



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0095130
(43) 공개일자 2011년08월24일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7028242

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월15일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년12월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/007407

(87) 국제공개번호 WO 2010/054731

국제공개일자 2010년05월20일

(30) 우선권주장

10 2008 057 050.8 2008년11월13일 독일(DE)

(71) 출원인

메르크 파텐트 게엠베하

독일 64293 다름슈타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자

파르함 아미르 호자인

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 프란츠-헨레-슈트라세 4

뷔징 아르네

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 그라스위켄벡 26

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

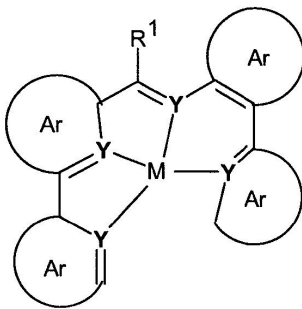
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

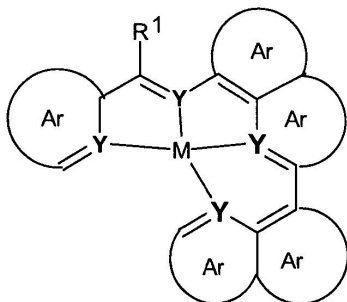
(54) 유기 전계발광 소자용 재료

(57) 요약

본 발명은 특히 유기 전자 소자에서 이미터 분자로서의 화학식 I 또는 II 의 전이-금속 착물, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 층 및 전자 소자, 및 본 발명에 따른 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:



화학식 I



화학식 II.

(72) 발명자

게르하르트 안아

독일 63329 에겔스바흐 임 브뤼 101

카이지 요아힘

독일 64293 다름슈타트 비스마르크슈트라쎄 70

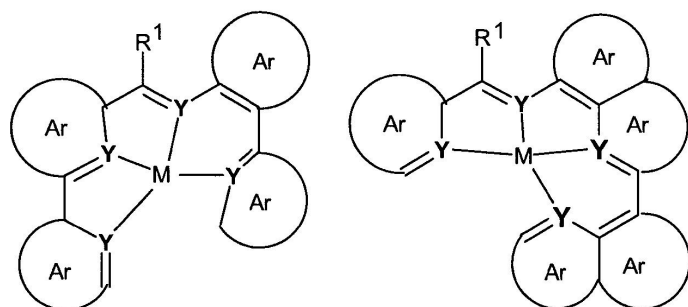
포르테 로코

독일 65933 프랑크푸르트 암 마인 레르헨슈트라쎄
5

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I 또는 화학식 II 의 화합물:



화학식 I

화학식 II

[식 중,

M 은 산화 상태가 +2 인 금속 이온이고,

Ar 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (임의의 원하는 유형의 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이고, 고리계 Ar 은 임의로 단일 결합 또는 임의의 원하는 라디칼 R 에 의해 서로 연결될 수 있으며,

Y 는 각 경우 동일하거나 상이하게, C, N 또는 P 이고, 단 두 개의 C 원자 및 2 개의 N 원자, 또는 두 개의 C 원자 및 2 개의 P 원자는 금속과 항상 결합하며,

R¹ 은 임의의 원하는 라디칼임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기와 같은 화합물:

Ar 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (임의의 원하는 유형의 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이고, 고리계 Ar 은 임의로 단일 결합 또는 임의의 원하는 라디칼 R 에 의해 서로 연결될 수 있으며,

R 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar¹)₂, N(R²)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar¹, C(=O)R², P(=O)(Ar¹)₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)R², S(=O)₂Ar¹, S(=O)₂R², CR²=CR²Ar¹, OSO₂R², 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있고, 상기 하나 이상의 비인접한 CH₂ 기는 R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S 또는 CONR² 로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이고, 둘 이상의 치환기 R 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고,

Ar¹ 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (하나 이상의 비방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이며,

R^1 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, CF_3 , CN, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH_2 기는 $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$ 로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이고, R^1 은 또한 R 과 함께 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고,

R^2 는 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (또한, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음) 이고, 둘 이상의 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성함.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, M 이 Pt 또는 Pd, 특히 Pt 를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기와 같은 화합물:

M 은 Pt 이고,

Ar 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (복수의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이며,

Y 는 각 경우 동일하거나 상이하게, C 또는 N 이고, 단 두 개의 C 원자 및 두 개의 N 원자는 금속과 항상 결합하고,

R 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, $N(Ar^1)_2$, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 5 내지 15 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 이며,

R^1 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, CN, 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 5 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 이고,

R^2 는 각 경우 동일하거나 상이하게, H, F, CN 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고, 둘 이상의 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며,

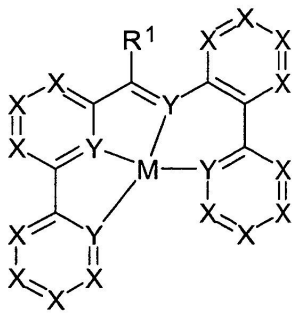
Ar^1 은 제 2 항에 정의된 바와 같음.

청구항 5

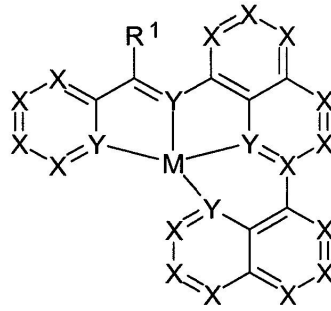
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, Ar 이 벤젠, 나프탈렌, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 푸란, 티오펜, 피롤, 벤조푸란, 벤조티오펜 및 인돌, 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 피리딘, 퀴놀린 및 이소퀴놀린으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 III 및 IV 의 화합물:



화학식 III



화학식 IV

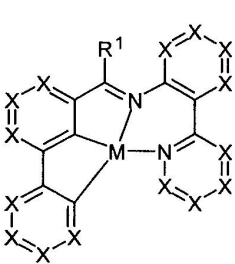
[식 중, M, Y, R 및 R¹ 은 제 1 항 및 제 2 항에 언급된 의미를 갖고, X 는 CR 또는 N 을 나타냄].

청구항 7

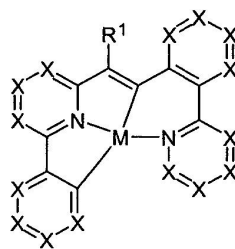
제 6 항에 있어서, 고리 당 최대 두 개의 X 기호가 N 을 나타내고, 상기 고리에서 다른 X 기호는 CR 을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

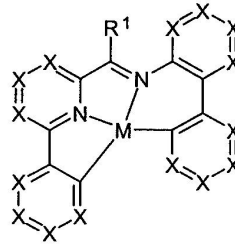
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 V 내지 XVI 의 화합물:



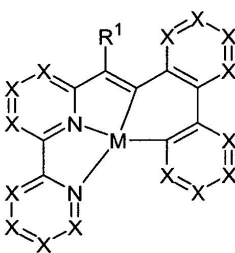
화학식 V



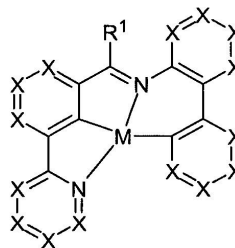
화학식 VI



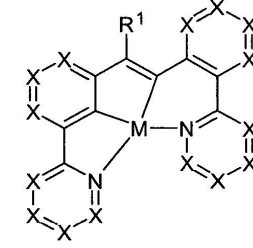
화학식 VII



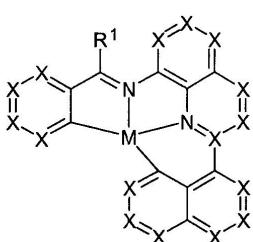
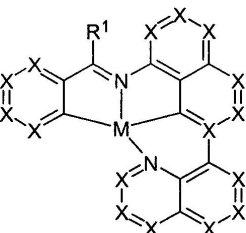
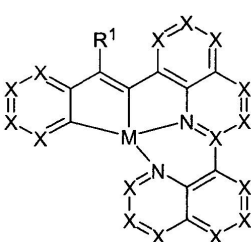
화학식 VIII



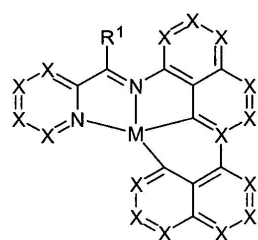
화학식 IX



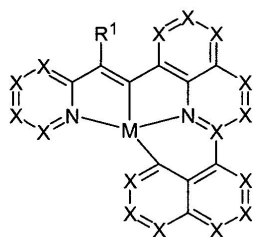
화학식 X



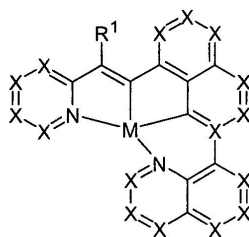
화학식 XI



화학식 XII



화학식 XIII



화학식 XIV

화학식 XV

화학식 XVI

[식 중, 사용된 기호는 제 1 항, 제 2 항 및 제 6 항에 언급된 의미를 갖음].

청구항 9

하나 이상의 결합이 화학식 I 또는 II 의 화합물에서부터 중합체, 올리고머 또는 덴드리머까지 존재하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머.

청구항 10

자유 리간드를 상응하는 금속염과 반응시켜 착물을 제공하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물의 제조 방법.

청구항 11

전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED) 또는 중합체 전계발광 소자 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 에서의, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 하나 이상 포함하는 층.

