CB의 띠 간격보다 크다. 본 발명의 추가의 구체예에서, 정공 전도층 B의 띠 간격은 발광층 C에 사용되는 1 이상의 인광 에미터 C의 띠 간격과 동일하거나 또는 이보다 작다.
- [0031] 상기 언급한 통상적인 정공 전도 재료 외에, 층 B 및 층 C에 대한 적절한 정공 전도 재료는 추가로 예컨대 에미터 재료도 적절하기 때문에 통상적으로 사용되는 재료, 및 전이 금속 착체이다. 예컨대, 인광 에미터가 층 C에 사용되는 인광 에미터 CB의 띠 간격보다 큰 띠 간격을 가질 경우, 이는 층 B 및 C 내 정공 전도 재료로서 사용될 수 있다. 상기 언급한 금속 군에 속하는 적절한 정공 전도 재료는 예컨대 인광 에미터로서 하기에 언급하는 전이 금속 착체인데, 단, 이들은 사용되는 인광 에미터에 관한 상기 언급한 조건을 충족시켜야 한다.
- [0032] 또한, 상기 언급한 정공 전도 재료 외에, 본 발명의 추가의 구체예에서, 하기 언급하는 화학식 III(식 중, X = NR<sup>37</sup> 또는 PR<sup>37</sup>)의 디실릴벤조포스폴 및 디실릴카르바졸이 층 B에 대한 정공 전도 재료로서 또는 발광층 C 내 성분 CA로서 적절하다.
- [0033] 본원에 언급된 띠 간격, 및 본 발명의 OLED에 사용되는 재료의 HOMO 및 LUMO의 에너지는 상이한 방법에 의해, 예컨대 용액 전기 화학, 예컨대 순환 전압 전류법에 의해 또는 자외선 광자 전자 분광법(UPS)에 의해 측정할 수 있다. 전기 화학적으로 측정된 HOMO 및 흡수 분광법에 의해 광학적으로 측정된 띠 분리로부터 특정 재료의 LUMO의 위치를 계산할 수도 있다. HOMO 및 LUMO의 위치에 대해 본원에 언급된 데이터, 및 본 발명의 OLED에 사용되는 재료의 띠 분리는 고체 형태의 순수한 화합물에 대해 UPS에 의해 측정한다. UPS는 당업자에게 공지된 공정이며, UPS 결과를 기초로 한 띠 간격, 및 HOMO 및 LUMO의 위치의 측정은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0034] 인광 에미터 CB
- [0035] 발광층 내 적절한 인광 에미터 CB는 원칙적으로 당업자에게 공지된 모든 인광 에미터이다. 본 발명에 따르면, 발광층 C 내에 띠 간격이  $\geq 2.5$  eV, 바람직하게는 2.5 내지 3.4 eV, 더욱 바람직하게는 2.6 내지 3.2 eV, 가장 바람직하게는 2.8 내지 3.2 eV인 인광 에미터 CB를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 청색 광을 방출하는 인

광 에미터가 매우 특히 바람직하다. 상기에 이미 언급한 바와 같이, 층 B 및 C에 사용되는 정공 전도 재료의 띠 간격은 바람직하게는 인광 에미터의 띠 간격 보다 크다. 인광 에미터의 띠 간격의 상기 값은 바람직하게는 간단한 방식으로 적절한 층 B 및 층 C의 정공 전도 재료의 띠 간격을 측정하는 데에 사용할 수 있다.

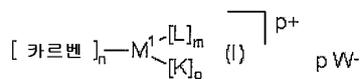
[0036] 본 발명의 OLED에서, 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, IIB족, IIIB족, IVB족, VB족, VIB족, VIIB족, VIIIB족, 란탄족 및 IIIA족에서 선택되는 1 이상의 원소를 포함하는 인광 에미터 CB를 사용하는 것이 바람직하다. 인광 에미터는 바람직하게는 원소 주기율표(CAS 버전)의 IIB족, IIIB족, IVB족, VB족, VIB족, VII족, VIII족, Cu 및 Eu에서 선택되는 1 이상의 원소를 갖는다. 더더욱 바람직하게는, 인광 에미터는 IB족, VIB족, VIIB족, VIII족 및 Eu에서 선택되는 1 이상의 원소를 가지며, 1 이상의 원소는 바람직하게는 Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Fe, Nb, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 및 Eu에서 선택되고, 1 이상의 원소는 더더욱 바람직하게는 Os, Rh, Ir, Ru, Pd 및 Pt에서 선택되고, 더더욱 특히 바람직하게는 Ru, Rh, Ir 및 Pt에서 선택된다. 추가의 매우 특히 바람직한 구체예에서, 인광 에미터는 Ir 및 Pt에서 선택되는 1 이상의 원소를 갖는다.

[0037] 매우 특히 바람직한 구체예에서, 층 C 내 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및/또는 인광 에미터 CB는 카르벤 착체이다. 정공 전도층 B의 정공 전도 재료도 카르벤 착체일 수 있다. 상기 언급한 원소 중 1 이상을 갖는 카르벤 착체가 바람직하다. 카르벤 착체를 정공 전도 재료 및 인광 에미터 모두로서 사용할 경우, 사용되는 카르벤 착체는 상이한 카르벤 착체이고, 정공 전도 재료로서 사용되는 카르벤 착체의 띠 간격은 인광 에미터로서 사용되는 카르벤 착체의 띠 간격보다 크다. 발광층 내 정공 전도 재료 CA로서 사용되는 카르벤 착체 및 정공 전도층 B 내 정공 전도 재료로서 사용되는 카르벤 착체는 동일 또는 상이할 수 있다.

[0038] 발광층 내 인광 에미터로서 바람직하게 사용되는 카르벤 착체는 바람직한 구체예에서 띠 간격이  $\geq 2.5$  eV, 바람직하게는 2.5 내지 3.4 eV, 더욱 바람직하게는 2.6 내지 3.2 eV, 가장 바람직하게는 2.8 내지 3.2 eV이다. 특히 바람직하게는, 인광 에미터 CB로서 사용되는 카르벤 착체는 청색 광 방출 화합물이다.

[0039] 발광층 C 내 인광 에미터 CB로서 또는 층 C 내 정공 전도 재료 CA로서 또는 층 B 내 정공 전도 재료로서 바람직하게 사용되는 카르벤 착체는 하기 화학식 I을 갖는다:

**화학식 I**



[0040]

[0041] 상기 화학식에서,

[0042]  $M^1$ 은 특정 금속 원자에 대해 가능한 임의의 산화 상태에 있는, 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, IIB족, IIIB족, IVB족, VB족, VIB족, VIIB족, VIII족, 란탄족 및 IIIA족의 전이 금속으로 구성된 군에서 선택되는 금속 원자이고; 여기서 바람직한 금속 원자는 인광 에미터 CB에 대해 상기에 이미 언급한 금속 원자이며;

[0043] 카르벤은 비하전되거나 또는 일가 음이온성(monoanionic)일 수 있고, 한자리, 두자리 또는 세자리일 수 있는 카르벤 리간드이고; 카르벤 리간드는 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있으며;

[0044] L은 한자리 또는 두자리일 수 있는, 일가 음이온성 또는 이가 음이온성(dianionic) 리간드, 바람직하게는 일가 음이온성 리간드이며;

[0045] K는 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드이고;

[0046] n은 카르벤 리간드의 수로서, 여기서 n은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 6이며,  $n > 1$ 일 경우 화학식 I의 착체 중 카르벤 리간드는 동일 또는 상이할 수 있으며;

[0047] m은 리간드 L의 수로서, 여기서 m은 0 또는  $\geq 1$ , 바람직하게는 0 내지 5일 수 있으며,  $m > 1$ 일 경우 리간드 L은 동일 또는 상이할 수 있으며;

[0048] o는 리간드 K의 수로서, 여기서 o는 0 또는  $\geq 1$ , 바람직하게는 0 내지 5일 수 있으며,  $o > 1$ 일 경우 리간드 K는 동일 또는 상이할 수 있으며;

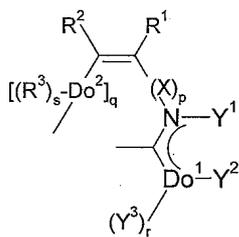
[0049] p는 착체의 전하이므로, 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

- [0050]  $W^-$ 는 일가 음이온성 반대 이온이고;
- [0051] 여기서  $n + m + o$ 의 합 및 전하  $p$ 는 사용되는 금속 원자의 산화 상태 및 배위 수, 착체의 전하, 카르벤, L 및 K 리간드의 자리수(denticity), 및 카르벤 및 L 리간드의 전하에 따라 달라지며, 단  $n$ 은 1 이상이다.
- [0052] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 인광 에미터 CB, 정공 전도층 B에 사용되는 정공 전도 재료 및 발광층 C에 사용되는 정공 전도 재료 CA는 각각 화학식 I의 카르벤 착체이며, 층 B 및 층 C에 사용되는 정공 전도 재료의 띠 간격은 인광 에미터 CB의 띠 간격보다 크다.
- [0053] 바람직하게 사용되는 적절한 화학식 I의 카르벤 착체가 WO 2005/019373, WO 2005/113704, WO 06/018292, WO 06/056128 및 유럽 출원 06112198.4, 06112228.9, 06116100.6 및 06116093.6(이들은 우선일이 더 빠르지만 본원의 우선일에 미공개되었음)에 명시되어 있다. 특히 바람직한 카르벤 착체는 WO 05/019373 및 WO 06/016148에 명시되어 있다. 상기 문헌에 언급된 카르벤 착체는 정공 전도층 B 내 정공 전도 재료로서 또는 층 C 내 정공 전도 재료 CA로서 및/또는 발광층 C 내 인광 에미터로서 사용될 수 있다. 층 B 또는 층 C에 사용될 수 있는 정공 전도 재료는 발광층 C 내 인광 에미터로서 사용되는 재료 외의 카르벤 착체일 수 있다. 정공 전도 재료로서 사용되는 카르벤 착체는 상기에 이미 언급한 바와 같이 인광 에미터 CB로서 사용되는 카르벤 착체보다 더 큰 띠 간격을 갖는다. 바람직하게 사용되는 카르벤 착체에 적절한 띠 간격도 상기에 이미 언급하였다.
- [0054] 화학식 I의 카르벤 착체에 사용되는 금속  $M^1$ 의 배위 수, 및 사용되는 L, K 및 카르벤 리간드의 성질 및 수에 따라, 동일한 금속  $M^1$  및 사용되는 K, L 및 카르벤 리간드의 성질 및 수를 갖는 상당하는 금속 착체의 상이한 이성체가 존재할 수 있다. 배위 수가 6인 금속  $M^1$ 을 갖는 착체(즉, 팔면체 착체), 예컨대 Ir(III) 착체의 경우, 착체의 일반 조성식이  $MA_2B_4$ 일 경우 시스/트랜스 이성체 모두가 가능하고, 착체의 일반 조성식이  $MA_3B_3$ 일 경우 fac-mer 이성체(면/자오선 이성체)가 가능하다. 배위 수 4의 금속  $M^1$ 을 갖는 직사각 평면 착체, 예컨대 Pt(II) 착체에서는, 착체의 일반 조성식이  $MA_2B_2$ 일 경우 시스/트랜스 이성체가 가능하다. 기호 A 및 B는 각각 리간드의 결합 위치이며, 한자리 뿐 아니라 두자리 리간드도 존재할 수 있다. 비대칭 두자리 리간드는 상기 언급한 일반 조성식에 따른 A 기 및 B 기를 갖는다.
- [0055] 당업자들은 시스/트랜스 및 fac-mer 이성체가 무엇을 의미하는지 알고 있다. 시스/트랜스 및 fac-mer 이성 현상에 관한 추가의 설명은 WO 05/019373으로부터 얻을 수 있다.
- [0056] 일반적으로, 화학식 I의 금속 착체의 상이한 이성체는 당업자에게 공지된 공정에 의해, 예컨대 크로마토그래피, 승화 또는 결정화에 의해 분리할 수 있다.
- [0057] 더욱 바람직하게는, 화학식 I의 카르벤 착체는 Ir, Os, Ph 및 Pt, 바람직하게는 Os(II), Rh(III), Ir(I), Ir(III) 및 Pt(II)로 구성된 군에서 선택되는 금속 원자  $M^1$ 을 갖는다. Ir, 바람직하게는 Ir(III)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0058] 한자리 또는 두자리일 수 있는 적절한 일가 음이온성 또는 이가 음이온성 리간드, 바람직하게는 일가 음이온성 리간드 L은 한자리 또는 두자리, 일가 음이온성 또는 이가 음이온성 리간드로서 통상적으로 사용되는 리간드이다.
- [0059] 사용되는 리간드 L은 통상적으로 비광활성 리간드이다. 적절한 리간드는 예컨대 일가 음이온성 한자리 리간드, 예컨대 할라이드, 특히  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , 유사 할라이드, 특히  $CN^-$ ,  $OAc^-$ , 시그마 결합을 통해 전이 금속 원자  $M^1$ 에 결합되는 알킬 라디칼, 예컨대  $CH_3$ , 알콕시드, 티올레이트, 아마이드이다. 적절한 일가 음이온성 두자리 리간드는 예컨대 아세틸아세토네이트 및 이의 유도체, 및 또한 WO 02/15645에 언급된 일가 음이온성 두자리 리간드 및 산화물이다.
- [0060] 적절한 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드 K는 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드로서 통상적으로 사용되는 리간드이다. 일반적으로, 화학식 I의 전이 금속-카르벤 착체에 사용되는 리간드 K는 비광활성 리간드이다. 적절한 리간드 K는 예컨대 포스핀, 특히 트리알킬포스핀, 예컨대  $PEt_3$ ,  $PnBu_3$ , 트리아릴포스핀, 예컨대  $PPH_3$ ; 포스포네이트 및 이의 유도체, 아르세네이트 및 이의 유도체, 포스파이트, CO, 니트릴, 아민,  $M_1$ 과  $\pi$ -착체를 형성할 수 있는 디엔, 예컨대 2,4-헥사디엔,  $\eta^4$ -시클로옥타디엔 및  $\eta^2$ -시클로옥타디엔(각각의 경우 1,3 및 1,5),

알릴, 메트알릴, 시클로옥텐 및 노르보르나디엔이다. 또한, 적절한 비하전된 두자리 리간드 K는 유럽 출원 06112198.4에 개시된 바와 같은 복소환 비카르벤 리간드이다.

