



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0140322
(43) 공개일자 2015년12월15일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/0067 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7031344</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년03월18일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년10월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/000739</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/166584
국제공개일자 2014년10월16일</p> <p>(30) 우선권주장
13001797.3 2013년04월08일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
슈퇴셀 필립
독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 조핀슈트라쎄 30
파르함 아미르 호싸인
독일 60486 프랑크푸르트 암 마인 뢰미셔 링 26
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 열 활성화 지연 형광 재료를 갖는 유기 전계발광 디바이스

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 전자 전도성 재료 및 단일항-삼중항 이격이 작은 방출 재료의 혼합물들을 포함하는 유기 전계발광 디바이스들에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/5004 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5072 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

H01L 2251/552 (2013.01)

H01L 2924/12044 (2013.01)

(72) 발명자

플롬 크리스토프

독일 64291 다름슈타트 비른가르텐백 131

야치 안야

독일 60489 프랑크푸르트 암 마인 요제프-마이-슈트라쎈 2

카이저 요아힘

독일 64289 다름슈타트 엘리자베트-젤버트-슈트라쎈 13

명세서

청구범위

청구항 1

캐소드, 애노드 및 방출층을 포함하는 유기 전계발광 디바이스로서,

상기 방출층은 하기 화합물들:

(A) $LUMO \leq -2.5 \text{ eV}$ 인 전자 수송 화합물; 및

(B) 최저 삼중항 상태 (T_1) 와 제 1 여기 단일항 상태 (S_1) 사이의 분리가 $\leq 0.15 \text{ eV}$ 인 발광성 유기 화합물 (TADF 화합물)

을 포함하는, 유기 전계발광 디바이스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물과의 혼합물로 층에 있는 상기 TADF 화합물은 발광성 양자 효율이 적어도 40% 인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 TADF 화합물의 S_1 과 T_1 사이의 분리는 $\leq 0.10 \text{ eV}$ 이고, 바람직하게 $\leq 0.08 \text{ eV}$ 이며, 특히 바람직하게 $\leq 0.05 \text{ eV}$ 인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 TADF 화합물은 공여체와 또한 수용체 치환기들 양자를 갖는 방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 TADF 화합물의 LUMO 인 LUMO(TADF) 및 전자 수송 매트릭스의 HOMO 인 HOMO(matrix) 에 하기가 적용되고,
 $LUMO(TADF) - HOMO(matrix) > S_1(TADF) - 0.4 \text{ eV}$,

식 중, $S_1(TADF)$ 는 상기 TADF 화합물의 제 1 여기 단일항 상태 (S_1) 인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물은 $LUMO \leq -2.60 \text{ eV}$ 이고, 바람직하게 $\leq -2.65 \text{ eV}$ 인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물의 최저 삼중항 에너지는 상기 TADF 화합물의 삼중항 에너지보다 최대 0.1eV 더 낮은 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 8

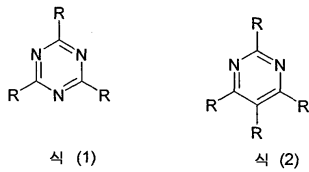
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물은, 트리아진들, 피리미딘들, 락탐들, 금속 착물들, 특히 Be, Zn 및 Al 착물들, 방향족 케톤들, 방향족 포스핀 산화물들, 아자포스폴들, 적어도 하나의 전자 전도성 치환기에 의해 치환되는 아자보롤들, 및 퀴놀살린들의 물질 부류들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물은 하기 식들 (1) 및 (2) 의 화합물들로부터 선택되고,



식중, 사용된 심볼들에 대해서는 하기가 적용되고:

R은 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S 또는 CONR¹에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂에 의해 대체될 수도 있음), 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 80 개, 바람직하게 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 2개 이상의 인접하는 치환기들 R은 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있는 단환 또는 다환, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 선택적으로 형성할 수도 있고;

R¹은 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R²에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S 또는 CONR²에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂에 의해 대체될 수도 있음), 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R²에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 하나 이상의 라디칼들 R²에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 2개 이상의 인접하는 치환기들 R¹은 하나 이상의 라디칼들 R²에 의해 치환될 수도 있는 단환 또는 다환, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 선택적으로 형성할 수도 있고;

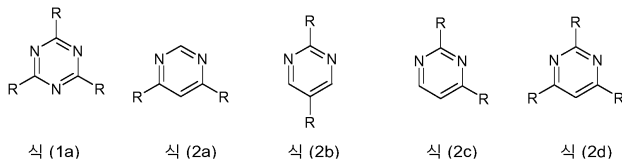
Ar 은 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하계, 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R^2 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고; 동일한 N 원자 또는 P 원자에 결합되는 2개의 라디칼들 Ar 은 여기서 또한 단일 결합 또는 $N(R^2)$, $C(R^2)_2$, O 또는 S로부터 선택되는 브릿지에 의해 서로 브릿지될 수도 있고;

R^2 는 H, D, F, CN, 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I 또는 CN에 의해 대체될 수도 있으며, 여기서 2개 이상의 인접하는 치환기들 R^2 는 서로 단환 또는 다환의, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수도 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물은 하기 식들 (1a) 및 (2a) 내지 (2d) 의 화합물들로부터 선택되고,

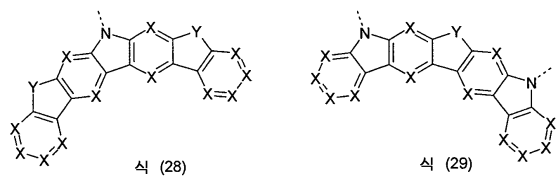
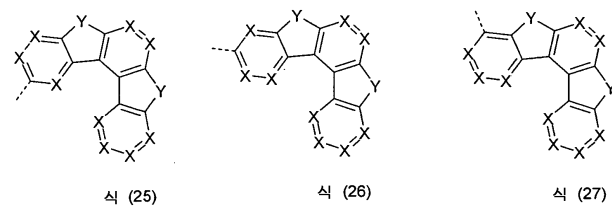
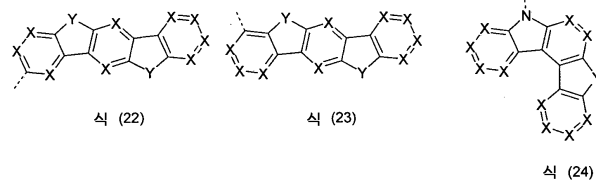
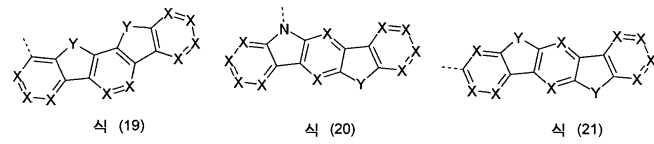
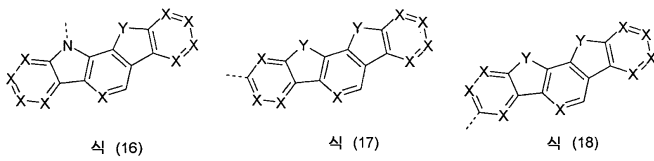
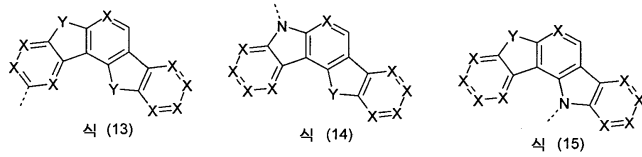
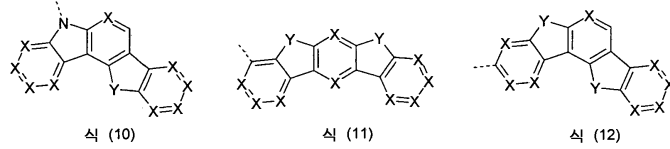
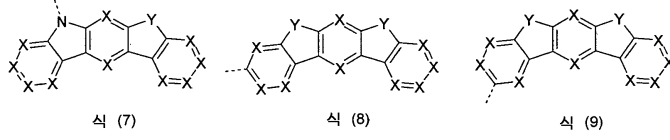
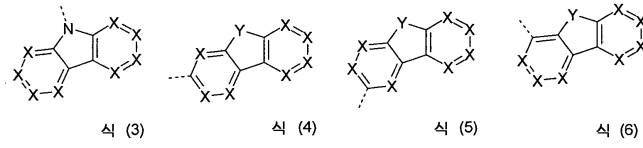


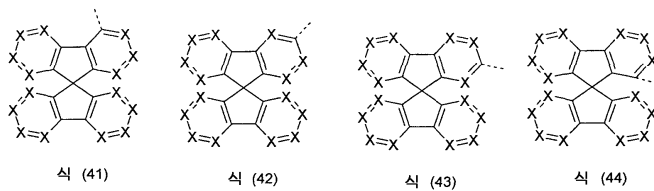
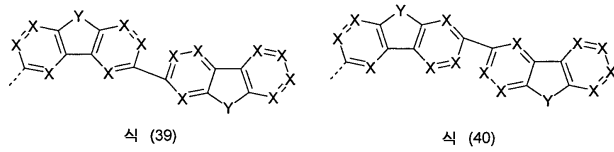
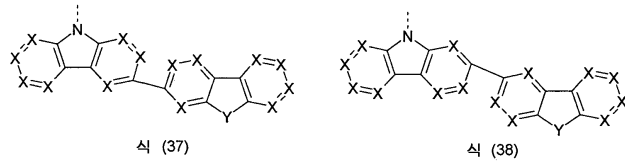
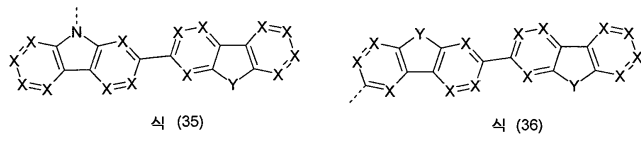
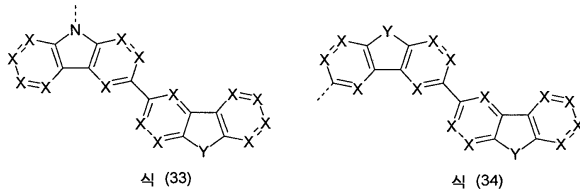
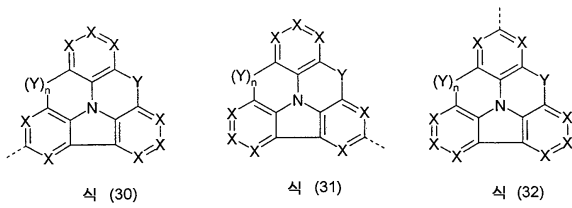
식중 R 은, 동일하거나 또는 상이하계, 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^1 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 6 개의 C 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고, R^1 은 제 9 항에 기재된 의미를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

적어도 하나의 라디칼 R 은, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계, 각각이 하나 이상의 라디칼들 R^1 에 의해 치환될 수도 있는, 벤젠, 오르토-, 메타- 또는 파라-비페닐, 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 터페닐, 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 퀴터페닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-플루오레닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-스피로비플루오레닐, 1- 또는 2-나프틸, 피롤, 푸란, 티오펜, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 1-, 2- 또는 3-카르바졸, 1-, 2- 또는 3-디벤조푸란, 1-, 2- 또는 3-디벤조티오펜, 인데노카르바졸, 인돌로카르바졸, 2-, 3- 또는 4-피리딘, 2-, 4- 또는 5-피리미딘, 피라진, 피리다진, 트리아진, 안트라센, 페난트렌, 트리페닐렌, 피렌, 벤즈안트라센 또는 이들 기들의 2개 또는 3개의 조합들로 이루어지는 그룹으로부터 선택되거나, 또는 하기 식들 (3) ~ (44) 의 구조들로부터 선택되고,





식중 R^1 및 R^2 는 제 9 항에 기재된 의미들을 가지며, 점선 결합은 식 (1) 또는 (2) 의 기로의 결합을 나타내며, 또한:

X 는 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하게, CR^1 또는 N 이고, 여기서 바람직하게 고리당 최대 2개의 심볼들 X는 N을 나타내고;

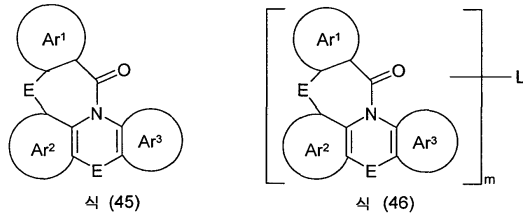
Y 는 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하게, $C(R^1)_2$, NR^1 , O 또는 S 이고;

n 은 0 또는 1 이며, 여기서 n 이 0 이라고 하는 것은 어떠한 기 Y도 이 위치에 결합되지 않으며 대신에 라디칼들 R^1 이 상응하는 탄소 원자들에 결합된다는 것을 의미하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물 재료는 식들 (45) 및 (46) 의 화합물들로부터 선택되고,



식중 R, R¹, R² 및 Ar 은 제 9 항에 기재된 의미들을 가지며, 사용된 다른 심볼들 및 인덱스들에 대해서는 하기가 적용되고:

E 는 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, 단일 결합, NR, CR₂, O 또는 S 이고;

Ar¹ 은, 명백히 도시된 탄소 원자들과 함께, 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고; 그리고

Ar², Ar³ 은, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, 명백히 도시된 탄소 원자들과 함께, 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

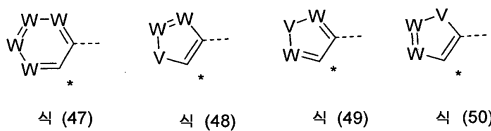
L 은 m = 2 의 경우 단일 결합 또는 2가기이거나 또는 m = 3 의 경우 3가기이거나 또는 m = 4 의 경우 4가기이며, 이는 각각의 경우 라디칼 R 대신에 E 에 결합되거나 또는 임의의 원하는 위치에서 Ar¹, Ar² 또는 Ar³ 에 결합되고;

m 은 2, 3 또는 4 인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 13

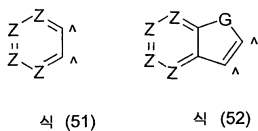
제 12 항에 있어서,

상기 기 Ar¹ 은 하기 식들 (47), (48), (49) 또는 (50) 의 기를 나타내고,



식중 점선 결합은 카르보닐기로의 연결을 나타내고, * 는 E 로의 연결의 위치를 나타내고, 그리고 또한:

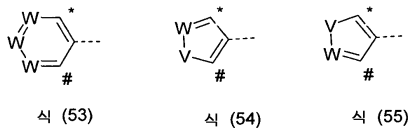
W 는 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게 CR 또는 N 을 나타내거나; 또는 2개의 인접하는 기들 W 는 식들 (51) 또는 (52) 의 기를 나타내고,



식중 G 는 CR₂, NR, O 또는 S 를 나타내고, Z 는 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게 CR 또는 N 을 나타내며, 그리고 ^ 는 식 (47) ~ (50) 에서 상응하는 인접기들 W 를 나타내며;

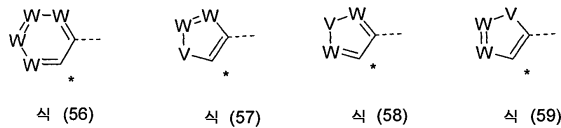
V 는 NR, O 또는 S 인 것을 특징으로 하고; 및/또는

상기 기 Ar^2 는 식들 (53), (54) 및 (55) 중 하나의 기를 나타내고,



식중 점선 결합은 N 으로의 연결을 나타내고, # 는 Ar^3 으로의 연결의 위치를 나타내고, * 는 E 로의 연결을 나타내며, 그리고 W 및 V 는 상기 언급된 의미들을 갖는 것을 특징으로 하고; 및/또는

상기 기 Ar^3 은 식들 (56), (57), (58) 및 (59) 중 하나의 기를 나타내고,

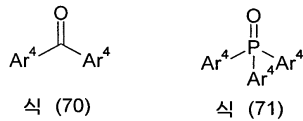


식중 점선 결합은 N 으로의 연결을 나타내고, * 는 Ar^2 로의 연결을 나타내며, 그리고 W 및 V 는 상기 언급된 의미들을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 전자 수송 화합물은 식들 (70) 및 (71) 의 화합물들로부터 선택되고,



식중 R , R^1 , R^2 및 Ar 은 제 9 항에 기재된 의미들을 가지며, 사용된 다른 심볼들 및 인덱스들에 대해서는 하기가 적용되고:

Ar^4 는 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하게, 각각의 경우 하나 이상의 기들 R 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 80 개의 방향족 고리 원자들, 바람직하게는 60 개까지의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리체인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 Ar^4 는, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는, 페닐, 2-, 3- 또는 4-톨릴, 3- 또는 4-o-크실릴, 2- 또는 4-m-크실릴, 2-p-크실릴, o-, m- 또는 p-tert-부틸페닐, o-, m- 또는 p-플루오로페닐, 벤조페논, 1-, 2- 또는 3-페닐메탄, 2-, 3- 또는 4-비페닐, 2-, 3- 또는 4-o-터페닐, 2-, 3- 또는 4-m-터페닐, 2-, 3- 또는 4-p-터페닐, 2'-p-터페닐, 2'-, 4'- 또는 5'-m-터페닐, 3'- 또는 4'-o-터페닐, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- 또는 o,o-쿼터페닐, 퀸크페닐, 섉시페닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-플루오레닐, 2-, 3- 또는 4-스피로-9,9'-비플루오레닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-(9,10-디히드로)페난트레닐, 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-퀴놀리닐, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-이소퀴놀리닐, 1- 또는 2-(4-메틸나프틸), 1- 또는 2-(4-페닐나프틸), 1- 또는 2-(4-나프틸나프틸), 1-, 2- 또는 3-(4-나프틸페닐), 2-, 3- 또는 4-피리딜, 2-, 4- 또는 5-피리미디닐, 2- 또는 3-피라지닐, 3- 또는 4-피리다지닐, 2-(1,3,5-트리아진)일-, 2-, 3- 또는 4-(페닐피리딜), 3-, 4-, 5- 또는 6-(2,2'-비피리딜), 2-, 4-, 5- 또는 6-(3,3'-비피리딜), 2- 또는 3-(4,4'-비피리딜), 및 이 라디칼들 중 하나 이상의 조합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 16

유기 전계발광 디바이스의 제조 방법으로서,

적어도 하나의 층이 승화 공정에 의해 형성되는 것 및/또는 적어도 하나의 층이 캐리어 가스 승화의 도움으로 또는 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) 공정에 의해 형성되는 것 및/또는 적어도 하나의 층이 용액으로부터, 스핀 코팅에 의해 또는 인쇄 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 유기 전계발광 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 작은 단일항-삼중항 분리 (singlet-triplet separation) 를 갖는 발광성 재료 및 전자 전도성 재료의 혼합물을 포함하는 유기 전계발광 디바이스들에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 반도체들이 기능성 재료들로서 채용되는 유기 전계발광 다이오드들 (OLED들) 의 구조는, 예를 들어, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 여기서 채용되는 방출 (emitting) 재료들은 또한, 특히, 형광 (fluorescence) 대신에 인광 (phosphorescence) 을 나타내는 유기금속 이리듐 및 백금 착물들이다 (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). 양자 역학적 이유 때문에, 인광 방출체들로서 유기 금속 화합물들을 사용하여 4배까지의 에너지 및 전력 효율의 증가가 가능하다.