청구항 13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 하나 이상 포함하는 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 또는 중합체 전계발광 소자 (OLED, PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 방출층에서 방출 화합물로서 또는 전하-수송 또는 전하-주입층에서 전하-수송 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 특히 유기 전자 소자에서 이미터 분자로서의 화학식 I 또는 II 의 전이-금속 착물, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 층 및 전자 소자, 및 본 발명에 따른 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

킬레이트 착물 및 유기금속 화합물은, 넓은 의미에서 전자 산업에 속할 수 있는 상이한 유형의 많은 제품에서 기능성 재료로서 사용된다. 유기 성분 기재의 유기 전계발광 소자 (구조에 대한 일반적 설명, US 4,539,507 및 US 5,151,629 참조) 및 이의 개별적 구성요소인, 유기 발광 다이오드 (OLED) 는 이미 시장에 도입되어 왔다.

이미 달성된 성과에도, 추가 개선은 여전히 원한다.

[0003] 최근엔, 형광 대신 인광을 나타내는 유기금속 착물이 점차 논의되어 왔다 (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., **1999**, 75, 4-6). 이론적 스핀-통계적 이유로, 유기금속 화합물을 인광 이미터로서 사용함으로써 에너지 및 전력 효율을 4 배까지 증가시키는 것이 가능하다. 실제 사용을 위해 본원에 언급되어야 하는 주요한 조건은, 특히 모바일 어플리케이션을 가능하게 하기 위한 긴 작동 수명, 온도 응력에 대한 높은 안정성 및 낮은 사용 및 작동 전압이다.

[0004] 각 재료에 대한 각각의 특정 약점 이외에, 공지된 금속 착물의 부류는 하기 간략하게 기재한, 개선을 위한 일반적인 요구를 갖는다:

[0005] · 공지된 많은 금속 착물은 낮은 열 안정성을 갖는다 (참조: R. G. Charles, J. Inorg. Nucl. Chem., **1963**, 25, 45). 이는, 진공 적층시, 일부 경우에서, 더욱이 소량의 경우에서, OLED 의 작동 수명을 상당히 단축시키는 유기 열분해 생성물의 유리를 필연적으로 항상 일으킨다.

[0006] · 고체의 착물 단위체, 특히 d^8 금속, 예컨대 플래티늄(II) 의 평면 착물들의 경우의 강한 상호작용은 또한 도핑 정도가 약 0.1 % 를 넘는 경우 이미터 층에서의 착물 단위체들의 응집을 일으키는데, 이는 현 선행 기술에 따른 경우이다. 이러한 응집은 결과적으로 (광 또는 전기적) 여기시 소위 엑시머 또는 엑시플렉스를 형성시킨다. 이러한 응집체들은 흔히, 상당히 더욱 어렵거나 완전히 불가능한 순원색 (RGB) 을 발생시키는 구조화되지 않은, 넓은 방출 밴드를 갖는다. 일반적으로, 이러한 전이에 대한 효율이 또한 떨어진다.

[0007] · 또한, 방출색이, 상당한 기술적 노력으로만 특히 넓은 생산 공장에서 정확히 제어될 수 있는 파라미터인 도핑 정도에 대해 매우 의존적임을 상기로부터 명백하다.

[0008] OLED 기술에서, 중심 금속이 두 개의 방향족 N 원자 및 두 개의 C 원자 (WO 2004/108857, WO 2005/042550, WO 2005/042444, US 2006/0134461 A1) 또는 두 개의 페놀 O 원자와 조합한 두 개의 이민-유사 N 원자 (WO 2004/108857) 또는 두 개의 방향족 N 원자 및 두 개의 염기성 N 원자 (WO 2004/108857) 를 통해 결합되어 있는 10 족 전이 금속 (Ni, Pd, Pt) 의 금속 착물이 공지되어 있다. 상기 공지된 화합물은 그 중에서도 전자기 스펙트럼의 청색, 적색 및 녹색 구역에서 전계발광을 갖는다.

[0009] 그럼에도, 상기 언급된 단점을 갖지 않고, 바람직하게는 전자기 스펙트럼의 청색, 적색 및 녹색 구역에서 전계발광을 나타내고, 특히 발광층으로서 고체 상태로 사용될 수 있는 더 나은 화합물의 요구는 여전히 있다.

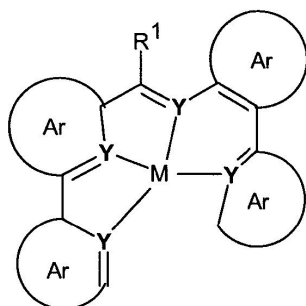
발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 그리하여 본 발명의 목적은 상기 유형의 화합물을 제공하는 것이다.

[0011] 놀랍게도, 긴 작동 수명은 OLED 에서 인광 이미터로서 방향족 C 원자와 조합한 이민-유사 N 원자 또는 방향족 N 원자와 조합한 올레핀 C 원자를 갖는 금속 착물에 의해 달성되고, 온도 응력에 대한 높은 안정성 및 낮은 사용 및 작동 전압은 상기 리간드를 가교시킴으로써 달성되는 것을 밝혀내었다.

[0012] 본 발명은 이러한 관점에서 하기 화학식 I 의 화합물을 제공한다:

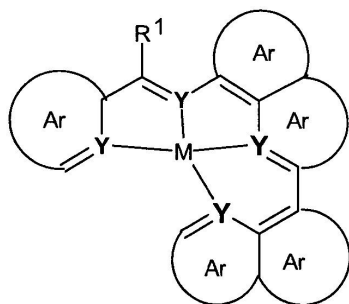


[0013]

[0014] 화학식 I

[0015] [식 중,

- [0016] M 은 산화 상태가 +2 인 금속 이온이고,
- [0017] Ar 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (임의의 원하는 유형의 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이며, 고리계 Ar 은 임의로 단일 결합 또는 임의의 원하는 라디칼 R 에 의해 서로 연결될 수 있고,
- [0018] Y 는 각 경우 동일하거나 상이하게, C, N 또는 P 이며, 단 두 개의 C 원자 및 두 개의 N 원자, 또는 두 개의 C 원자 및 두 개의 P 원자는 금속과 항상 결합하고,
- [0019] R^1 은 임의의 원하는 라디칼임].
- [0020] 본 발명은 하기 화학식 II 의 화합물을 제공한다:



- [0021]
- [0022] 화학식 II
- [0023] [식 중,
- [0024] M 은 산화 상태가 +2 인 금속 이온이고,
- [0025] Ar 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (임의의 원하는 유형의 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이고, 고리계 Ar 은 임의로 단일 결합 또는 임의의 원하는 라디칼 R 에 의해 서로 연결될 수 있으며,
- [0026] Y 는 각 경우 동일하거나 상이하게, C, N 또는 P 이고, 단 두 개의 C 원자 및 두 개의 N 원자, 또는 두 개의 C 원자 및 두 개의 P 원자는 금속과 항상 결합하며,
- [0027] R^1 은 임의의 원하는 라디칼임].
- [0028] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 I 또는 II 의 화합물에서:
- [0029] Ar 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (임의의 원하는 유형의 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이고, 고리계 Ar 은 임의로 단일 결합 또는 임의의 원하는 라디칼 R 에 의해 서로 연결될 수 있으며,
- [0030] R 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^1)_2$, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)Ar^1$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2Ar^1$, $S(=O)_2R^2$, $CR^2=CR^2Ar^1$, OSO_2R^2 , 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고, 상기 하나 이상의 비인접한 CH_2 기는 $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S 또는 $CONR^2$ 로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이고, 둘 이상의 치환기 R 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고,

- [0031] Ar^1 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (하나 이상의 비방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이며,
- [0032] R^1 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, CF_3 , CN, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH_2 기는 $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$ 로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이고, R^1 은 또한 R 과 함께 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고,
- [0033] R^2 는 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN, 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (또한, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음) 이고, 둘 이상의 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성한다.
- [0034] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, M 은 Pd 또는 Pt 이다. M 은 특히 바람직하게는 Pt 이다.
- [0035] 본 발명의 다른 추가 바람직한 구현예에서, 화학식 I 또는 II 의 화합물에서:
- [0036] M 은 Pt 이고,
- [0037] Ar 은 각 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (복수의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이며,
- [0038] Y 는 각 경우 동일하거나 상이하게, C 또는 N 이고, 단 두 개의 C 원자 및 두 개의 N 원자는 금속과 항상 결합하고,
- [0039] R 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, $N(Ar^1)_2$, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 5 내지 15 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 이며,
- [0040] R^1 은 각 경우 동일하거나 상이하게, H, D, CN, 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 5 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 이고,
- [0041] R^2 는 각 경우 동일하거나 상이하게, H, F, CN 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고, 둘 이상의 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며,
- [0042] Ar^1 은 상기 정의된 바와 같다.
- [0043] 상기 정의된 라디칼이 하나의 화합물 내에 다수 존재하는 경우, 라디칼은 서로 독립적으로 각 경우에서, 각 정의에 상응하여 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0044] 하기 일반 정의는 또한 본 발명 내에서 사용된다:
- [0045] 본 발명의 목적을 위해, 아릴기는 6 내지 60 개의 탄소 원자를 함유한다; 본 발명의 목적을 위해, 헤테로아릴기는 2 내지 60 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다, 단 탄소 원자 및 헤테로원자의 총합은 5 개 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴기 또는 헤테로아릴기는 본원에서 단순한 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순한 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 (융합된) 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소

퀴놀린, 카르바졸 등을 의미한다.

[0046]

본 발명의 목적을 위해, 화학식 I 및 II 에서 Ar 기는 특히 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 푸란, 티오펜, 피롤, 벤조푸란, 벤조티오펜 또는 인돌, 가장 바람직하게는 이중 벤젠, 나프탈렌, 피리딘, 퀴놀린 및 이소퀴놀린이다.