- [0061] 적절한 일가 음이온성 반대 이온  $W^-$ 는 예컨대 할라이드, 유사 할라이드,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  또는  $OAc^-$ , 바람직하게는  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $OAc^-$ , 더욱 바람직하게는  $Br^-$  또는  $I^-$ 이다.
- [0062] 화학식 I의 전이 금속-카르벤 착체 내 카르벤 리간드의 수 n은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 6이다. 수 n은 전이 금속  $M^1$ 에 대한 카르벤 탄소 원자의 결합 수에 따라 결정된다. 이는, 예컨대 전이 금속  $M^1$ 에 대한 결합을 형성할 수 있는 2개의 카르벤 탄소 원자를 갖는 가교 카르벤 리간드를 의미한다. 즉, n = 2이다. 두자리 카르벤 리간드를 사용하는 경우,  $M^1$ 에 대한 결합은 카르벤 탄소 원자 및 비카르벤 탄소 원자를 통해 이루어진다. 즉, n = 1이다. 이러한 카르벤 착체가 바람직하며, 이는 하기에 상세히 설명한다. 두자리 카르벤 착체를 사용하는 경우,  $M^1$ 에 대한 1개의 결합은 카르벤 탄소 원자를 통해 이루어지고,  $M^1$ 에 대한 제2 결합은 비카르벤 탄소 원자를 통해 이루어지며, n은 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 2 또는 3, 가장 바람직하게는 3이다.
- [0063] 화학식 I의 전이 금속-카르벤 착체 내 일가 음이온성 리간드 L의 수 m은 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 2이다. m이 > 1일 경우, 리간드 L은 동일 또는 상이할 수 있으며, 바람직하게는 동일하다.
- [0064] 화학식 I의 전이 금속-카르벤 착체 내 비하전된 리간드 K의 수 o는 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 3이다. o가 > 1일 경우, 리간드 K는 동일 또는 상이할 수 있으며, 바람직하게는 동일하다.
- [0065] 수 p는 비하전되거나(p = 0) 또는 양하전될 수 있는, p = 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 1, 2 또는 3, 더욱 바람직하게는 1 또는 2인 전이 금속 착체의 전하를 특정한다. 더욱 바람직하게는, p는 0, 1 또는 2이고, 가장 바람직하게는 p는 0이다. 동시에, 수 p는 일가 음이온성 반대 이온  $W^-$ 의 수를 특정한다.
- [0066] 화학식 I의 전이 금속-카르벤 착체는 비하전 금속-카르벤 착체, p = 0이다. 전이 금속-카르벤 착체가 양하전된 경우, 일가 음이온성 반대 이온의 수 p는 전이 금속-카르벤 착체의 양전하에 해당한다.
- [0067] 카르벤, K 및 L 리간드의 수 및 일가 음이온성 반대 이온  $W^-$ 의 수, 즉 n, o, m 및 p는 사용되는 금속 원자  $M^1$ 의 산화 상태 및 배위 수, 및 리간드의 전하 및 착체의 총 전하에 따라 달라진다.
- [0068] "카르벤" 리간드는 원칙적으로 임의의 적절한 카르벤 리간드일 수 있으며, 상기 언급한 문헌에 개시된 카르벤 리간드가 바람직하다. 카르벤 리간드는 더욱 바람직하게는 하기 화학식 II를 갖는다:

**화학식 II**



- [0069]
- [0070] 상기 화학식에서,
- [0071]  $Do^1$ 은 C, P, N, O, S 및 Si, 바람직하게는 P, N, O 및 S로 구성된 군에서 선택되는 공여체 원자이고;
- [0072]  $Do^2$ 는 C, N, P, O 및 S로 구성된 군에서 선택되는 공여체 원자이며;
- [0073] r은,  $Do^1$ 이 C 또는 Si일 경우 2이고,  $Do^1$ 이 N 또는 P일 경우 1이며,  $Do^1$ 이 O 또는 S일 경우 0이고;
- [0074] s는,  $Do^2$ 가 C일 경우 2이고,  $Do^2$ 가 N 또는 P일 경우 1이며,  $Do^2$ 가 O 또는 S일 경우 0이며;
- [0075] X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 알킬닐렌, 알케닐렌,  $NR^{13}$ ,  $PR^{14}$ ,  $BR^{15}$ , O, S, SO,  $SO_2$ , CO, CO-O,

O-CO 및  $(CR^{16}R^{17})_w$ [여기서, 1 이상의 비인접  $(CR^{16}R^{17})$ 기는  $NR^{13}$ ,  $PR^{14}$ ,  $BR^{15}$ , O, S, SO,  $SO_2$ , CO, CO-O 또는 O-CO로 대체될 수 있고,

[0076] w는 2 내지 10임]로 구성된 군에서 선택되는 스페이서이고;

[0077]  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  및  $R^{17}$ 은 각각 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 알키닐이고;

[0078] p는 0 또는 1이고;

[0079] q는 0 또는 1이며;

[0080]  $Y^1$  및  $Y^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알키닐 및 알케닐 기로 구성된 군에서 선택되는 탄소 기이거나;

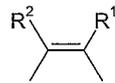
[0081] 또는

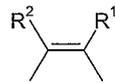
[0082]  $Y^1$  및  $Y^2$ 는 함께 공여체 원자  $Do^1$ 과 질소 원자 N 사이에 가교를 형성하며, 상기 가교는 1 이상이 탄소 원자인 2 이상의 원자를 가지며;

[0083]  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알키닐 또는 알케닐 라디칼이거나,

[0084] 또는

[0085]  $R^1$  및  $R^2$ 는 함께 총 3 내지 5 개의 원자를 갖는 가교를 형성하는데, 이들 원자 중 1 내지 5 개 원자는 헤테로 원



자일 수 있고, 나머지 원자는 탄소 원자여서, 기  가 적절한 경우 (이미 존재하는 이중 결합 외에) 1개의 추가의 이중 결합을 가질 수 있거나 또는 (6 또는 7 원 고리의 경우) 2개의 추가의 이중 결합을 가질 수 있는 5 내지 7 원 고리를 형성하고, 이 기는 알킬 또는 아릴 기 및/또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로 임의로 치환될 수 있으며, 1 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함할 수 있고, 5 내지 7 원 고리는 임의로 1 이상의 추가의 고리에 융합될 수 있고;

[0086] 또한,  $Y^1$  및  $R^1$ 은 가교를 통해 서로 결합될 수 있고, 여기서 가교는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 알키닐렌, 알케닐렌,  $NR^{18}$ ,  $PR^{19}$ ,  $BR^{20}$ , O, S, SO,  $SO_2$ ,  $SiR^{30}R^{31}$ , CO, CO-O, O-CO 및  $(CR^{21}R^{22})_x$ [여기서, 1 이상의 비인접  $(CR^{21}R^{22})$ 기는  $NR^{18}$ ,  $PR^{19}$ ,  $BR^{20}$ , O, S, SO,  $SO_2$ ,  $SiR^{30}R^{31}$ , CO, CO-O 또는 O-CO로 대체될 수 있고,

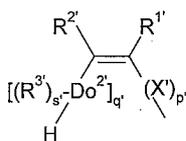
[0087] x는 2내지 10이며;

[0088]  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{30}$  및  $R^{31}$ 은 각각 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 알키닐임]로 정의될 수 있고;

[0089]  $R^3$ 은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알키닐 또는 알케닐 라디칼이며;

[0090]  $Y^3$ 은 수소, 알킬, 알키닐 또는 알케닐 라디칼이거나,

[0091] 또는



[0092] (식 중,  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 각각 독립적으로  $Do^2$ , q, s,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ , X 및 q에 대해 정의된 바와 같음)이고;

[0093] 또한, 각각의 n 카르벤 리간드 내  $Y^2$  및  $Y^3$ 은 가교를 통해 서로 결합될 수 있고, 여기서 가교는 알킬렌, 아릴렌,

헤테로아릴렌, 알킬닐렌, 알케닐렌,  $NR^{25}$ ,  $PR^{26}$ ,  $BR^{27}$ , O, S, SO,  $SO_2$ ,  $SiR^{32}R^{33}$ , CO, CO-O, O-CO 및  $(CR^{28}R^{29})_y$ [여기서, 1 이상의 비인접  $(CR^{28}R^{29})_y$ 기는  $NR^{25}$ ,  $PR^{26}$ ,  $BR^{27}$ , O, S, SO,  $SO_2$ ,  $SiR^{32}R^{33}$ , CO, CO-O 또는 O-CO로 대체될 수 있고,

[0094] y는 2 내지 10이고;

[0095]  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{29}$ ,  $R^{32}$  및  $R^{33}$ 은 각각 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬닐 또는 알케닐임]로 정의될 수 있다.

[0096] 용어 아릴 라디칼 또는 기, 헤테로아릴 라디칼 또는 기, 알킬 라디칼 또는 기, 알케닐 라디칼 또는 기, 및 알킬닐 라디칼 또는 기, 및 또한 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기 또는 치환기는 각각 유럽 출원 06112198.4에 설명된 정의를 갖는다.

[0097] 용어 아릴 라디칼 또는 기, 헤테로아릴 라디칼 또는 기, 알킬 라디칼 또는 기, 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기 또는 치환기는 바람직하게는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0098] 본 발명에 따른 알킬 라디칼, 및 알콕시기의 알킬 라디칼은 직쇄형 또는 분지쇄형 또는 환형일 수 있고, 및/또는 임의로 아릴, 알콕시 및 할로겐으로 구성된 군에서 선택된 치환기로 치환된다. 적절한 아릴 치환기는 하기에 명시한다. 적절한 알킬기의 예는  $C_1$ - $C_{20}$ -알킬, 바람직하게는  $C_1$ - $C_{10}$ -알킬, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸, 및 또한 아릴, 알콕시 및/또는 할로겐, 특히 F, 예컨대  $CF_3$ 으로 치환된 언급한 알킬기의 유도체이다. 언급한 라디칼의 n-이성체 및 분지쇄형 이성체, 예컨대 이소프로필, 이소부틸, 이소헵틸, sec-부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸헥실 등 양쪽도 포함된다. 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, tert-부틸 및  $CF_3$ 이다.

[0099] 본 발명에 따른 환형 알킬 라디칼은 임의로 아릴, 알콕시 및 할로겐으로 구성된 군에서 선택되는 치환기로 치환될 수 있다. 환형 알킬 라디칼은 바람직하게는 비치환된다. 적절한 아릴 치환기는 하기에 명시한다. 적절한 환형 알킬 라디칼의 예는  $C_3$ - $C_{20}$ -시클로알킬, 바람직하게는  $C_3$ - $C_{10}$ -시클로알킬이며, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로헵틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 및 시클로데실이 특히 바람직하다. 적절한 경우, 고리계는 또한 다환형 고리계, 예컨대 데칼리닐, 노르보르나닐, 보르나닐 또는 아다만틸일 수 있다. 환형 알킬 라디칼은 비치환되거나, 또는 임의로 1 이상의 추가의 라디칼, 특히 알킬, 아릴, 알콕시 및/또는 할로겐으로 치환될 수 있다.

[0100] 본원의 문맥에서 적절한 할로겐 치환기는 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 불소, 염소 및 브롬, 더욱 바람직하게는 불소 및 염소이다.

[0101] 적절한 알콕시 및 알킬티오 기는 대응하여 상기 정의된 바의 알킬 라디칼로부터 유도된다. 여기서 예는  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OC_3H_7$ ,  $OC_4H_9$  및  $OC_8H_{17}$ , 및 또한  $SCH_3$ ,  $SC_2H_5$ ,  $SC_3H_7$ ,  $SC_4H_9$  및  $SC_8H_{17}$ 을 포함한다.  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  및  $C_8H_{17}$ 은 n-이성체 및 분지쇄형 이성체, 예컨대 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸 및 2-에틸헥실 양쪽을 의미하는 것으로 이해한다. 특히 바람직한 알콕시 또는 알킬티오 기는 메톡시, 에톡시, n-옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시 및  $SCH_3$ 이다.

[0102] 본 발명에서, 아릴은 임의의 고리 헤테로 원자를 포함하지 않는 단환식, 이환식 또는 삼환식 방향족으로부터 유도된 라디칼을 지칭한다. 계가 단환식 계가 아닐 경우, 특정 형태가 공지되어 있고 안정하다면, 용어 "아릴"의 경우에는 포화 형태(과수소 형태) 또는 부분 불포화 형태(예컨대 이수소 형태 또는 사수소 형태)도 제2 고리에 대해 가능하다. 다른 말로 하면, 본 발명에서 용어 "아릴"은 또한 예컨대 양쪽 또는 모든 3개의 라디칼이 방향족인 이환식 또는 삼환식 라디칼, 및 또한 1개 고리만이 방향족인 이환식 또는 삼환식 라디칼, 및 또한 2개 고리가 방향족인 삼환식 라디칼을 포함한다. 아릴의 예로는  $C_6$ - $C_{30}$ -아릴, 바람직하게는  $C_6$ - $C_{18}$ -아릴(여기서 탄소 원자의 수는 아릴 기본 골격을 기준으로 함), 더욱 바람직하게는 페닐, 나프틸, 인다닐, 1,2-디히드로나프테닐, 1,4-디히드로나프테닐, 인테닐, 안트라세닐, 페난트레닐 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프틸이 있다. 아릴은 더욱 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, 더욱 바람직하게는 페닐이다.

[0103] 아릴 라디칼은 비치환되거나 1 이상의 추가의 라디칼로 치환될 수 있다. 적절한 추가의 라디칼은  $C_1$ - $C_{20}$ -알킬,  $C_6$ - $C_{30}$ -아릴, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기로 구성된 군에서 선택되며, 공여체 또는 수용체 작용

을 갖는 적절한 치환기는 하기에 명시한다. 아릴 라디칼은 바람직하게는 비치환되거나 1 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub>, F 또는 아미노기(NR'R", 여기서 적절한 R' 및 R" 라디칼은 알킬 또는 아릴임)로 치환된다. 하기 명시하는 화학식 III의 화합물 내 아릴 라디칼의 추가의 바람직한 치환은 화학식 III의 화합물의 최종 용도에 따라 달라지며, 하기에 명시한다.