[0003] 하지만, 유기금속 이리듐 및 백금 착물들에 의해 달성되는 양호한 결과들에도 불구하고, 이들은 또한 다수의 단점들; 즉, 이리듐 및 백금이 희소하고 값비싼 금속이라는 단점을 갖는다. 따라서, 자원 보존을 위해, 이들 희소 금속들의 사용을 회피할 수 있는 것이 바람직할 것이다. 더욱이, 몇몇 경우 이러한 타입의 금속 착물들은 승화 동안 순수 유기 화합물들보다 낮은 열 안정성을 가지므로, 이러한 이유 때문에 순수 유기 화합물들의 사용도 또한 이들이 비교적 양호한 효율을 초래하는 한 이로울 수 있을 것이다. 더욱이, 높은 효율 및 긴 수명을 갖는 청색, 특히 심청색의 인광성 (phosphorescent) 이리듐 및 백금 방출체들은 기술적 어려움을 갖고서만 달성될 수 있고, 여기서 개선이 또한 요구된다. 더욱이, 몇몇 응용의 경우 필요에 따라, OLED가 상온 온도에서 동작되는 경우 Ir 또는 Pt 방출체들을 포함하는 인광성 OLED들의 수명 개선이 요구된다.

[0004] 대안의 발전에는, 열 활성화 지연 형광 (thermally activated delayed fluorescence; TADF) 을 나타내는 방출체들의 이용이다 (예를 들어, H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234). 이들은, 최저 삼중항 상태 (T_1) 와 제 1 여기 단일항 상태 (S_1) 사이의 에너지 분리 (separation) 가 너무 작아, 이 에너지 분리가 더 작거나 또는 열 에너지의 영역에 있는 유기 재료들이다. 양자 통계학적 이유때문에, 여기 상태들은 OLED에서의 전자 여기시 삼중항 상태에서 75% 정도까지 일어나고 단일항 상태에서 25% 정도까지 일어난다. 순수 유기 분자들은 보통 삼중항 상태에서부터 방출할 수 없기 때문에, 여기 상태들의 75%는 방출에 이용될 수 없으며, 이것은 원칙적으로 여기 에너지의 25% 만이 광으로 변환될 수 있음을 의미한다. 하지만, 최저 삼중항 상태와 최저 여기 단일항 상태 사이의 에너지 분리가 kT 로 기재되는 열 에너지보다 더 크지 않거나 또는 상당히 더 크지 않다면, 분자의 제 1 여기 단일항 상태가 열 여기를 통해 삼중항 상태에서부터 접근가능하게 되고 열적으로 점유될 수 있다. 이 단일항 상태는 형광이 가능한 방출 상태이기 때문에, 이 상태는 광의 발생을 위해 사용될 수 있다. 이로써, 전기 에너지의 광으로의 100% 까지의 변환은 방출체로서 순수 유기 재료들을 사용할 때 원칙적으로 가능하다. 이로써, 종래 기술에서는 19% 초과외부 양자 효율이 기재되어 있으며, 이것은 인광 OLED들에 대한 것과 동일한 자릿수의 것이다. 이로써, 이러한 타입의 순수 유기 재료들을 사용하여, 매우 양호한 효율을 달성하고, 동시에 희소 금속들, 예컨대 이리듐 또는 백금의 사용을 회피하는 것이 가능하다. 더욱이, 이러한 재료들을 사용하여 매우 효율적인 청색 방출의 OLED들을 달성하는 것이 또한 가능하다.

[0005] 종래 기술에는, 열 활성화 지연 형광을 나타내는 방출체와 조합한 다양한 매트릭스 재료들의 사용이 기재되어 있으며, 예를 들어, 카르바졸 유도체들 (H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234; Endo et al., Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 083302; Nakagawa et al. Chem. Commun. 2012, 48, 9580; Lee et al. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1), 포스핀 산화물 디벤조티오펜 유도체들 (H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234) 또

는 실란 유도체들 (Mehes et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 11311; Lee et al., Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1) 을 들 수 있다. 이들 매트릭스 재료들이 공통적으로 갖는 특징은, 이들이 정공 전도성이 있는 재료들이거나 또는 적어도 용이하게 전자 전도성이 있는 것은 아닌 재료들이라는 점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일반적으로, TADF 메카니즘에 의한 방출을 발휘하는 유기 전계발광 디바이스들에서, 특히 효율, 전압, 수명 및/또는 롤 오프 (roll-off) 거동과 관련하여 여전히 개선이 더욱 요구되고 있다. 이로써, 본 발명이 기초하는 기술적 목적은 특히 상기 언급된 특성들 중 하나 이상과 관련하여 그 방출이 TADF에 기초하고 개선된 특성들을 갖는 OLED들을 제공하는 것이다.

[0007] 놀랍게도, 방출층에 유기 TADF 분자 및 전자 전도성 매트릭스 재료를 갖는 유기 전계발광 디바이스들이 이 목적을 달성하고 유기 전계발광 디바이스에서의 개선을 초래하는 것으로 밝혀지고 있다. 따라서, 본 발명은 이러한 종류의 유기 전계발광 디바이스들에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 캐소드, 애노드, 및 하기 화합물들을 포함하는 방출층을 포함하는 유기 전계발광 디바이스에 관한 것이다:

[0009] (A) $LUMO \leq -2.5$ eV 인 전자 수송 화합물; 및

[0010] (B) 최저 삼중항 상태 (T_1) 와 제 1 여기 단일항 상태 (S_1) 사이의 분리가 ≤ 0.15 eV 인 발광성 유기 화합물.

[0011] 용어 "전자 수송"과 "전자 전도성"은 하기 설명에서 동의어로 사용된다.

[0012] 최저 삼중항 상태 (T_1) 과 제 1 여기 단일항 상태 (S_1) 사이의 분리가 ≤ 0.15 eV 인 발광성 유기 화합물이 아래에 보다 상세히 기재된다. 이것은, TADF (열 활성화 지연 형광) 을 나타내는 화합물이다. 이 화합물은 하기 설명에서 "TADF 화합물"로 약칭된다.

[0013] 본 발명의 의미에서 유기 화합물은 어떠한 금속들도 포함하지 않는 탄소 함유 화합물이다. 특히, 유기 화합물은 원소들 C, H, D, B, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br 및 I 로부터 빌드업된다.

[0014] 본 발명의 의미에서 발광성 화합물은, 유기 전계발광 디바이스에 존재하는 환경에서의 광학 여기시 실온에서 광을 방출할 수 있는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 그 화합물은 바람직하게 적어도 40%, 특히 바람직하게 적어도 50%, 매우 특히 바람직하게 적어도 60% 및 특별히 바람직하게 적어도 70%의 발광성 양자 효율을 갖는다. 여기서 발광성 양자 효율은, 유기 전계발광 디바이스에서 채용될, 매트릭스 재료와 혼합한 층에서 결정된다. 본 발명의 목적을 위해서 발광성 양자 이득의 결정이 수행되는 방식은 실시예 부분에서 일반적인 측면에서 상세히 기재된다.

[0015] TADF 화합물이 짧은 감쇠 시간을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 감쇠 시간은 바람직하게 ≤ 50 μ s 이다. 본 발명의 목적을 위해서 감쇠 시간이 결정되는 방식은 실시예 부분에서 일반적인 용어로 상세히 기재된다.

[0016] 최저 여기 단일항 상태 (S_1) 및 최저 삼중항 상태 (T_1) 의 에너지는 양자 화학 계산에 의해 결정된다. 본 발명의 의미에서 결정이 실행되는 방식은 일반적인 측면에서 실시예 부분에 상세히 기재된다.

[0017] 상술한 바와 같이, 화합물이 본 발명의 의미에서의 TADF 화합물이기 위해서는 S_1 과 T_1 사이의 분리가 최대 0.15 eV 일 수 있다. S_1 과 T_1 사이의 분리는 바람직하게 ≤ 0.10 eV, 특히 바람직하게 ≤ 0.08 eV, 매우 특히 바람직하게 ≤ 0.05 eV 이다.

[0018] TADF 화합물은 바람직하게 공여체와 또한 수용체 치환기들을 갖는 방향족 화합물이고, 여기서 화합물의 LUMO 및 HOMO 는 단지 약하게 공간적으로 중첩된다. 공여체 또는 수용체 치환기들로 고려되는 것은 원칙적으로 당업자에게 알려져 있다. 적합한 공여체 치환기들은, 특히 디아릴- 및 디히테로아릴아미노 기들 및 카르바졸 기들 또는 카르바졸 유도체들이고, 그 각각은 바람직하게 N을 통해 방향족 화합물에 결합된다. 이들 기들은 또한 더욱 치환될 수도 있다. 적합한 수용체 치환기들은 특히 시아노 기들이지만, 또한 예를 들어 전자 결

핀성 헤테로아릴기들이고, 이들은 또한 더욱 치환될 수도 있다.

[0019] 방출층에서의 엑시플렉스 (exciplex) 형성을 방지하기 위해서, 하기가 LUMO(TADF)에, 즉 TADF 화합물의 LUMO에, 그리고 HOMO(matrix)에, 즉 전자 수송 재료의 HOMO에 적용되는 것이 바람직하다:

[0020] $LUMO(TADF) - HOMO(matrix) > S_1(TADF) - 0.4 \text{ eV}$;

[0021] 특히 바람직하게는:

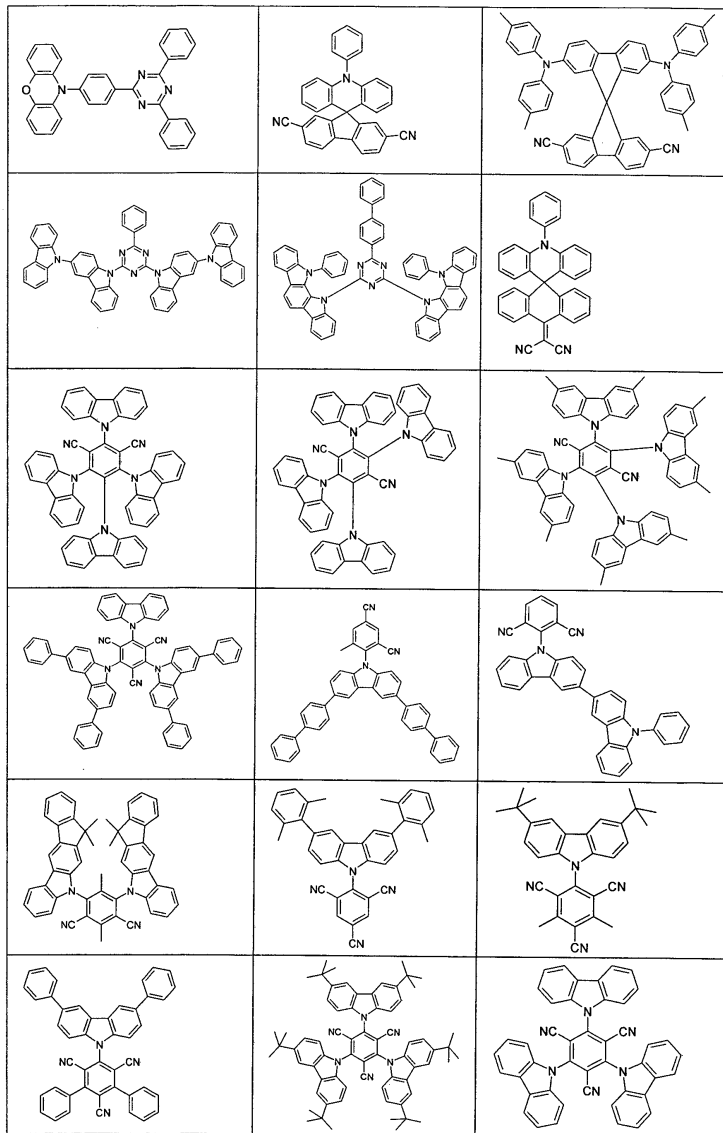
[0022] $LUMO(TADF) - HOMO(matrix) > S_1(TADF) - 0.3 \text{ eV}$;

[0023] 그리고 매우 특히 바람직하게는:

[0024] $LUMO(TADF) - HOMO(matrix) > S_1(TADF) - 0.2 \text{ eV}$.

[0025] $S_1(TADF)$ 은 여기서 TADF 화합물의 제 1 여기 단일항 상태 (S_1) 이다.

[0026] TADF를 나타내는 적합한 분자들의 예들은 하기 표에 나타난 구조들이다.



[0027]

[0028] 본 발명에 따른 유기 전계발광 다이오드의 방출층에 존재하는, 본 발명의 의미에서의 전자 수송 화합물은 $LUMO \leq -2.50 \text{ eV}$ 인 화합물이다. $LUMO$ 는 바람직하게 $\leq -2.60 \text{ eV}$, 특히 바람직하게 $\leq -2.65 \text{ eV}$, 매우 특히 바람직하게 $\leq -2.70 \text{ eV}$ 이다. $LUMO$ 는 여기서 최저 비점유 분자 오비탈이다. 화합물의 $LUMO$ 의 값은 실

시에 부분에서 일반적으로 후술되는 바와 같이 양자 화학 계산에 의해 결정된다.

[0029] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 혼합물에서의 전자 전도성 화합물은 혼합물의 방출에 영향을 주지 않거나 또는 크게 영향을 주지 않는 매트릭스 재료이고, TADF 화합물은 방출 화합물, 즉 방출층으로부터의 방출이 관찰되는 화합물이다.

[0030] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 방출층은 전자 전도성 화합물과 TADF 화합물만으로 이루어진다.

[0031] TADF 화합물이 방출층의 혼합물에서의 방출 화합물이기 위해서는, 전자 전도성 화합물의 최저 삼중항 에너지가 TADF 화합물의 삼중항 에너지보다 최대 0.1 eV 더 낮은 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, $T_1(\text{matrix}) \geq T_1(\text{TADF})$ 이다.

[0032] 하기가 특히 바람직하게 적용된다:

[0033] $T_1(\text{matrix}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.1 \text{ eV}$.

[0034] 매우 특히 바람직하게: $T_1(\text{matrix}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.2 \text{ eV}$.

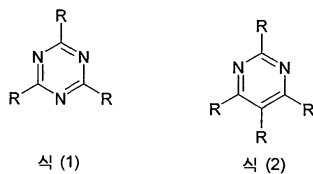
[0035] $T_1(\text{matrix})$ 는 여기서 전자 수송 화합물의 최저 삼중항 에너지를 나타내고, $T_1(\text{TADF})$ 은 TADF 화합물의 최저 삼중항 에너지를 나타낸다. 여기서 매트릭스의 삼중항 에너지 $T_1(\text{matrix})$ 는 아래 실시예 부분에서 일반적인 측면에서 설명되는 바와 같이 양자 화학 계산에 의해 결정된다.

[0036] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스에서 전자 전도성 화합물로서 바람직하게 적합한 화합물 부류들이 후술된다.

[0037] 적합한 전자 전도성 화합물들은 트리아진들, 피리미딘들, 락탐들, 금속 착물들, 특히 Be, Zn 및 Al 착물들, 방향족 케톤들, 방향족 포스핀 산화물들, 아자포스폴들, 적어도 하나의 전자 전도성 치환기에 의해 치환되는 아자 보롤들, 및 퀴놀살린들의 물질 부류들로부터 선택된다. 이들 재료들의 LUMO가 $\leq -2.50 \text{ eV}$ 라는 것은 본 발명에 대해 필수적이다. 상기 언급된 물질류들의 다수 유도체들은 이러한 LUMO를 가지므로, 이들 물질류들은 이들 물질류들이 $LUMO > -2.50 \text{ eV}$ 를 갖는 것이 가능한 경우라 하더라도 일반적으로 적합한 것으로 간주될 수 있다. 하지만, 본 발명에 따르면 $LUMO \leq -2.50 \text{ eV}$ 인 이들 전자 전도성 재료들만이 채용된다. 당업자는 진보적인 단계 없이 이들 물질 부류들로부터의 재료들로부터 LUMO에 대한 이러한 조건을 만족하는 화합물들을 선택할 수 있을 것이며, 이 중 다수의 재료들은 이미 알려져 있다.

[0038] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 전자 전도성 화합물은 순수 유기 화합물이며, 즉 어떠한 금속도 포함하지 않는 화합물이다.

[0039] 전자 전도성 화합물이 트리아진 또는 피리미딘 화합물이라면, 이 화합물은 하기 식 (1) 및 (2)의 화합물들로부터 선택되는 것이 바람직하고,



[0040] 식중, 사용된 심볼들에 대해서는 하기가 적용되고:
 [0041]

[0042] R은 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)¹, N(R¹)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알킬닐기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S 또는 CONR¹에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂에 의해 대체될 수도 있음), 각각의 경우 하나 이

상의 라디칼들 R^1 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 80 개, 바람직하게 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 하나 이상의 라디칼들 R^1 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 하나 이상의 라디칼들 R^1 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 2개 이상의 인접하는 치환기들 R은 하나 이상의 라디칼들 R^1 에 의해 치환될 수도 있는 단환 또는 다환, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 선택적으로 형성할 수도 있고;

[0043]

R^1 은 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar)_2$, $N(R^2)_2$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar)_2$, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R^2 에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기들은 $R^2C=CR^2$, $C=C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S 또는 $CONR^2$ 에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수도 있음), 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^2 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 하나 이상의 라디칼들 R^2 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 2개 이상의 인접하는 치환기들 R^1 은 하나 이상의 라디칼들 R^2 에 의해 치환될 수도 있는 단환 또는 다환, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 선택적으로 형성할 수도 있고;

[0044]

Ar 은 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R^2 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고; 동일한 N 원자 또는 P 원자에 결합되는 2개의 라디칼들 Ar 은 여기서 또한 단일 결합 또는 $N(R^2)$, $C(R^2)_2$, O 또는 S로부터 선택되는 브릿지에 의해 서로 브릿지될 수도 있고;

[0045]

R^2 는 H, D, F, CN, 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I 또는 CN에 의해 대체될 수도 있으며, 여기서 2개 이상의 인접하는 치환기들 R^2 는 서로 단환 또는 다환의, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수도 있다.