[0047]

본 발명의 목적을 위해, 방향족 고리계는 고리계 내에 6 내지 60 개의 탄소 원자를 함유한다. 본 발명의 목적을 위해, 헤테로방향족 고리계는 고리계 내에 2 내지 60 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다, 단 탄소 원자 및 헤테로원자의 총합은 5 개 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 목적을 위해, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 아릴 또는 헤테로아릴기 만을 필수적으로 함유하지 않지만, 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 또한 비방향족 단위체 (바람직하게는 H 이외의 원자 10 % 미만), 예를 들어, sp^3 -혼성 C, N 또는 O 원자로 삽입될 수 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다. 따라서, 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스티벤 등과 같은 계는 또한, 둘 이상의 아릴기가 예를 들어, 선형 또는 시클릭 알킬기 또는 실릴기에 의해 삽입되기 때문에, 본 발명의 목적을 위한 방향족 고리계로 여겨진다

[0048]

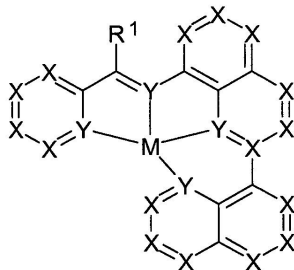
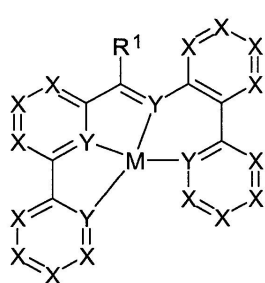
각 경우 상기 언급된 라디칼 R^1 로 치환될 수 있고, 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계와 연결될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴오픈플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤조옥사졸, 나프트옥사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유래되는 기를 의미한다.

[0049]

본 발명의 목적을 위해, 통상적으로 1 내지 40 개 또는 또한 1 내지 20 개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 또한 각각의 H 원자 또는 CH_2 기가 상기 언급된 기로 치환될 수 있는 지방족 탄화수소 라디칼 또는 알킬기는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미한다. 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시 또는 2,2,2-트리플루오로에톡시를 의미한다. 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬기는 특히, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미한다. 일반적으로, 본 발명에 따른 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 (하나 이상의 비인접한 CH_2 기는 $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$,

C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S 또는 CONR¹ 로 대체될 수 있고; 또한 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂, 바람직하게는 F, Cl 또는 CN, 더욱 바람직하게는 F 또는 Cl, 특히 바람직하게는 F 로 대체될 수 있음) 일 수 있다.

[0050] 화학식 I 및 II 의 화합물의 바람직한 구현에는 하기 화학식 III 및 IV 의 화합물이다:



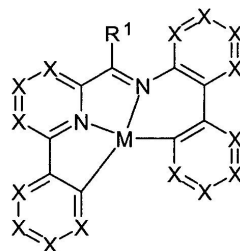
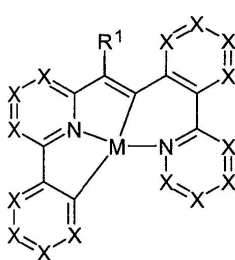
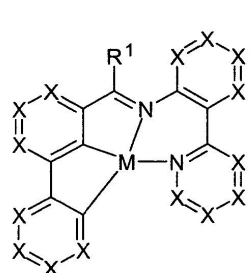
[0051]

[0052] 화학식 III

화학식 IV

[0053] [식 중, M, Y, R 및 R¹ 은 상기 언급된 의미를 갖고, X 는 CR 또는 N 을 나타냄]. 본원에서 바람직하게는 고리 당 최대 두 개의 X 기호, 특히 바람직하게는 최대 한 개의 X 기호는 N 을 나타내고, 상기 고리에서 다른 X 기호는 CR 을 나타낸다. 매우 특히 바람직하게는, 고리에서 모든 X 기는 CR 을 나타낸다.

[0054] 상기 언급된 화합물의 특히 바람직한 구현에는 하기 화학식 V 내지 XVI 의 화합물이다:

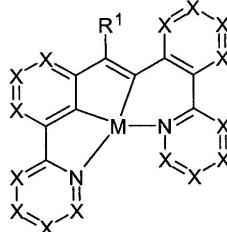
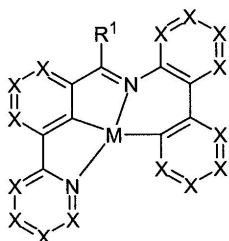
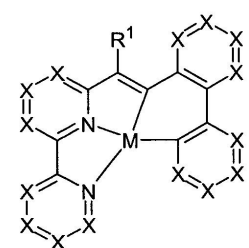


[0055]

[0056] 화학식 V

화학식 VI

화학식 VII

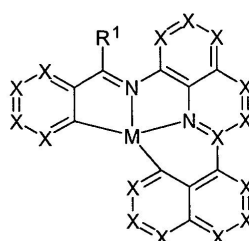
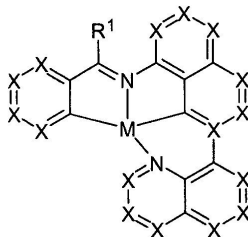
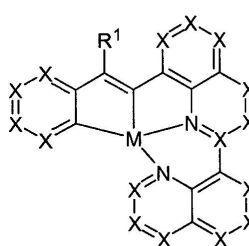


[0057]

[0058] 화학식 VIII

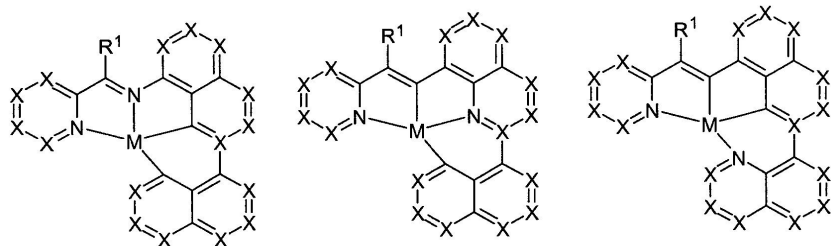
화학식 IX

화학식 X



[0059]

[0060] 화학식 XI 화학식 XII 화학식 XIII



[0061]

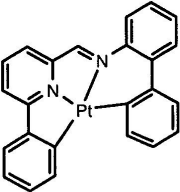
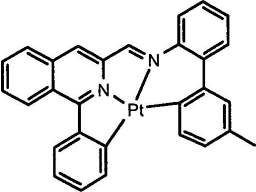
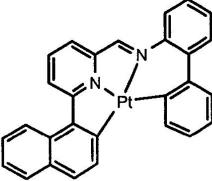
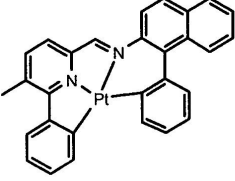
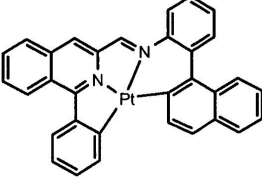
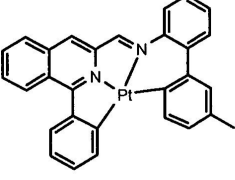
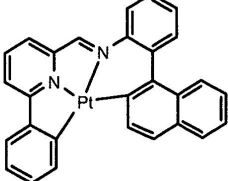
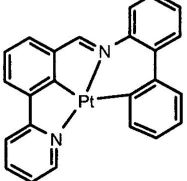
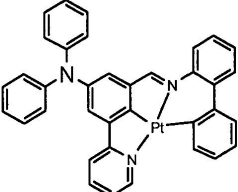
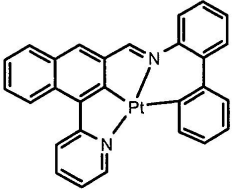
[0062] 화학식 XIV 화학식 XV 화학식 XVI

[0063] [식 중, 사용된 기호는 상기 언급된 의미를 가짐].

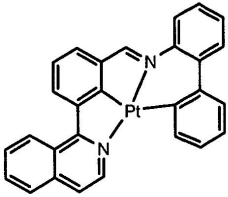
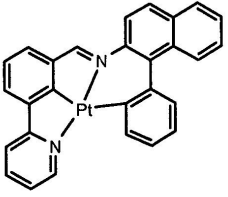
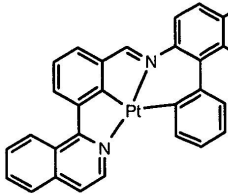
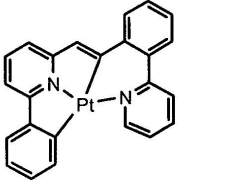
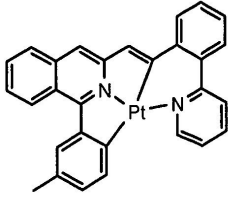
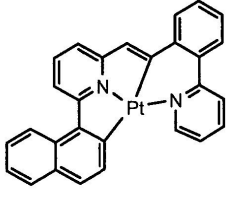
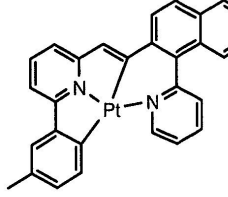
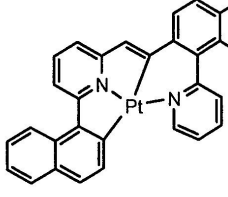
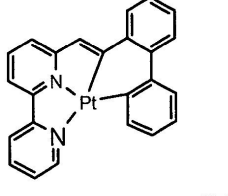
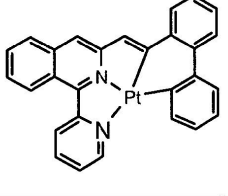
[0064] 또한 상기 언급한 바람직한 화합물 이외에, 특히 바람직한 것은 하기 표 1 에 나타난 화합물이다:

[0065] [표 1]

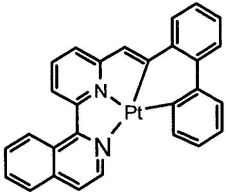
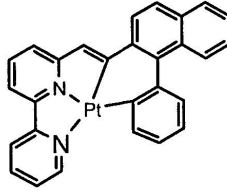
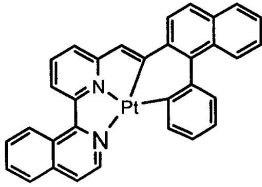
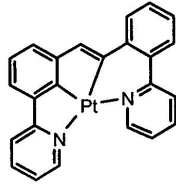
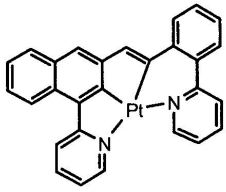
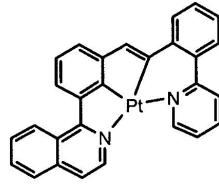
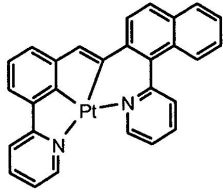
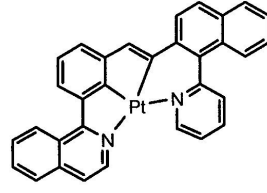
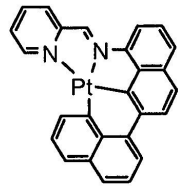
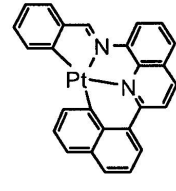
[0066] 본 발명에 따른 화학식 I 내지 XVI 의 화합물의 예

	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8
	
9	10

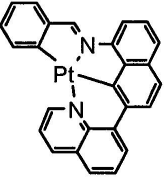
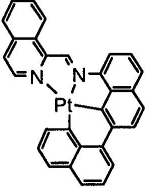
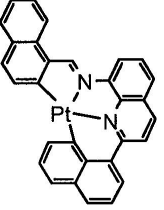
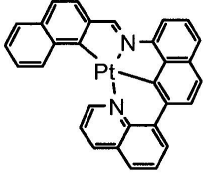
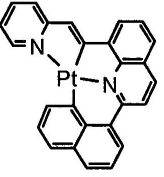
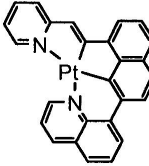
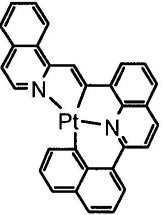
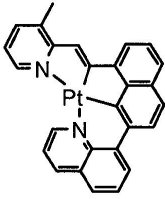
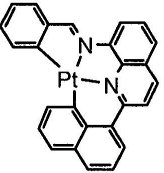
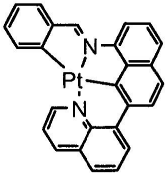
[0067]

	
11	12
	
13	14
	
15	16
	
17	18
	
19	20

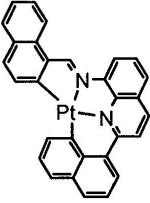
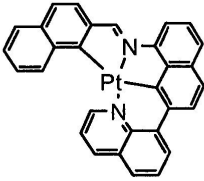
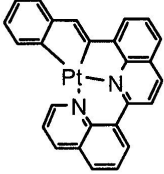
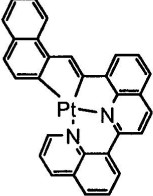
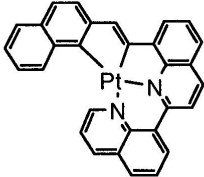
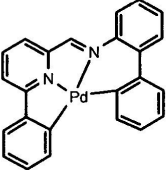
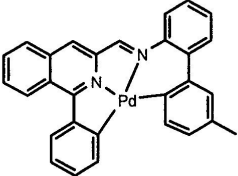
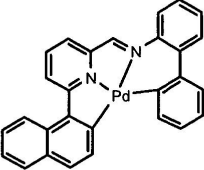
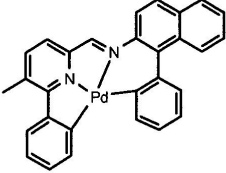
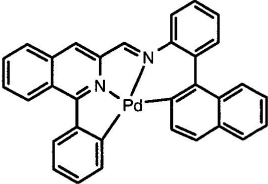
[0068]

	
21	22
	
23	24
	
25	26
	
27	28
	
29	30

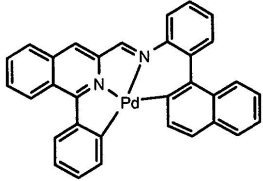
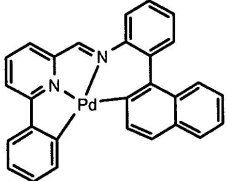
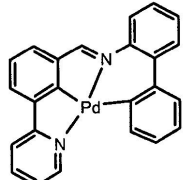
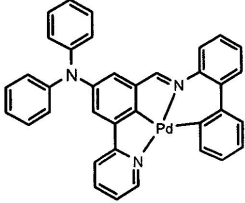
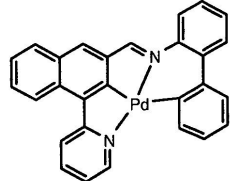
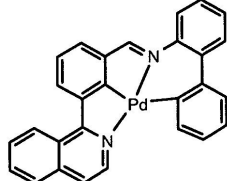
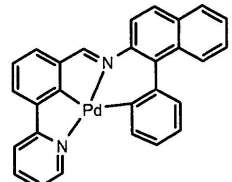
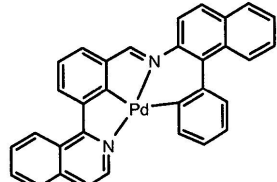
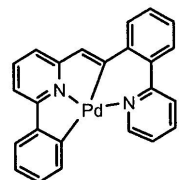
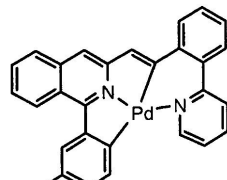
[0069]

	
31	32
	
33	34
	
35	36
	
37	38
	
39	40

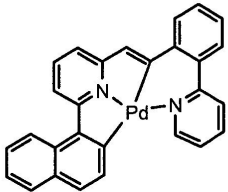
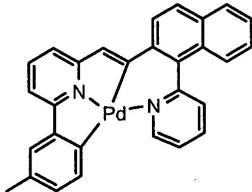
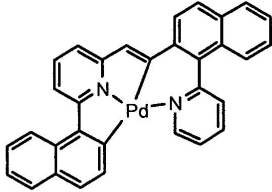
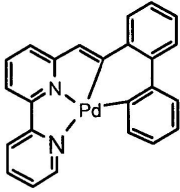
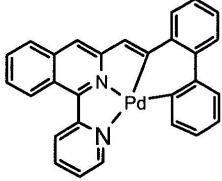
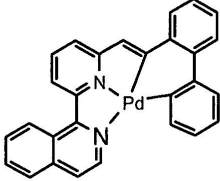
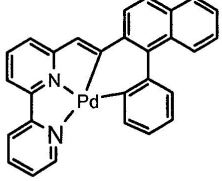
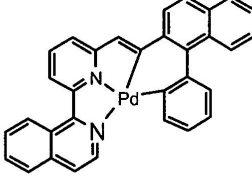
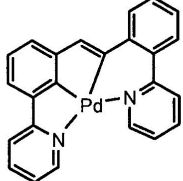
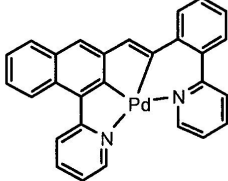
[0070]

	
41	42
	
43	44
	
45	46
	
47	48
	
49	50

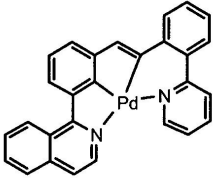
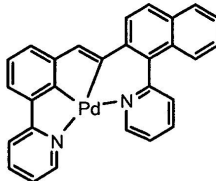
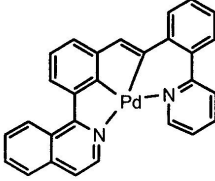
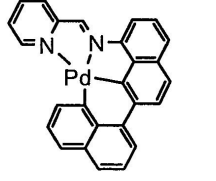
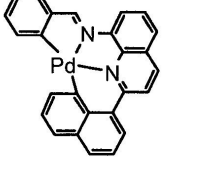
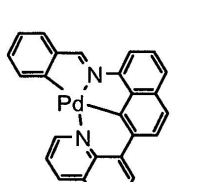
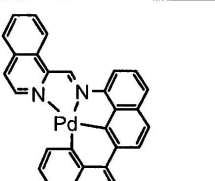
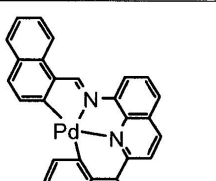
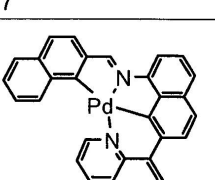
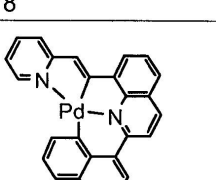
[0071]

