



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월11일

(11) 등록번호 10-1877581

(24) 등록일자 2018년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 213/00* (2006.01)
C07D 401/00 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7001306
(22) 출원일자(국제) 2011년06월16일
심사청구일자 2016년06월16일
(85) 번역문제출일자 2013년01월17일
(65) 공개번호 10-2013-0120445
(43) 공개일자 2013년11월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/059990
(87) 국제공개번호 WO 2011/157779
국제공개일자 2011년12월22일
(30) 우선권주장
10166509.9 2010년06월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100045462 A*
JP2008127326 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유디씨 아일랜드 리미티드
아일랜드 더블린 15 발리쿨린 블랜차즈타운 코퍼
레이트 파크 2
(72) 발명자
와따나베, 소이치
독일 68165 만하임 베르테르스트라쎄 17
셀드크네히트, 크리스티안
미국 92124 캘리포니아주 샌 디에고 패이잔 웨이
11442
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 광장리앤고

전체 청구항 수 : 총 16 항

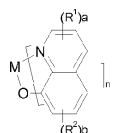
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **피리딘 화합물 및 8-히드록시퀴놀리노레이토 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 착물의 층을 포함하는 유기 전자 소자**

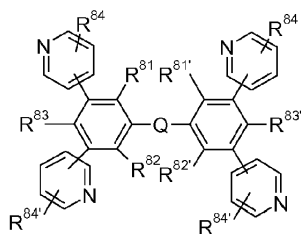
(57) 요약

본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된 유기 층을 포함하며, 여기서 유기 층은 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.

<화학식 I>



<화학식 II>



화학식 I 및 II의 화합물을 포함하는 유기 층이 OLED의 전자 수송 층을 구성하는 경우, 우수한 수명, 전력 효율, 양자 효율 및/또는 낮은 작동 전압을 갖는 유기 발광 소자 (OLED)가 수득된다.

(72) 발명자

바겐블라스트, 게르하르트

독일 67157 바헨하임 암 유테낙커 8

레나르츠, 크리스티안

독일 67105 쉬페르스타트 한스-푸르만-스트라쎄 24

볼레브, 하인츠

스위스 체하-4232 페렌 스타이넨빌스트라쎄 173

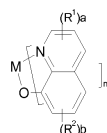
명세서

청구범위

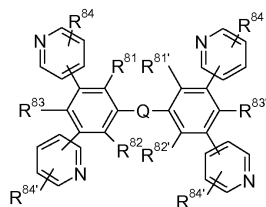
청구항 1

제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된 유기 층을 포함하며, 여기서 유기 층은 하기 화학식 I의 유기 금속 착물 및 하기 화학식 II의 화합물을 포함하고, 이때 상기 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 유기 층이, 전자 수송 층을 구성하는, 유기 전자 소자.

<화학식 I>



<화학식 II>



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 F, C_1-C_8 알킬, 또는 하나 이상의 C_1-C_8 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{18} 아릴이거나,

두 치환기 R^1 및/또는 R^2 는 조합되어, 하나 이상의 C_1-C_8 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 융합된 벤젠 고리 기를 형성하고,

a 및 b는 서로 독립적으로 0, 또는 1 내지 3의 정수이고,

R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , $R^{81'}$, $R^{82'}$, $R^{83'}$ 및 $R^{84'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴이고,

Q는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기이고, 이들 각각은 G에 의해 임의로 치환될 수 있고,

D는 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-SiR^{30,31}-$; $-POR^{32}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 또는 $-C\equiv C-$ 이고,

E는 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25,26}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25,26}R^{26}$; $-CN$; 또는 F이고, G는 E, C_1-C_{18} 알킬, D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{18} 알콕시, 또는 E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시이고, 여기서

R^{23} 및 R^{24} 는 서로 독립적으로 H, C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{25} 및 R^{26} 은 함께 5 또는 6원 고리를 형성하고, R^{27} 및 R^{28} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{29} 는 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{30} 및 R^{31} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이고,

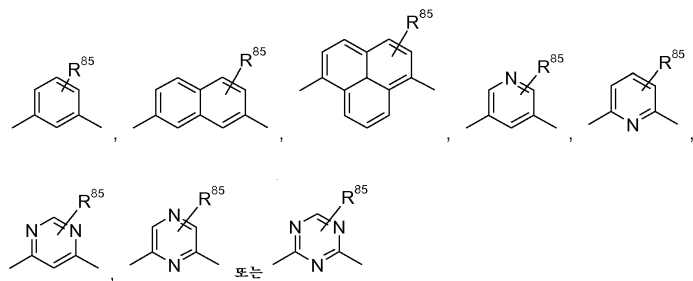
R^{32} 는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이고,

M은 알칼리 금속 원자 또는 알칼리 토금속 원자이고,

M이 알칼리 금속 원자인 경우, n은 1이고, M이 알칼리 토금속 원자인 경우, n은 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, Q가 하기 화학식의 기인 유기 전자 소자.