[0046]

본 출원의 의미에서 인접하는 치환기들은 동일한 탄소 원자에 결합되거나 또는 탄소 원자에 결합되어 서로 직접적으로 결합되는 치환기들이다.

[0047]

본 발명의 의미에서 아릴기는 6 ~ 60개의 C 원자들을 포함하고; 본 발명의 의미에서 헤테로아릴기는 2 ~ 60개의 C 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하며, 단 C 원자들 및 헤테로원자들의 합은 적어도 5 이다. 헤테로원자들은 바람직하게 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴기 또는 헤테로아릴기는 여기서 단순 (simple) 방향족 고리, 즉, 벤젠 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 (융합된) 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등 중 어느 하나를 의미하는 것으로 여겨진다. 반대로, 단일 결합, 예를 들어, 비페닐에 의해 서로 연결되는 방향족 고리들은 아릴 또는 헤테로아릴기로 지칭되지 않고, 대신에 방향족 고리계로 지칭된다.

[0048]

본 발명의 의미에서 방향족 고리계는 고리계 내에 6 ~ 80개의 C 원자들을 함유한다. 본 발명의 의미에서 헤테로방향족 고리계는 고리계 내에 2 ~ 60개의 C 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하고, 단 C 원자들 및 헤테로원자들의 합은 적어도 5 이다. 헤테로원자들은 N, O 및/또는 S 로부터 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기만을 포함할 필요는 없으며, 그 대신에 부가하여 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 비방향족 단위, 예컨대, C, N 또는 O 원자에 의해 연결될 수도 있는, 계를 의미하는 것으로 여겨진다. 이로써, 예를 들어, 플루오렌, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스티렌 등과 같은 계들이 또한 본 발명의 의미에서

방향족 고리계인 것으로 여겨지며, 이는 2개 이상의 아릴기들이 예를 들어 짧은 알킬기에 의해 연결되는 계들이다.

[0049]

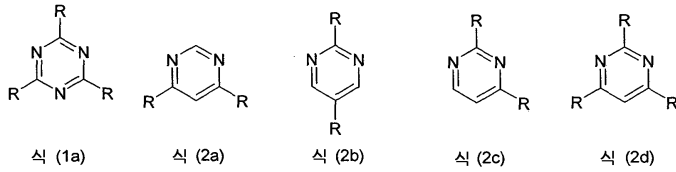
본 발명의 목적을 위해서, 1 ~ 40개의 C 원자들을 포함하고 그리고 부가하여 개별 H 원자들 또는 CH₂ 기들이 상기 언급된 기들에 의해 치환될 수도 있는, 지방족 탄화수소 라디칼 또는 알킬기 또는 알케닐 또는 알킬닐기는, 바람직하게 라디칼들 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 네오헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다. 1 ~ 40개의 C 원자들을 갖는 알콕시기는 바람직하게 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥소키, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시 및 2,2,2-트리플루오로에톡시를 의미하는 것으로 여겨진다. 1 ~ 40 개의 C 원자들을 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 의미하는 것으로 여겨진다. 일반적으로, 본 발명에 따른 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기들은 직쇄, 분지형 또는 환형일 수도 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 상기 언급된 기들에 의해 대체될 수도 있으며; 더욱이 하나 이상의 H 원자들은 또한 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂, 바람직하게 F, Cl 또는 CN, 더 바람직하게 F 또는 CN, 특히 바람직하게 CN 에 의해 대체될 수도 있다.

[0050]

각각의 경우 상기에 언급된 라디칼들 R, R¹ 또는 R² 에 의해 또한 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 또는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 각각 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 트리페닐렌, 플루오렌, 벤조플루오렌, 디벤조플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, cis- 또는 trans-인데노플루오렌, cis- 또는 trans-인데노카르바졸, 트루센, 이소트루센, 스피로트루센, 스피로이소트루센, 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, 페난트리아미다졸, 피리디아미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤조옥사졸, 나프티옥사졸, 안트로옥사졸, 페난트로옥사졸, 이소옥사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 핵사아자트리페닐렌, 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-테트라아자페릴렌, 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, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기들 또는 이들 계들의 조합으로부터 유도된 기들을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0051]

식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물들의 바람직한 실시형태에서, 치환기들 R 중 적어도 하나는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타낸다. 식 (1) 에서, 모든 3개의 치환기들 R이 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내는 것이 특히 바람직하고, 이것은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있다. 식 (2) 에서, 1개, 2개 또는 3개의 치환기들 R 은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고, 다른 치환기들 R 의 경우 H를 나타내는 것이 특히 바람직하다. 이로써, 특히 바람직한 실시형태들은 하기 식들 (1a) 및 (2a) 내지 (2d) 의 화합물들이고,



[0052]

[0053]

식중, R 은 동일하거나 또는 상이하게, 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고, 그리고 R¹ 은 상기 언급된 의미를 갖는다.

[0054]

피리미딘 화합물들의 경우, 여기서는 식 (2a) 및 (2d) 의 화합물들이 바람직하고, 특히 식 (2d) 의 화합물들이 바람직하다.

[0055]

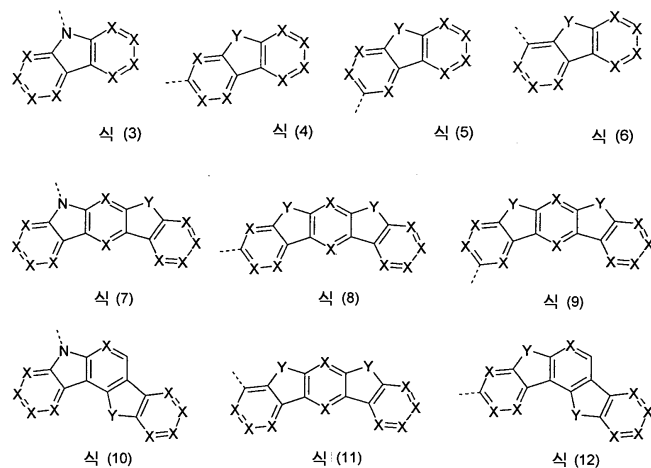
바람직한 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들은 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들, 특히 6 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 포함하고, 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있다. 여기서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들은 바람직하게 어떠한 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기들도 포함하지 않으며, 여기서 2개 초과인 방향족 6원 고리들은 서로의 위에 직접 축합된다. 이들은 특히 바람직하게, 방향족 6원 고리들이 서로의 위에 직접 축합되는, 어떠한 아릴 또는 헤테로아릴기들도 절대적으로 포함하지 않는다. 이러한 바람직함은 이러한 타입의 치환기들의 보다 높은 삼중항 에너지에 기인한 것이다. 이로써, R이 예를 들어 어떠한 나프틸기들 또는 고차 축합된 아릴기들, 그리고 마찬가지로 어떠한 퀴놀린기들, 아크리딘기들 등도 갖지 않는 것이 바람직하다. 반대로, R이 예를 들어, 카르바졸기들, 디벤조푸란기들 등을 갖는 것이 가능하며, 그 이유는 어떠한 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리들도 이들 구조들에서는 서로의 위에 직접 축합되지 않기 때문이다.

[0056]

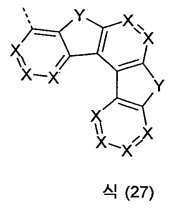
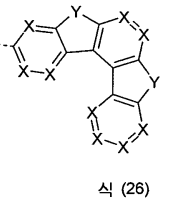
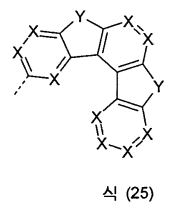
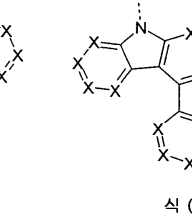
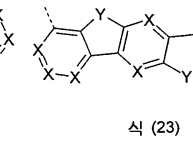
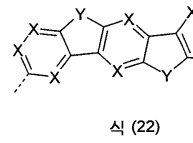
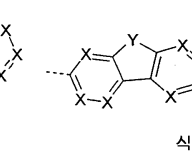
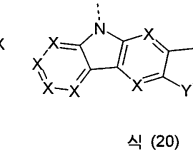
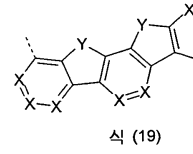
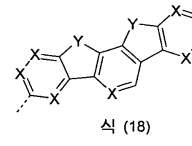
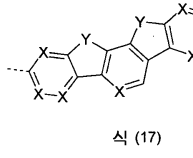
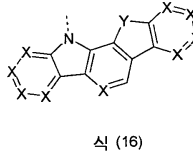
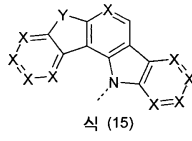
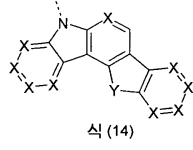
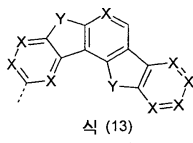
바람직한 치환기들 R 은, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, 벤젠, 오르토-, 메타- 또는 파라-비페닐, 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 터페닐, 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 쿼터페닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-플루오레닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-스피로비플루오레닐, 1- 또는 2-나프틸, 피롤, 푸란, 티오펜, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 1-, 2- 또는 3-카르바졸, 1-, 2- 또는 3-디벤조푸란, 1-, 2- 또는 3-디벤조티오펜, 인데노카르바졸, 인돌로카르바졸, 2-, 3- 또는 4-피리딘, 2-, 4- 또는 5-피리미딘, 피라진, 피리다진, 트리아진, 페난트렌 또는 이들 기들의 2개 또는 3개의 조합들로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있다.

[0057]

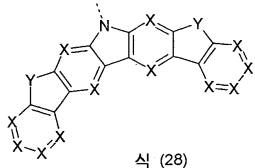
적어도 하나의 기 R 이 하기의 식들 (3) 내지 (44) 의 구조들로부터 선택되는 것이 특히 바람직하고,



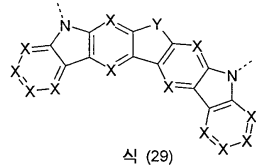
[0058]



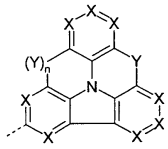
[0059]



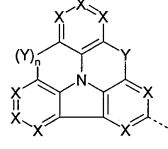
식 (28)



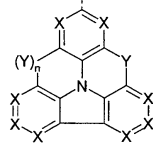
식 (29)



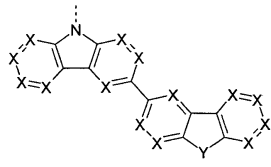
식 (30)



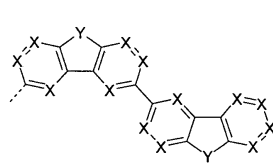
식 (31)



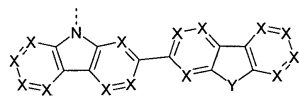
식 (32)



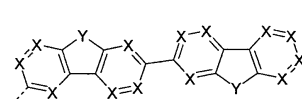
식 (33)



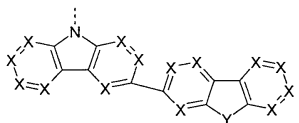
식 (34)



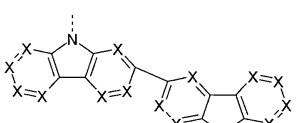
식 (35)



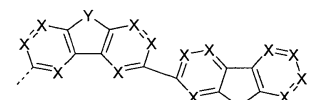
식 (36)



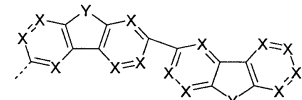
식 (37)



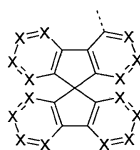
식 (38)



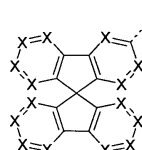
식 (39)



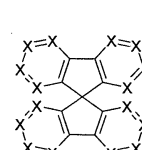
식 (40)



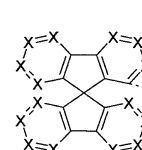
식 (41)



식 (42)



식 (43)



식 (44)

[0060]

[0061]

[0062]

식중 R^1 및 R^2 는 상기 언급된 의미들을 가지며, 점선 결합은 식 (1) 또는 (2) 의 기로의 결합을 나타내며, 또한:

[0063]

X 는 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하게, CR¹ 또는 N 이고, 여기서 고리당 최대 2개의 심볼들 X는 N을 나타내고;

[0064]

Y 는 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하게, C(R¹)₂, NR¹, O 또는 S 이고;

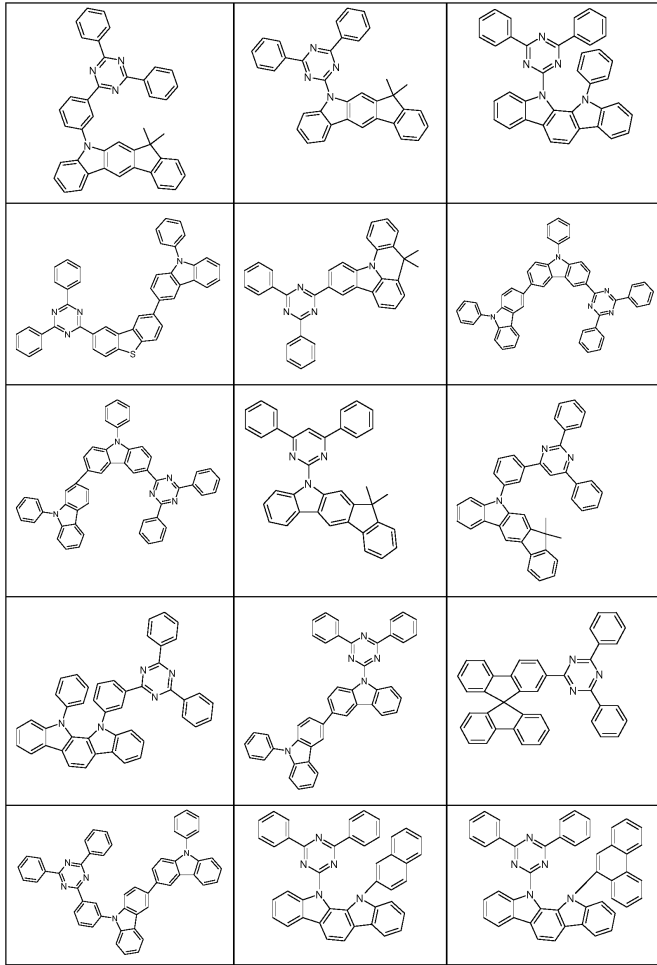
[0065]

n 은 0 또는 1 이며, 여기서 n 이 0 이라고 하는 것은 어떠한 기 Y도 이 위치에 결합되지 않으며 대신에 라디칼 들 R¹ 이 상응하는 탄소 원자들에 결합된다는 것을 의미한다.

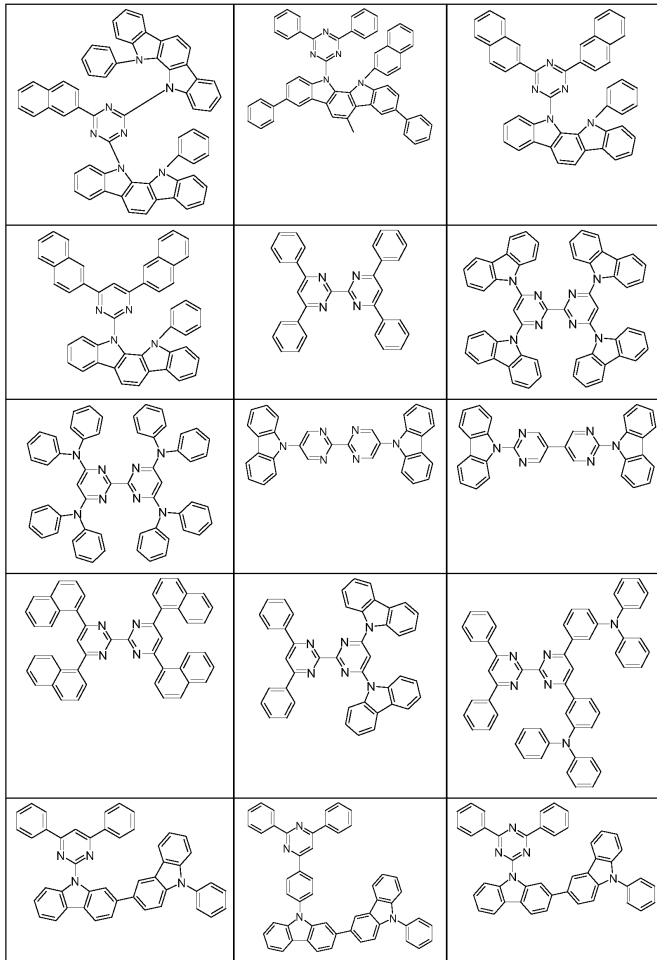
- [0066] X의 정의 및 아래에서 사용되는, 용어 "고리"는 구조 내의 각각의 개별 5 또는 6원 고리에 관한 것이다.
- [0067] 상기 언급된 식들 (3) 내지 (44)의 바람직한 기들에서, 고리당 최대 하나의 심볼 X는 N을 나타낸다. 심볼 X는 특히 바람직하게, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게 CR^1 을 나타내고, 특히 CH를 나타낸다.
- [0068] 식들 (3) 내지 (44)의 기들이 복수의 기들 Y를 갖는다면, 이 목적을 위해서 Y의 정의로부터의 모든 조합들이 가능하다. 하나의 기 Y가 NR^1 을 나타내고 다른 기 Y가 $C(R^1)_2$ 를 나타내거나, 또는 양자의 기들 Y가 NR^1 을 나타내거나, 또는 양자의 기들 Y가 O를 나타내는, 식들 (3) 내지 (44)의 기들이 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 식들 (3) 내지 (44)에서 적어도 하나의 기 Y는 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게 $C(R^1)_2$ 를 나타내거나 또는 NR^1 을 나타낸다.
- [0070] 더욱 바람직하게, 이들 기들에서 질소 원자에 직접적으로 결합되는 치환기 R^1 은, 하나 이상의 라디칼들 R^2 에 의해 또한 치환될 수도 있는, 5 ~ 24개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타낸다. 특히 바람직한 실시형태에서, 이 치환기 R^1 은, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, 어떠한 축합 아릴기들도 없고 어떠한 축합 헤테로아릴기들도 없으며 각각의 경우 또한 하나 이상의 라디칼들 R^2 에 치환될 수도 있는, 6 ~ 24개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고, 여기서 2개 이상의 방향족 또는 헤테로방향족 6원 고리기들은 서로의 위에 직접적으로 축합된다.
- [0071] Y가 $C(R^1)_2$ 를 나타내는 경우, R^1 은 바람직하게, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, 1 ~ 10개의 C 원자들을 갖는 선형 알킬기 또는 3 ~ 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기 또는 5 ~ 24개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고, 이들은 하나 이상의 라디칼들 R^2 에 의해 또한 치환될 수도 있다. R^1 은 매우 특히 바람직하게 메틸기 또는 페닐기를 나타내며, 여기서 스피로계가 또한 2개의 페닐기들의 고리 형성에 의해 형성될 수도 있다.
- [0072] 더욱이, 상기 언급된 식들 (3) ~ (44)의 기가 식 (1)에서 트리아진에 또는 식 (2)에서 피리미딘에 직접적으로 결합하지 않지만, 대신에 브릿지 기를 통해 연결되는 것이 바람직할 수도 있다. 이 브릿지기는, 하나 이상의 라디칼들 R^1 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 24개의 방향족 고리 원자들, 특히 6~ 12개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되는 것이 바람직하다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 여기서 바람직하게, 2개 초과인 방향족 6원 고리들이 서로의 위에 축합되는, 어떠한 아릴 또는 헤테로아릴기들도 포함하지 않는다. 이들 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 특히 바람직하게, 방향족 6원 고리들이 서로의 위에 축합되는, 어떠한 아릴 또는 헤테로아릴기들도 포함하지 않는다.