	
51	52
	
53	54
	
55	56
	
57	58
	
59	60

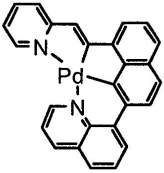
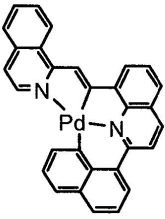
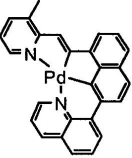
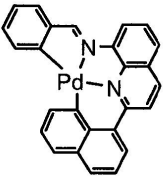
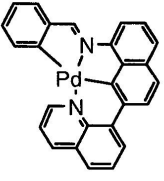
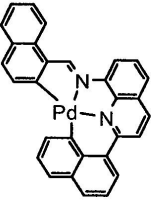
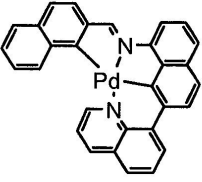
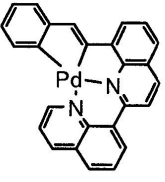
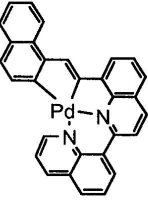
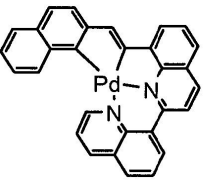
[0072]

	
61	62
	
63	64
	
65	66
	
67	68
	
69	70

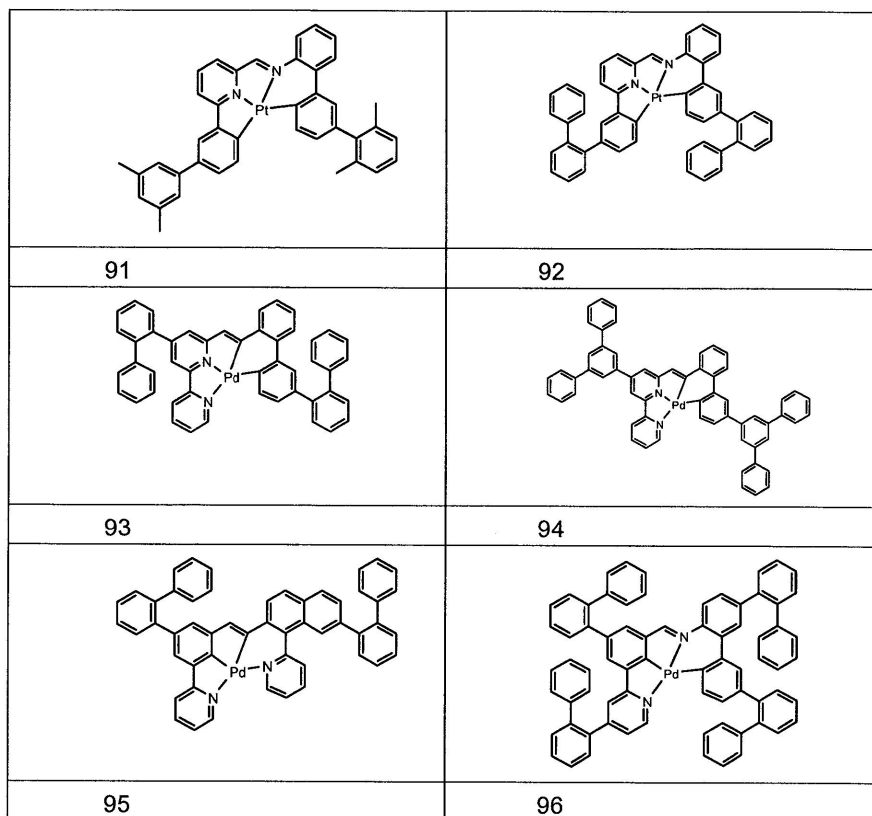
[0073]

	
71	72
	
73	74
	
75	76
	
77	78
	
79	80

[0074]

	
81	82
	
83	84
	
85	86
	
87	88
	
89	90

[0075]



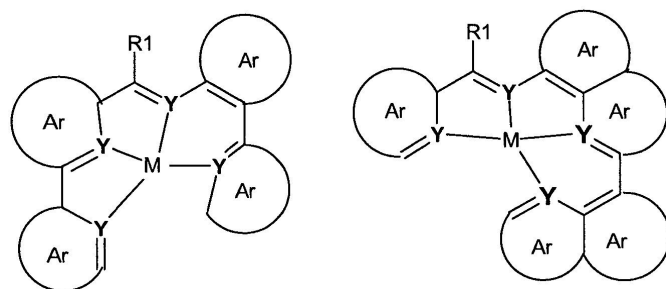
[0076]

[0077]

본 발명에 따른 화합물은 바람직하게는 산화 상태가 +2 인 4배위 금속 이온을 함유하는 사각-평면 착물 또는 거의 사각-평면 착물이다. 금속은 바람직하게는 원소 주기율표의 10 족 금속, 특히 Pd 및 Pt 로부터 선택된다. 본 발명에 따른 화합물은 3중선 방출을 나타내고, 매우 양호한 수명, 고효율, 온도 응력에 대한 높은 안정성 및 높은 유리 전이 온도 T_g 를 갖는다.

[0078]

본 발명은 또한 하기 화학식 I 또는 II 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:



[0079]

[0080]

화학식 I

화학식 II

[0081]

[식 중, M, Y, Ar, R, R¹ 및 R² 는 상기 정의된 의미를 가짐].

[0082]

본 발명에 따른 화학식 I 또는 II 의 화합물은 당업자에게 일반적으로 공지된 합성 단계에 의해 제조될 수 있다.

[0083]

리간드 합성에 있어 출발점은 예를 들어, 6-페닐피리딘-2-카르복스알데히드 (J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125(8), 2113-2128), 2-비페닐아민 (Tetrahedron Lett. **2008**, 49(9), 1555-1558), 3-피리딘-2-일-벤즈알데히드 (Org. Lett. **2004**, 6(19), 3337-3340) 또는 2-클로로-8-니트로퀴놀린 (Australian J. Chem. **2003**, 56(1), 39-44) 일 수 있다.

[0084]

제 1 단계는 해당하는 부분-리간드의 합성을 포함하고, 이는 추가 단계에서 조합되어 원하는 리간드계를 산출한다. 이어서 반응은 보통 적합한 금속염, 예를 들어 K₂PtCl₄ 또는 K₂PdCl₄ 의 용액으로서 사용되는, 해당하는

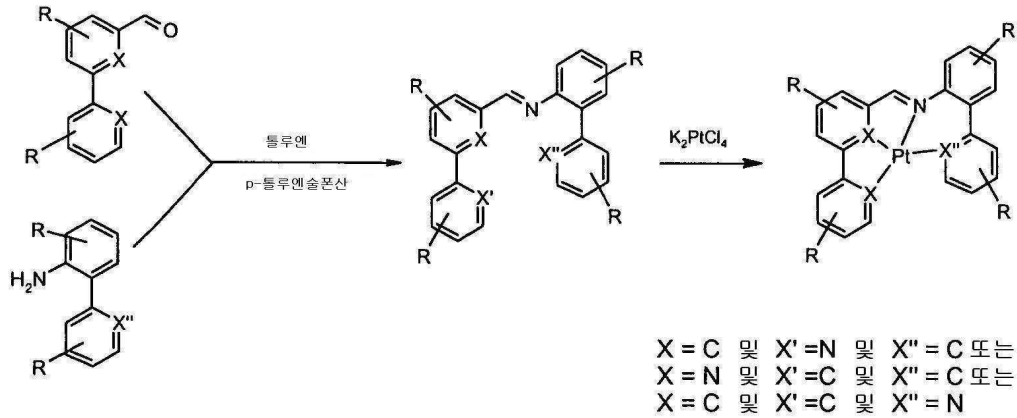
금속 (예를 들어 Pt 또는 Pd) 과 함께 수행된다.

[0085]

화학식 I 또는 II 의 금속 착물의 제조에 대한 일반 합성 과정은 하기 도식 1 내지 4 에 나타내었다. 도식에서 중심 금속 Pt 는 유사 반응에서 Pd 로 대체될 수 있다.

[0086]

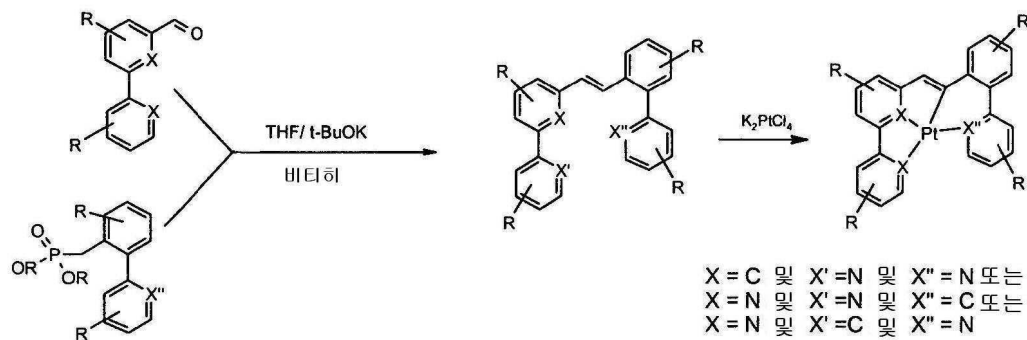
[도식 1]



[0087]

[0088]