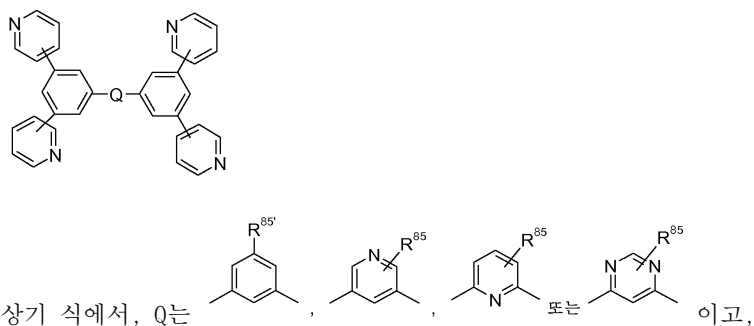


상기 식에서, R^{85} 는 H, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴이고, D, E 및 G는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 II의 화합물이 하기 화학식 IIb의 화합물인 유기 전자 소자.

<화학식 IIb>

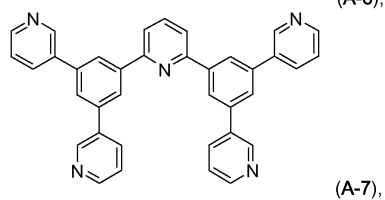
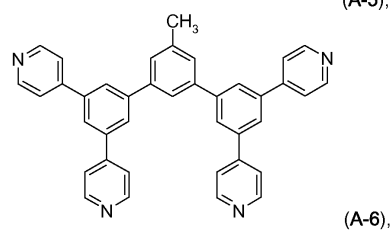
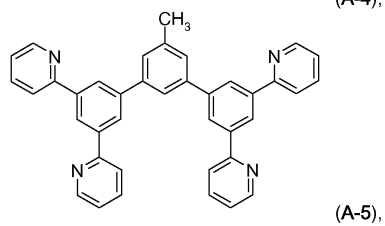
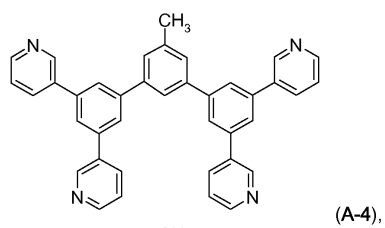
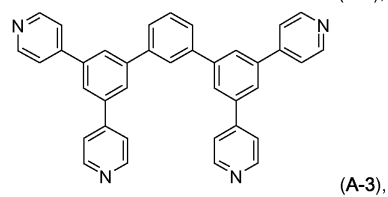
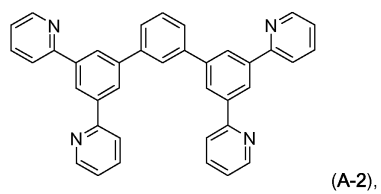
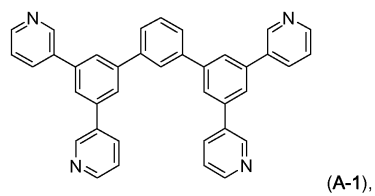


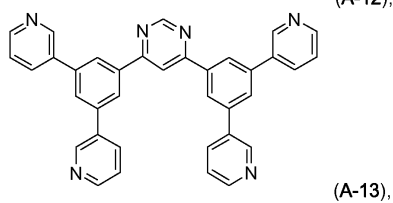
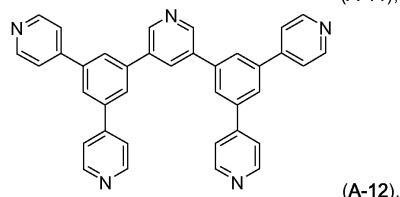
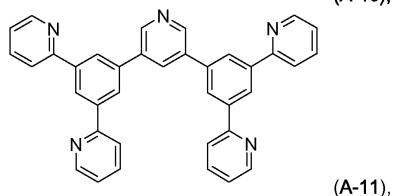
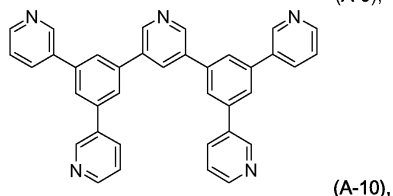
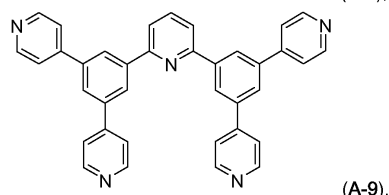
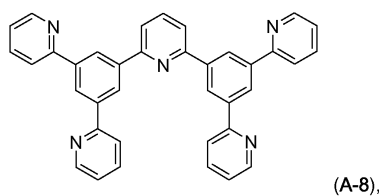
R^{85} 는 H 또는 C_1-C_{18} 알킬이고,

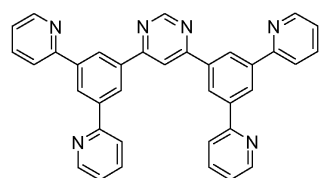
$R^{85'}$ 는 H, C_1-C_{18} 알킬, 또는 이다.