[0073]

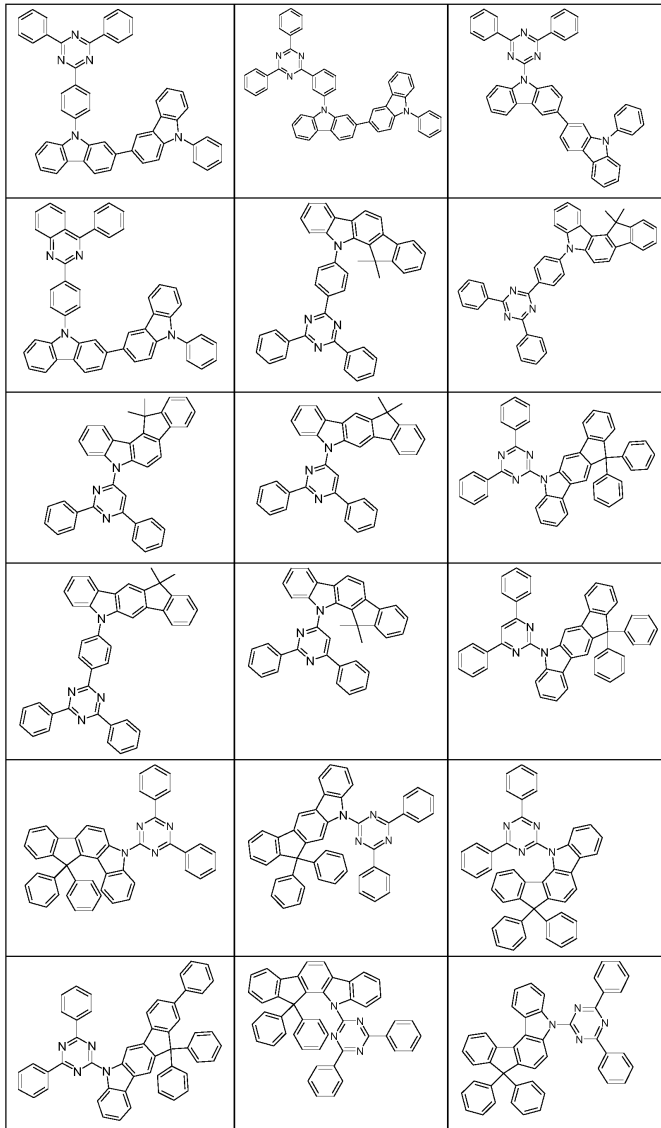
식 (1) 또는 (2) 의 바람직한 화합물들의 예들은 하기 표에 나타난 화합물들이다.



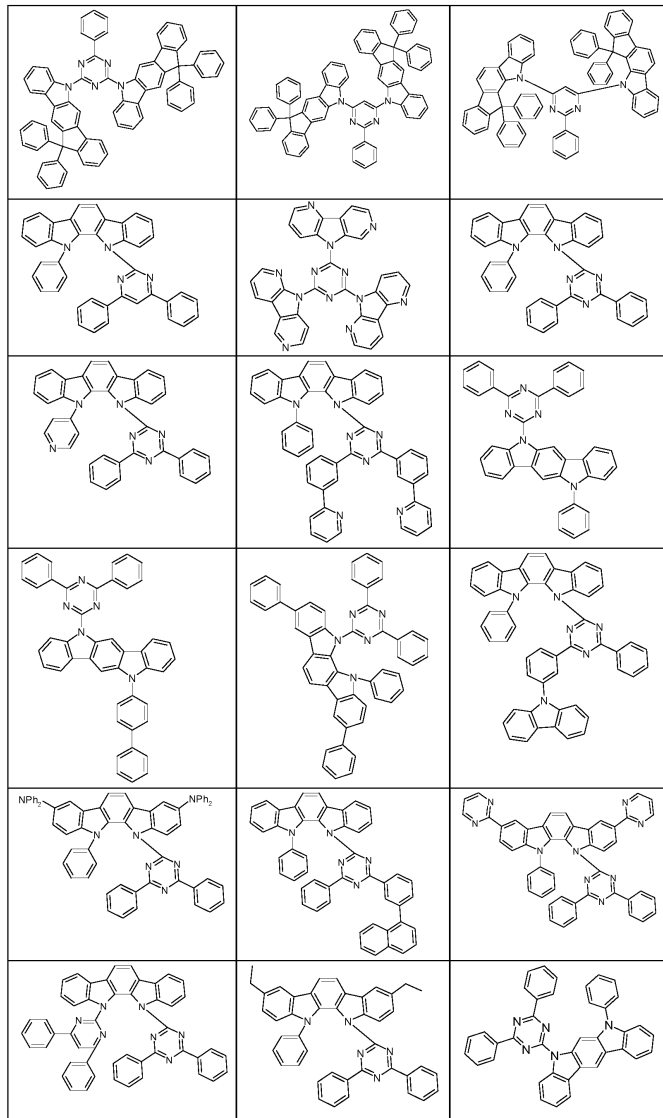
[0074]



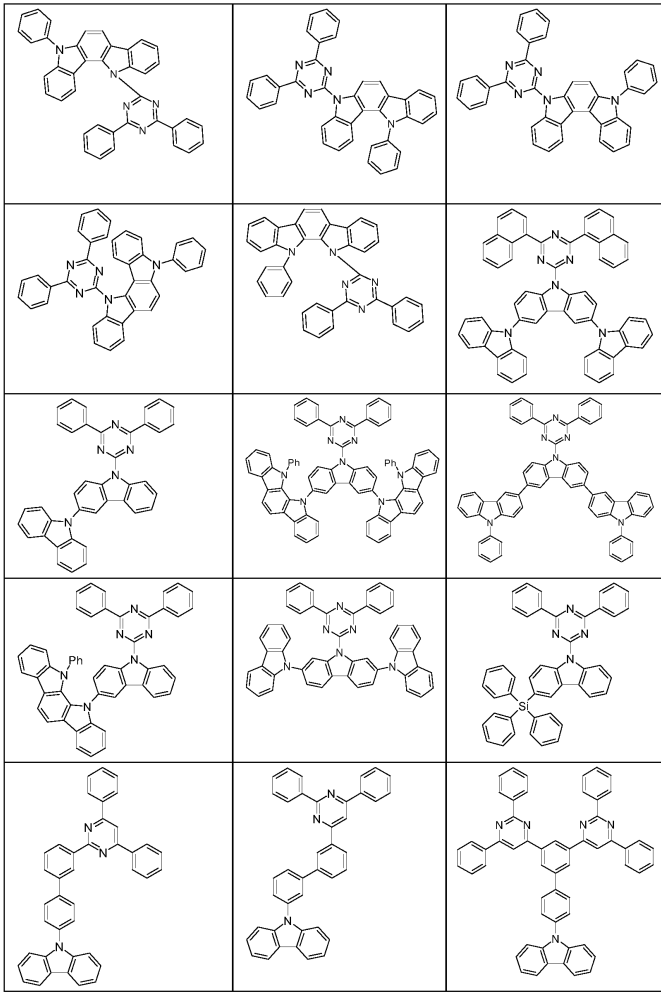
[0075]



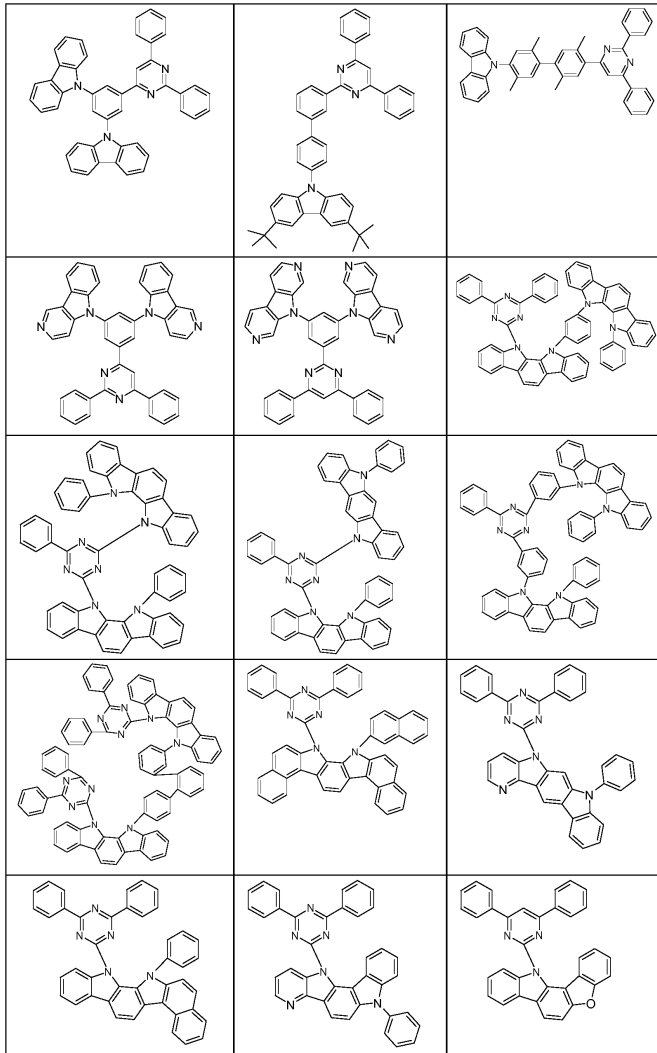
[0076]



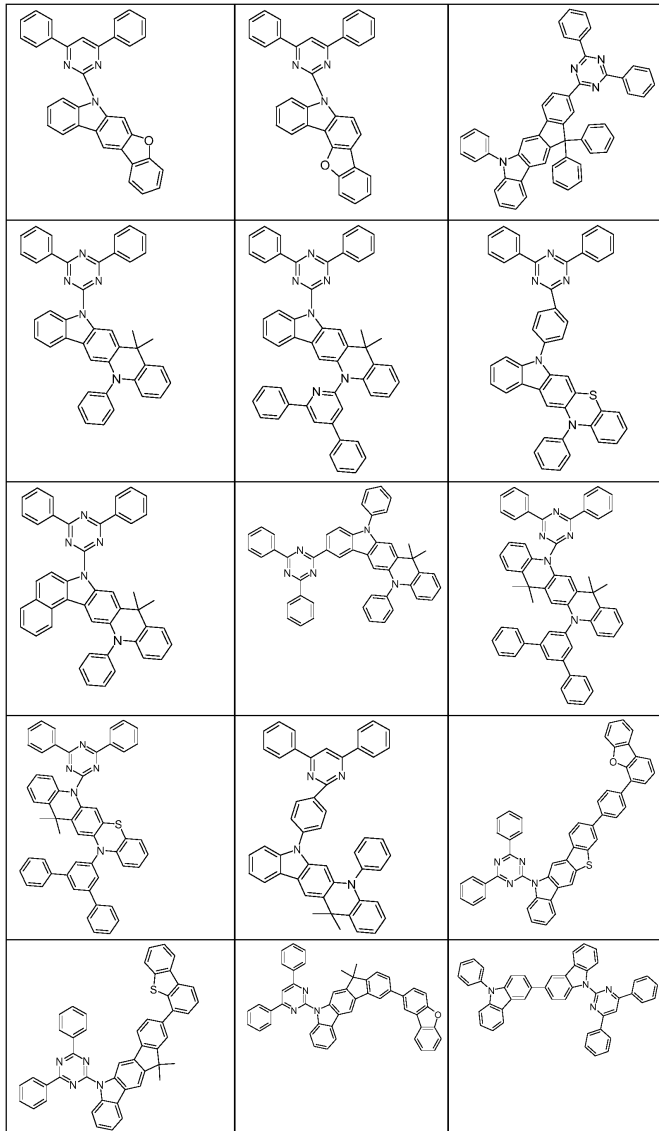
[0077]



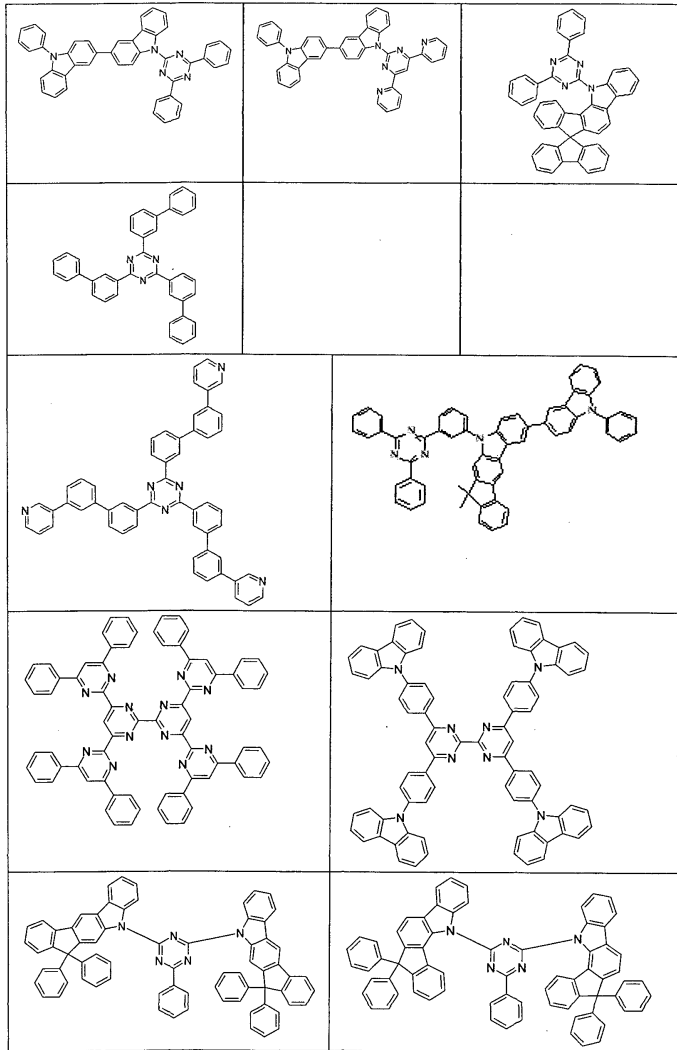
[0078]



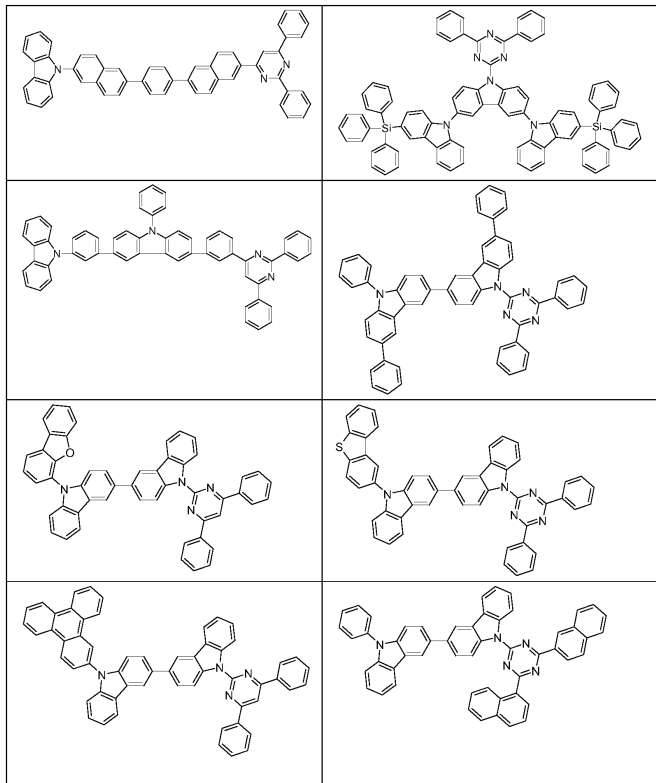
[0079]



[0080]



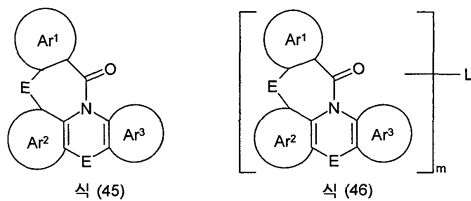
[0081]



[0082]

[0083]

전자 전도성 화합물이 락탐인 경우라면, 이 화합물은 하기 식 (45) 및 (46) 의 화합물들로부터 선택되는 것이 바람직하고,



[0084]

[0085]

식중 R¹, R² 및 Ar 은 상기 언급된 의미들을 가지며, 사용된 다른 심볼들 및 인덱스들에 대해서는 하기가 적용된다:

[0086]

E 는 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계, 단일 결합, NR, CR₂, O 또는 S 이고;

[0087]

Ar¹ 은, 명백히 도시된 탄소 원자들과 함께, 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0088]

Ar², Ar³ 은, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계, 명백히 도시된 탄소 원자들과 함께, 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0089]

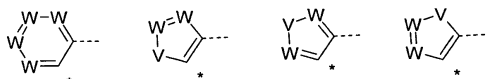
L 은 m = 2 의 경우 단일 결합 또는 2가기이거나 또는 m = 3 의 경우 3가기이거나 또는 m = 4 의 경우 4가기이며, 이는 각각의 경우 라디칼 R 대신에 E 에 결합되거나 또는 임의의 원하는 위치에서 Ar¹, Ar² 또는 Ar³ 에 결합되고;

[0090]

m 은 2, 3 또는 4 이다.