[0104] 적절한 아릴옥시, 아릴티오 및 아릴카르보닐옥시 기는 대응하여 상기 정의된 바의 상기 언급된 아릴 라디칼로부터 유도된다. 페녹시, 페닐티오 및 페닐카르보닐옥시가 특히 바람직하다.

[0105] 적절한 아미노기는 화학식 -NR'R"(식 중, R' 및 R"는 각각 독립적으로 알킬 또는 아릴임)를 갖는다. 각각 임의로 치환될 수 있는 적절한 알킬 및 아릴 라디칼은 상기 명시하였다. 적절한 아미노기의 예는 디아릴아미노기, 예컨대 디페닐아미노 및 디알킬아미노 기, 예컨대 디메틸아미노, 디에틸아미노 및 아릴알킬아미노 기, 예컨대 페닐메틸아미노이다.

[0106] 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 헤테로아릴은 상기 언급한 아릴(여기서 아릴 기본 골격 내 1 이상의 탄소 원자는 헤테로 원자로 치환됨)로부터 부분적으로 유도될 수 있는 비치환 또는 치환 헤테로아릴, 바람직하게는 단환식, 이환식 또는 삼환식 헤테로 방향족을 의미하는 것으로 이해한다. 바람직한 헤테로 원자는 N, O 및 S이다. 헤테로아릴 라디칼은 더욱 바람직하게는 5 내지 13 개의 고리 원자를 갖는다. 특히 바람직하게는, 헤테로아릴 라디칼의 기본 골격은 계, 예컨대 피리딘 및 5원 헤테로 방향족, 예컨대 티오펜, 피롤, 이미다졸 또는 푸란에서 선택된다. 이들 기본 골격은 임의로 1 또는 2 개의 6원 방향족 라디칼에 융합될 수 있다. 적절한 융합 헤테로 방향족은 카르바졸일, 벤즈이미다졸일, 벤조푸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오펜일이다. 기본 골격은 1개, 1개 이상 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있으며, 적절한 치환기는 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴의 정의에서 이미 명시한 것과 동일하다. 그러나, 헤테로아릴 라디칼은 바람직하게는 비치환된다. 적절한 헤테로아릴 라디칼은 예컨대 피리딘-2-일, 피리딘-3-일, 피리딘-4-일, 티오펜-2-일, 티오펜-3-일, 피롤-2-일, 피롤-3-일, 푸란-2-일, 푸란-3-일 및 이미다졸-2-일, 및 또한 상당하는 벤조 융합 라디칼, 특히 카르바졸일, 벤즈이미다졸일, 벤조푸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오펜일이다.

[0107] 헤테로환식 알킬은 환식 알킬 기본 골격에서 1 이상의 탄소 원자가 헤테로 원자로 치환된, 상기 언급한 환식 알킬과는 상이한 라디칼을 의미한다. 바람직한 헤테로 원자는 N, O 및 S이다. 기본 골격은 1개, 1개 이상 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있으며, 적절한 치환기는 아릴의 정의에서 이미 명시한 것과 동일하다. 여기서는 특히 질소 함유 라디칼 피롤리딘-2-일, 피롤리딘-3-일, 피페리딘-2-일, 피페리딘-3-일, 피페리딘-4-일을 언급해야 한다.

[0108] 본원의 문맥에서, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기는 하기 기를 의미하는 것으로 이해한다:

[0109] 공여체 작용을 갖는 기는 +I 및/또는 +M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해하고, 수용체 작용을 갖는 기는 -I 및/또는 -M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해한다. 바람직한 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기를 하기에 명시한다:

[0110] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬티오, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴티오, SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 카르보닐[-CO(R<sup>34</sup>)], 카르보닐티오[-C=O(SR<sup>34</sup>)], 카르보닐옥시[-C=O(OR<sup>34</sup>)], 옥시카르보닐[-OC=O(R<sup>34</sup>)], 티오키르보닐[-SC=O(R<sup>34</sup>)], 아미노(-NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), OH, 유사 할로젠 라디칼, 아미도[-C=O(NR<sup>34</sup>)], -NR<sup>34</sup>C=O(R<sup>35</sup>), 포스포네이트[-P(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스페이트[-OP(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스핀(-PR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 포스핀 옥시드[-P(O)R<sup>34</sup>]<sub>2</sub>, 설페이트[-OS(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설펝시드[S(O)R<sup>34</sup>], 설포네이트[-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>34</sup>], 설포닐[-S(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설포나미드[-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>], NO<sub>2</sub>, 보론산 에스테르[-OB(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 이미노(-C=NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 보란 라디칼, 스타난(stannane) 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 설펝시민, 알란, 게르만, 보록심(boroxime) 및 보라진.

[0111] 바람직한 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기는 하기로 구성된 군에서 선택된다:

[0112] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, 더욱 바람직하게는 에톡시 또는 메톡시; C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴옥시, 더욱 바람직하게는 페닐옥시; SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>(식 중, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 바람직하게는 각각 독립적

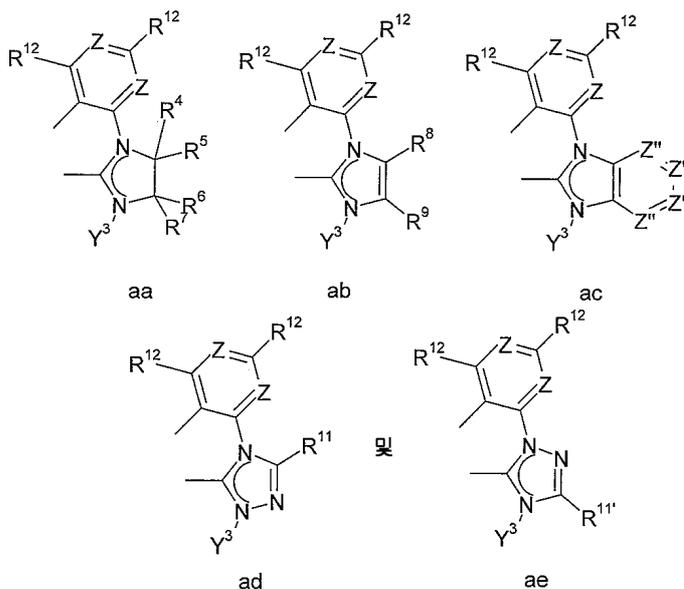
으로 치환 또는 비치환 알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고;  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  또는  $R^{36}$  중 1 이상은 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐이며;  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  또는  $R^{36}$  중 1 이상은 가장 바람직하게는 치환 페닐이고, 여기서 적절한 치환기는 상기에 명시하였음); 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 더욱 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F, 할로젠화  $C_1-C_{20}$ -알킬 라디칼, 바람직하게는 할로젠화  $C_1-C_6$ -알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 플루오르화  $C_1-C_6$ -알킬 라디칼, 예컨대  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CHF_2$  또는  $C_2F_5$ ; 아미노, 바람직하게는 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디페닐아미노; OH, 유사 할로젠 라디칼, 바람직하게는 CN, SCN 또는 OCN, 더욱 바람직하게는 CN,  $-C(O)OC_1-C_4$ -알킬, 바람직하게는  $-C(O)OMe$ ,  $P(O)R_2$ , 바람직하게는  $P(O)Ph_2$  또는  $SO_2R_2$ , 바람직하게는  $SO_2Ph$ .

[0113] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 매우 특히 바람직한 치환기는 메톡시, 페닐옥시, 할로젠화  $C_1-C_4$ -알킬, 바람직하게는  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CHF_2$ ,  $C_2F_5$ , 할로젠, 바람직하게는 F, CN,  $SiR^{34}R^{35}R^{36}$  (여기서 적절한  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼은 이미 언급하였음), 디페닐아미노,  $-C(O)OC_1-C_4$ -알킬, 바람직하게는  $-C(O)OMe$ ,  $P(O)Ph_2$ ,  $SO_2Ph$ 로 구성된 군에서 선택된다.

[0114] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 상기 언급한 기는, 추가의 상기 언급한 라디칼 및 기가 또한 공여체 또는 수용체 작용을 가질 가능성을 배제하려 하지 않는다. 예컨대, 상기 언급한 헤테로아릴 라디칼도 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,  $C_1-C_{20}$ -알킬 라디칼은 공여체 작용을 갖는 기이다.

[0115] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 상기 언급한 기에 언급된  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼은 각각 상기에 이미 정의된 바와 같다. 즉,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴(여기서 적절하고 바람직한 알킬 및 아릴 라디칼을 상기 명시함)이다. 더욱 바람직하게는,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼은  $C_1-C_6$ -알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 *i*-프로필, 페닐 또는 벤질이다. 바람직한 구체예에서, ( $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ 의 경우)  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 더욱 바람직하게는  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환 페닐이며; 가장 바람직하게는  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼 중 1 이상은 치환 페닐이고, 여기서 치환기는 상기 명시하였다.

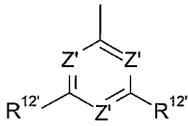
[0116] 바람직한 화학식 II의 카르벤 리간드는 마찬가지로 유럽 출원 06112198.4에 개시된 카르벤 리간드이다. 특히 바람직한 카르벤 리간드는 하기 화학식 aa 내지 ae를 갖는다:



[0117]

[0118] 상기 화학식들에서,

[0119] Y<sup>3</sup>은 알킬, 알키닐 또는 알케닐 라디칼이거나, 또는



[0120] 구조 의 기이고,

[0121] Z는 동일 또는 상이하며, CR<sup>12</sup> 또는 N이고;

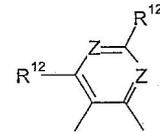
[0122] Z'는 동일 또는 상이하며, CR<sup>12'</sup> 또는 N이며;

[0123] Z''는 동일 또는 상이하며, CR<sup>10</sup> 또는 N이고;

[0124] R<sup>12</sup> 및 R<sup>12'</sup>는 동일 또는 상이하며, 각각 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알키닐 또는 알케닐 라디칼이거나, 각각의 경우 2개의 R<sup>12</sup> 및/또는 R<sup>12'</sup> 라디칼은 함께 1 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함할 수 있는 융합 고리를 형성하거나, 또는 R<sup>12</sup> 및/또는 R<sup>12'</sup>는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 라디칼이고;

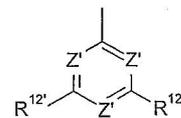
[0125] R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>11'</sup>는 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알키닐 또는 알케닐이거나, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 라디칼이고;

[0126] Z'' 기 내 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알키닐 또는 알케닐이거나, 또는 각각의 경우 2개의 R<sup>10</sup> 라디칼은 함께 1 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함할 수 있는 융합 고리를 형성하거나, 또는 R<sup>10</sup>은 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 라디칼이고;



[0127] 또한, 방향족 기본 구조를 통한 또는 R<sup>12</sup> 라디칼 중 하나를 통한 구조식 의 기는 부분 aa에서 R<sup>4</sup> 또는 R<sup>5</sup>, 또는 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>가 결합된 탄소 원자, 부분 ab에서 R<sup>8</sup>, 또는 R<sup>8</sup>이 결합된 탄소 원자, 부분 ac에서 R<sup>10</sup> 라디칼 중 하나 또는 R<sup>10</sup>이 결합된 탄소 원자 중 하나, 및 부분 ad에서 R<sup>11</sup>, 또는 R<sup>11</sup>이 결합된 탄소 원자에 가교를 통해 결합될 수 있고;

[0128] 및/또는

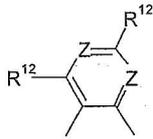


[0129] 방향족 기본 구조를 통한 또는 R<sup>12'</sup> 라디칼 중 하나를 통한 구조식 의 기는 부분 aa에서 R<sup>6</sup> 또는 R<sup>7</sup>, 또는 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 결합된 탄소 원자, 부분 ab에서 R<sup>9</sup>, 또는 R<sup>9</sup>가 결합된 탄소 원자, 부분 ac에서 R<sup>10</sup> 라디칼 중 하나 또는 R<sup>10</sup>이 결합된 탄소 원자 중 하나, 및 부분 ae에서 R<sup>11</sup>, 또는 R<sup>11</sup>가 결합된 탄소 원자에 가교를 통해 결합될 수 있고;

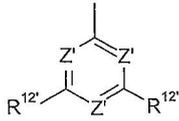
[0130] 여기서 각각의 경우 가교는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 알키닐렌, 알케닐렌, NR<sup>18</sup>, PR<sup>19</sup>, BR<sup>20</sup>, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, SiR<sup>30</sup>R<sup>31</sup>, CO, CO-O, O-CO 및 (CR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>)<sub>x</sub>[여기서, 1 이상의 비인접 (CR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>) 기는 NR<sup>18</sup>, PR<sup>19</sup>, BR<sup>20</sup>, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, SiR<sup>30</sup>R<sup>31</sup>, CO, CO-O 또는 O-CO로 대체될 수 있고,

[0131] x는 2 내지 10이고,

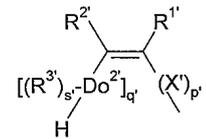
[0132] R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>은 각각 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 알키닐임]로 정의될 수 있으며;



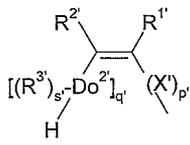
[0133] 여기서, 구조식 의 기가 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>가 결합된 탄소 원자(부분 aa), R<sup>8</sup>이 결합된 탄소 원자(부분 ab), R<sup>10</sup>이 결합된 탄소 원자 중 하나(부분 ac) 또는 R<sup>11</sup>이 결합된 탄소 원자(부분 ad)에 가교를 통해 결합되는 경우, 특정 R<sup>4</sup> 또는 R<sup>5</sup> 라디칼, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> 라디칼 중 하나 또는 R<sup>11</sup>은 가교에 대한 결합으로 대체되고;



[0134] 구조식 의 기가 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 결합된 탄소 원자(부분 aa), R<sup>9</sup>가 결합된 탄소 원자(부분 ab), R<sup>10</sup>이 결합된 탄소 원자 중 하나(부분 ac) 또는 R<sup>11</sup>가 결합된 탄소 원자(부분 ad)에 가교를 통해 결합되는 경우, 특정 R<sup>6</sup> 또는 R<sup>7</sup> 라디칼, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 라디칼 중 하나 또는 R<sup>11</sup>은 가교에 대한 결합으로 대체된다.