청구항 4

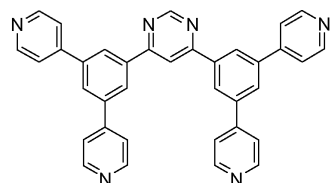
제3항에 있어서, 화학식 IIb의 화합물이 하기 화학식의 화합물인 유기 전자 소자.



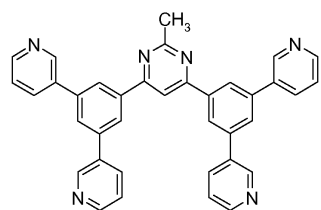




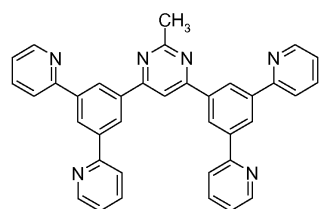
(A-14),



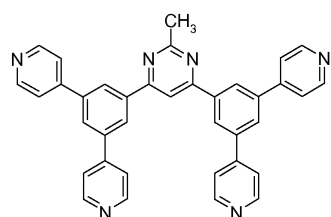
(A-15),



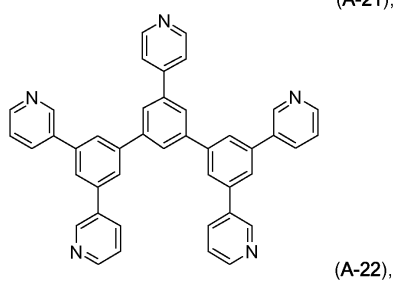
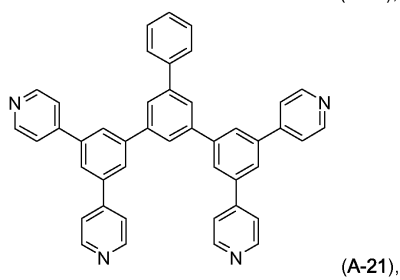
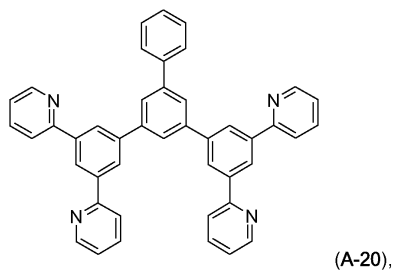
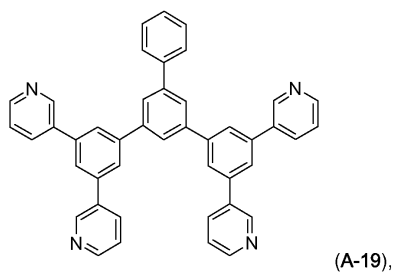
(A-16),

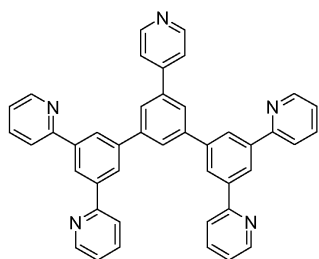


(A-17),

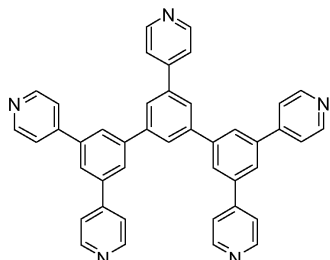


(A-18),

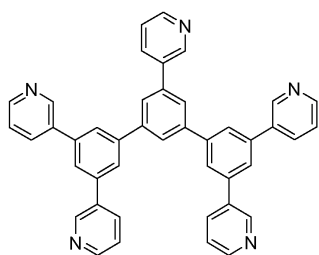




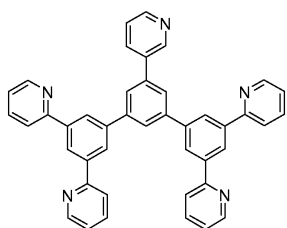
(A-23),



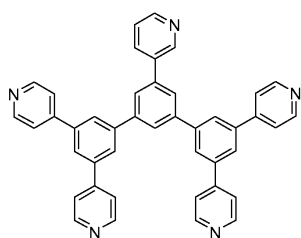
(A-24),



(A-25),



(A-26) 또는



(A-27)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, M이 Li, Na 또는 K이고 n이 1인 유기 전자 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 I의 화합물이 하기 화학식 Liq의 화합물인 유기 전자 소자.