[0091]

식 (45) 또는 (46) 의 화합물의 바람직한 실시형태에서, 기 Ar¹ 은 하기 식 (47), (48), (49) 또는 (50) 의 기를 나타내고,



식 (47) 식 (48) 식 (49) 식 (50)

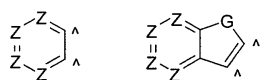
[0092]

식중 점선 결합은 카르보닐기로의 연결을 나타내고, * 는 E 로의 연결의 위치를 나타내고, 그리고 더욱이:

[0093]

W 는 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게 CR 또는 N 을 나타내거나; 또는 2개의 인접하는 기들 W 는 하기 식 (51) 또는 (52) 의 기를 나타내고,

[0094]



식 (51) 식 (52)

[0095]

식중 G 는 CR₂, NR, O 또는 S 를 나타내고, Z 는 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게 CR 또는 N 을 나타내며, 그리고 ^ 는 식 (47) ~ (50) 에서 상응하는 인접기들을 나타내며;

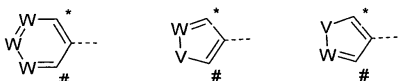
[0096]

V 는 NR, O 또는 S 이다.

[0097]

본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 기 Ar² 는 하기 식 (53), (54) 및 (55) 중 하나의 기를 나타내고,

[0098]



식 (53) 식 (54) 식 (55)

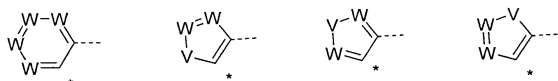
[0099]

식중 점선 결합은 N 으로의 연결을 나타내고, # 는 E 및 Ar³ 으로의 연결의 위치를 나타내고, * 는 E 및 Ar¹ 로의 연결을 나타내며, 그리고 W 및 V 는 상기 언급된 의미들을 갖는다.

[0100]

본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, Ar³ 은 하기 식 (56), (57), (58) 및 (59) 중 하나의 기를 나타내고,

[0101]



식 (56) 식 (57) 식 (58) 식 (59)

[0102]

식중 점선 결합은 N 으로의 연결을 나타내고, * 는 E 로의 연결을 나타내며, 그리고 W 및 V 는 상기 언급된 의미들을 갖는다.

[0103]

상기 언급된 바람직한 기들 Ar¹, Ar² 및 Ar³ 은 여기서 원하는대로 서로 조합될 수 있다.

[0104]

본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 적어도 하나의 기 E 는 단일 결합을 나타낸다.

[0105]

본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 언급된 바람직한 것은 동시에 발생한다. 따라서, 식들 (45) 및 (46) 의 화합물들이 특히 바람직하며, 이에 대해:

[0106]

Ar¹ 은 상기 언급된 식들 (47), (48), (49) 및 (50) 의 기들로부터 선택되고;

[0107]

Ar² 는 상기 언급된 식들 (53), (54) 및 (55) 의 기들로부터 선택되고;

[0108]

Ar³ 은 상기 언급된 식들 (56), (57), (58) 및 (59) 의 기들로부터 선택된다.

[0109]

특히 바람직하게, 기들 Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 2개는 6원 아릴 또는 6원 헤테로아릴 고리기를 나타낸다.

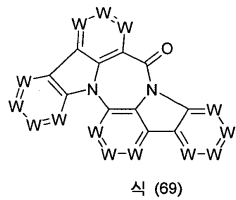
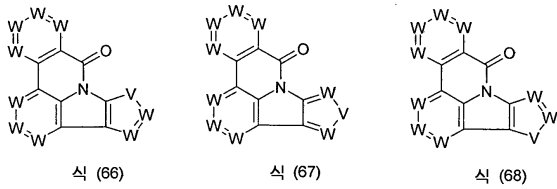
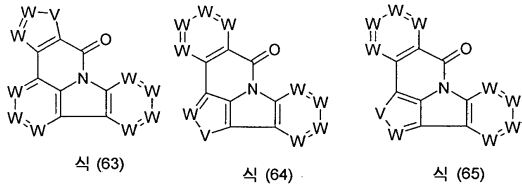
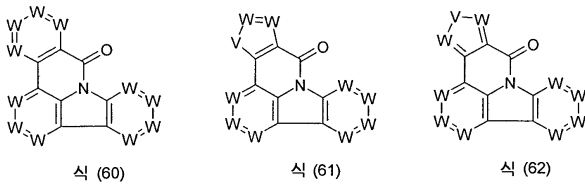
[0110]

특히 바람직하게, Ar¹ 은 식 (47) 의 기를 나타내고 동시에 Ar² 는 식 (53) 의 기를 나타내거나, 또는 Ar¹ 은 식 (47) 의 기를 나타내고 동시에 Ar³ 은 식 (56) 의 기를 나타내거나, 또는 Ar² 는 식 (53) 의 기를 나타내고

동시에 Ar³ 은 식 (59) 의 기를 나타낸다.

[0111]

따라서, 식 (45) 의 특히 바람직한 실시형태들은 하기 식 (60) ~ (69) 의 화합물들이다.



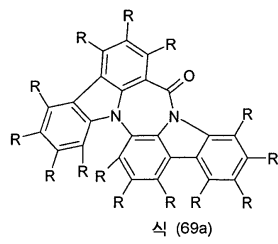
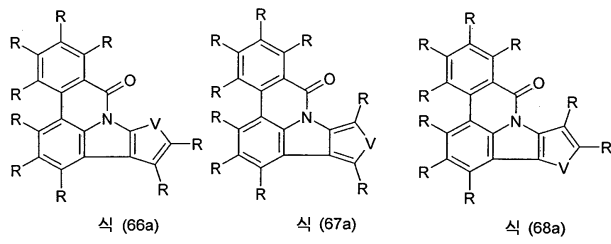
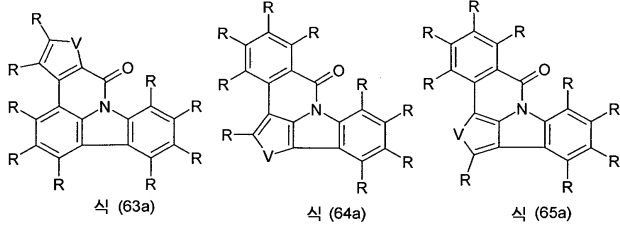
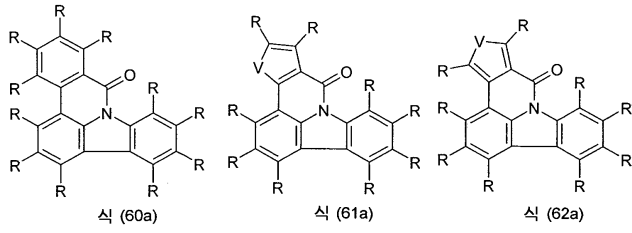
[0112]

[0113]

식중 사용된 심볼들은 상기 언급된 의미들을 갖는다.

[0114]

W 가 CR 또는 N 을 나타내고 식 (51) 또는 (52) 의 기를 나타내지 않는 것이 더욱 바람직하다. 식 (60) 내지 식 (69) 의 화합물들의 바람직한 실시형태에서, 전체적으로 고리당 최대 하나의 심볼 W 는 N 을 나타내고 나머지 심볼들 W 는 CR 을 나타낸다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 모든 심볼들 W 는 CR 을 나타낸다. 따라서, 하기 식들 (60a) ~ (69a) 의 화합물들이 특히 바람직하고,

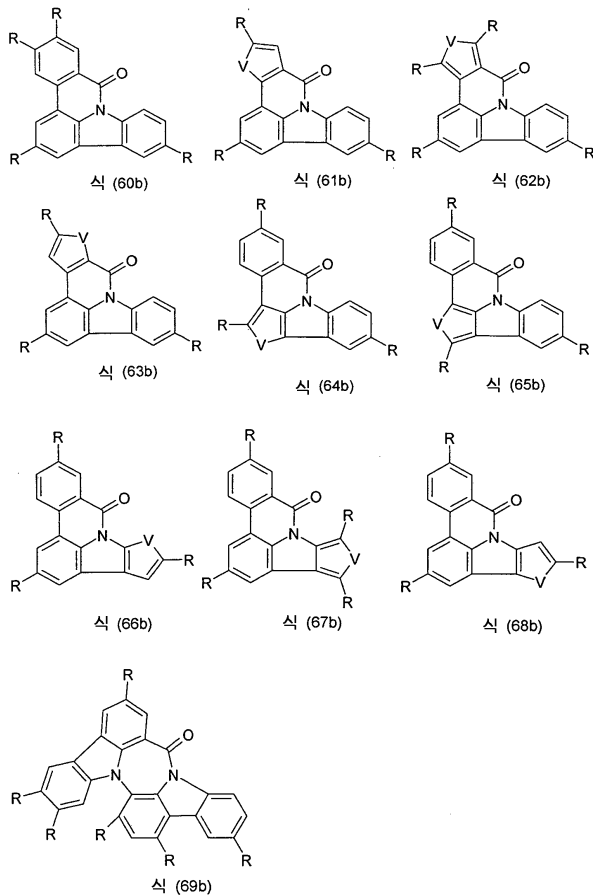


[0115]

[0116]

식중 사용된 심볼들은 상기 언급된 의미들을 갖는다.

[0117] 식들 (60b) ~ (69b) 의 구조들이 매우 특히 바람직하고,



[0118]

식중 사용된 심볼들은 상기 언급된 의미들을 갖는다.

[0119]

식 (60) 및 식 (60a) 및 식 (60b) 의 화합물들이 매우 특히 바람직하다.

[0120]

[0121]

식 (46a) 의 화합물들에서의 브릿지 L 은 바람직하게 단일 결합, 또는 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로부터 선택된다. 여기서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들은 바람직하게 어떠한 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기들도 포함하지 않으며, 여기서 2개 초과인 방향족 6원 고리들은 서로의 위에 직접 축합된다. 이들은 특히 바람직하게, 방향족 6원 고리들이 서로의 위에 직접 축합되는, 어떠한 아릴 또는 헤테로아릴기들도 절대적으로 포함하지 않는다.

[0122]

본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 식 (46) 의 화합물들에서의 인덱스 m = 2 또는 3 이고, 특히 2 와 동일하다. 식 (45) 의 화합물들의 사용이 매우 특히 바람직하다.

[0123]

본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 언급된 식들에서의 R 은 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar, 1 ~ 10 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 ~ 10 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 또는 2 ~ 10 개의 C 원자들을 갖는 알케닐기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 O 에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D 또는 F 에 의해 대체될 수도 있음), 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이들 계들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0124]

본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 상기 언급된 식들에서의 R 은 각각의 발생시 동일하거나 또는

상이하계, H, D, F, Cl, Br, CN, 1 ~ 10 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 ~ 10 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 H 원자들은 D 또는 F에 의해 대체될 수도 있음), 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 18 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 이들 계들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0125]

라디칼들 R은, 이들이 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들을 포함하는 경우, 어떠한 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기들도 포함하지 않는 것이 바람직하며, 여기서 2개 초과 방향족 6원 고리들은 서로의 위에 직접 축합된다. 이들은 특히 바람직하게, 방향족 6원 고리들이 서로의 위에 직접 축합되는, 어떠한 아릴 또는 헤테로아릴기들도 절대적으로 포함하지 않는다. 여기서는 페닐, 비페닐, 터페닐, 퀴터페닐, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 인데노카르바졸, 인돌로카르바졸, 트리아진 또는 피리미딘이 특히 바람직하고, 그 각각은 또한 하나 이상의 라디칼들 R¹에 의해 치환될 수도 있다.

[0126]

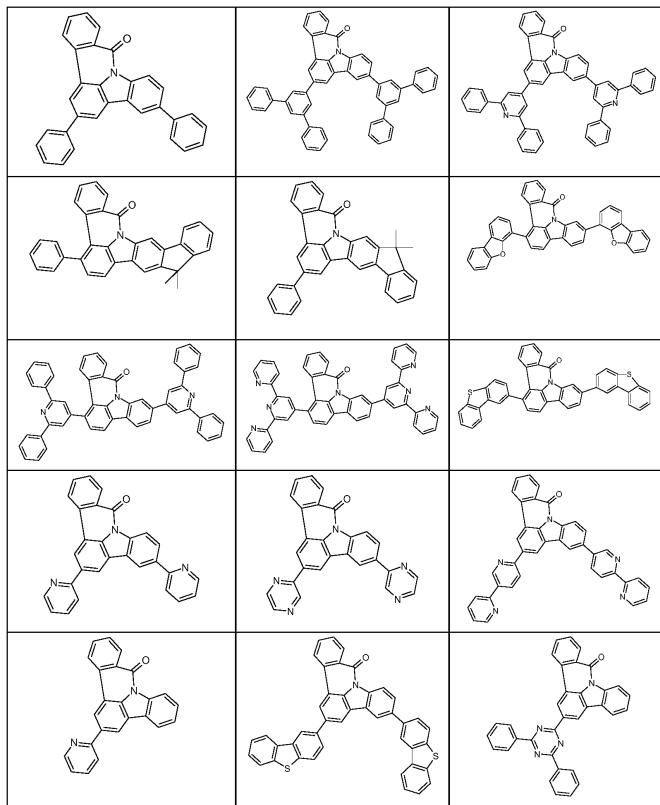
진공 증착에 의해 프로세싱되는 화합물들의 경우, 알킬기들은 바람직하게 5개 이하의 C 원자들, 특히 바람직하게 4개 이하의 C 원자들, 매우 특히 바람직하게 1개 이하의 C 원자들을 갖는다.

[0127]

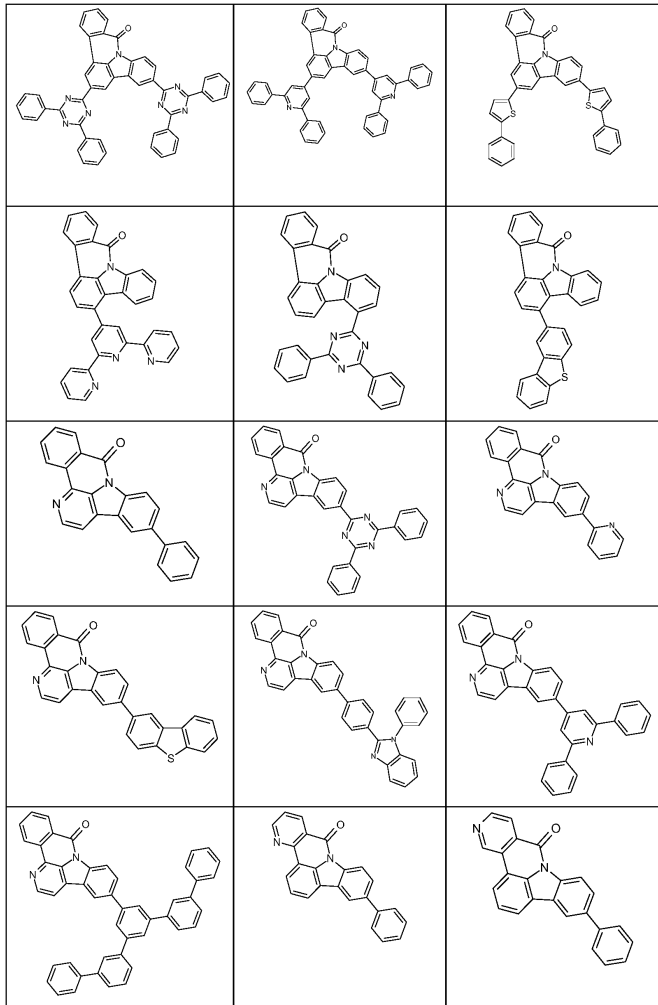
식들 (45) 및 (46)의 화합물들이 원칙적으로 알려져 있다. 이들 화합물들의 합성은 WO 2011/116865 및 WO 2011/137951에 기재된 프로세스들에 의해 실행될 수 있다.

[0128]

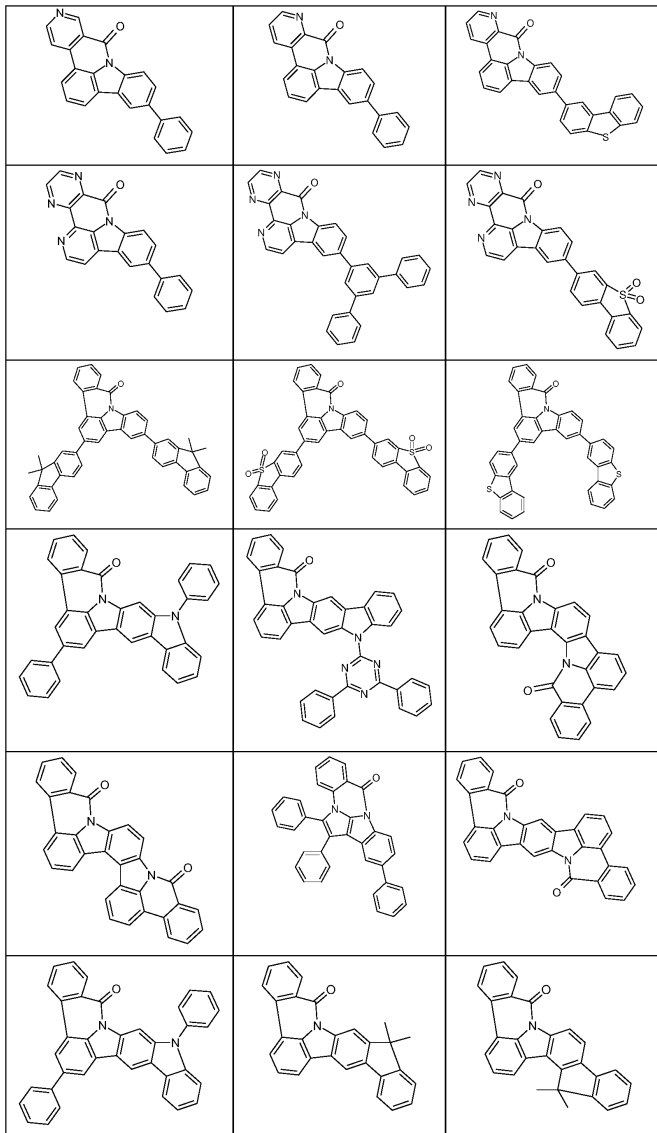
상기 언급된 실시형태들에 따른 바람직한 화합물들의 예들은 하기 표에 도시된 화합물들이다.