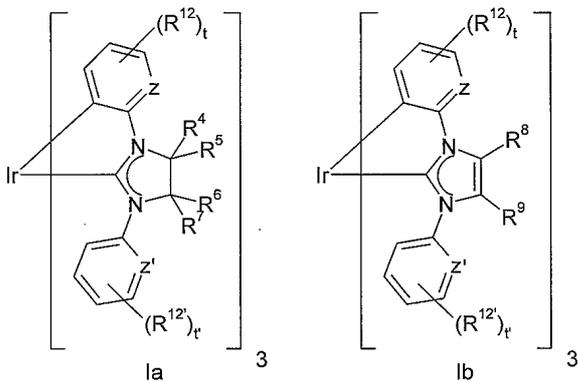
[0135] 카르벤 리간드는 "대칭" 또는 "비대칭"일 수 있다. "대칭" 카르벤 리간드는 Y<sup>3</sup>이 구조식 (식 중, 기호 Z' 및 R<sup>12'</sup>는 각각 상기 정의된 바와 같음)의 기인 카르벤 리간드를 의미하는 것으로 이해하고, "비대칭" 카르벤 리간드는 Y<sup>3</sup>이 수소, 알킬, 알킬닐 또는 알케닐 라디칼, 바람직하게는 알킬, 알킬닐 또는 알케닐 라디칼인 카르벤 리간드를 의미하는 것으로 이해하며, 바람직한 알킬, 알킬닐 또는 알케닐 라디칼 및 바람직한 화



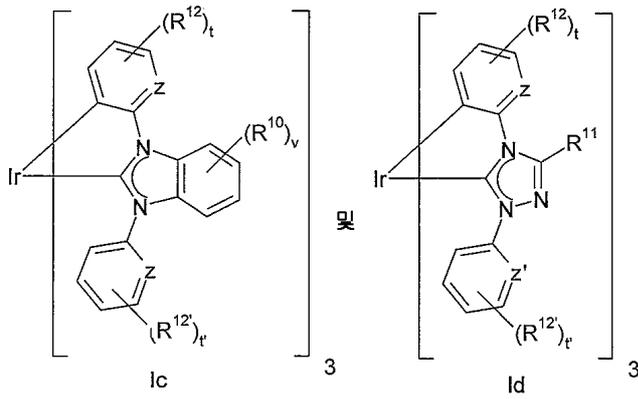
학식 의 기는 모두 예컨대 유럽 출원 06112198.4에 명시되어 있다.

[0136] 바람직한 "대칭" 카르벤 착체는 예컨대 WO 05/019373에 개시되어 있다.

[0137] 특히 바람직한 "대칭" 카르벤 착체는 하기 화학식 Ia 내지 Id의 Ir-카르벤 착체이다:



[0138]



[0139]

[0140]

상기 화학식들에서,

[0141]

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 는 각각 상기 정의된 바와 같고;

[0142]

Z 및 Z'는 동일 또는 상이하며, 각각 CH 또는 N이고;

[0143]

t 및 t'는 동일 또는 상이하며, 바람직하게는 동일하고, 0 내지 3이며, 여기서 t 또는 t'가 > 1 일 경우  $R^{12}$  및  $R^{12'}$  라디칼은 동일 또는 상이할 수 있으며; t 또는 t'는 바람직하게는 0 또는 1이며; t 또는 t'가 1일 경우,  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$  라디칼은 카르벤 탄소 원자에 인접한 질소 원자를 갖는 결합 위치에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에 있으며;

[0144]

v는 0 내지 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2, 가장 바람직하게는 0이고, 여기서 각각이  $R^{10}$ 으로 임의로 치환된, 화학식 Ic 중 아릴 라디칼의 4개의 탄소 원자는 v가 0일 경우 수소 원자를 보유한다.

[0145]

화학식 Ia 내지 Id(식 중, Z 및 Z'는 각각 CH이고,  $R^8$  및  $R^9$ 는 각각 H이며, t, t' 및 v는 각각 0이고, 나머지 라디칼은 각각 상기 정의된 바와 같음)의 "대칭" 카르벤 착체가 특히 바람직하다.

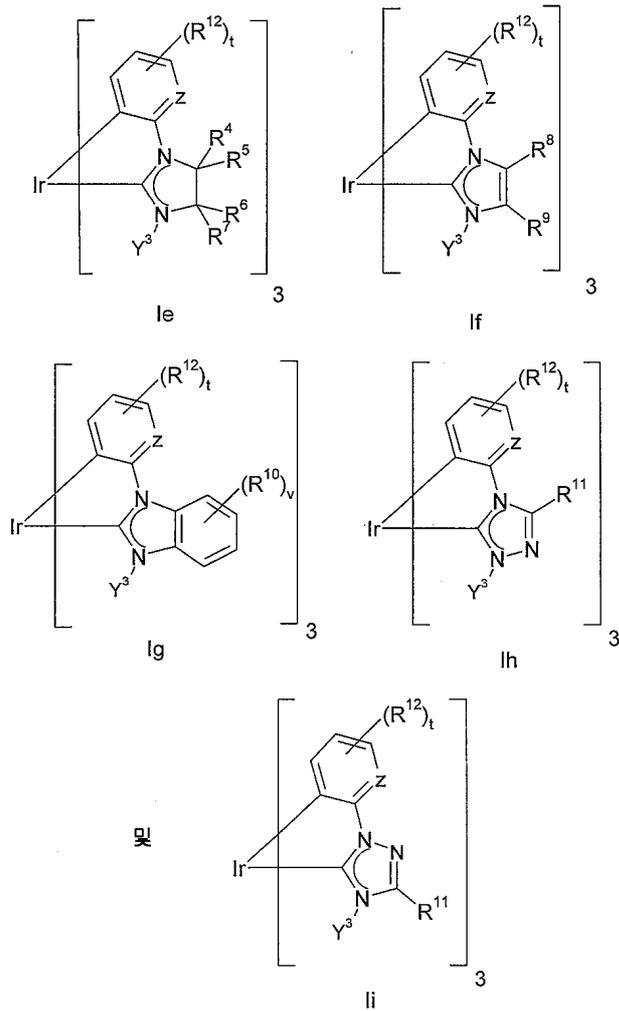
[0146]

매우 특히 바람직한 "대칭" 카르벤 착체는 화학식 Ib 및 Ic(여기서, 화학식 Ib의 카르벤 착체 중  $R^8$  및  $R^9$ 는 가장 바람직하게는 H이고, 화학식 Ib 및 Ic의 카르벤 착체 중 t 및 t'는 각각 독립적으로 0 또는 1이며,  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 는 더욱 바람직하게는 각각 알킬 라디칼, 또는 예컨대 F, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐, 에스테르, 아미노기, 아미드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택되는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고, 화학식 Ic의 카르벤 착체 중 v는 더욱 바람직하게는 0임)의 카르벤 착체이다.

[0147]

바람직한 "비대칭" 카르벤 착체는 WO 06/056418에 개시되어 있다.

[0148] 특히 바람직한 "비대칭" 카르벤 착체는 하기 화학식 Ie 내지 Ii를 갖는 Ir-카르벤 착체이다:



[0149]

[0150] 상기 화학식들에서,

[0151]  $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{11}, R^{11'}, R^{12}, Z$  및  $Z'$ 는 각각 "대칭" 카르벤 착체에 대해 정의된 바와 같고;

[0152]  $Y^3$ 은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬닐 또는 알케닐 라디칼, 바람직하게는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 알킬 라디칼이다.

[0153] 화학식 If 및 Ig의 "비대칭" 카르벤 착체가 매우 특히 바람직하다.

[0154]  $Z$ 가  $CR^{12}$ 이고,  $Z'$ 가 CH이며,  $Y$ 가 알킬인 "비대칭" 카르벤 착체가 매우 특히 바람직하는데, 여기서  $R^{12}$ 는 더욱 바람직하게는 수소, 알킬, 또는 예컨대 F, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐, 에스테르, 아미노기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택되는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 라디칼이고, 여기서 4개의 가능한 치환기  $R^{12}$  중 3개는 바람직하게는 수소이고,  $R^{12}$  라디칼 중 1개는 수소, 알킬, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 라디칼이다.

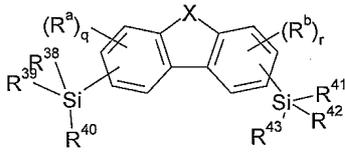
[0155] 상기 나타낸 동종 리간드(homoleptic) 카르벤 착체, 즉 동일한 카르벤 리간드를 보유하는 카르벤 착체 외에, 예컨대 유럽 출원 0611228.9에 개시된 바의 이종 리간드(heteroleptic) 카르벤 착체도 적절하다. 카르벤 리간드 뿐 아니라 추가의 비카르벤 리간드를 보유하는 카르벤 착체가 추가로 적절하다. 카르벤 리간드 뿐 아니라 비카르벤 리간드를 보유하는 적절한 착체는 예컨대 유럽 출원 06112198.4에 개시되어 있다. 또한, 본 발명의 OLED에 유럽 출원 06112198.4 및 06116100.6에 개시된 바와 같은 특이적인 전이 금속-카르벤 착체를 사용할 수 있다.

[0156] 본 발명의 OLED에 바람직하게 사용되는 카르벤 착체는 당업자에게 공지된 공정에 의해 제조될 수 있다. 적절한

제조 공정은 예컨대 WO 05/019373, WO 06/056418, 유럽 출원 06101109.4, 06112198.4, 06112228.9, 06116100.6 및 06116093.3, 및 거기에 언급된 문헌에 개시되어 있다.

- [0157] 본 발명의 OLED 내 발광층 C에 사용되는 인광 에미터 CB는 바람직하게는 카르벤 착체, 더욱 바람직하게는 상기 정의된 바의 카르벤 착체이다.
- [0158] 추가의 바람직한 구체예에서, 정공 전도층 B의 1 이상의 정공 전도 재료 및/또는 발광층 C의 1 이상의 정공 전도 재료 CA는 카르벤 착체, 바람직하게는 상기 정의된 바의 카르벤 착체이다. 층 B 및 C 내 정공 전도 재료의 카르벤 착체는 동일 또는 상이할 수 있다.
- [0159] 특히 바람직한 구체예에서, 발광층 C에 사용되는 인광 에미터 CB 및 발광층 C 내 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 정공 전도층 B의 1 이상의 정공 전도 재료는 각각 카르벤 착체이다. 정공 전도층 B 및 발광층 C 내 정공 전도 재료의 카르벤 착체는 발광층 C 내 인광 에미터 CB의 카르벤 착체와는 상이하며, 정공 전도 재료로서 사용되는 카르벤 착체의 띠허격은 인광 에미터로서 사용되는 카르벤 착체의 띠허격보다 크다.
- [0160] 전자 전도층 D
- [0161] 전자 전도층(전자 수송층으로도 공지됨)에 적절한 재료는 당업자에게 공지되어 있다. 적절한 전자 전도층의 예는 알루미늄 트리스-8-히드록시퀴놀리네이트(AIQ<sub>3</sub>) 또는 1,3,5-트리스(N-페닐-2-벤질이미다졸일)벤젠(TPBI)를 주성분으로 하는 전자 전도층이다.
- [0162] 캐소드 E
- [0163] 적절한 캐소드 재료는 통상적으로 일함수가 낮은 금속, 금속 조합 또는 금속 합금이다. 예로는 Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In 및 Mg/Ag가 있다. 적절한 캐소드 재료는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0164] OLED 구조
- [0165] 본 발명의 OLED는 층 A, B, C, D 및 E 외에 추가 층을 가질 수 있다.
- [0166] 유기 발광 다이오드는 바람직하게는 발광층 C와, 발광층 C에 직접 접촉되어 있는 전자 전도층 D 사이에, 1 이상의 정공 차단체 재료 및/또는 엑시톤 차단체 재료로 형성된 정공 차단층을 가지며, 이 경우 정공 차단체 재료는 동시에 엑시톤 차단체 재료로서 역할을 할 수 있다. 전자 전도층 D가 동시에 정공 차단층으로서 역할을 하는 것도 가능하다.
- [0167] 추가의 구체예에서, 유기 발광 다이오드는 정공 전도층 B와 발광층 C 사이에 1 이상의 전자 차단체 재료 및/또는 엑시톤 차단체 층으로 형성된 전자 차단층을 갖는다.
- [0168] 또한, 본 발명의 유기 발광 다이오드는 층 A 내지 E, 및 적절한 경우 정공 차단층 외에, 애노드 A와 정공 전도층 B 사이에 추가의 층, 예컨대 정공 주입층을 포함할 수 있으며, 정공 주입층에 적절한 재료는 당업자에게 공지되어 있다. 적절한 재료의 예로는 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 폴리아닐린(PANI)과 같은 전도성 중합체 또는 PEDOT와 같은 폴리티오펜 유도체를 주성분으로 하는 재료가 있다. 또한, 본 발명의 OLED는 전자 전도층과 캐소드 사이에 배열된 1 이상의 전자 주입층을 포함할 수 있으며, 이 층은 부분적으로 다른 층 중 하나와 같은 공간을 차지하거나, 또는 캐소드의 일부로부터 형성될 수 있다. 통상적으로, 전자 주입층은 유전 상수가 높은 재료, 예컨대 LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO 및/또는 NaF로부터 형성된 박막이다.
- [0169] 본 발명의 유기 발광 다이오드는 유기 발광 다이오드 층 중 1 이상에, 바람직하게는 정공 차단층 및/또는 전자 차단층 및/또는 발광층 C에, 정공 전도 재료 CA 및 에미터 CB 외에, 하기 화학식 III의 디실릴카르바졸, 디실릴디벤조푸란, 디실릴디벤조티오펜, 디실릴디벤조포스폴, 디실릴디벤조티오펜 S-옥시드 및 디실릴디벤조티오펜 S,S-디옥시드에서 선택되는 1 이상의 화합물을 포함할 수 있다:

화학식 III



[0170]

[0171] 상기 화학식에서,

[0172] X는 NR<sup>37</sup>, S, O, PR<sup>37</sup>, SO<sub>2</sub> 또는 SO이고;

[0173] 여기서, R<sup>37</sup>은 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 또는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴이며;

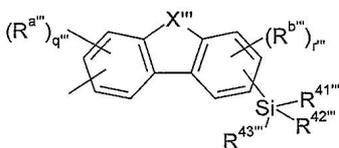
[0174] R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 또는 하기 화학식 c의 구조체이며;

[0175] R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬티오, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴티오, SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 카르보닐[-CO(R<sup>34</sup>)], 카르보닐티오[-C=O(SR<sup>34</sup>)], 카르보닐옥시[-C=O(OR<sup>34</sup>)], 옥시카르보닐[-OC=O(R<sup>34</sup>)], 티오키카르보닐[-SC=O(R<sup>34</sup>)], 아미노(-NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), OH, 유사 할로젠 라디칼, 아미도[-C=O(NR<sup>34</sup>)], -NR<sup>34</sup>C=O(R<sup>35</sup>), 포스포네이트[-P(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스페이트[-OP(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스핀(-PR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 포스핀 옥시드[-P(O)R<sup>34</sup>], 설페이트[-OS(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설펍시드[S(O)R<sup>34</sup>], 설펍네이트[-S(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설펍포닐[-S(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설펍아미드[-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>], NO<sub>2</sub>, 보론산 에스테르[-OB(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 이미노(-C=NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 보란 라디칼, 스타난 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 설펍시민, 알란, 게르만, 보록심 및 보라진으로 구성된 군에서 선택되는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기이고;

[0176] 여기서, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴이고;

[0177] q 및 r은 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고; 여기서, q 또는 r이 0인 경우, 아릴 라디칼의 모든 치환 가능한 위치는 수소로 치환된다;

[0178] 화학식 c



[0179]

[0180] 상기 화학식에서, 라디칼 및 지수 X''', R<sup>41'''</sup>, R<sup>42'''</sup>, R<sup>43'''</sup>, R<sup>a'''</sup>, R<sup>b'''</sup>, q'' 및 r''는 각각 독립적으로 상기 화학식 III의 화합물의 라디칼 및 지수 X, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, q 및 r에 대해 정의된 바와 같다. 상기 언급한 라디칼 및 기 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 할로젠, 아미노 및 아미도에 대한 적절한 정의는 상기 언급하였다.

[0181] 바람직한 R<sup>38</sup> 내지 R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 라디칼 및 기는 화학식 III의 화합물이 사용되는 본 발명의 OLED의 층, 및 본

발명의 OLED에 사용되는 특정 층의 전자 특성(HOMO 및 LUMO의 위치)에 따라 달라진다. 따라서, 화학식 III의 화합물의 적절한 대체에 의해, HOMO 및 LUMO 오비탈 위치를 본 발명의 OLED에 사용되는 추가의 층으로 조정하여 OLED의 높은 안정성을 달성하고 이에 따라 긴 작동 수명 및/또는 효율 개선을 달성할 수 있다.

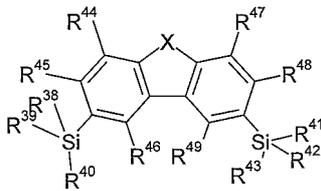
- [0182] 적절한 정공 차단체 재료는 당업자에게 공지되어 있다. 통상적인 재료는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린[바토쿠프로인, (BCP)], 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)-4-페닐페닐레이트)알루미늄(BAlq), 페노티아진 유도체 및 1,3,5-트리스(N-페닐-2-벤질이미다졸일)벤젠(TPBI)이며, TPBI는 또한 전자 전도 재료로서 적절하다. 또한, 9-(4-tert-부틸페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)카르바졸(CzSi) 및 9-(페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)카르바졸도 정공 차단체 재료로서 사용될 수 있다.
- [0183] 정공 차단체 재료로서 언급한 화학식 III의 3,6-디실릴카르바졸, (9-(4-tert-부틸페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)카르바졸 및 9-(페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)카르바졸[여기서, R<sup>37</sup>은 9-(4-tert-부틸페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)-카르바졸의 경우 4-tert-부틸페닐이거나, 또는 9-(페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)-카르바졸의 경우 비치환 페닐이며, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup>은 각각 비치환 페닐이고, q 및 r은 각각 0임) 외에, 적절한 정공 차단체 재료는 추가로 상기 언급한 화학식 III의 화합물이다. 바람직한 화학식 III의 화합물은 하기에 명시한다.
- [0184] 화학식 III의 화합물은 라디칼 및 지수가 각각 하기와 같이 정의되는 디실릴 화합물이다:
- [0185] X는 NR<sup>37</sup>, S, O, PR<sup>37</sup>, SO<sub>2</sub> 또는 SO, 바람직하게는 NR<sup>37</sup>, S 또는 O이며;
- [0186] R<sup>37</sup>은 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 또는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴; 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 가장 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이고;
- [0187] R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴 또는 화학식 c의 구조체이고;
- [0188] 바람직하게는 R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup> 및 R<sup>40</sup> 라디칼 중 1 이상 및/또는 R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup> 라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴, 가장 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이고, 및/또는 R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup> 및 R<sup>40</sup> 라디칼 중 하나 및/또는 R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup> 라디칼 중 하나는 구조 c의 라디칼이며;
- [0189] R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기(공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적절하고 바람직한 치환기는 상기 명시함)이며;
- [0190] R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴이고, 여기서 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 더욱 바람직하게는 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup> 라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환 페닐이며; 가장 바람직하게는 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup> 라디칼 중 1 이상은 치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이고;
- [0191] q 및 r은 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, 여기서 q 또는 r이 0일 경우, 아릴 라디칼의 모든 치환 가능한 위치는 수소 원자를 보유하고, 바람직하게는 0이다.
- [0192] 일구체예에서, 본 발명은 화학식 III의 화합물 내 X기가 NR<sup>37</sup>인 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것인데, 여기서 R<sup>37</sup> 라디칼은 상기에 이미 정의되었고, 화학식 III의 화합물 내 R<sup>37</sup> 내지 R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup> 또는 R<sup>b</sup> 라디칼 중 1 이상은 1 이상의 헤테로 원자를 포함한다. 바람직한 헤테로 원자는 N, Si, 할로젠, 특히 F 또는 Cl, O, S 또는 P

이다. 헤테로 원자는  $R^{37}$  내지  $R^{43}$ ,  $R^a$  또는  $R^b$  라디칼 중 1 이상의 치환기의 형태로, 또는 치환기의 일부의 형태로 존재할 수 있거나, 또는  $R^{37}$  내지  $R^{43}$ ,  $R^a$  또는  $R^b$  라디칼 중 1 이상의 기본 골격에 존재할 수 있다. 적절한 치환기 또는 기본 골격은 당업자에게 공지되어 있으며,  $R^{37}$  내지  $R^{43}$ ,  $R^a$  또는  $R^b$  라디칼의 정의에 명시되어 있다.

[0193] 본 발명의 바람직한 구체예는 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드에 관한 것인데, 여기서 화학식 III의 화합물 내  $R^{38}$ ,  $R^{39}$  및  $R^{40}$  중 1 이상 및/또는  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  및  $R^{43}$  라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴이다. 바람직한 아릴 라디칼 및 이의 치환기는 상기에 이미 명시하였다.

[0194] 본 발명의 추가의 구체예는, 화학식 III의 화합물이 하기 화학식 IIIa의 3,6-디실릴 치환 화합물인 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다:

**화학식 IIIa**



[0195] 상기 화학식에서,  
[0196]

[0197] X는  $NR^{37}$ , S, O,  $PR^{37}$ ,  $SO_2$  또는 SO, 바람직하게는  $NR^{37}$ , S 또는 O, 더욱 바람직하게는  $NR^{37}$ 이며;

[0198]  $R^{37}$ 은 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴, 또는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴; 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴 또는 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -아릴 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -알킬, 가장 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐 (적절한 치환기는 상기 명시함)이고;

[0199]  $R^{38}$ ,  $R^{39}$ ,  $R^{40}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  및  $R^{43}$ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴 또는 화학식 c의 구조체이고;

[0200] 바람직하게는  $R^{38}$ ,  $R^{39}$  및  $R^{40}$  라디칼 중 1 이상 및/또는  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  및  $R^{43}$  라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -아릴, 가장 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이고, 및/또는  $R^{38}$ ,  $R^{39}$  및  $R^{40}$  라디칼 중 하나 및/또는  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  및  $R^{43}$  라디칼 중 하나는 구조 c의 라디칼이며;

[0201]  $R^{44}$ ,  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$  및  $R^{49}$ 는 각각 독립적으로 수소이거나 또는  $R^a$  및  $R^b$ 에 대해 정의된 바와 같으며, 즉 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6-C_{20}$ -아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기(공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적절한 치환기는 상기 명시함)이며; 바람직하게는 수소, 치환 또는 비치환  $C_1-C_6$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -아릴 또는  $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ , 더욱 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 페닐,  $CF_3$  또는  $SiR^{34}R^{35}R^{36}$  이고, 여기서  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 더욱 바람직하게는  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환 페닐이며; 가장 바람직하게는  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼 중 1 이상은 치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이며;

[0202] 추가의 라디칼 및 지수  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은 각각 상기 정의된 바와 같다.

[0203] 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명의 유기 발광 다이오드에 사용되는 화학식 II의 화합물은  $R^{37}$  내지  $R^{43}$ ,  $R^a$  및  $R^b$  라디칼 및 X기에 대해 하기 정의를 갖는다:

[0204] X는  $NR^{37}$  이고;

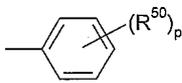
[0205]  $R^{37}$  은 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -아릴, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이고;

[0206]  $R^{38}$ ,  $R^{39}$ ,  $R^{40}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  및  $R^{43}$ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴 또는 화학식 c의 구조체이고, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_6$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -아릴, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_1-C_6$ -알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이며; 여기서, 일 구체예에서,  $R^{38}$ ,  $R^{39}$  및  $R^{40}$  라디칼 중 1 이상 및/또는  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  및  $R^{43}$  라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -아릴, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이며;

[0207]  $R^{44}$ ,  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$  및  $R^{49}$ 는 각각 독립적으로 수소이거나 또는 각각  $R^a$  및  $R^b$ 에 대해 정의된 바와 같으며, 즉 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기(공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적절한 치환기는 상기 명시함)이며; 바람직하게는 수소, 치환 또는 비치환  $C_1-C_6$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$ -아릴 또는  $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ , 더욱 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 페닐,  $CF_3$  또는  $SiR^{34}R^{35}R^{36}$  이고;

[0208]  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_1-C_6$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6-C_{10}$  아릴이고, 여기서  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 더욱 바람직하게는  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환 페닐이며; 가장 바람직하게는  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$  라디칼 중 1 이상은 치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시함)이다.

[0209] 추가의 바람직한 구체예에서, 본 발명은 화학식 III의 화합물이 사용되는 유기 발광 다이오드에 관한 것인데, 여기서  $R^{37}$  라디칼 및/또는  $R^{38}$ ,  $R^{39}$  및  $R^{40}$ 의 기로부터의 라디칼 중 1 이상 및/또는  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  및  $R^{43}$ 의 기로부터의 라디칼 중 1 이상은 독립적으로 하기 화학식의 치환 또는 비치환  $C_6$ -아릴이다:

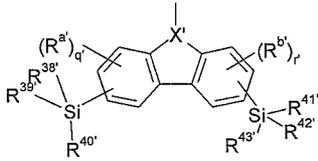


[0210] 상기 화학식에서,  
 [0211] p는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5, 바람직하게는 0, 1, 2 또는 3, 더욱 바람직하게는 0, 1 또는 2이고;

[0212]  $R^{50}$ 은 수소, 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기(공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적절한 치환기는 상기 명시함)이거나, 또는

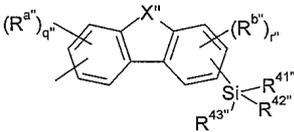
[0214] 하기 화학식 a 또는 b의 라디칼이다:

[0215] 화학식 a



[0216]

[0217] 화학식 b



[0218]

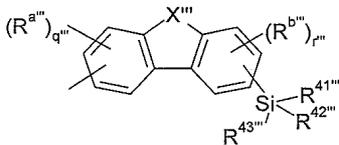
[0219] 상기 화학식들에서,

[0220] X'는 N 또는 P이고,

[0221] 라디칼 및 지수 X'', R<sup>38'</sup>, R<sup>39'</sup>, R<sup>40'</sup>, R<sup>41'</sup>, R<sup>41''</sup>, R<sup>42'</sup>, R<sup>42''</sup>, R<sup>43'</sup>, R<sup>43''</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>a''</sup>, R<sup>b'</sup>, R<sup>b''</sup>, q', q'', r' 및 r''는 각각 독립적으로 라디칼 및 지수 X, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, q 및 r에 대해 정의된 바와 같거나, 또는

[0222] R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup> 및 R<sup>40</sup> 라디칼 중 하나 및/또는 R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup> 라디칼 중 하나는 하기 화학식 c의 라디칼이다:

[0223] 화학식 c



[0224]

[0225] 상기 화학식에서, 라디칼 및 지수 X''', R<sup>41'''</sup>, R<sup>43'''</sup>, R<sup>a'''</sup>, R<sup>b'''</sup>, q''' 및 r'''는 각각 독립적으로 라디칼 및 지수 X, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, q 및 r에 대해 정의된 바와 같다.