<화학식 Liq>



청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 전극은 애노드이고, 제2 전극은 캐소드이고, 상기 유기 전자 소

자는 정공 주입 층, 정공 수송 층, 발광층, 정공 및 여기자 차단 층, 및 전자 주입 층을 추가로 포함하는 유기 발광 소자인, 유기 전자 소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 전자 수송 층이 하기 화학식 Liq의 화합물 및 화학식 A-1의 화합물의 혼합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자.

<화학식 Liq>



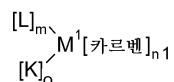
청구항 9

제7항에 있어서, 전자 주입 층이 플루오린화칼륨을 포함하거나, 또는 이로 이루어진 것인 유기 전자 소자.

청구항 10

제7항에 있어서, 발광 층이 하기 화학식 IX의 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자.

<화학식 IX>



상기 식에서, 기호는 하기 의미를 가짐:

M^1 은, 각각의 금속 원자에 관해 가능한 임의의 산화 상태의 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원자이고;

카르벤은 비하전 또는 일음이온성 및 일좌배위, 이좌배위 또는 삼좌배위일 수 있는 카르벤 리간드이고, 카르벤 리간드는 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

L은 일음이온성 또는 이음이온성 리간드이고, 이는 일좌배위 또는 이좌배위일 수 있고;

K는 포스핀; 포스포네이트 및 그의 유도체, 아르세네이트 및 그의 유도체; 포스파이트; CO; 피리딘; 니트릴 및 M^1 과 π 착물을 형성하는 공액 디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 비하전 일좌배위 또는 이좌배위 리간드이고;

$n1$ 은 카르벤 리간드의 개수이고, 여기서 $n1$ 은 1 이상이고, $n1 > 1$ 인 경우 화학식 I의 착물 중 카르벤 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고;

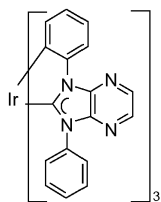
m 은 리간드 L의 개수이고, 여기서 m 은 0 또는 ≥ 1 일 수 있고, $m > 1$ 인 경우 리간드 L은 동일 또는 상이할 수 있고;

o 는 리간드 K의 개수이고, 여기서 o 는 0 또는 ≥ 1 일 수 있고, $o > 1$ 인 경우 리간드 K는 동일 또는 상이할 수 있고;

여기서, $n1 + m + o$ 의 합은 금속 원자의 산화 상태 및 배위 수 및 리간드 카르벤, L 및 K의 텐티시티 및 또한 리간드, 카르벤 및 L의 전하에 따라 좌우되고, 단 $n1$ 은 1 이상이다.

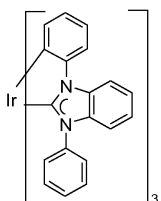
청구항 11

제10항에 있어서, 화학식 IX의 화합물이 하기 화학식의 화합물인 유기 전자 소자.



청구항 12

제7항에 있어서, 정공 수송 층이 몰리브데넘 산화물 (MoO_x) 또는 루테튬 산화물 (ReO_x)로 도핑된 하기 화학식의 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자.



청구항 13

제1항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 유기 금속 착물 및 제1항에 정의된 바와 같은 화학식 II의 화합물을 포함하는 유기 층.

청구항 14

제13항에 있어서, 유기 전자 소자에서 사용되는 유기 층.

청구항 15

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유기 전자 소자를 포함하는 장치.

청구항 16

제13항에 따른 유기 층을 포함하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된 유기 층을 포함하며, 여기서 유기 층은 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.

배경 기술

[0002] WO10072300은 트리아진 유도체를 전자 수송 물질로서 임의로 유기 알칼리 금속 화합물과 조합하여 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다. 유기 알칼리 금속 화합물의 예로서 리튬 퀴놀레이트가 언급된다.