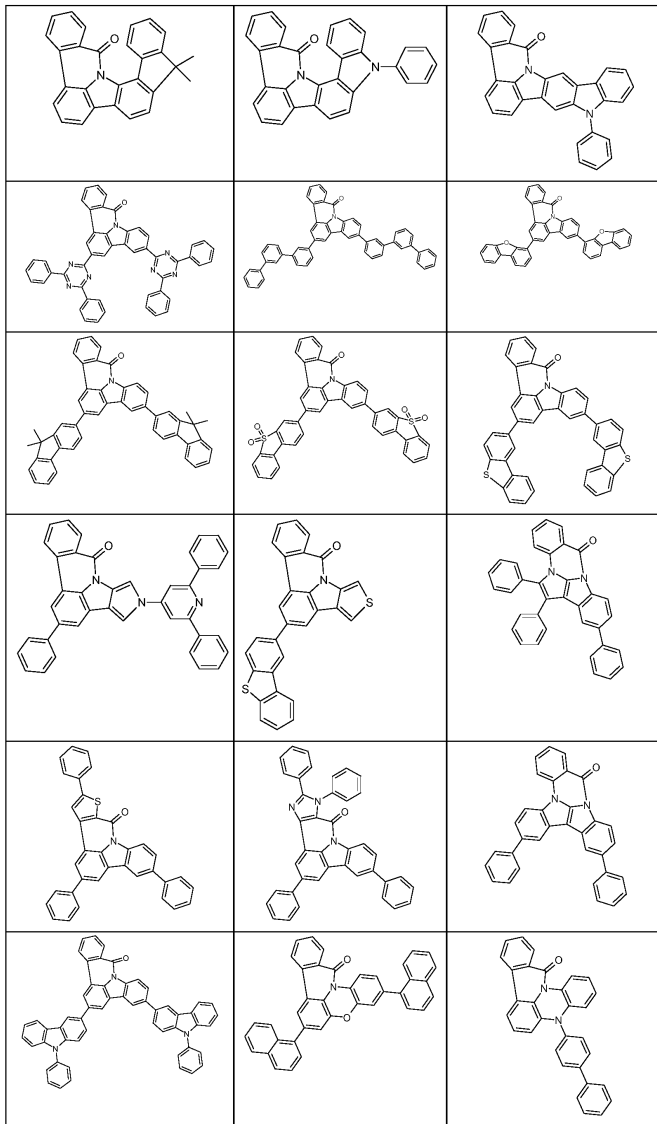
[0129]



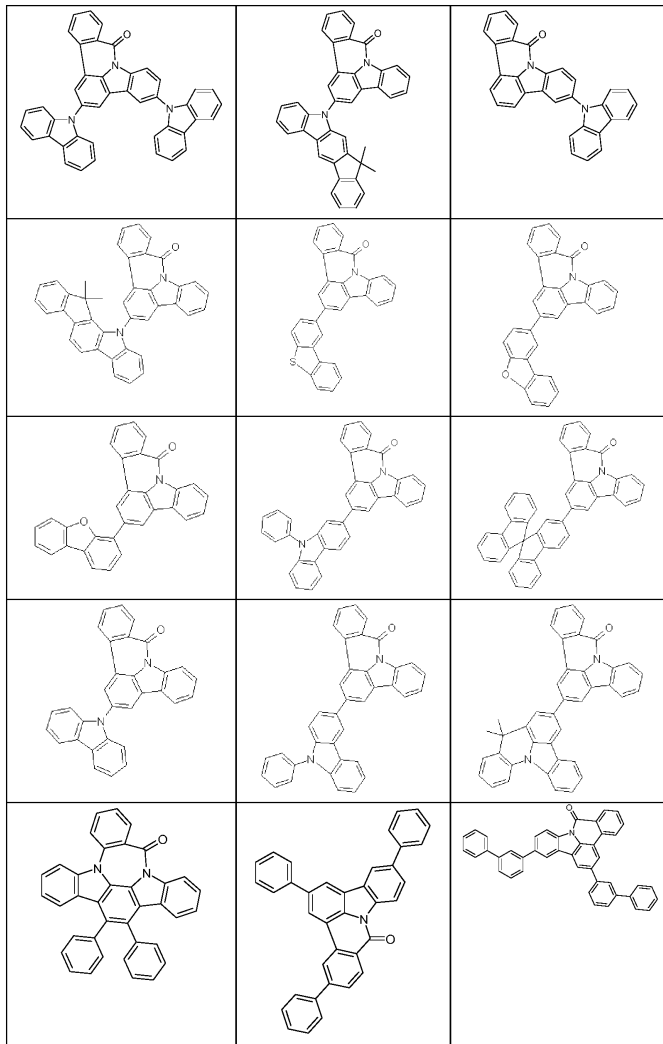
[0130]



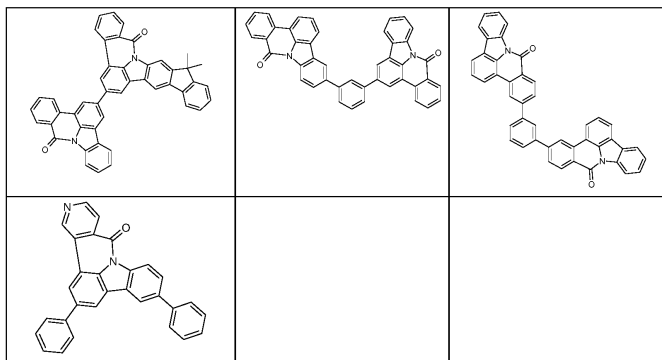
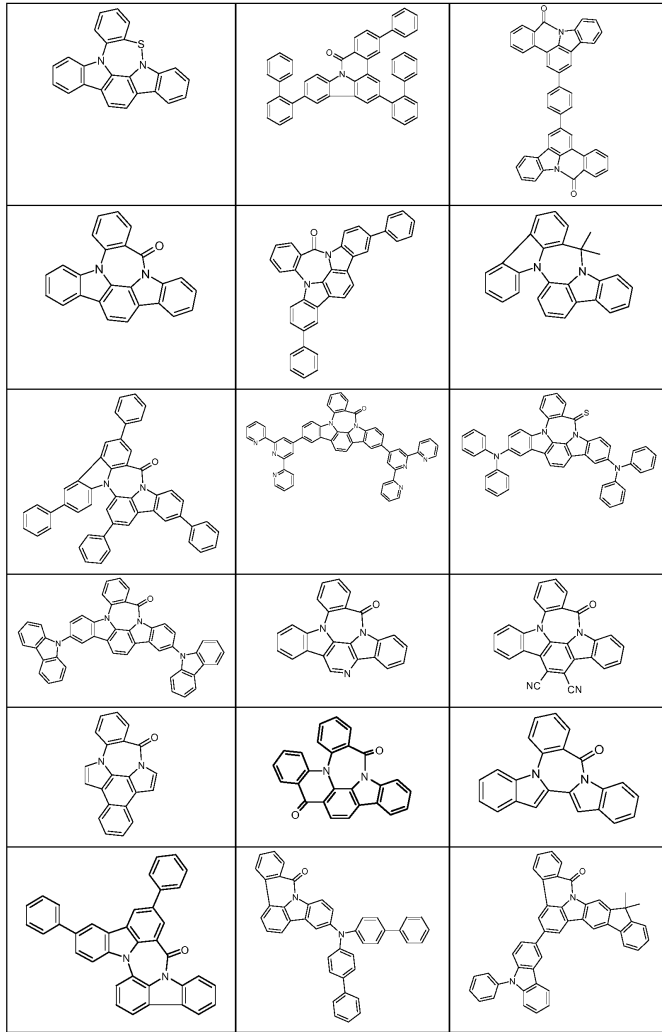
[0131]



[0132]



[0133]



[0134]

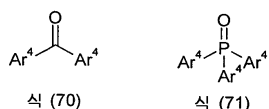
[0135]

[0136]

더욱이, 방향족 포스핀 산화물들은, 이 화합물들의 LUMO 가 ≤ -2.5 eV 인 한, 전자 전도성 화합물로서 적합하다. 본 출원의 의미에서 방향족 케톤은, 2개의 방향족 또는 헤테로방향족 기들 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들이 직접 결합되는 카르보닐기를 의미하는 것으로 여겨진다. 본 출원의 의미에서 방향족 포스핀 산화물은, 3개의 방향족 또는 헤테로방향족 기들 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들이 직접 결합되는 P=O 기를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0137]

전자 전도성 화합물이 방향족 케톤 또는 방향족 포스핀 산화물인 경우라면, 이 화합물은 하기 식들 (70) 및 (71) 의 화합물들로부터 선택되는 것이 바람직하고,



[0138]

[0139] 식중 R, R¹, R² 및 Ar 은 상기 언급된 의미들을 가지며, 사용된 다른 심볼들 및 인덱스들에 대해서는 하기가 적용된다:

[0140] Ar⁴ 는 각각의 발생시, 동일하거나 또는 상이하계, 각각의 경우 하나 이상의 기들 R 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 80 개의 방향족 고리 원자들, 바람직하게는 60 개까지의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다.

[0141] 식들 (70) 및 (71) 의 적합한 화합물들은 특히 WO 2004/093207 및 WO 2010/006680 에 개시된 케톤들 및 WO 2005/003253 에 개시된 포스핀 산화물들이다. 이들은 참조로써 본 발명에 통합된다.

[0142] 이들이 단지 하나의 카르보닐기 또는 포스핀 산화물기를 포함할 필요는 없으며, 대신에 이 기들을 또한 복수 포함할 수도 있음이 식들 (70) 및 (71) 의 화합물들의 정의로부터 자명하다.

[0143] 식들 (70) 및 (71) 의 화합물들에서 기 Ar⁴ 는 바람직하게 6 ~ 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계이며, 즉 그것은 어떠한 헤테로아릴기들도 포함하지 않는다. 상기에 정의된 바와 같이, 방향족 고리계는 반드시 방향족 기들만을 포함할 필요가 있는 것은 아니며, 대신에 2개의 아릴기들이 비방향족기에 의해, 예를 들어 추가 카르보닐기 또는 포스핀 산화물기에 의해 또한 개입될 수도 있다.

[0144] 본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 기 Ar⁴ 는 2개 이하의 축합 고리들을 포함한다. 이로써 그것은 단지 페닐 및/또는 나프틸기들로부터, 특히 바람직하게 오로지 페닐기들로부터 빌드업되는 것이 바람직하며, 임의의 더 큰 축합 방향족 기들, 예컨대 안트라센을 포함하지 않는다.

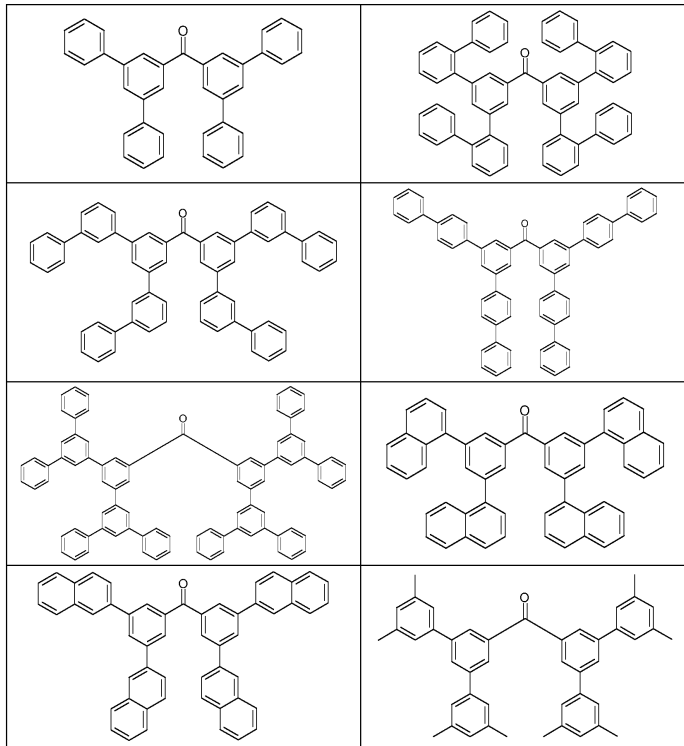
[0145] 카르보닐기에 결합되는 바람직한 기들 Ar⁴ 는, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계, 페닐, 2-, 3- 또는 4-톨릴, 3- 또는 4-o-크실릴, 2- 또는 4-m-크실릴, 2-p-크실릴, o-, m- 또는 p-tert-부틸페닐, o-, m- 또는 p-플루오로페닐, 벤조페논, 1-, 2- 또는 3-페닐메탄, 2-, 3- 또는 4-비페닐, 2-, 3- 또는 4-o-터페닐, 2-, 3- 또는 4-m-터페닐, 2-, 3- 또는 4-p-터페닐, 2'-p-터페닐, 2'-, 4'- 또는 5'-m-터페닐, 3'- 또는 4'-o-터페닐, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- 또는 o,o-쿼터페닐, 퀸크페닐, 섹시페닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-플루오레닐, 2-, 3- 또는 4-스피로-9,9'-비플루오레닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-(9,10-디히드로)페난트레닐, 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-퀴놀리닐, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-이소퀴놀리닐, 1- 또는 2-(4-메틸나프틸), 1- 또는 2-(4-페닐나프틸), 1- 또는 2-(4-나프틸나프틸), 1-, 2- 또는 3-(4-나프틸페닐), 2-, 3- 또는 4-피리딜, 2-, 4- 또는 5-피리미디닐, 2- 또는 3-피라지닐, 3- 또는 4-피리다지닐, 2-(1,3,5-트리아진)일-, 2-, 3- 또는 4-(페닐피리딜), 3-, 4-, 5- 또는 6-(2,2'-비피리딜), 2-, 4-, 5- 또는 6-(3,3'-비피리딜), 2- 또는 3-(4,4'-비피리딜), 및 이 라디칼들 중 하나 이상의 조합물들이다.

[0146] 기들 Ar⁴ 는 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있다. 이 라디칼들 R 은 바람직하게 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계 H, D, F, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, 1 ~ 4 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 ~ 5 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기 (그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 H 원자들은 F 에 의해 대체될 수도 있음), 또는 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있는 6 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계, 또는 이들 계들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고; 여기서 2 이상의 인접하는 치환기들 R 은 서로와 함께 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 또한 형성할 수도 있다. 유기 전계발광 디바이스가 용액으로부터 도포되는 경우, 10개까지의 C 원자들을 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬기들이 치환기들 R 로서 또한 바람직하다. 라디칼들 R 은 특히 바람직하게, 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계, H, C(=O)Ar 또는 하나 이상의 라디칼들 R¹ 에 의해 치환될 수도 있지만 비치환되는 것이 바람직한 6 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

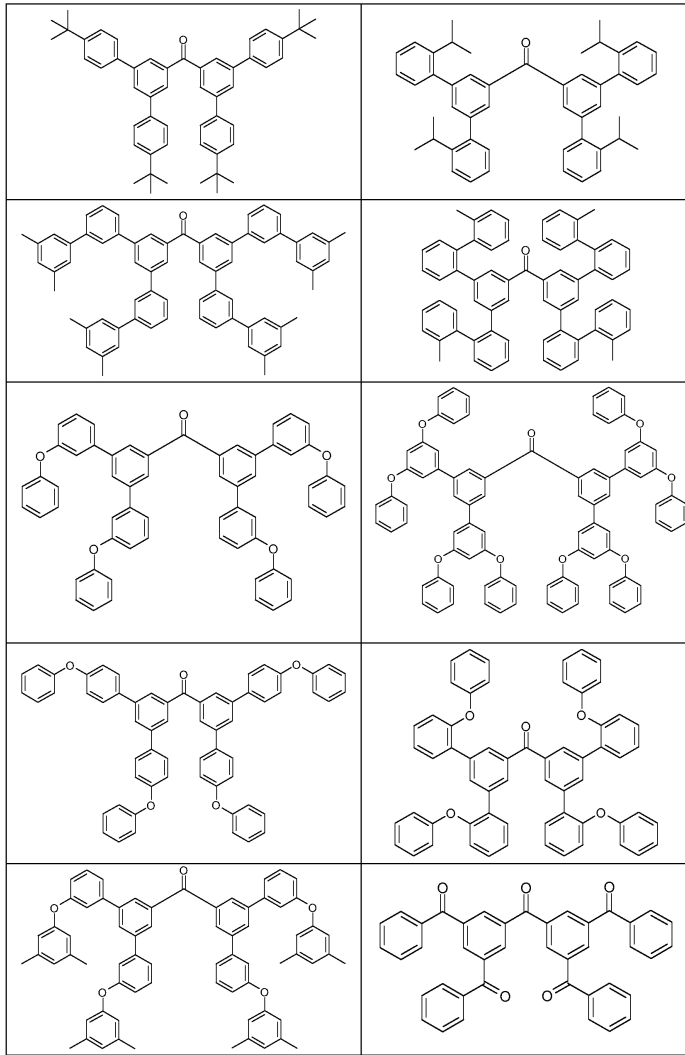
[0147] 본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 기 Ar 은 각각의 발생시 동일하거나 또는 상이하계, 하나 이상의 라디

[0155]

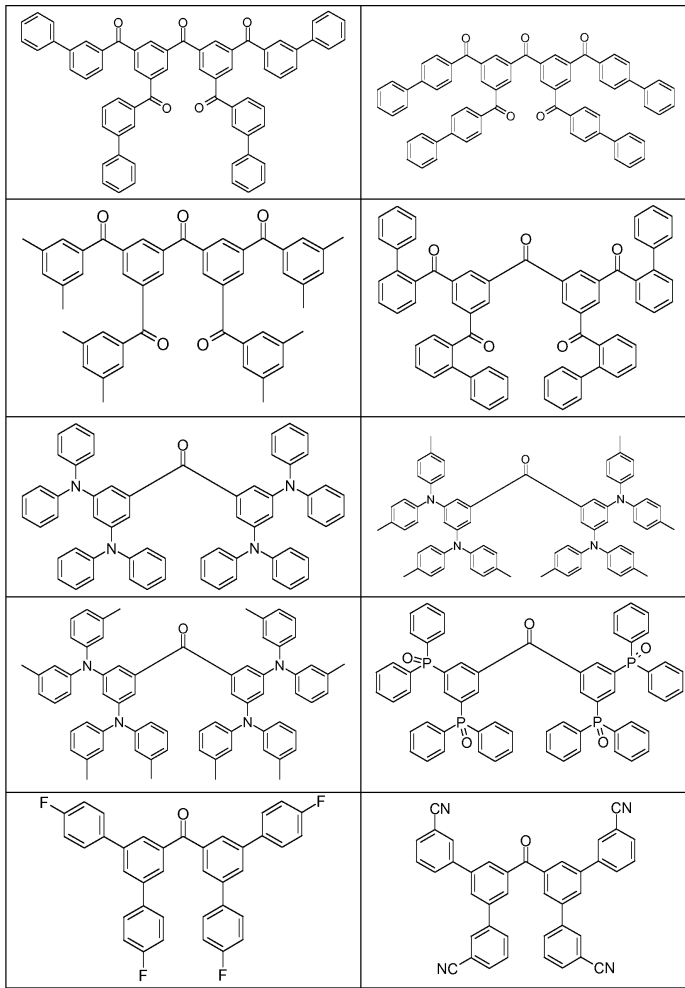
식들 (70) 및 (71) 의 적합한 화합물들의 예들은 하기 표에 나타난 화합물들이다.