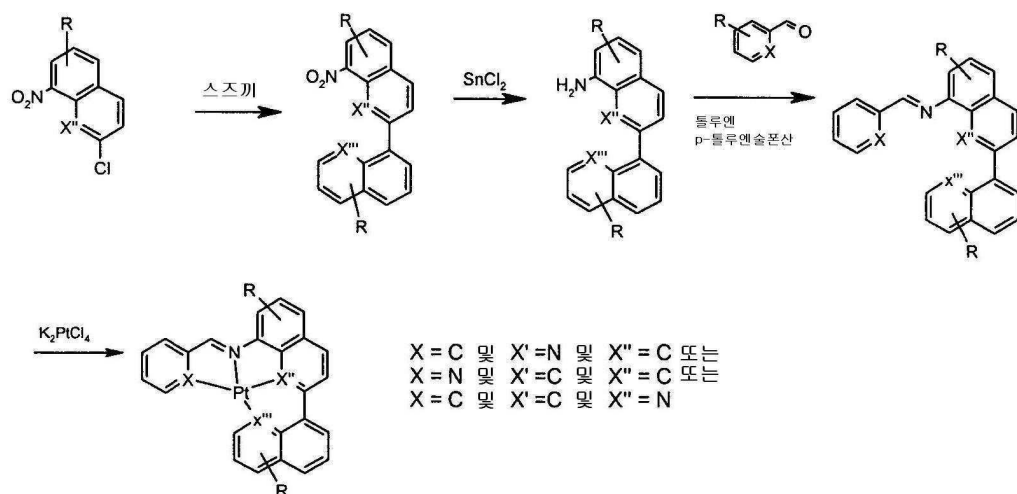
[도식 2]



[0089]

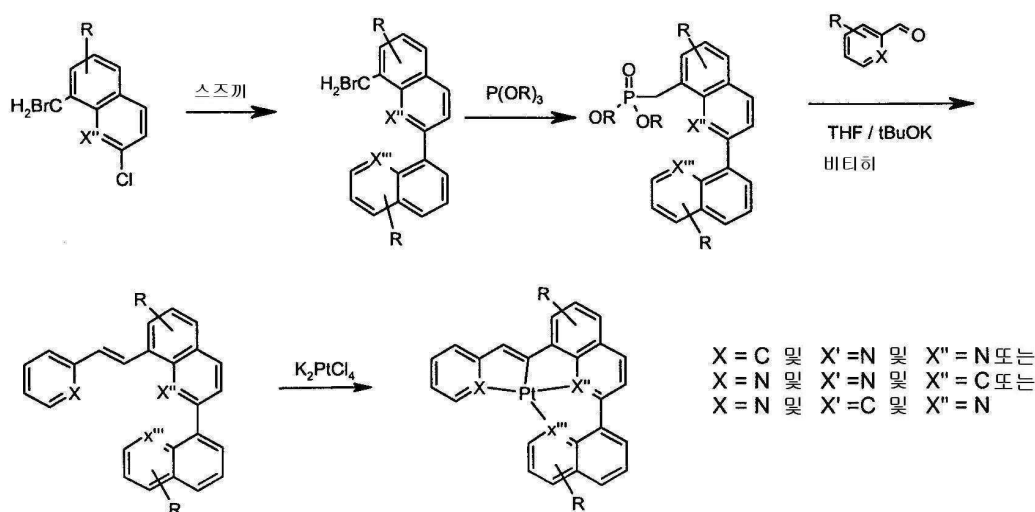
[0090]

[도식 3]



[0091]

[0092] [도식 4]



[0093]

[0094]

본 발명은 또한 유기 전자 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따라 사용되는 유기 전자 소자는 유기 전계발광 소자 (OLED) 또는 중합체 전계발광 소자 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-캐치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-laser), 특히 유기 전계발광 소자 (=유기 발광 다이오드, OLED, PLED) 일 수 있다.

[0095]

특히, 본 발명은 이미터 화합물 및/또는 전하-수송 재료 및/또는 전하-주입 재료로서, 바람직하게는 해당하는 층에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다. 이는 정공-수송층, 정공-주입층, 전자-수송층 또는 전자-주입층일 수 있다. 전하-차단 재료로서의 용도는 또한 구조체에 의존하여 가능하다.

[0096]

마찬가지로 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함하는 유기 전자 소자, 예를 들어, 유기 전계발광 소자 또는 중합체 전계발광 소자 (OLED, PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-캐치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-laser), 특히 유기 전계발광 소자 (=유기 발광 다이오드, OLED, PLED) 에 관한 것이다. 본 발명의 목적을 위해, 유기 전자 소자는 애노드, 캐소드, 및 하나 이상의 유기 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 전자 소자를 의미한다. 본원에서 소자는 또한 유기 재료 이외에 무기 재료를 포함할 수 있다.

[0097]

화학식 I 또는 II 의 화합물은 바람직하게는 전자 소자에서 하나의 층에 존재한다.

[0098]

따라서, 본 발명은 또한 상기 정의된 바와 같은 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함하는 층에 관한 것이다.

[0099]

유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 하나 이상의 방출층을 포함한다. 이러한 층 이외에, 추가의 층, 예를 들어 각 경우 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 엑시톤-차단층 및/또는 전하-발생층 (IDMC 2003, Taiwan: Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) 을 또한 포함할 수 있다. 예를 들어, 엑시톤-차단 기능을 갖는 중간층이 두 개의 발광층 사이에 도입되는 것이 가능하다. 그러나, 이러한 각각의 층은 존재해야 할 필요는 없다는 것이 주목되어야 한다. 이러한 층들은 상기 정의된 바와 같은 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함할 수 있다.

[0100]

본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 I 또는 II 의 화합물은 방출층에서 방출 화합물로서 또는 전하-수송 화합물로서 사용된다. 본원에서 유기 전계발광 소자는 하나의 방출층 또는 복수의 방출층 (하나 이상의 방출층은 상기 정의된 바와 같은 화학식 I 또는 II 의 하나 이상의 화합물을 포함함) 을 포함할 수 있다. 복수의 방출층이 존재하는 경우, 바람직하게는 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 방출 최대치를 갖고, 그 결과 백색 방출을 초래한다, 즉 형광 또는 인광일 수 있는 다양한 방출 화합물이 방출층에서 사용된다. 특히 바람직하게는 세 층이 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출을 나타내는, 3-층 시스템이 제공된다 (예를 들어 기본 구

조에 대한 것으로, 예컨대 WO 05/011013 참조).

- [0101] 화학식 I 또는 II 의 화합물이 방출층에서 방출 화합물로서 사용되는 경우, 바람직하게는 매트릭스로서 기능하는 하나 이상의 화합물과 조합되어 사용된다. 이러한 경우에서, 화학식 I 또는 II 의 화합물 및 매트릭스 재료를 포함하는 혼합물은 이미터 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물에 대해 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 2 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 40 중량%, 특히 5 내지 15 중량% 의 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함한다. 따라서, 상기 혼합물은 이미터 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물에 대해 99 내지 1 중량%, 바람직하게는 98 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 97 내지 60 중량%, 특히 95 내지 85 중량% 의 매트릭스 재료를 포함한다.
- [0102] 바람직한 매트릭스 재료는 방향족 케톤, 방향족 포스핀 옥시드 또는 방향족 술폰시드 또는 술폰 (예를 들어 WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 또는 비공개 출원 DE 102008033943.1 에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체 (예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 08/086851 에 개시된 카르바졸 유도체), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 2극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 07/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 05/111172 에 따름), 아자보롤 또는 붕소 에스테르 (예를 들어 WO 06/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 비공개 출원 DE 102008036982.9, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 09/062578 에 따름), 또는 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 비공개 출원 DE 102008056688.8 에 따름) 이다.
- [0103] 본 발명의 추가 바람직한 구현에는 둘 이상의 상이한 매트릭스 재료와 조합한 이미터 재료로서의 화학식 I 또는 II 의 화합물의 용도이다. 이 경우, 적합한 매트릭스 재료는 상기 언급한 바람직한 화합물이다.
- [0104] 상기 재료가 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만, 특히 바람직하게는 10^{-7} mbar 미만의 압력에서 진공 승화 유닛에서 증착되는, 승화 공정에 의해 하나 이상의 층이 적용되는 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이 또한 바람직하다.
- [0105] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 법에 의하거나, 운반-기체 승화의 도움으로 적용되고, 상기 재료가 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이 바람직하다. 이러한 공정의 특별한 경우는 상기 재료가 노즐을 통해 직접 적용되고 이로써 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 공정이다 (예컨대 M. S. Arnold 등, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).
- [0106] 하나 이상의 층이, 예를 들어, 스핀 코팅, 또는 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄 또는 오프셋 인쇄, 특히 바람직하게는 LITI (light induced thermal imaging, 광 유도 열 이미지화, 열 운반 인쇄) 또는 잉크-젯 인쇄와 같은 임의의 바람직한 인쇄 공정에 의해 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이 바람직하다. 필요하다면, 적합한 치환에 의해 수득되는 가용성 화합물이 본 목적을 위해 필요하다.
- [0107] 이러한 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있고, 상기 정의된 바와 같은 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 대해 문제없이 적용될 수 있다.
- [0108] 상기 기재된 본 발명에 따른 화합물, 특히 반응성 기에 의해 치환되거나 관능화되는 화합물은 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위한 단량체로서 사용될 수 있다.
- [0109] 따라서, 본 발명은 또한, 하나 이상의 결합이 화학식 I 또는 II 의 화합물에서부터 중합체, 올리고머 또는 덴드리머까지 존재하는, 상기 정의된 바와 같은 화학식 I 또는 II 의 화합물을 하나 이상 포함하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 관한 것이다. 따라서 화학식 I 또는 II 의 화합물의 연결에 가변적으로, 착물은 올리고머 또는 중합체의 결사슬을 형성하거나, 주 사슬에서 연결된다. 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 부분 공액 또는 비공액될 수 있다. 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 덴드리머형일 수 있다.
- [0110] 올리고머 또는 중합체의 제조에 있어서, 화학식 I 또는 II 의 관능화된 화합물은 단일중합되거나 추가 단량체와 함께 공중합된다. 화학식 I 또는 II 의 화합물이 바람직하게는 0.01 내지 50 mol%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 20 mol% 의 범위로 존재하는 공중합체이다. 중합체 골격을 형성하는 적합하고 바람직한 공단량체는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따름), 스피로비플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 06/061181 에 따름), 파라-페닐렌 (예를 들어 WO 92/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어 WO

04/070772 또는 WO 04/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 05/014689 에 따름), 시스- 및 트랜스-인덴노플루오렌 (예를 들어 WO 04/041901 또는 WO 04/113412 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 05/040302 에 따름), 페난트렌 (예를 들어 WO 05/104264 또는 WO 07/017066 에 따름) 또는 또한 복수의 이러한 단위체들로부터 선택된다. 전체에서 상기 단위체의 비율은 바람직하게는 50 mol% 이상이다. 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 또한 추가의 단위체, 예를 들어 정공-수송 단위체, 특히 트리아릴아민 기재 정공-수송 단위체, 및/또는 전자-수송 단위체를 함유할 수 있다.