[0003] 문헌 [M. Thelakkat et al., Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019]에는 리튬-퀴놀레이트 착물, 8-히드록시퀴놀리노레이트리튬 (LiQ) 및 2-메틸-8-히드록시퀴놀리노레이트리튬 (LiMeQ)의 합성 및 정공 수송 물질 (HTL)로서 N,N"-비스(*p*-메톡시페닐)-N,N'-디페닐벤지딘 (DMeOTPD)과 조합하여 통상적인 2-층 유기 발광 다이오드에서의 발광체 및 전자 주입/수송 물질로서의 그의 용도가 기재되어 있다. 리튬 착물은 또한 발광체 물질로서 8-히드록시퀴놀리노레이트-Al(III) (AlQ_3)과 조합하여 계면 물질로서 조사되었다. 리튬 착물은 AlQ_3 과 알루미늄 사이의

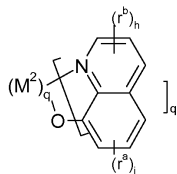
얇은 계면층으로서 사용되는 경우 최적화된 인듐-주석 산화물 (ITO)/DMeOTPD/Alq₃/Al 소자의 효율을 상당히 증가시킨다. 리튬 퀴놀레이트를 사용하는 소자 특성의 개선은 LiF 염을 사용하여 수득된 것과 유사하다.

[0004]

문헌 [Z.L. Zhang et al., Synthetic Metals 158 (2008) 810-814]에는 전자 수송 층 (ETL)으로서 8-히드록시-퀴놀리네이트 리튬 도핑된 4',7-디페닐-1,10-페난트롤린, 및 정공 수송 층 (HTL)으로서 테트라플루로-테트라시아노-퀴노디메탄 도핑된 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민을 갖는 유기 발광 다이오드가 기재되어 있다. 참조된 소자 (도핑 없이)와 비교하여, p-i-n 소자의 전류 효율 및 전력 효율은 각각 대략 51% 및 89%까지 향상된다. 이러한 개선은 발광 구역에서의 수송 층의 개선된 전도도 및 효율적인 전하 평형에 기인한 것이다.

[0005]

US2007252521A1에는 캐소드, 애노드를 포함하며, 그 사이에 발광 층 (LEL)을 갖는 전계발광 소자로서, 당해 소자가 LEL의 캐소드 측에 전자 수송 층 (ETL) 및 캐소드 측에 ETL에 근접한 유기 전자 주입 층 (EIL)을 추가 포함하고, 여기서 ETL이 2-, 9-, 및 10-위치에서 방향족 기를 함유하는 모노안트라센 화합물을 함유하는 것이 기재되어 있다.

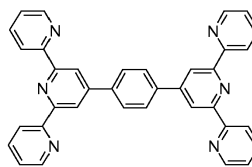


[0006]

화학식 (6b)에 의해 나타내지는 물질은 전자 주입 층에 포함될 수 있다. M²는 알칼리 또는 알칼리 토금속을 나타낸다. r^a 및 r^b는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고, 단 2개의 치환기가 조합되어 융합된 고리 기를 형성할 수 있다. 이러한 치환기의 예는 메틸 기, 페닐 기, 플루오로 치환기, 및 2개의 치환기를 조합하여 형성된 융합된 벤젠 고리 기를 포함한다. h 및 i는 독립적으로 1 내지 3이고, q는 1 내지 6의 정수이다.

[0007]

화학식 (6b)의 물질의 예는 리튬 퀴놀레이트이다. 한 실시양태에서, 8-히드록시퀴놀레이트 기의 리튬 착물을



전자 주입 층에 포함시킨다. 2,2'-비피리딜 물질, 예를 들어

등을 전자 주입 층에 포

함시킬 수 있다.

발명의 내용

[0008]

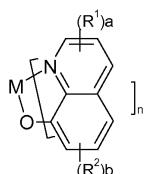
본 발명의 목적은 우수한 효율, 우수한 작동 수명 및 열 응력에 대한 높은 안정성, 및 낮은 작동 전압을 나타내는 유기 전자 소자, 특히 유기 발광 소자를 제공하는 것이었다.

[0009]

상기 목적은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된 유기 층을 포함하며, 여기서 유기 층이 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자에 의해 해결되었다.

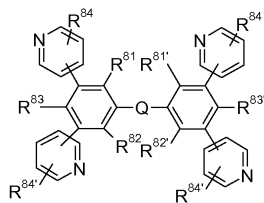
[0010]

<화학식 I>



[0011]

[0012] <화학식 II>



[0013]

[0014] 상기 식에서,

[0015] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 F, C_1-C_8 알킬, 또는 하나 이상의 C_1-C_8 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{18} 아릴이거나,

[0016] 두 치환기 R^1 및/또는 R^2 는 조합되어, 하나 이상의 C_1-C_8 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 융합된 벤젠 고리 기를 형성하고,

[0017] a 및 b는 서로 독립적으로 0, 또는 1 내지 3의 정수이고,

[0018] R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , $R^{81'}$, $R^{82'}$, $R^{83'}$ 및 $R^{84'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴이고;

[0019] Q는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기이고, 이들 각각은 G에 의해 임의로 치환될 수 있고;

[0020] D는 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-SiR^{30}R^{31}-$; $-POR^{32}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 또는 $-C\equiv C-$ 이고;