[0226] 바람직한 R<sup>50</sup> 라디칼은 수소, 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴, 5 내지 13 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 바람직하게는 카르바졸일, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, 더욱 바람직하게는 에톡시 또는 메톡시로 구성된 군에서 선택되는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기; C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴옥시, 더욱 바람직하게는 페닐옥시; SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>; 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 더욱 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F, 할로젠화 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 바람직하게는 할로젠화 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 플루오르화 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼, 예컨대 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub> 또는 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; 아미노, 바람직하게는 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디페닐아미노, 더욱 바람직하게는 디페닐아미노; OH, 유사 할로젠 라디칼, 바람직하게는 CN, SCN 또는 OCN, 더욱 바람직하게는 CN; C(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)Ph<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Ph[여기서, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴이고, (SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>의 경우) 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 더욱 바람직하게는 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup> 라디칼 중 1 이상은 치환 또는 비치환 페닐이고; 가장 바람직하게는 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup> 라디칼 중 1 이상은 치환 페닐이고, 적절한 치환기는 상기 명시함]로 구성된 군에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, R<sup>50</sup> 라디칼은 각각 독립적으로 메톡시, 페닐옥시,

비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로젠화 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CN, 할로젠, 바람직하게는 F, -C(O)O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)Ph<sub>2</sub>, 및 5 내지 13 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 바람직하게는 카르바졸일로 구성된 군에서 선택된다.

- [0227] 본 발명의 추가의 구체예에서, 화학식 III의 화합물 내 지수 r 및 q는 각각 0이다. 즉, 아릴기의 모든 치환 가능한 위치는 수소 원자를 보유한다. 모든 다른 라디칼 및 지수에 대해, 상기 언급한 선택이 적용된다.
- [0228] 본 발명에 따라 사용되는 화학식 III의 화합물을 본 발명의 유기 발광 다이오드의 상이한 층에 사용할 수 있으며, 본 발명의 OLED 내 적절한 바람직한 층 순서는 상기 명시하였다.
- [0229] 일구체예에서, 본 발명은 화학식 III의 화합물이 발광층 E 내 매트릭스로서 사용되는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 이 경우, 성분 CA 및 CB 외에 화학식 III의 화합물을 발광층에 사용한다. 성분 CB 외에 정공 전도 재료 CA로서 화학식 III(X = NR<sup>37</sup> 또는 PR<sup>37</sup>)의 디실릴카르바졸 또는 디실릴벤조포스폴을 사용하는 것도 추가로 가능하다.
- [0230] 추가의 구체예에서, 본 발명은 화학식 III의 화합물을 전자/엑시톤 차단체로서 전자에 대한 차단층에 및/또는 정공 주입층에 및/또는 정공 전도체 층에 사용하는 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 화학식 III의 화합물이 발광층 C 및/또는 상기 언급한 층 중 1 이상에 추가로 존재하는 것도 가능하다.
- [0231] 추가의 구체예에서, 본 발명은 화학식 III의 화합물을 정공/엑시톤 차단체로서 정공에 대한 차단층에 및/또는 전자 주입층에 및/또는 전자 전도체 층에 사용하는 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 화학식 III의 화합물이 발광층 C 및/또는 상기 언급한 층 중 1 이상에 존재하는 것도 가능하다.
- [0232] 추가의 구체예에서, 본 발명은 화학식 III의 화합물을 정공/엑시톤 차단체로서 정공에 대한 차단층에 및/또는 정공 주입층에 및/또는 전자 전도체 층에 사용하는 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 화학식 III의 화합물이 발광층 C 및/또는 상기 언급한 층 중 1 이상에 존재하는 것도 가능하다.
- [0233] 화학식 III의 화합물을 사용하는 층에 따라, 화학식 III의 화합물은 상이한 바람직한 R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 라디칼 및 상이한 X기를 갖는다. 화학식 III의 화합물을 본 발명의 OLED에 사용할 수 있는 층의 기능 외에, 화학식 III의 화합물의 R<sup>37</sup> 내지 R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 라디칼 및 X기는 추가로 본 발명의 OLED에 사용되는 특정 층의 전자 특성(HOMO 및 LUMO의 상대 위치)에 따라 달라진다. 따라서, 화학식 III의 화합물의 적절한 치환에 의해, HOMO 및 LUMO 오비탈 위치를 본 발명의 OLED에 사용되는 추가 층으로 조정할 수 있고, 이에 따라 OLED의 높은 안정성 및 이에 따른 긴 작동 수명 및 양호한 효율을 달성할 수 있다.
- [0234] OLED의 개별 층 내 HOMO 및 LUMO의 상대 위치에 대한 원리는 당업자에게 공지되어 있다. 발광층과 관련된 전자에 대한 차단층 및 정공에 대한 차단층의 특성에 관한 예에 의해 원리를 하기에 상세히 설명한다.
- [0235] 전자에 대한 차단층의 LUMO는 발광층에 사용되는 재료(사용되는 에미터 재료 및 임의의 매트릭스 재료 모두)의 LUMO보다 에너지적으로 높다. 전자에 대한 차단층과 발광층 내 재료의 LUMO의 에너지 차이가 클수록, 전자에 대한 차단층의 전자 및/또는 엑시톤 차단 특성이 더 양호하다. 따라서, 전자 및/또는 엑시톤 차단체 재료로서 적절한 화학식 III의 화합물의 적절한 치환 패턴은 발광층에 사용되는 재료의 전자 특성(특히 LUMO의 위치)을 비롯한 인자에 따라 달라진다.
- [0236] 전자에 대한 차단층의 HOMO는 발광층에 존재하는 재료(존재하는 에미터 재료 및 임의의 매트릭스 재료 모두)의 HOMO보다 에너지적으로 더 높다. 정공에 대한 차단층과 발광층 내 재료의 HOMO의 에너지 차이가 클수록, 정공에 대한 차단층의 전자 및/또는 엑시톤 차단 특성이 더 양호하다. 따라서, 정공 및/또는 엑시톤 차단체 재료로서 적절한 화학식 II의 화합물의 적절한 치환 패턴은 발광층에 존재하는 재료의 전자 특성(특히 HOMO의 위치)을 비롯한 인자에 따라 달라진다.
- [0237] 본 발명의 OLED에 사용되는 상이한 층의 HOMO 및 LUMO의 상대 위치에 관한 유사한 고려가, OLED에 사용될 수 있고 당업자에게 공지된 추가의 층에 적용된다.
- [0238] 바람직하게는, 본 발명의 OLED의 상이한 층에서의 사용에 따라, 화학식 III의 화합물의 바람직하게 적절한 R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 라디칼을 하기에 명시한다. 하기에 명시된 것들 외의 화학식 III의 화합물의 치환은 원칙적으로 (OLED의 추가 층의 전자 특성에 따라, 특히 발광층의 전자 특성에 따라) 상이한 층에 사

용하기에 적절할 수 있음을 지적한다.

[0239] 성분 CA 및 CB 외에 재료로서 발광층 C에 사용하기에, 그리고 전자에 대한 차단층, 정공 주입층 및/또는 정공 전도체 층에 사용하기에 특히 적절한 화학식 III의 화합물

[0240] 본 발명의 바람직한 구체에는 성분 CA 및 CB 외에 화학식 III의 화합물을 전자에 대한 차단층에, 정공 주입층에 및/또는 정공 전도체 층에 및/또는 발광층 C에 사용하는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

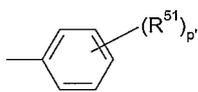
[0241] 상기 언급한 층 중 1 이상에 사용할 수 있는 바람직한 화학식 III의 화합물은, 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 헤테로아릴, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 알킬 치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴(여기서 "알킬 치환"은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴을 의미함), 공여체 작용을 갖는 1 이상의 치환기로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 헤테로아릴로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 공여체 작용을 갖는 치환기, 또는 R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 또는 R<sup>43</sup>의 경우 수소인, 1 이상의 R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 또는 R<sup>43</sup> 라디칼을 갖는다.

[0242] 공여체 작용을 갖는 적절한 치환기(전자 공여 라디칼)는 바람직하게는 치환 및 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 바람직하게는 메틸, 치환 및 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 및 비치환 전자 풍부 헤테로아릴로 구성된 군에서 선택되고, 바람직하게는 카르바졸일, 피롤일, 이미다졸일, 피라졸일, 트리아졸일, 옥사졸일, 티오펜일, 바람직하게는 카르바졸일 및 티오펜일, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, 더욱 바람직하게는 메톡시 및 에톡시, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴옥시, 더욱 바람직하게는 페닐옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬티오, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬티오, 더욱 바람직하게는 -SCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴티오, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴티오, 더욱 바람직하게는 -SPh, F, SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>(여기서 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 바람직하게는 공여체 치환 페닐기임), 아미노(-NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 바람직하게는 디페닐아미노, 포스핀(-PR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 히드라진 라디칼, OH, 공여체 치환 비닐기(여기서 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 상기 정의된 바와 같음)로 구성된 군에서 선택되고, 바람직하게는 공여체 치환 페닐기이다.

[0243] 공여체 작용을 갖는 매우 특히 바람직한 치환기는 디페닐아미노, 카르바졸일, 메톡시, 페녹시에서 선택되고, 특히 메톡시 및 카르바졸일이 매우 특히 바람직하다.

[0244] 더욱 바람직하게는, 상기 언급한 층에 사용되는 1 이상의 라디칼은 공여체 작용을 갖는 1 이상의 치환기 및/또는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 1 이상의 헤테로아릴로 치환된 하기 화학식 d의 C<sub>6</sub>-아릴 라디칼이다:

[0245] 화학식 d



[0246]

[0247] 상기 화학식에서,

[0248] p'는 1, 2, 3, 4 또는 5, 바람직하게는 1, 2 또는 3, 더욱 바람직하게는 1 또는 2이고;

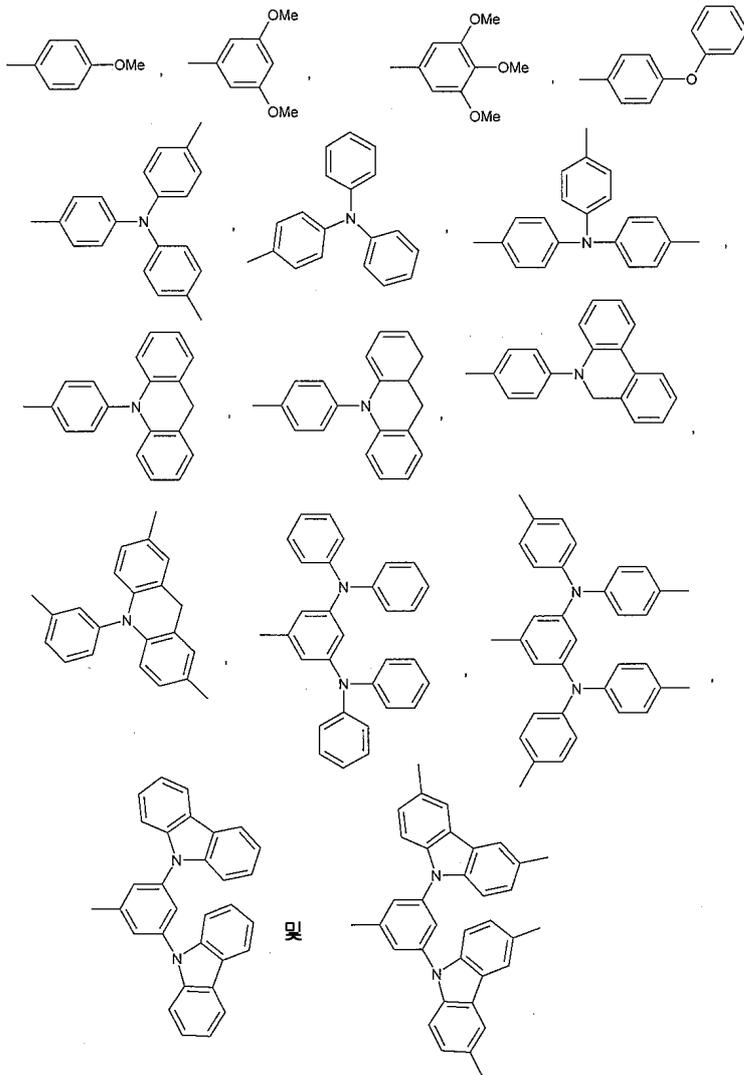
[0249] R<sup>51</sup>은 각각의 경우 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 바람직하게는 메틸, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, 더욱 바람직하게는 메톡시 및 에톡시, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴옥시, 더욱 바람직하게는 페닐옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-아릴티오, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬티오, 더욱 바람직하게는 -SCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴티오, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴티오, 더욱 바람직하게는 -SPh, SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>(여기서 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 상기 정의된 바와 같음)이고, 바람직하게는 각각 공여체 치환 페닐기, 아미노(-NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 바람직하게는 디페닐아미노, 아미도[-NR<sup>34</sup>(C=O(R<sup>35</sup>))], 포스핀(-PR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 히드라진 라디칼, OH, 공여체 치환 비닐기(여기서, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 상기 정의된 바와 같음)이고, 바람직하게는 각각 공여체 치환 페닐기이거나, 또는

[0250] R<sup>51</sup>은 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 전자 풍부 헤테로아릴이고, 바람직하게는 카르바졸일, 피롤일, 이미다졸일, 피라졸일, 트리아졸일, 옥사졸일, 티오펜일, 더욱 바람직하게는 카르바졸일 및 피롤릴로

구성된 군에서 선택된다.

[0251] 바람직한 R<sup>51</sup>기는 메톡시, 에톡시, 페녹시로 구성된 군에서 선택되고, 특히 메톡시, 및 카르바졸일, 피롤일, 이 미다졸일, 피라졸일, 트리아졸일, 옥사졸일 및 티오펜일이 매우 특히 바람직하고, 메톡시, 페닐옥시, 카르바졸 일 및 NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>(여기서 R<sup>34</sup> 및 R<sup>35</sup>는 각각 페닐 또는 톨일임)가 매우 특히 바람직하다.

[0252] 더욱 바람직하게는, 상기 언급한 층에 사용되는 화학식 III의 화합물은 하기로 구성된 군에서 선택되는 1 이상 의 R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 또는 R<sup>43</sup> 라디칼을 갖는다:



[0253]

[0254] 바람직한 구체예에서, 적어도 R<sup>1</sup> 라디칼은 공여체 작용을 갖는 1 이상의 치환기 및/또는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 1 이상의 헤테로아릴 라디칼로 치환된 화학식 d의 C<sub>6</sub>-아릴 라디칼이고;

[0255] R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup> 라디칼은 바람직하게는 각각 페닐, 메틸 또는 메톡시- 또는 페닐옥시-치환 페닐이 다.