[0111] 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함하는 중합체는 PLED, 특히 PLED 에서 이미터층으로서의 제조에 사용될 수 있다. 중합체 이미터층은 예를 들어, 용액으로부터의 코팅 (스핀 코팅 또는 인쇄 공정) 에 의해 제조될 수 있다.

[0112] 본 발명에 따른 화합물 및 이로 제조되는 유기 전계발광 소자는 선행 기술에 비해 하기와 같은 우수한 장점에 의해 구별된다:

[0113] · 승화시 부분 또는 완전 열분해를 겪는 선행 기술에 따른 많은 금속 착물과 대조적으로, 본 발명에 따른 화합물은 높은 열안정성을 갖는다.

[0114] · 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 벌키 치환기의 사용은 착물의 응집을 방지하므로, 엑시머 또는 엑시플의 형성이 실질적으로 억제된다.

[0115] · 방출 재료로서 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자는 우수한 수명을 갖는다.

[0116] · 유기 전계발광 소자에 사용시 효율적인 감청색, 적색 또는 녹색 방출 색을 갖고, 긴 수명을 갖는 청색-, 적색-, 녹색-인광 착물에 접근할 수 있다. 이는 선행 기술보다 유의한 장점인데, 그 이유는 지금까지의 청색-, 적색-, 녹색-인광 소자가 열악한 색 좌표계, 특히 짧은 수명으로만 접근할 수 있었기 때문이다.

[0117] · 유기 전계발광 소자에 사용되는 본 발명에 따른 화합물은 고효율, 및 낮은 사용 전압과 동시에 가파른 전류-전압 곡선을 나타낸다.

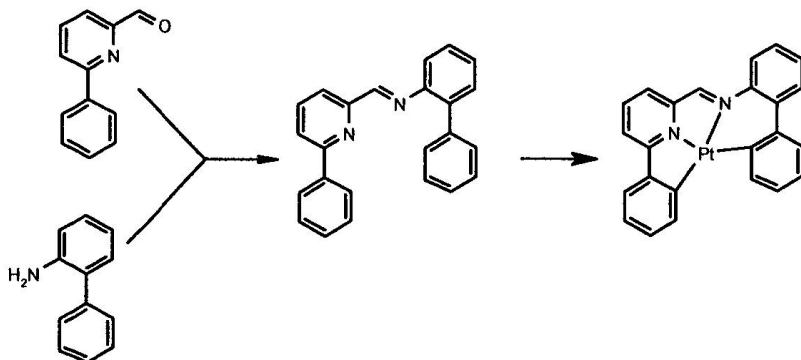
[0118] 상기 언급한 장점은 다른 전자 특성의 손상을 동반하지 않는다.

[0119] 본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명되지만 이에 제한되지 않는다. 당업자는 진보성 없이 본 발명에 따른 추가 화합물을 합성할 수 있고, 이들을 유기 전계발광 소자에 사용할 수 있다.

[0120] 실시예:

[0121] 하기 합성은, 달리 표시되지 않는 한 건조 용매 중에서 보호 기체 분위기 하에 수행되었다. 사용된 출발 재료는 예를 들어, 6-페닐피리딘-2-카르복살데히드 (J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125(8), 2113-2128), 2-비페닐아민 (Tetrahedron Lett. **2008**, 49(9), 1555-1558), 3-피리딘-2-일벤즈알데히드 (Org. Lett. **2004**, 6(19), 3337-3340), 2-클로로-8-니트로퀴놀린 (Australian J. Chem. **2003**, 56(1), 39-44) 였다.

[0122] 실시예 1: 금속 착물 (1) 의 합성 과정



[0123]

[0124] 제 1 단계: 리간드 합성

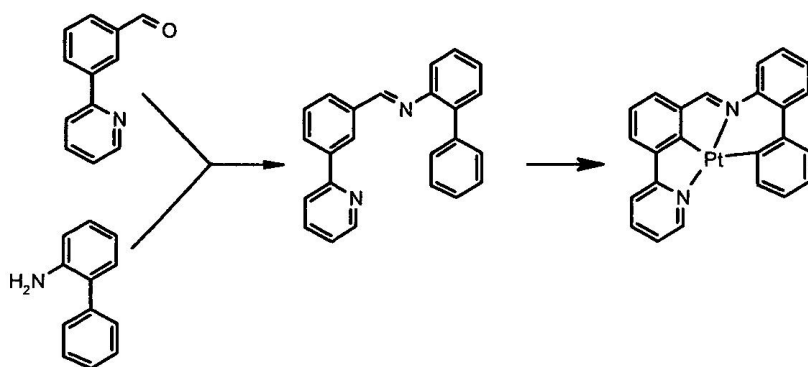
[0125] 형성되는 물을 제거하기 위해 공비 증류를 이용하여 리간드 합성을 수행하였다. 우선, 300 ml 의 건조 톨루엔을 가열하여 교반기, 내부 온도계 및 적하 깔때기가 장착된 500 ml 3-목 플라스크에서 증류 장치로 끓였다.

이어서 50 ml 의 건조 톨루엔 중의 20 g (120 mmol) 의 2-비페닐아민 용액 및 50 ml 의 톨루엔 중의 21.9 g (120 mmol) 의 6-페닐피리딘-2-카르복스알데히드 용액을 천천히 적가하였다. 이 혼합물에 촉매량의 p-톨루엔술포산을 첨가하였다. 투명한 응축된 톨루엔이 나타날 때까지 증류를 수행하였다. 용매 잔여량을 오일-펌프 진공 (130 Pa) 에서 제거하였다. 톨루엔으로부터 리간드를 재결정화시키고, MeOH 로 세척하여, 31.5 g (94 mmol) 의 결정질 고체를 산출하였다. 전체 수율은 전체 수율은 80 % 였다.

[0126] 제 2 단계: 착물 합성

N_2 하에서 1300 ml 의 아세트산 중의 13.8 g (41.5 mmol) 의 이민 리간드 용액을 1300 ml 의 아세트산 중의 17.2 g 의 K_2PtCl_4 (41.5 mmol) 용액에 첨가하고, 이 혼합물을 90℃ 에서 3 일 동안 교반하였다. 72 시간 후, 침전된 고체를 저온 메탄올로 세척하고, 진공 하에 건조한 후, 보호 기체 하에서 무수 EtOH 로부터 재결정화시켜, 15.9 g (30 mmol) 의 결정질 고체를 산출하였다. 전체 수율은 73 % 였다.

[0128] 실시예 2: 금속 착물 (8) 의 합성 과정



[0130] 제 1 단계: 리간드 합성

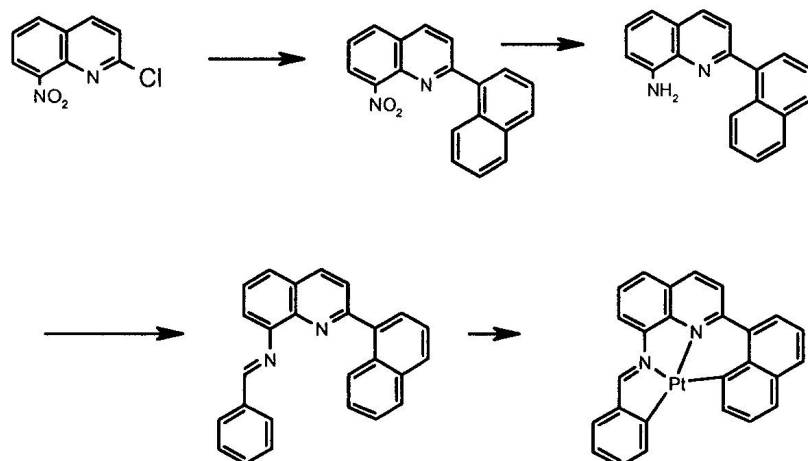
형성되는 물을 제거하기 위해 공비 증류를 이용하여 리간드 합성을 수행하였다. 우선, 300 ml 의 건조 톨루엔을 가열하여 교반기, 내부 온도계 및 적하 깔때기가 장착된 500 ml 3-목 플라스크에서 증류 장치로 끓였다.

이어서 50 ml 의 건조 톨루엔 중의 20 g (120 mmol) 의 2-비페닐아민 용액 및 50 ml 의 톨루엔 중의 21.9 g (120 mmol) 의 3-피리딘-2-일벤즈알데히드 용액을 천천히 적가하였다. 이 혼합물에 촉매량의 p-톨루엔술포산을 첨가하였다. 투명한 응축된 톨루엔이 나타날 때까지 증류를 수행하였다. 용매 잔여량을 오일-펌프 진공 (130 Pa) 에서 제거하였다. 톨루엔으로부터 리간드를 재결정화시키고, MeOH 로 세척하여, 30.1 g (90 mmol) 의 결정질 고체를 산출하였다. 전체 수율은 전체 수율은 76 % 였다.