[0021] E는 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; 또는 F이고; G는 E, C_1-C_{18} 알킬, D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{18} 알콕시, 또는 E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시이고, 여기서

[0022] R^{23} 및 R^{24} 는 서로 독립적으로 H, C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고;

[0023] R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고;

[0024] R^{25} 및 R^{26} 은 함께 5 또는 6원 고리를 형성하고, R^{27} 및 R^{28} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고;

[0025] R^{29} 는 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고;

[0026] R^{30} 및 R^{31} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이고;

[0027] R^{32} 는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이고;

[0028] M은 알칼리 금속 원자 또는 알칼리 토금속 원자이고,

[0029] M이 알칼리 금속 원자인 경우, n은 1이고, M이 알칼리 토금속 원자인 경우, n은 2이다.

[0030] 화학식 I 및 II의 화합물을 포함하는 유기 층이 OLED의 전자 수송 층을 구성하는 경우, 우수한 수명, 전력

효율, 양자 효율 및/또는 낮은 작동 전압을 갖는 OLED가 수득된다.

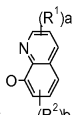
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

M의 예는 Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr 또는 Ba이다. Li, Na 및 K이 바람직하고, Li이 가장 바람직하다. 화학식 I의 금속 착물의 예는 8-히드록시퀴놀리노레이트 리튬 (Liq) 및 2-메틸-8-히드록시퀴놀리



노레이트 리튬 (LiMeq)이다. 가장 바람직한 금속 착물은 (Liq)이고, 이는 단일 종(species)으로서, 또는 다른 형태, 예컨대 Li_gQ_g (여기서 g는 정수임), 예를 들어 Li_6Q_6 으로 존재할 수 있다. Q는 8-히드록시퀴놀



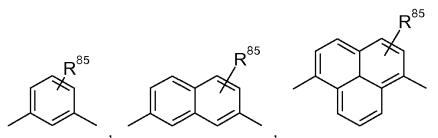
레이트 리간드 또는 8-히드록시퀴놀레이트 ($(R')^b$)의 유도체를 나타낸다.

[0032]

R^{81} , R^{82} , R^{83} , 및 R^{84} 는 바람직하게는 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - C_{18} 알킬, 보다 바람직하게는 H이다. $R^{81'}$, $R^{82'}$, $R^{83'}$, 및 $R^{84'}$ 는 바람직하게는 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - C_{18} 알킬, 보다 바람직하게는 H이다.

[0033]

Q는 바람직하게는 화학식

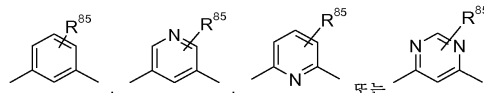


[0034]

의 기이고, 여기서 R^{85} 는 H, C_1 - C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴이고, D, E 및 G는 상기 정의된 바와 같다.

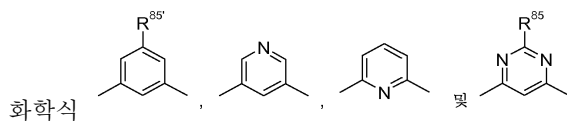
[0035]

화학식 II의 화합물이 훨씬 보다 바람직하고, 여기서 Q는 화학식 의 기이고, R^{85} 는 H, C_1 - C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴이고, D, E 및 G는 상기 정의된 바와 같다.



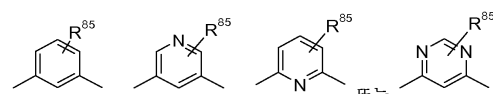
[0036]

화학식 의 기가 가장 바람직하다.



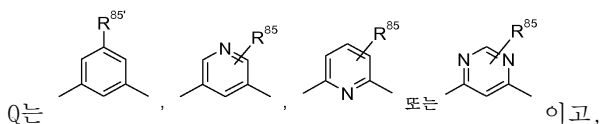
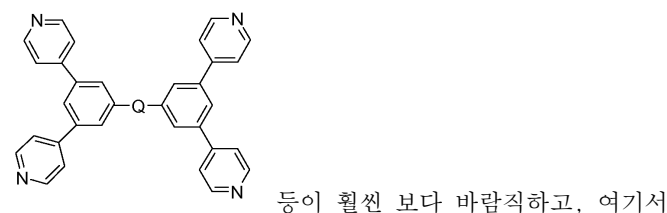
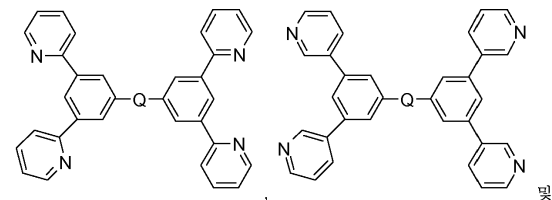
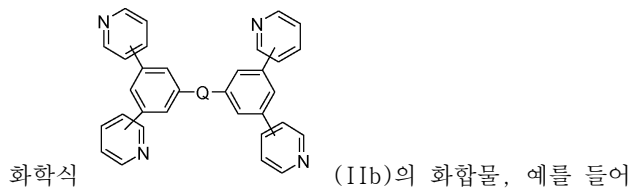
[0037]