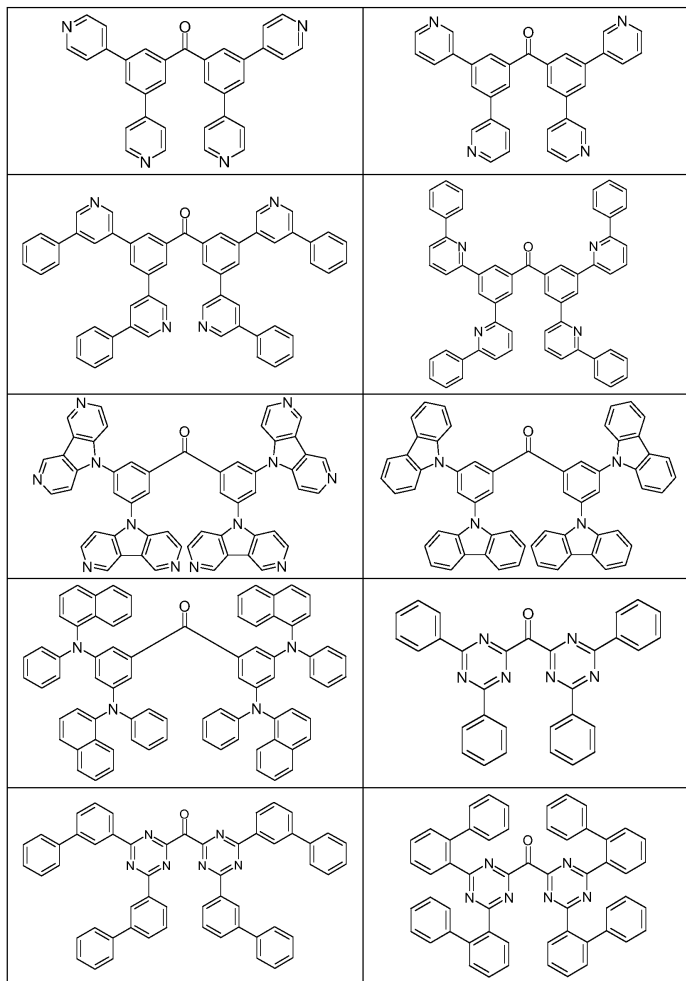
[0156]



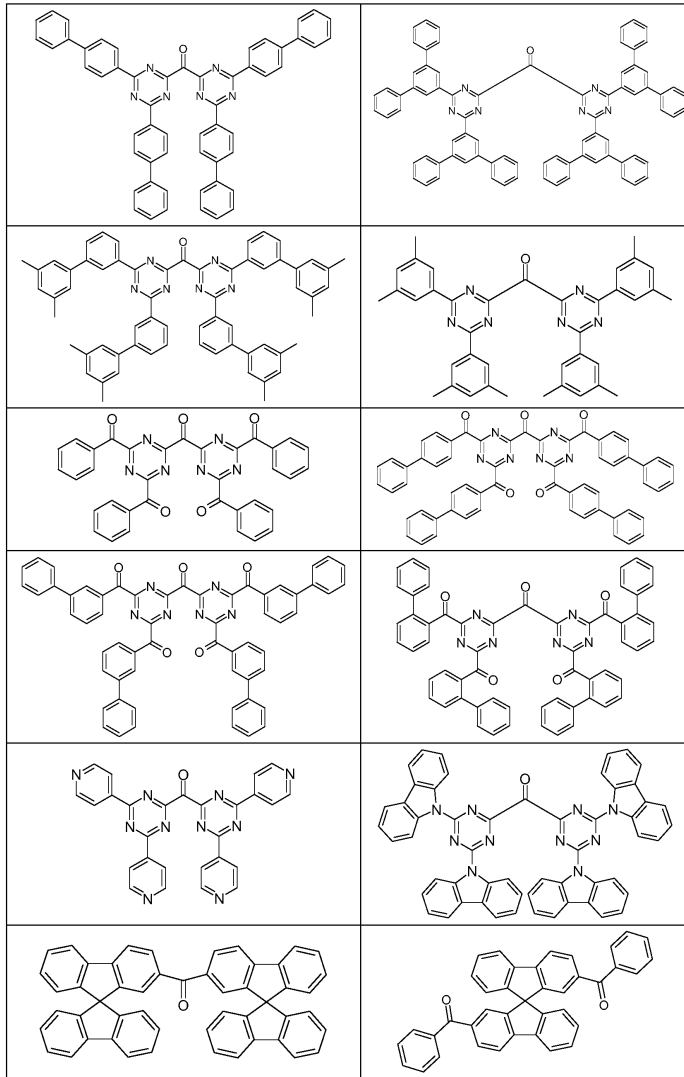
[0157]



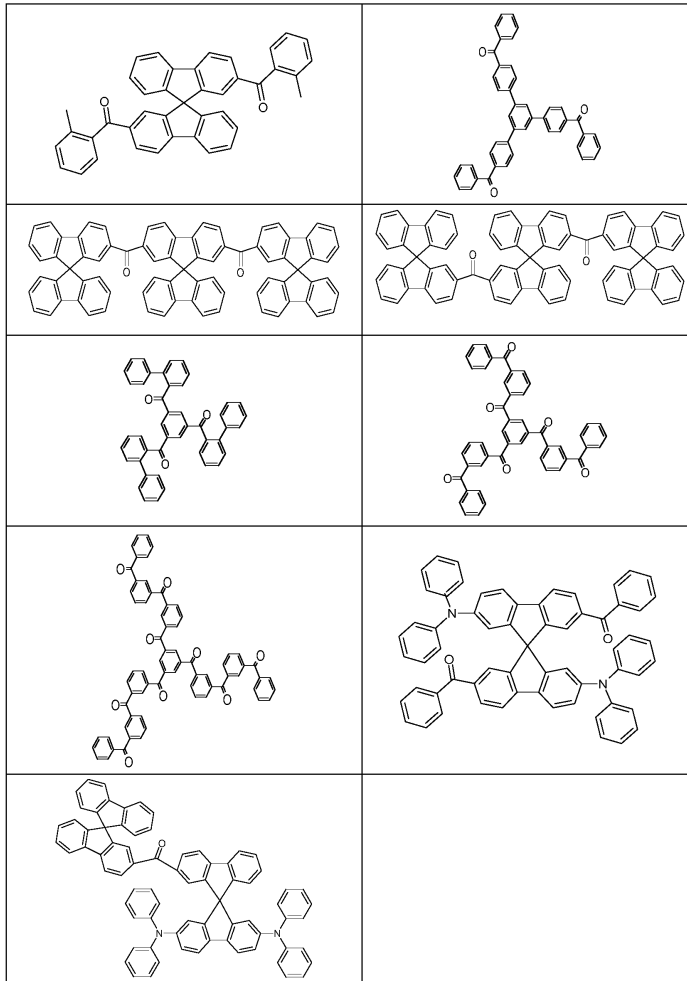
[0158]



[0159]



[0160]

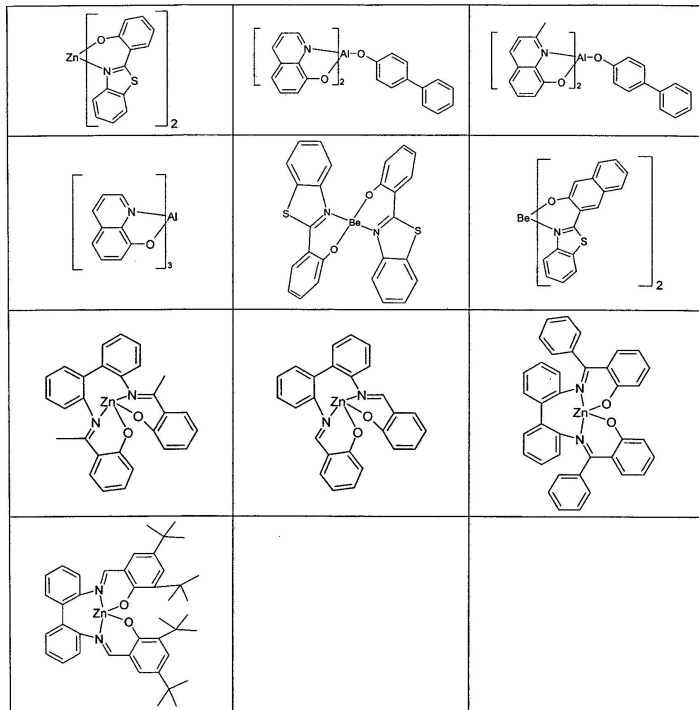


[0161]

[0162]

본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스에서의 전자 전도성 매트릭스 재료로서 채용될 수 있는 적합한 금속 착물들은, 이들 화합물들의 LUMO 가 ≤ -2.5 eV 인 한 Be, Zn 또는 Al 착물들이다. 예를 들어, WO 2009/062578 에 개시된 Zn 착물들이 적합하다.

[0163] 적합한 금속 착물들의 예들은 하기 표에 나타난 착물들이다.



[0164]

[0165] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스에서 전자 전도성 매트릭스 재료로서 채용될 수 있는 적합한 아자포스폴은 WO 2010/054730 에 개시된 화합물들이다. 이 출원은 참조로써 본 발명에 통합된다.

[0166] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스에서 전자 전도성 매트릭스 재료로서 채용될 수 있는 적합한 아자보폴은, 이들 화합물들의 LUMO 가 ≤ -2.5 eV 인 한, 특히, 적어도 하나의 전자 전도성 치환기에 의해 치환되는 아자보폴 유도체들이다. 이러한 타입의 화합물들은 아직 비공개된 출원 EP 11010103.7 에 개시된다. 이 출원은 참조로써 본 발명에 통합된다.

[0167] 유기 전계발광 디바이스를 아래에 보다 상세히 기재한다.

[0168] 유기 전계발광 디바이스는 캐소드, 애노드, 및 방출층을 포함한다. 이 층들 이외에, 유기 전계발광 디바이스는 또한 추가층들을, 예를 들어 각각의 경우 하나 이상의 정공 주입층들, 정공 수송층들, 정공 차단층들, 전자 수송층들, 전자 주입층들, 여기자 차단층들 및/또는 전자 차단층들 및/또는 전하 발생층들을 포함할 수도 있다. 하지만, 이 층들 각각이 반드시 존재해야 하는 것은 아님에 주목해야 한다.

[0169] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스의 다른 층들에서, 특히 정공 주입 및 수송층에서 그리고 전자 주입 및 수송층에서, 종래 기술에 따라 보통 채용되는 모든 재료들을 사용할 수 있다. 여기서 정공 수송층들은 또한 p-도핑될 수도 있고 전자 수송층들은 또한 n-도핑될 수도 있다. 여기서 p-도핑층은, 자유 정공들이 발생하는 층으로서, 이에 의해 그 층의 전도성이 증가되는 층을 의미하는 것으로 여겨진다. OLED들에서 도핑된 수송층들의 포괄적인 논의는 Chem. Rev. 2007, 107, 1233 에서 찾을 수 있다. p-도펀트는 특히 바람직하게 정공 수송층에서의 정공 수송 재료를 산화시킬 수 있으며, 즉, 충분히 높은 레독스 전위, 특히 정공 수송 재료보다 더 높은 레독스 전위를 갖는다. 적합한 도펀트들은 원칙적으로, 전자 수용체 화합물들이고 호스트의 산화에 의해 유기층의 전도성을 증가시킬 수 있는, 모든 화합물들이다. 당업자는 그의 일반적인 전문 지식에 기초하여 주요 노력없이도 적합한 화합물들을 식별할 수 있을 것이다. 특히 적합한 도펀트들은 WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709 및 US 2010/0096600 에 개시된 화합물들이다.

[0170] 따라서, 당업자는 진보적인 단계 없이 유기 전계발광 디바이스용으로 알려져 있는 모든 재료들을 본 발명에 따른 방출층과 조합하여 채용할 수 있을 것이다.

[0171] 캐소드는 일 함수가 낮은 금속들, 금속 합금들 또는 상이한 금속들, 예를 들어, 알칼리 토금속들, 알칼리 금속

들, 주족 금속들 또는 란타노이드들 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 을 포함하는 적층 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은의 합금들, 예를 들어, 마그네슘 및 은의 합금이 더욱 적합하다. 적층 구조들의 경우, 상기 금속들 이외에 추가로, 예를 들어, Ag 와 같이 일함수가 비교적 높은 다른 금속들이 또한 사용될 수 있으며, 이 경우 금속들의 조합물들, 예를 들어, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 가 일반적으로 사용된다. 또한, 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 층간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 이 목적을 위해서는, 예를 들어, 알칼리 금속 불화물들 또는 알칼리 토금속 불화물들이 적합하지만, 또한 상응하는 산화물들 또는 탄화물들 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ 등) 도 적합하다. 이 층의 층 두께는 바람직하게 0.5 ~ 5nm 이다.

[0172] 애노드는 바람직하게 일 함수가 높은 재료들을 포함한다. 애노드는 바람직하게 일 함수가 진공 대비 4.5 eV 초과한다. 이 목적에 적합한 것은, 한편으로, 높은 레독스 포텐셜을 갖는 금속들, 예를 들어, Ag, Pt 또는 Au 이다. 다른 한편, 금속/금속 산화물 전극들 (예를 들어, Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수도 있다. 여기서 전극들 중 적어도 하나는 광의 커플링 아웃을 용이하게 하기 위해서 투명 또는 부분적으로 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명한 애노드를 사용한다. 여기서 바람직한 애노드 재료들은 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이다. 더욱이 전도성의 도핑된 유기 재료들이 바람직하고, 특히 전도성의 도핑된 폴리머들이 바람직하다.

[0173] 디바이스는 (애플리케이션에 의존하여) 상응하게 구조화되는데, 이러한 타입의 디바이스들의 수명이 물 및/또는 공기의 존재에서 급격히 단축되기 때문에 콘택들이 제공되고 최종적으로 밀봉된다.

[0174] 재료들이 10⁻⁵ mbar 미만, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar 미만의 초기 압력의 진공 승화 유닛에서 기상 증착되는, 승화 (sublimation) 공정에 의해 하나 이상의 층들이 형성되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 디바이스가 더욱 바람직하다. 하지만, 압력이 또한 심지어 더 낮을 수도 있으며, 예를 들어, 10⁻⁷ mbar 미만일 수도 있다.

[0175] 마찬가지로, 재료들이 10⁻⁵ mbar ~ 1 bar 의 압력에서 공급되는, 캐리어 가스 승화의 도움으로 또는 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) 공정에 의해 하나 이상의 층들이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하다. 이러한 공정의 특별한 경우는 OVJP (Organic Vapour Jet Printing) 공정이며, 여기서 재료들은 노즐을 통해 직접 공급되며, 이로써 구조화된다 (예를 들어, M. S. Arnold 등, Appl. Phys. Lett. 2008년, 92, 053301).

[0176] 하나 이상의 층들이 용액으로부터, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해 또는 임의의 원하는 인쇄 공정, 예컨대, 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄, LITI (Light Induced Thermal Imaging, 열 전달 인쇄), 잉크젯 인쇄 또는 노즐 인쇄에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 더욱 바람직하다. 예를 들어 적합한 치환에 의해 얻어지는 가용성 화합물들이 이 목적을 위해 필요하다. 이 공정들은 또한, 특히 올리고머들, 덴드리머들 및 폴리머들에 또한 적합하다.

[0177] 이들 공정들은 일반적으로 당업자에게 알려져 있으며, 당업자에 의해 진보적인 단계 없이 본 발명에 따른 화합물들을 포함하는 유기 전계발광 디바이스들에 적용될 수 있다.

[0178] 따라서, 본 발명은 더욱이 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스의 제조 공정에 관한 것으로서, 적어도 하나의 층이 승화 공정에 의해 형성되는 것 및/또는 적어도 하나의 층이 캐리어 가스 승화의 도움으로 또는 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) 공정에 의해 형성되는 것 및/또는 적어도 하나의 층이 용액으로부터 스핀 코팅에 의해 또는 인쇄 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0179] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는 하기의 놀라운 이점들 중 하나 이상에 의해 종래 기술과 구별된다.

[0180] 1. 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는, TADF 를 마찬가지로 나타내는 종래 기술에 따른 디바이스들과 비교하여 매우 양호하고 개선된 효율을 갖는다.

[0181] 2. 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는 매우 낮은 전압을 갖는다.

[0182] 3. 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는, TADF 를 마찬가지로 나타내는 종래 기술에 따른 디바이스들과 비교하여 개선된 수명을 갖는다.

[0183] 4. 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는 개선된 롤 오프 거동을 가지며, 즉 높은 발광 밀도에서 효율이 보다 조금 하락한다.

[0184] 5. 방출 화합물들로서 이리듐 또는 백금 착물들을 포함하는 종래 기술에 따른 유기 전계발광 디바이스들과 비교하여, 본 발명에 따른 전계발광 디바이스들은 상승된 온도에서 개선된 수명을 갖는다.

[0185] 이들 상기에 언급된 이점들은 다른 전자적 특성에서의 악화를 동반하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0186] 본 발명은 하기의 예들 및 도면들에 의해 보다 상세히 설명되지만, 이에 한정되는 것을 원치 않는다. 당업자는 설명에 기초하여 개시된 범위 전체를 통해 본 발명을 수행할 수 있을 것이고 진보적인 단계없이 본 발명에 따른 다른 유기 전계발광 디바이스들을 제조할 수 있을 것이다.

[0187] **실시예들:**

[0188] HOMO, LUMO, 단일항 및 삼중항 준위의 결정

[0189] 재료들의 최저 여기 단일항 상태 (S_1) 및 최저 삼중항 상태 (T_1) 의 에너지 및 HOMO 및 LUMO 에너지 준위들은 양자 화학 계산을 통해 결정된다. 이를 위해, "가우시안09W" 소프트웨어 패키지 (Gaussian Inc.) 가 사용된다. 금속들이 없는 유기 물질들을 계산하기 위해서 (표 4 에서 "org." 방법으로 표기), 먼저 지오메트리 최적화가 "그라운드 상태/반경험적/디폴트 스핀/AM1/전하 0/스핀 단일항" 방법을 이용하여 실행된다. 이것은 최적화된 지오메트리에 기초한 에너지 계산으로 이어진다. "6-31G(d)" 베이스 세트에 의한 "TD-SFC/DFT/디폴트 스핀/B3PW91" 방법이 여기서 이용된다 (전하 0, 스핀 단일항). 금속 포함 화합물들의 경우 (표 4 에서 "organom." 방법으로 표기), 지오메트리는 "그라운드 상태/하트리-포크/디폴트 스핀/LanL2MB/전하 0/스핀 단일항" 방법을 통해 최적화된다. 에너지 계산은, "LanL2DZ" 베이스 세트가 금속 원자를 위해 사용되고 "6-31G(d)" 베이스 세트가 리간드들을 위해 사용되는 것이 상이하고, 상술한 바와 같이 유기 물질들과 유사하게 실행된다. 에너지 계산은 하트리 (hartree) 단위의 HOMO 에너지 준위 HE_h 또는 LUMO 에너지 준위 LE_h 를 제공한다. 순환 전류전압법 (cyclic voltammetry) 측정들을 참조하여 교정된 HOMO 및 LUMO 에너지 준위들은 전자 볼트 단위의 다음과 같이 결정된다:

[0190] $HOMO(eV) = ((HE_h * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$

[0191] $LUMO(eV) = ((LE_h * 27.212) - 2.0041) / 1.385$

[0192] 이 값들은 본 출원의 의미에서 재료들의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위들로서 간주될 수 있다.