[0256] 성분 CA 및 CB 외에 발광층 C에서의 및/또는 정공에 대한 차단층, 전자 주입층 및/또는 전자 전도체 층에서의 화학식 III의 화합물의 용도

[0257] 본 발명은 또한 성분 CA 및 CB 외에 발광층 C, 정공에 대한 차단층, 전자 주입층 및 전자 전도체 층에서 선택되 는 1 이상의 층에 1 이상의 화학식 III의 화합물이 존재하는 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

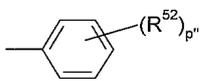
[0258] 상기 언급한 층에 사용되는 바람직한 화학식 III의 화합물은 공여체 작용을 갖는 1 이상의 치환기(전자 끌기 라디칼)로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 수용체 작용을 갖는 1 이상의 치환기로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 1 이상의 헤테로아릴 라디칼로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 또는 수용체 작용을 갖는 치환기인, 1 이상의 R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 또는 R<sup>43</sup> 라디칼을 갖는다.

[0259] 수용체 작용을 갖는 적절한 치환기(전자 끌기 라디칼)는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 전자 부족 헤테로아릴, 카르보닐[-CO(R<sup>34</sup>)], 카르보닐티오[-C=O(SR<sup>34</sup>)], 카르보닐옥시[-C=O(OR<sup>34</sup>)], 옥시카르보닐[-OC=O(R<sup>34</sup>)], 티오카르보닐[-SC=O(R<sup>34</sup>)], OH, 할로젠, 할로젠 치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 유사 할로젠 라디칼, 아미도[-C=O(NR<sup>34</sup>)], 포스포네이트[-P(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스페이트[-OP(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스핀 옥시드[-P(O)R<sup>34</sup>R<sup>35</sup>], 설포닐[-S(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설포네이트[-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>34</sup>], 설페이트[-OS(O)<sub>2</sub>OR<sup>34</sup>], 설펡시드[-S(O)R<sup>34</sup>], 설펡아מיד[-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>], NO<sub>2</sub>, 보론산 에스테르[-OB(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 이미노(-C=NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 히드라진 라디칼, 히드라졸 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 설펡시민, SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>, 보란 라디칼, 스타난 라디칼, 수용체 치환 비닐기, 보록신 및 보라진(여기서, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴임)으로 구성된 군에서 선택된다.

[0260] 수용체 작용을 갖는 바람직한 치환기는 할로젠, 바람직하게는 F, 할로젠 치환 알킬, 바람직하게는 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 유사 할로젠, 바람직하게는 CN, 카르보닐옥시[-C=O(OR<sup>14</sup>)], 바람직하게는 -C=O(OCH<sub>3</sub>), 포스핀 옥시드, 바람직하게는 P(O)Ph<sub>2</sub> 및 설포닐, 바람직하게는 S(O)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>로 구성된 군에서 선택된다.

[0261] 상기 언급한 층에 사용되는 1 이상의 라디칼은 더욱 바람직하게는 하기 화학식 e의 치환된 C<sub>6</sub>-아릴 라디칼이다:

[0262] 화학식 e



[0263]

[0264] 상기 화학식에서,

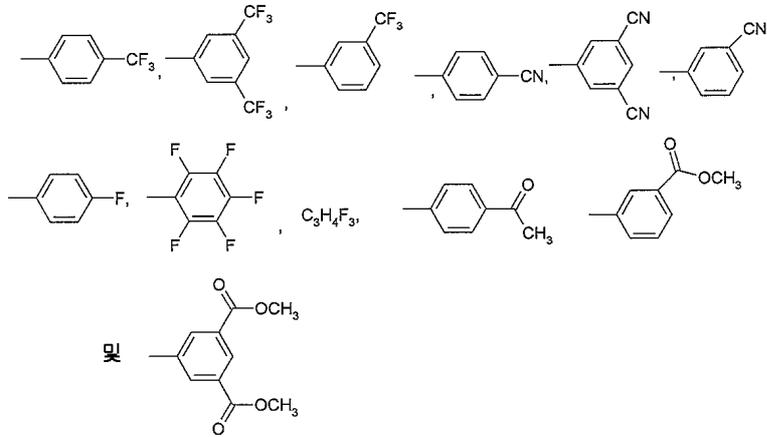
[0265] p"는 1, 2, 3, 4 또는 5, 바람직하게는 1, 2 또는 3, 더욱 바람직하게는 1 또는 2이고;

[0266] R<sup>52</sup>는 카르보닐[-CO(R<sup>34</sup>)], 카르보닐티오[-C=O(SR<sup>34</sup>)], 카르보닐옥시[-C=O(OR<sup>34</sup>)], 옥시카르보닐[-OC=O(R<sup>34</sup>)], 티오카르보닐[-SC=O(R<sup>34</sup>)], OH, 할로젠, 할로젠 치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 유사 할로젠 라디칼, 아미도[-C=O(NR<sup>34</sup>)], 포스포네이트[-P(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스페이트[-OP(O)(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 포스핀 옥시드[-P(O)R<sup>34</sup>R<sup>35</sup>], 설포닐[-S(O)<sub>2</sub>R<sup>34</sup>], 설포네이트[-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>34</sup>], 설페이트[-OS(O)<sub>2</sub>OR<sup>34</sup>], 설펡시드[-S(O)R<sup>34</sup>], 설펡아מיד[-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>], NO<sub>2</sub>, 보론산 에스테르[-OB(OR<sup>34</sup>)<sub>2</sub>], 이미노(-C=NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>), 히드라진 라디칼, 히드라졸 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 설펡시민, SiR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>R<sup>36</sup>, 보란 라디칼, 스타난 라디칼, 수용체 치환 비닐기, 보록신 또는 보라진(여기서 R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>은 각각 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴; 바람직하게는 할로젠, 바람직하게는 F, 할로젠 치환 알킬, 바람직하게는 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 유사 할로젠, 바람직하게는 CN, 카르보닐옥시[-C=O(OR<sup>34</sup>)], 바람직하게는 -C=O(OCH<sub>3</sub>), 포스핀 옥시드, 바람직하게는 P(O)Ph<sub>2</sub>, 및 설포닐, 바람직하게는 S(O)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>임)이거나; 또는

[0267] R<sup>52</sup>는 바람직하게는 피리딘, 피리미딘 및 트리아진으로 구성된 군에서 선택되는, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖

는 치환 또는 비치환 전자 부족 헤테로아릴이다.

[0268] 더욱 바람직하게는, 상기 언급한 층에 사용되는 화학식 III의 화합물은 하기로 구성된 군에서 선택되는 1 이상 의 R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 또는 R<sup>43</sup> 라디칼을 갖는다:



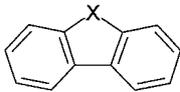
[0269]

[0270] 본 발명에 따라 사용되는 화학식 III의 화합물의 제조

[0271] 화학식 III의 화합물은 원칙적으로 당업자에게 공지된 공정에 의해 제조할 수 있으며; 예컨대, 화학식 III(X = NR<sup>37</sup>)의 카르바졸은 디페닐아민(또는 이의 적절히 치환된 유도체)로부터의 산화 폐환 및 적절한 경우 예컨대 질소 상에서의 후속 치환에 의해 열에 의해 또는 광화학적으로 제조할 수 있다. 또한, 화학식 II의 카르바졸은 산화에 의해 적절히 치환된 테트라히드로카르바졸로부터 유도하여 얻을 수 있다. 전형적인 카르바졸 합성은 보르쉐-드레젤 고리화(Borsche-Drechsel cyclization)[문헌(Borsche, Ann., 359, 49(1908); Drechsel, J. prakt. Chem., [2], 38, 69, 1888)]이다. 상기 언급한 테트라히드로카르바졸은 당업자에게 공지된 공정에 의해, 예컨대 적절한 경우 적절히 치환된 페닐히드라진과 적절한 경우 적절히 치환된 시클로헥사논의 축합으로 상당하는 아민을 얻는 것에 의해 제조할 수 있다. 후속 단계에서, 산 촉매화 재배열 및 폐환 반응을 실시하여 상당하는 테트라히드로카르바졸을 얻는다. 1 단계로 이민의 제조 및 재배열 및 폐환 반응을 수행하는 것도 가능하다. 상기 언급한 바의 이민을 소정의 카르바졸로 산화시킨다.

[0272] 화학식 III의 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 IV의 상당하는 염기 구조로부터 유도하여 제조한다:

**화학식 IV**



[0273]

[0274] 상기 화학식에서, X는 NR<sup>37</sup>, SO, SO<sub>2</sub>, S, O 또는 PR<sup>37</sup>, 또는 NH 또는 PH이다. 적절한 화학식 III의 염기 구조체는 상업적으로 구입 가능하거나(특히 X가 SO, SO<sub>2</sub>, S, O, NH 또는 PH일 경우), 또는 당업자에게 공지된 공정에 의해 제조할 수 있다.

[0275] X가 NH 또는 PH인 경우, R<sup>37</sup> 라디칼은 R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, SiR<sup>38,39,40</sup> 및 SiR<sup>41,42,43</sup> 라디칼의 도입 전 또는 후에 도입할 수 있으며, 단, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 라디칼은 화학식 III의 화합물, 또는 R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, SiR<sup>38,39,40</sup> 및 SiR<sup>41,42,43</sup> 라디칼을 도입하기에 적절한 전구체 화합물에 존재한다. 따라서, (X = NR<sup>37</sup> 및 PR<sup>37</sup>일 경우) 하기의 3개의 변형예가 가능하다.

[0276] 변형예 a)

[0277] ia) R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, SiR<sup>38,39,40</sup> 및 SiR<sup>41,42,43</sup> 라디칼을 도입하기에 적절한 전구체 화합물을 제조하고,

[0278] iia) R<sup>37</sup> 라디칼을 도입하고,

- [0279] iia) 존재할 경우  $R^a$ ,  $R^b$  라디칼, 그리고  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입한다.
- [0280] 변형예 b)
- [0281] 변형예 b)는  $R^{37}$  이 치환 또는 비치환  $C_1-C_{20}$ -알킬 또는 비치환  $C_6-C_{30}$ -아릴 또는  $C_1-C_{20}$ -알킬 치환  $C_6-C_{30}$ -아릴일 경우 특히 바람직하다.
- [0282] ib)  $R^{37}$  라디칼을 도입하고,
- [0283] iib)  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입하기에 적절한 전구체 화합물을 제조하고,
- [0284] iiib) 존재할 경우  $R^a$ ,  $R^b$  라디칼, 그리고  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입한다.
- [0285] 변형예 c)
- [0286] ic)  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입하기에 적절한 전구체 화합물을 제조하고,
- [0287] iic) 존재할 경우  $R^a$ ,  $R^b$  라디칼, 그리고  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입하고,
- [0288] iiic)  $R^{37}$  라디칼을 도입한다.
- [0289] 화학식 III 내 X가  $NR^{37}$ , SO, SO<sub>2</sub>, S, O 또는  $PR^{37}$ 인 경우, " $R^{37}$ 을 도입하는" 단계를 생략하며, 이에 따라 공정은 하기 단계를 포함한다(변형예 d):
- [0290] id)  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입하기에 적절한 전구체 화합물을 제조하고,
- [0291] iid) 존재할 경우  $R^a$ ,  $R^b$  라디칼, 그리고  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입한다.
- [0292] 단계 ia), iib), ic) 및 id)
- [0293]  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^{38,39,40}$  및  $SiR^{41,42,43}$  라디칼을 도입하기에 적절한 전구체 화합물은 특히 상당하는 할로젠화, 바람직하게는 브롬화 화합물이며, 상당하는 염기 골격은 당업자에게 공지된 방법에 의해 할로젠화될 수 있다. 저온, 예컨대 0°C에서 빙초산 또는 클로로포름 중 Br<sub>2</sub>로 브롬화하는 것이 특히 바람직하다. 적절한 공정은, 예컨대 X = NPh일 경우 문헌(M. Park, J.R. Buck, C.J. Rizzo, Tetrahedron, 1998, 54, 12707-12714)에 기재되어 있고, X = S일 경우 문헌(W. Yang et al., J. Mater. Chem. 2003, 13, 1351)에 기재되어 있다. 또한, 일부 브롬화 생성물은 상업적으로 구입 가능하다.
- [0294] 단계 iia), ib) 및 iiic)
- [0295]  $R^{37}$  라디칼은 당업계에 공지된 방법에 의해 도입한다.
- [0296]  $R^{37}$  라디칼은 바람직하게는 X가 NH 또는 PH인 적절한 할로젠화 또는 비할로젠화 염기 골격을 화학식  $R^{37}-Hal$ (식 중,  $R^{37}$ 은 상기에 이미 정의되어 있고, Hal은 F, Cl, Br 또는 I, 바람직하게는 Br, I 또는 F임)의 알킬 할라이드 또는 아릴 할라이드 또는 헤테로아릴 할라이드와 반응시켜 도입한다.
- [0297] X가 NH 또는 PH인 적절한 할로젠화 또는 비할로젠화 염기 골격을 DMF 중 NaH의 존재 하에 알킬 플루오라이드, 아릴 플루오라이드 또는 헤테로아릴 플루오라이드와 반응시키거나(친핵성 치환), 또는 Cu/염기 또는 Pd 촉매화 하에서 브롬화알킬 또는 요오드화알킬, 브롬화아릴 또는 요오드화아릴, 또는 브롬화헤테로아릴 또는 요오드화헤테로아릴과 반응시켜  $R^{37}$  라디칼을 도입하는 것이 바람직하다.
- [0298] 단계 iia), iib), iic) 및 iid)
- [0299] 화학식 III의 소정의 실릴화 화합물은 일반적으로 당업자에게 공지된 방법에 의해 할로젠/금속 교환 및 후속 실릴화에 의해 할로젠화 전구체 화합물로부터 유도하여 제조한다.
- [0300] 추가의 바람직한 화학식 III의 화합물 및 화학식 III의 화합물에 대한 적절한 제조 공정의 상세한 설명은, 발명

의 명칭이 "카르벤-전이 금속 착체 에미터, 및 디실릴카르바졸, 디실릴디벤조푸란, 디실릴디벤조티오펜, 디실릴 디벤조포스폴, 디실릴디벤조티오펜 S-옥시드 및 디실릴벤조티오펜 S,S-디옥시드에서 선택되는 1 이상의 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드"이고 본원의 우선일에 미공개되어 있으며 동시에 출원된 출원에 명시되어 있다.