화학식 (IIa)의 화합물이 바람직하고, 여기서, Q는 화학식

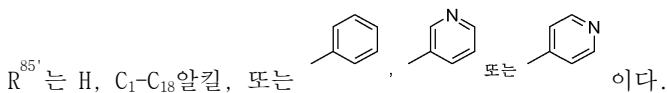


의 기이고, R^{85} 는 H, C_1 - C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴이고, D, E 및 G는 상기 정의된 바와 같다. 상기 실시양태에서 R^{81} , R^{82} , R^{83} , 및 R^{84} 는 바람직하게는 서로

독립적으로 H 또는 C₁-C₁₈알킬이다.



[0042] R⁸⁵는 H 또는 C₁-C₁₈알킬이고,



[0044] 특히 바람직한 화학식 II의 화합물은 화합물 A-1 내지 A-27이다. 특허청구범위 제4항을 참조한다. 화합물 A-1은 현재 가장 바람직하다.

[0045] 특히 바람직한 실시양태에서 유기 층, 특히 전자 수송 층은 화학식 (Liq)의 화합물과 화합물 A-1의 혼합물을 포함한다.

[0046] 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 바람직하게는, 애노드, 정공 주입 층, 정공 수송 층, 발광 층, 정공 및 여기자(exciton) 차단 층, 전자 수송 층, 전자 주입 층 및 캐소드를 포함하며, 여기서 화학식 I 및 II의 화합물을 포함하는 유기 층이 전자 수송 층을 구성하는 것인 유기 발광 소자 (OLED)이다. 여기자 차단 층은 정공 수송 층과 발광 층 사이에 배치될 수 있다.

[0047] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 전자 수송 층에 관한 것이다.

[0048] 화학식 I의 유기 금속 착물은 OLED의 유기 층, 특히 전자 수송 층에 화학식 I 및 II의 화합물의 양을 기준으로 99 내지 1 중량%, 바람직하게는 75 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 약 50 중량%의 양으로 함유된다.

[0049] 화학식 II의 화합물의 합성은 문헌 [J. Kido et al., Chem. Commun. (2008) 5821-5823], [J. Kido et al., Chem. Mater. 20 (2008) 5951-5953] 및 JP2008-127326에 기재되어 있거나, 거기에 기재된 방법과 유사하게 행할 수 있다.

[0050] 화학식 I의 화합물의 합성은 예를 들어 문헌 [Christoph Schmitz et al. Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019] 및 W000/32717에 기재되어 있거나, 거기에 기재된 방법과 유사하게 행할 수 있다.

- [0051] C_1-C_{18} 알킬은 전형적으로, 가능한 경우, 선형 또는 분지형이다. 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다. C_1-C_8 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸-프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실이다. C_1-C_4 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸이다.
- [0052] C_1-C_{18} 알콕시 기는 직쇄 또는 분지된 알콕시 기, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 tert-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C_1-C_8 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, n-펜틸옥시, 2-펜틸옥시, 3-펜틸옥시, 2,2-디메틸프로폭시, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥실옥시, 바람직하게는 C_1-C_4 알콕시, 예컨대 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시이다.
- [0053] C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, 특히 C_1-C_4 퍼플루오로알킬은 분지형 또는 비분지형 라디칼, 예를 들어 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_3CF_3$, 및 $-C(CF_3)_3$ 등이다.
- [0054] 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴(C_6-C_{18} 아릴)은 전형적으로 페닐, 4-메틸페닐, 4-메톡시페닐, 나프틸, 특히 1-나프틸 또는 2-나프틸, 비페닐릴, 테르페닐릴, 피레닐, 2- 또는 9-플루오레닐, 페난트릴 또는 안트릴이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.
- [0055] C_2-C_{20} 헤테로아릴은 5 내지 7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합 고리 시스템을 나타내며, 여기서 질소, 산소 또는 황은 가능한 헤테로 원자이고, 전형적으로, 적어도 6개의 공액 π -전자를 갖는 5 내지 30개의 원자를 갖는 헤테로시클릭기, 예컨대 티에닐, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 비피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴놀라지닐, 퀴나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤조사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.
- [0056] C_6-C_{24} 아릴(C_6-C_{18} 아릴) 및 C_2-C_{20} 헤테로아릴 기는 바람직하게는 하나 이상의 C_1-C_8 알킬 기에 의해 치환된다.
- [0057] 아릴렌 라디칼의 예는 페닐렌, 나프틸렌, 페날레닐렌, 안트라실렌 및 페난트릴렌이고, 이는 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다. 바람직한 아릴렌 라디칼은 1,3-페닐렌이고, 이는 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다.
- [0058] 헤테로아릴렌 라디칼의 예는 1,3,4-티아디아졸-2,5-일렌, 1,3-티아졸-2,4-일렌, 1,3-티아졸-2,5-일렌, 2,4-티오펜렌, 2,5-티오펜렌, 1,3-옥사졸-2,4-일렌, 1,3-옥사졸-2,5-일렌 및 1,3,4-옥사디아졸-2,5-일렌, 2,5-인테닐렌, 2,6-인테닐렌, 특히 피라지닐렌, 피리디닐렌, 피리미디닐렌, 및 트리아졸릴렌이고, 이는 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다. 바람직한 헤테로아릴렌 라디칼은 2,6-피라지닐렌, 3,5-피리디닐렌, 2,6-피리디닐렌, 4,6-피리미디닐렌, 및 2,6-트리아졸릴렌이고, 이는 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다.
- [0059] D는 바람직하게는 $-CO-$, $-COO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-NR^{25}-$ 이고, 여기서 R^{25} 는 C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 sec-부틸 또는 C_6-C_{18} 아릴, 예컨대 페닐, 톨릴, 나프틸 또는 비페닐릴이다.