[0193] 최저 삼중항 상태 (T_1) 는, 기재된 양자 화학 계산으로부터 기인되는 최저 에너지를 갖는 삼중항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0194] 최저 여기 단일항 상태 (S_1) 는, 기재된 양자 화학 계산으로부터 기인되는 최저 에너지를 갖는 여기 단일항 상태의 에너지로서 정의된다.

[0195] 아래의 표 4 는 다양한 재료들의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위들 및 S_1 및 T_1 을 나타낸다.

[0196] PL 양자 효율 (PLQE) 의 결정

[0197] 다양한 OLED들에서 사용되는 방출층들의 50nm 두께의 막이 적합한 투명 기관, 바람직하게 석영에 형성되며, 즉 그 층은 OLED 와 동일한 농도의 동일한 재료들을 포함한다. 여기서 OLED용 방출층의 제조시와 동일한 제조 조건들이 이용된다. 이 막의 흡수 스펙트럼은 파장 범위 350 ~ 500 nm 에서 측정된다. 이를 위해, 샘플의 반사 스펙트럼 $R(\lambda)$ 및 투과 스펙트럼 $T(\lambda)$ 은 6° 의 입사각 (즉, 사실상 수직의 입사) 에서 결정된다. 본 출원의 의미에서 흡수 스펙트럼은 $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ 로서 정의된다.

[0198] 범위 350-500 nm 에서 $A(\lambda) \leq 0.3$ 인 경우, 범위 350-500 nm 에서의 흡수 스펙트럼의 최대에 속하는 파장을 λ_{exc} 로 정의한다. 임의의 파장에 있어서 $A(\lambda) > 0.3$ 이면, $A(\lambda)$ 이 0.3 미만의 값에서 0.3 초과 값으로 변화하거나 또는 0.3 초과 값에서 0.3 미만의 값으로 변화하는, 최대 파장을 λ_{exc} 로 정의한다.

[0199] PLQE 는 Hamamatsu C9920-02 측정 시스템을 이용하여 결정된다. 원리는 흡수 및 방출된 방사선의 측정 및

정의된 파장의 광에 의한 샘플의 여기에 기초한다. 샘플은 측정동안 울브리히트구 (Ulbricht sphere) ("적분구 (integrating sphere)") 에 위치한다. 여기 광의 스펙트럼은 상기에서 정의된 피크 파장 λ_{exc} 및 반치전폭 <10 nm 를 갖는 대략 가우시안 (Gaussian) 이다. PLQE 는, 상기 측정 시스템에 대해 보편적인 평가 방법에 의해 결정된다. 샘플은 어떠한 시간에도 산소와 접촉하지 않다는 것을 보장하는 것이 필수적이며, 그 이유는 S_1 과 T_1 사이의 에너지 분리가 작은 재료들의 PLQE 가 산소에 의해 매우 상당히 감소되기 때문이다 (H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234).

[0200] 표 2 는 사용된 여기 파장과 함께 상기에서 정의된 OLED들의 방출층들에 대한 PLQE 를 나타낸다.

[0201] **감쇠 시간의 결정**

[0202] 감쇠 시간은, "PL 양자 효율 (PLQE) 의 결정" 하에서 상술한 바와 같이 제조된 샘플을 이용하여 결정된다. 샘플은 레이저 펄스 (파장 266 nm, 펄스 지속기간 1.5 ns, 펄스 에너지 200 μ J, 선 (ray) 직경 4 mm) 에 의해 295 K 온도에서 여기된다. 여기서 샘플은 진공 (<10⁻⁵ mbar) 에 위치한다. (t = 0 으로 정의된) 여기 이후, 시간에 따라 방출된 광발광 (photoluminescence) 의 세기 변화가 측정된다. 광발광은 초반에 가파른 하락을 나타내고, 이것은 TADF 화합물의 즉각적인 형광에 기인한다. 시간이 지속됨에 따라, 보다 느린 하락, 지연된 형광이 관찰된다 (예를 들어, H. Uoyama et al., Nature, vol. 492, no. 7428, 234-238, 2012 및 K. Masui et al., Organic Electronics, vol. 14, no. 11, pp. 2721-2726, 2013 참조). 본 출원의 의미에서 감쇠 시간 t_a 는 지연 형광의 감쇠 시간이고 다음과 같이 결정된다: 즉각적인 형광이 지연된 형광의 세기 아래로 (<1%) 상당히 감소되어, 이로써 감쇠 시간의 하기 결정이 영향받지 않는, 시간 t_d 가 선택된다. 이 선택은 당업자에 의해 이루어질 수도 있고 그의 일반적인 전문 지식에 속한다. 시간 t_d 로부터의 측정 데이터에 있어서, 감쇠 시간 $t_a = t_e - t_d$ 가 결정된다. 여기서 t_e 는, 세기가 t = t_d 에서의 값의 1/e 로 처음 하락한 t = t_d 이후에서의 시간이다.

[0203] 표 2 는 본 발명에 따른 OLED들의 방출층들에 대해 결정되는 t_a 및 t_d 의 값들을 나타낸다.

[0204] **예: OLED들의 제조**

[0205] 다양한 OLED들의 데이터는 아래 예들 V1 ~ E10 에 제시된다 (표 1 및 2 참조).

[0206] 두께 50 nm 의 구조화된 ITO (인듐 주석 산화물) 로 코팅된 유리판들이 OLED용 기판들을 형성한다. 기판들을 습식 세정하고 (식기세척기, Merck Extran 세제), 후속하여 250°C 에서 15 min 동안 가열 건조하고, 그리고 코팅 이전에 130s 동안 산소 플라즈마로 처리한다. 이들 플라즈마 처리된 유리판들은, OLED들이 적용되는 기판들을 형성한다. 기판들은 코팅 이전에 진공에서 잔존한다. 코팅은 플라즈마 이후 늦어도 10min 에 시작한다.

[0207] OLED들은 원칙적으로 하기의 층 구조를 갖는다: 기판 / 선택적인 정공 주입층 (HIL) / 정공 수송층 (HTL) / 선택적인 층간층 (IL) / 전자 차단층 (EBL) / 에미션층 (EML) / 선택적인 정공 차단층 (HBL) / 전자 수송층 (ETL) / 선택적인 전자 주입층 (EIL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 두께 100 nm 의 알루미늄층에 의해 형성된다. OLED들의 정확한 구조를 표 2에 나타낸다. OLED들의 제조를 위해 요구되는 재료들을 표 3에 나타낸다.

[0208] 모든 재료들은 진공 챔버에서 열 기상 증착에 의해 공급된다. 여기서 에미션층은 언제나 매트릭스 재료 (호스트 재료) 및 방출 TADF 화합물, 즉, S_1 과 T_1 사이에서 작은 에너지 차를 나타내는 재료로 이루어진다. 이것은 공증착 (co-evaporation) 에 의해 소정의 체적 비율로 매트릭스 재료와 혼합된다. 여기서 IC1:D1 (95%:5%) 와 같은 표현은, 재료 IC1 이 95% 의 체적 비율로 층 내에 존재하고 D1 이 5% 의 체적 비율로 층 내에 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자 수송층은 또한 2개의 재료들의 혼합물로 이루어질 수도 있다.

[0209] OLED들은 표준 방법들에 의해 특징화된다. 이 목적을 위해서, 전계발광 스펙트럼들, 전류 효율성 (cd/A 단위로 측정), 전력 효율성 (lm/W 단위로 측정) 및 람베르트 에미션 특징들을 상징하는 전류/전압/발광 밀도 특징선들 (IUL 특징선들) 로부터 계산된 발광 밀도의 함수로서의 외부 양자 효율성 (EQE, 퍼센트로 측정), 그리고 수명이 결정된다. 전계발광 스펙트럼들은 1000 cd/m² 의 발광 밀도에서 측정되고, 이로부터 CIE 1931 x 및 y 색 좌표들이 계산된다. 표 2 에서 용어 U1000 은 1000 cd/m² 의 발광 밀도를 위해 요구되는 전압을 나타낸다. CE1000 및 PE1000 은, 1000 cd/m² 에서 달성되는 전류 및 전류 효율성을 각각 나타낸다. 마지막

으로, EQE 1000 은 1000 cd/m^2 의 동작 발광 밀도에서의 외부 양자 효율성을 나타낸다.

- [0210] 롤 오프 (roll-off) 는, 500 cd/m^2 에서의 EQE 로 계산된 5000 cd/m^2 에서의 EQE 로 정의되고, 즉 높은 값은 높은 발광 밀도에서의 작은 효율성 하락에 대응하며, 이것이 이롭다.
- [0211] 수명 (LT) 은, 소정의 전류에서의 동작시 발광 밀도가 초기 발광 밀도로부터 소정의 비율 (L1) 로 하락한 이후의 시간으로 정의된다. 표 2 에서의 $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$, $L1 = 80\%$ 의 표현은, 10 mA/cm^2 에서의 동작시 발광 밀도가 시간 (LT) 이후 초기 값의 80% 로 하락한다는 것을 의미한다.
- [0212] 에미션층에 채용된 방출 도펀트는 S_1 과 T_1 사이의 에너지 분리가 0.09 eV 인 화합물 D1 이거나, 또는 S_1 과 T_1 사이의 에너지 분리가 0.06 eV 인 화합물 D2 이다.
- [0213] 다양한 OLED들의 데이터가 표 2 에 요약된다. 예들 V1-V10 은 종래 기술에 따른 비교예들이고, 예들 E1-E19 는 본 발명에 따른 OLED들의 데이터를 나타낸다.
- [0214] 본 발명에 따른 화합물들의 이점들을 예시하기 위해서 실시예들 중 일부가 보다 상세히 설명된다. 하지만, 이것은 단지 표 2에 나타낸 데이터의 선택을 나타내는 것임에 유의해야 한다.
- [0215] 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 방출층들에 의해 전압 및 효율성과 관련한 상당한 개선들이 얻어지고, 그 결과 전력 효율성의 상당한 개선이 초래된다. 예를 들어, CBP 와 비교하여 전자 전도성 화합물 IC1 에 의해서 0.6 V 더 낮은 동작 전압, 대략 45% 더 양호한 양자 효율 및 약 70% 더 양호한 전력 효율이 얻어지며, 동시에 롤 오프가 0.60 에서 0.72 로 상당히 개선된다 (예들 V2, E2).
- [0216] 더욱이, 본 발명에 따른 방출층들에 의해 OLED들의 상당히 보다 양호한 수명이 얻어진다. 매트릭스 재료로서 CBP 와 비교하여, 수명은 IC1 의 사용시 약 80% 만큼 증가하고 (예들 V2, E2), 심지어 동일한 구조에서 IC5 의 사용시 140% 만큼 증가한다 (예들 V4, E4).

표 1

표 1 : OLED들의 구조

예	HIL 두께	HTL 두께	IL 두께	EBL 두께	EML 두께	HBL 두께	ETL 두께	EIL 두께
V1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
V2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V7	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V8	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
V9	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
V10	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E7	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E8	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm

[0217]

E9	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E10	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC3:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E11	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E12	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E13	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E14	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E15	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E16	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E17	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E18	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E19	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm

[0218]

표 2

표 2 : OLED 들의 데이터

예.	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² 에서의 CIE x/y	를 오프	L0;j0	L1 %	LT (h)	PLQE %	λ_{exc} nm	t_j μs	t_b μs
V1	5.3	8.2	4.9	2.6%	0.27/0.58	0.43	10mA/cm ²	90	107	100	350	7	4.5
V2	4.2	44	33	14.1%	0.25/0.58	0.60	10mA/cm ²	80	23	100	350	7	4.5
V3	6.7	4.9	2.3	1.6%	0.26/0.56	0.65	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V4	7.8	4.2	1.7	1.4%	0.27/0.55	0.63	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V5	6.8	4.3	2.0	1.4%	0.27/0.54	0.53	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V6	5.1	44	27	13.6%	0.27/0.58	0.73	10mA/cm ²	80	21	100	350	7	4.5
V7	4.1	49	38	15.4%	0.27/0.58	0.63	10mA/cm ²	80	34	100	350	7	4.5
V8	8.1	20	7.6	6.7%	0.49/0.49	0.64	10mA/cm ²	80	14	43	350	6	5.1
V9	9.2	12.5	4.3	4.7%	0.49/0.47	0.72	10mA/cm ²	80	5	43	350	6	5.1
V10	8.1	14.6	5.7	6.3%	0.54/0.45	0.71	10mA/cm ²	80	25	35	350	5	4.9
E1	4.3	18.7	13.7	5.9%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm ²	90	131	92	350	7	5.4
E2	3.6	65	56	20.8%	0.25/0.58	0.72	10mA/cm ²	80	44	92	350	7	5.4
E3	4.3	12.1	8.9	3.8%	0.33/0.58	0.67	10mA/cm ²	90	178	57	350	4	4.0
E4	3.5	43	39	13.3%	0.32/0.58	0.66	10mA/cm ²	80	63	57	350	4	4.0
E5	3.3	67	64	21.0%	0.26/0.58	0.79	10mA/cm ²	80	28	92	350	7	5.4
E6	4.1	17.2	13.2	5.4%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm ²	80	12	92	350	7	5.4

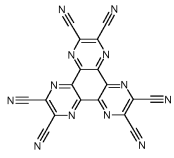
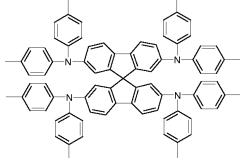
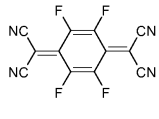
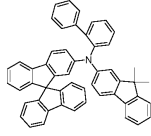
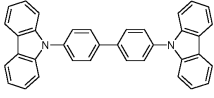
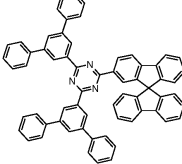
[0219]

E7	3.2	56	56	17.6%	0.27/0.58	0.75	10mA/cm ²	80	22	92	350	7	5.4
E8	3.9	65	53	20.1%	0.27/0.59	0.79	10mA/cm ²	80	30	92	350	7	5.4
E9	3.6	68	59	21.5%	0.26/0.58	0.73	10mA/cm ²	80	52	92	350	7	5.4
E10	3.2	52	52	15.7%	0.31/0.60	0.71	10mA/cm ²	80	88	77	350	7	7.0
E11	5.3	27	16	9.6%	0.51/0.48	0.80	10mA/cm ²	80	69	41	350	7	4.6
E12	7.0	15.0	6.7	5.6%	0.50/0.48	0.84	10mA/cm ²	80	15	41	350	7	4.6
E13	5.9	16.2	8.6	7.3%	0.55/0.44	0.80	10mA/cm ²	80	95	33	350	6	6.2
E14	8.1	14.4	5.6	5.8%	0.52/0.46	0.77	10mA/cm ²	80	68	37	350	6	5.3
E15	9.2	10.5	3.6	4.3%	0.51/0.46	0.81	10mA/cm ²	80	26	37	350	6	5.3
E16	8.0	12.7	5.0	5.7%	0.54/0.44	0.80	10mA/cm ²	80	76	29	350	6	5.0
E17	5.8	20	10.8	7.8%	0.52/0.47	0.76	10mA/cm ²	80	165	46	368	7	4.3
E18	7.1	15.5	6.9	6.1%	0.51/0.47	0.79	10mA/cm ²	80	31	46	368	7	4.3
E19	6.4	14.5	7.2	6.5%	0.55/0.44	0.78	10mA/cm ²	80	210	37	370	7	4.6

[0220]

표 3

표 3 : OLED용 재료들의 구조식들

	
<p>HAT</p>	<p>SpA1</p>
	
<p>F4T</p>	<p>SpMA1</p>
	
<p>CBP</p>	<p>ST2</p>

[0221]

<p>BCP</p>	<p>LiQ</p>
<p>IC1</p>	<p>IC5</p>
<p>D1</p>	<p>IC2</p>
<p>IC3</p>	<p>D2</p>
<p>TPBI</p>	<p>L1</p>

[0222]

<p>IC6</p>	

[0223]

표 4

표 4: 관련 재료들의 HOMO, LUMO, T₁, S₁

재료	방법	HOMO (eV)	LUMO (eV)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)
D1	org.	-6.11	-3.40	2.50	2.41
D2	org.	-5.92	-3.61	2.09	2.03
CBP	org.	-5.67	-2.38	3.59	3.11
BCP	org.	-6.15	-2.44	3.61	2.70
IC1	org.	-5.79	-2.83	3.09	2.69
IC5	org.	-5.56	-2.87	2.87	2.72
IC3	org.	-5.62	-2.75	3.02	2.75
SpA1	org.	-4.87	-2.14	2.94	2.34
SpMA1	org.	-5.25	-2.18	3.34	2.58
IC2	org.	-5.40	-2.11	3.24	2.80
HAT	org.	-8.86	-4.93		
F4T	org.	-7.91	-5.21		
ST2	org.	-6.03	-2.82	3.32	2.68
LiQ	organom.	-5.17	-2.39	2.85	2.13
TPBI	org.	-6.26	-2.48	3.47	3.04
L1	org.	-6.09	-2.80	2.70	3.46
IC6	org.	-5.87	-2.85	2.72	3.14

[0224]

专利名称(译)	标题：具有热活化延迟荧光材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020150140322A	公开(公告)日	2015-12-15
申请号	KR1020157031344	申请日	2014-03-18
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	STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립 PARHAM AMIR HOSSAIN 파르함아미르호싸인 PFLUMM CHRISTOF 플룸크리슈토프 JATSCH ANJA 야치안야 KAISER JOACHIM 카이저요아힘		
发明人	슈퇴셀필립 파르함아미르호싸인 플룸크리슈토프 야치안야 카이저요아힘		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/56 H01L2251/552 H01L51/5004 H01L2924/12044 H01L51/0003 H01L51/0004 H01L51/005 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0077 H01L51/5016 H01L51/5096		
优先权	2013001797 2013-04-08 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，其包含至少一种电子导电材料和具有单一抗三重态间隔的小发射材料的混合物。 凯撒约阿希姆