[0301] 바람직한 구체예에서, 화학식 III의 화합물을 정공 및/또는 전자 차단층 내 엑시톤 차단체로서, 및/또는 성분 CA 및 CB를 포함하는 발광층 C 내 추가의 재료로서 사용한다. 화학식 III의 화합물이 디실릴카르바졸 또는 디실릴디벤조포스폴(화학식 III 내 X는 NR<sup>1</sup> 또는 PR<sup>1</sup>임)일 경우, 추가의 구체예에서 화학식 III의 화합물을 발광층 C 내 성분 CB 외에 성분 CA로 사용할 수 있다.

[0302] 본 발명은 따라서 1 이상의 화학식 III의 화합물이 전자 차단층 내 전자 차단체 재료 및/또는 엑시톤 차단체 재료로서 존재하는 본 발명의 유기 발광 다이오드를 추가로 제공한다. 바람직하게는, 유기 발광 다이오드에 사용되는 정공 전도 재료 CA는 X가 NR<sup>1</sup> 또는 PR<sup>1</sup>인 1 이상의 화학식 III의 화합물이다.

[0303] 화학식 III의 화합물을 정공 차단층 내 정공 및/또는 엑시톤 차단체로서 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다. 정공 차단체로서 적절한 바람직한 화학식 III의 화합물은 상기에 이미 명시하였다. 이들 재료는 동시에 정공 차단층 내 엑시톤 차단체로서 사용할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 9-(4-tert-부틸페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)카르바졸(CzSi) 및 9-(페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)카르바졸을 정공 차단체 재료로서 사용한다.

[0304] 일반적으로, 본 발명의 OLED의 상이한 층은 당업자에게 공지된 통상적인 층 두께를 갖는다. 적절한 층 두께는 예컨대 애노드 A 50 내지 500 nm, 바람직하게는 100 내지 200 nm; 정공 전도층 B 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm; 발광층 C 1 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 80 nm; 전자 전도층 D 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm; 캐소드 E 20 내지 1000 nm, 바람직하게는 30 내지 500 nm이다. 본 발명의 OLED에 추가로 존재하는 임의의 정공 차단층은 일반적으로 두께가 2 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm이다. 전자 전도층 및/또는 정공 전도층은 전기 도핑될 경우 명시된 층 두께보다 두께가 더 크다.

[0305] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 일반적으로, OLED는 개별 층을 적절한 기판 상에 연속 기상 증착시켜 제조한다. 적절한 기판은 예컨대 유리, 무기 반도체 또는 중합체 필름이다. 기상 증착을 위해, 열 증발, 화학 기상 증착(CVD), 물리 기상 증착(PVD) 등과 같은 통상적인 기술을 이용할 수 있다. 대안적인 공정에서, OLED의 유기층을 적절한 용매 중 용액 또는 분산액으로부터 도포할 수 있는데, 이를 위해 당업자에게 공지된 코팅 기술을 이용한다. 정공 전도층 B 및 발광층 C에 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 화학식 I의 전이 금속-카르벤 착체는 바람직하게는 기상 증착에 의해 도포한다.

[0306] OLED에 사용하기에 적절한 혼합물

[0307] 상기에 이미 언급한 바와 같이, 발광층 C를 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터 CB의 혼합물로부터 형성할 때 놀라게 긴 수명을 갖는 OLED를 제공할 수 있음이, 본 발명에 따라 놀랍게도 발견되었다. 일반적으로, 본 발명의 OLED에 사용되는 발광층 C는 5 내지 99 중량%, 바람직하게는 20 내지 97 중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 95 중량%, 가장 바람직하게는 70 내지 95 중량%의 1 이상의 정공 전도 재료 CA, 및 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 3 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 1 이상의 인광 에미터 CB를 포함하는데, 여기서 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터 CB의 총량은 100 중량%이다. 소량의 인광 에미터로도 양호한 효율을 갖는 본 발명의 OLED를 얻는 데에 충분함이 밝혀졌다. 매우 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명의 OLED의 발광층은 따라서 5 내지 20 중량%의 1 이상의 인광 에미터 CB 및 80 내지 95 중량%의 1 이상의 정공 전도 재료 CA를 포함하는데, 여기서 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터 CB의 총량은 100 중량%이다. 발광층 C가 추가의 기능성 재료 뿐 아니라 성분 CA 및 CB를 포함하는 것이 원칙적으로 가능하다. 예컨대, 발광층 C는 1 이상의 화학식 III의 화합물을 추가로 포함할 수 있으며, 바람직한 화학식 III의 화합물은 상기에 명시하였다.

[0308] 따라서, 본 발명은 추가로 1 이상의 카르벤 착체를 제1 카르벤 착체 외의 1 이상의 정공 전도 재료와 함께, 또는 제1 카르벤 착체 외의 1 이상의 인광 에미터와 함께 포함하는 혼합물에 관한 것이다.

[0309] 본 발명은 2 이상의 상이한 카르벤 착체 CA 및 CB를 포함하는 혼합물을 추가로 제공하는데, 카르벤 착체 CA의 띠틈 간격은 카르벤 착체 CB의 띠틈 간격보다 크다. 카르벤 착체 CB는 바람직하게는 띠틈 간격이 ≥ 2.5 eV, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 3.4 eV, 더더욱 바람직하게는 2.6 내지 3.2 eV, 매우 특히 바람직하게는 2.8 내지 3.2 eV

이다. 매우 특히 바람직한 구체예에서, 카르벤 착체 CB는 청색 광 방출 카르벤 착체이다.

[0310] 카르벤 착체 CA 및 CB는 바람직하게는 각각 화학식 I의 카르벤 착체인데, 카르벤 착체 CA 및 CB는 상이하다. 적절하고 바람직한 화학식 I의 카르벤 착체, 및 카르벤 착체 CA 및 CB의 적절한 양 비는 상기에 이미 언급하였다.

[0311] 추가의 구체예에서, 본 발명은 1 이상의 카르벤 착체를 제1 카르벤 착체 외의 1 이상의 정공 전도 재료와 함께, 또는 제1 카르벤 착체 외의 1 이상의 인광 에미터와 함께 포함하는 혼합물에 관한 것인데, 혼합물은 1 이상의 카르벤 착체 CB 및 1 이상의 청구항 10에 따른 화학식 III(식 중, X는 NR<sup>1</sup> 또는 PR<sup>1</sup>임)의 화합물을 정공 전도 재료 CA로서 포함한다.

[0312] 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터 CB를 포함하는 혼합물을 OLED 내 발광층으로서 사용하는 경우, OLED의 수명을 상당히 연장시킬 수 있음이 발견되었다. 따라서, 본 발명은 OLED의 수명을 연장시키기 위한 OLED 내 발광층으로서의, 1 이상의 정공 전도 재료 CA 및 1 이상의 인광 에미터 CB를 포함하는 혼합물의 용도를 추가로 제공한다. 바람직한 혼합물은 상기 정의된 바의 혼합물이며, 2종의 카르벤 착체 CA 및 CB의 혼합물을 사용하고, 정공 전도 재료로서 사용되는 카르벤 착체 CA의 락 간격이 인광 에미터로서 사용되는 카르벤 착체 CB의 락 간격보다 큰 것이 특히 바람직하다. 바람직한 카르벤 착체, 및 발광층 내 1 이상의 정공 전도 재료 및 1 이상의 인광 에미터의 적절량은 상기에 이미 언급하였다.

**실시예**

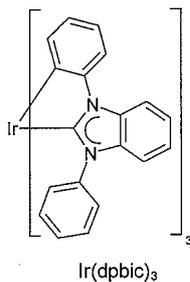
[0313] 하기 실시예는 본 발명의 추가의 예시를 제공한다.

**[0314] 실시예: OLED의 제조**

[0315] 애노드로서 사용되는 ITO 기판을 우선 LCD 제조용 상업적인 세제(Deconex® 20NS 및 중화제 25ORGAN-ACID®)로 세정한 후, 초음파 조 내에서 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 세정하였다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위해, 기판을 추가 25 분 동안 오존 오븐 내에서 연속 오존 흐름에 노출시켰다. 이 처리는 또한 ITO의 정공 주입 특성을 개선시켰다.

[0316] 그 다음, 하기 명시된 유기 재료를 약 10<sup>-7</sup> mbar에서 약 0.5 내지 5 nm/분의 속도로 기상 증착에 의해 세정된 기판에 도포하였다. 기판에 도포된 정공 전도체 및 엑시톤 차단체는 두께가 30 nm인 하기 화학식 V1의 Ir(dpbc)<sub>3</sub>이었다.

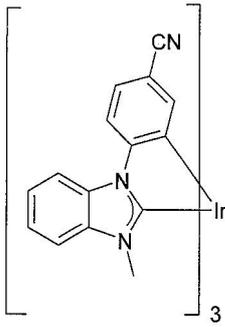
[0317] 화학식 V1



[0318]

[0319] [제조에 대해서는, 출원 WO 2005/019373의 Ir 착체(7) 참조.]

[0320] 이어서, 30 중량%의 하기 화학식의 화합물 Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>와 70 중량%의 화합물 Ir(dpbc)<sub>3</sub>의 혼합물을 기상 증착에 의해 20 nm의 두께로 도포하였는데, 전자 화합물은 에미터로서 작용하고, 후자는 매트릭스 재료로서 작용한다.

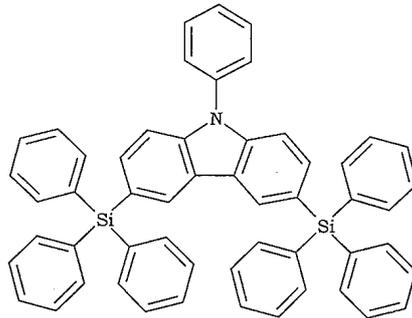


Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>

[0321]

[0322]

이어서, 하기 화학식의 재료 9-(페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)-9H-카르바졸을 기상 증착에 의해 두께 5 nm로 엑시톤 및 정공 차단체로서 도포하였다.



[0323]

[0324]

9-(페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)-9H-카르바졸

[0325]

다음으로, 50 nm 두께의 전자 수송체 TPBI[1,3,5-트리스(N-페닐-2-벤질이미다졸일)벤젠], 0.75 nm 두께의 불화리튬층, 그리고 마지막으로 110 nm 두께의 Al 전극을 기상 증착에 의해 도포하였다.

[0326]

OLED를 특성화하기 위해, 전자발광 스펙트럼을 다양한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특성을 방출된 광 출력과 함께 측정하였다. 광 출력은 광도계를 이용한 보정에 의해 광도 측정 변수로 전환시킬 수 있다. 수명을 측정하기 위해, OLED를 3.2 mA/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류 밀도에서 작동시키고, 광 출력 감소를 기록하였다. 휘도(luminance)가 초기 휘도의 1/2로 감소하면서 경과되는 시간으로서 수명을 정의하였다.

[0327]

비교를 위해, 전자 전도 호스트 재료를 포함하는 OLED를 제조하였다. 구조는 하기와 같았다: 30 nm의 Ir(DPBIC)<sub>3</sub>, 20 nm 두께의, 30%의 Ir(CN-PMBIC)<sub>3</sub>과 70%의 전자 전도 호스트의 혼합물, 50 nm 두께의 TPBI, 0.75 nm 두께의 불화리튬층, 및 마지막으로 110 nm의 알루미늄.

[0328]

본 발명의 OLED의 수명은 비교 OLED에 비해 50 인자만큼 개선되었다.

专利名称(译)	延长寿命的OLED显示屏		
公开(公告)号	<a href="#">KR101069302B1</a>	公开(公告)日	2011-10-05
申请号	KR1020097006991	申请日	2007-09-13
[标]申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
申请(专利权)人(译)	巴斯夫eseuyi		
当前申请(专利权)人(译)	巴斯夫eseuyi		
[标]发明人	SCHILDKNECHT CHRISTIAN 실드크네히트크리스티안 FUCHS EVELYN 폭스에벨린 LANGER NICOLLE 랑어니콜 KAHLE KLAUS 칼클라우스 LENNARTZ CHRISTIAN 레나르츠크리스티안 MOLT OLIVER 몰트올리버 WAGENBLAST GERHARD 바겐블라스트게르하르트 RUDOLPH JENS 루돌프엔스		
发明人	실드크네히트크리스티안 폭스에벨린 랑어니콜 칼클라우스 레나르츠크리스티안 몰트올리버 바겐블라스트게르하르트 루돌프엔스		
IPC分类号	H05B33/14 H01L51/54 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/0072 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L51/5096		
代理人(译)	Gimseonggi Gimjinhoe		
优先权	2006121077 2006-09-21 EP 2007111816 2007-07-05 EP		
其他公开文献	KR1020090051266A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

有机发光二极管技术领域本发明涉及一种有机发光二极管，其包括具有至少一种空穴传输材料 ( CA ) 和至少一种磷光发光体CB的有机发光二极管，至少一种具有至少一种空穴传输材料或至少一种磷光发光体的卡宾配合物。一种混合物，以及包含至少一种空穴传导材料和至少一种磷光发光体的混合物作为OLED中的发光层，用于延长发光层的寿命。除了空穴传导材料CA和发射极CB之

外，本发明的有机发光二极管可以用于有机发光二极管的至少一层中，优选用在空穴阻挡层和/或电子阻挡层和/或发光层C中，可以使用选自二甲硅烷基二苯并咪唑，二甲硅烷基二苯并噻吩，二甲硅烷基二苯并磷，二甲硅烷基二苯并噻吩S-氧化物和二甲硅烷基二苯并噻吩S，S-氧化物中的至少一种化合物。它可以被包括在内。