[0132] 제 2 단계: 착물 합성

N_2 하에서 1300 ml 의 아세트산 중의 13.8 g (41.5 mmol) 의 이민 리간드 용액을 1300 ml 의 아세트산 중의 17.2 g 의 K_2PtCl_4 (41.5 mmol) 용액에 첨가하고, 이 혼합물을 90℃ 에서 3 일 동안 교반하였다. 72 시간 후, 침전된 고체를 저온 메탄올로 세척하고, 진공 하에 건조한 후, 보호 기체 하에서 무수 EtOH 로부터 재결정화시켜, 14.3 g (27 mmol) 의 결정질 고체를 산출하였다. 전체 수율은 66 % 였다.

[0134] 실시예 3: 금속 착물 (30) 의 합성 과정



[0135]

[0136] 제 1 단계: 8-니트로-2-나프틸퀴놀린

[0137] 18.9 g (110.0 mmol) 의 1-나프틸보론산, 22.9 g (110.0 mmol) 의 2-클로로-8-니트로퀴놀린 및 44.6 g (210.0 mmol) 의 인산삼칼륨을 500 ml 의 톨루엔, 500 ml 의 디옥산 및 500 ml 의 물 중에 현탁시켰다. 913 mg (3.0 mmol) 의 트리-*o*-톨릴포스핀 및 112 mg (0.5 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 상기 현탁액에 첨가하고, 이 반응 혼합물을 16 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 냉각시킨 후, 유기 상을 분리하고, 실리카 겔을 통해 여과시키고, 200 ml 의 물로 3 회 세척한 후, 증발건조하였다. 수율은 26.4 g (87 mmol) 였고, 이는 이론의 80 % 에 해당한다.

[0138] 제 2 단계: 8-아미노-2-나프틸퀴놀린

[0139] 12.6 g (42 mmol) 의 8-니트로-2-나프틸퀴놀린 및 1.99 g 의 Pd/C (10%) 를 200 ml 의 메탄올 중에 현탁시켰다. 8.4 g (222 mmol) 의 수소화붕소나트륨 일부를 0℃ 에서 교반하면서 첨가하였다. 2 시간 동안 교반시킨 후, 희석된 HCl 을 사용하여 투명한 용액을 중화시켰다. 그리고 나서 용매를 제거하고, 생성된 잔류물을 물로 격렬하게 세척하고, 디옥산으로부터 재결정화시켰다. 침전물을 여과하고 진공 하에 건조하여, 9.9 g (56.9 mmol) 의 결정질 고체를 산출하였다. 전체 수율은 88 % 였다.

[0140] 제 3 단계: 1-[(*E*)-8-퀴놀리닐이미노]메틸]나프탈렌

[0141] 형성되는 물을 제거하기 위해 공비 증류를 이용하여 리간드 합성을 수행하였다. 우선, 300 ml 의 건조 톨루엔을 가열하여 교반기, 내부 온도계 및 적하 깔때기가 장착된 500 ml 3-목 플라스크에서 증류 장치로 끓였다. 이어서 50 ml 의 건조 톨루엔 중의 32.4 g (120 mmol) 의 8-아미노-2-나프틸퀴놀린 용액 및 50 ml 의 톨루엔 중의 12.7 g (120 mmol) 의 벤즈알데히드 용액을 천천히 적가하였다. 이 혼합물에 촉매량의 *p*-톨루엔술폰산을 첨가하였다. 투명한 응축된 톨루엔이 나타날 때까지 증류를 수행하였다. 용매 잔여량을 오일-펌프 진공 (130 Pa) 에서 제거하였다. 톨루엔으로부터 리간드를 재결정화시키고, MeOH 로 세척하여, 32.1 g (89 mmol) 의 결정질 고체를 산출하였다. 전체 수율은 전체 수율은 75 % 였다.

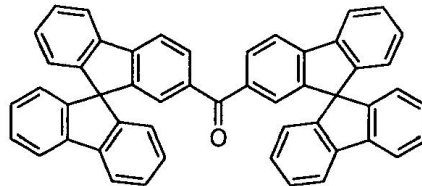
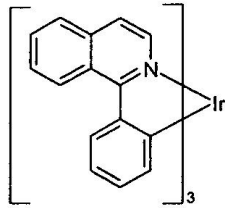
[0142] 제 4 단계: 착물 합성

[0143] N₂ 하에서 1300 ml 의 아세트산 중의 14.8 g (41.5 mmol) 의 이민 리간드 용액을 1300 ml 의 아세트산 중의 17.2 g 의 K₂PtCl₄ (41.5 mmol) 용액에 첨가하고, 이 혼합물을 90℃ 에서 3 일 동안 교반하였다. 72 시간 후, 침전된 고체를 저온 메탄올로 세척하고, 진공 하에 건조한 후, 보호 기체 하에서 무수 EtOH 로부터 재결정화시켜, 13.4 g (24 mmol) 의 결정질 고체를 산출하였다. 전체 수율은 59 % 였다.

[0144] 실시예 4: 유기 전계발광 소자의 제조 및 특성

[0145] 본 발명에 따른 전계발광 소자는, 예를 들어, WO 05/003253 에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 다양한 OLED 의 결과를 본원에서 비교하였다. 더 나은 비교가능성을 위해서, 기본 구조, 사용되는 재료, 도핑 정도 및 이의 층 두께를 동일하게 하였다.

- [0146] 제 1 소자 예에는 방출층이 호스트 재료 스피로-케톤 및 게스트 재료 (도판트) $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 또는 본 발명에 따른 화합물로 이루어진 선행 기술에 따른 비교 기준을 기재하였다. 또한, 각 경우 호스트 재료가 스피로-케톤인 다양한 구조의 OLED 를 기재하였다. 하기 구조를 갖는 OLED 를 상기 언급된 일반 공정과 유사하게 제조하였다:
- [0147] 정공-주입층 (HIL) 20 nm 의 2,2',7,7'-테트라키스(디-파라-톨릴-
- [0148] 아미노)스피로-9,9'-비플루오렌
- [0149] 정공-수송층 (HTL) 20 nm 의 NPB (N-나프틸-
- [0150] N-페닐-4,4'-디아미노비페닐)
- [0151] 방출층 (EML) 40 nm 의 호스트: 스피로-케톤 (SK) (비스(9,9'-
- [0152] 스피로비플루오렌-2-일)케톤)
- [0153] 도판트: $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (10 % 도핑, 증착됨;
- [0154] WO 03/0068526 에 따라 합성됨) 또는 본 발명에
- [0155] 따른 화합물
- [0156] 전자 전도체 (ETL) 20 nm 의 AlQ_3 (트리스(퀴놀리네이토)알루미늄(III)).
- [0157] 캐소드 상부에 1 nm 의 LiF, 150 nm 의 Al.
- [0158] 명확하게 하기 위해, $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 및 스피로-케톤의 구조는 하기 나타내었다:



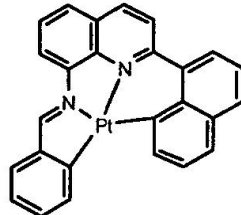
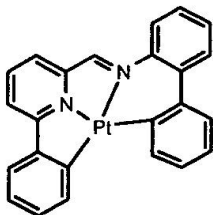
[0159]

[0160]

$\text{Ir}(\text{piq})_3$ 스피로-케톤.

[0161]

본 발명에 따른 화합물을 하기에 나타내었다:



[0162]

[0163]

실시예 1 실시예 3.

[0164]

여전히 최적화되어 있지 않은 이들 OLED 는 표준 방법에 의해 특성화시켰다. 이런 목적을 위해서, 전계발광 스펙트라, 전류-전압-발광 특성 라인 (IUL 특성 라인)으로부터 계산된 발광 기능으로서의 효율 (cd/A 로 측정됨), 및 수명을 결정하였다.

[0165]

표 2 에 소자 측정 결과를 나타내었다. 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전계발광 소자는 향상된 효율을 갖는 긴 수명을 나타냈다.

[0166] [표 2] 호스트 재료로서 스피로-케톤 및 도판트로서 Ir(piq)₃ 또는 본 발명에 따른 화합물을 사용한 소자 결과

실시예	EML	최대 효율 [cd/A]	1000 cd/m ² 에서의 전압	CIE (x, y)	수명, 초기 휘도 1000 cd/m ²
4a (비교예)	SK : 10 % Ir(piq) ₃	8	5.0	0.68 / 0.32	30000
4b	SK : 10 % 실시예 1	8.5	5.2	0.68 / 0.32	36000
4c	SK : 10 % 실시예 3	22	5.3	0.62 / 0.38	25000

[0167]

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	KR1020110095130A	公开(公告)日	2011-08-24
申请号	KR1020107028242	申请日	2009-10-15
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	PARHAM AMIR HOSSAIN 파르함아미르호자인 BUESING ARNE 뷔징아르네 GERHARD ANJA 게르하르트안야 KAISER JOACHIM 카이저요아힘 FORTTE ROCCO 포르테로코		
发明人	파르함아미르호자인 뷔징아르네 게르하르트안야 카이저요아힘 포르테로코		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0087 C07F15/006 C07F15/0086 C09B23/14 C09B23/145 C09B55/003 C09B57/10 H05B33/14 H01L51/0081 Y10S428/917 C09B57/00 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/185 Y02E10/549		
优先权	102008057050 2008-11-13 DE		
其他公开文献	KR101704825B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明特别涉及式I或II的过渡金属配合物作为有机电子器件中的发光体分子，涉及包含本发明化合物的层和电子器件以及制备本发明化合物的方法：一级方程式 式II。专利文献10-2011-0095130