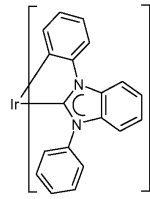
- [0060] E는 바람직하게는 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{25}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{25}$; 또는 $-CN$ 이고; 여기서 R^{25} , R^{27} , R^{28} 및 R^{29} 는 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실, 또는 C_6-C_{18} 아릴, 예컨대 페닐, 톨릴, 나프틸 또는 비페닐일이고, 이는 임의로 치환될 수 있다.
- [0061] G는 E와 동일한 선호도를 갖거나, C_1-C_{18} 알킬, 특히 C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실이거나, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, 예를 들어 $-CF_3$ 등이다.
- [0062] 본 출원의 유기 전자 소자는, 예를 들어 유기 태양 전지 (유기 광기전), 스위칭 소자, 예컨대 유기 트랜지스터, 예를 들어 유기 FET 및 유기 TFT, 유기 발광 전계 효과 트랜지스터 (OLEFET) 또는 유기 발광 다이오드 (OLED)이고, OLED가 바람직하다.
- [0063] 본 출원은, 유기 전자 소자에서의 유기 층, 특히 전자 수송 층으로서 화학식 II의 화합물과 조합된 화학식 I의 유기 금속 착물의 용도에 관한 것이다.
- [0064] 따라서, 본 출원은 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 유기 층, 특히 전자 수송 층에 관한 것이다.
- [0065] 유기 전자 소자의 적합한 구조는 당업자에게 공지되어 있고 하기에 구체화되어 있다.
- [0066] 유기 트랜지스터는 일반적으로 정공 수송 능력 및/또는 전자 수송 능력을 갖는 유기 층으로부터 형성된 반도체 층; 전도성 층으로부터 형성된 게이트 전극; 및 반도체 층과 전도성 층 사이에 도입된 절연 층을 포함한다. 소스 전극 및 드레인 전극을 이러한 배치로 설치하여 트랜지스터 소자를 제조한다. 또한, 당업자에게 공지된 추가의 층을 유기 트랜지스터에 존재시킬 수 있다.
- [0067] 유기 태양 전지 (광전 변환 소자)는 일반적으로, 평행으로 배치된 2개의 플레이트-유형 전극 사이에 존재하는 유기 층을 포함한다. 유기 층은 콤(comb)-유형 전극상에 배열될 수 있다. 유기 층의 부위와 관련하여 특별한 제한은 없으며 전극의 물질과 관련하여 특별한 제한은 없다. 그러나, 평행으로 배치된 플레이트-유형 전극이 사용될 경우, 적어도 1개의 전극이 바람직하게는 투명 전극, 예를 들어 ITO 전극 또는 불소-도핑된 주석 산화물 전극으로부터 형성된다. 유기 층은 2개의 서브층(sublayer), 즉 p-유형 반도체 특성 또는 정공 수송 능력을 갖는 층, 및 n-유형 반도체 특성 또는 전자 수송 능력을 갖도록 형성된 층으로부터 형성된다. 또한, 당업자에게 공지된 추가의 층을 유기 태양 전지에 존재시키는 것이 가능하다. 전자 수송 능력을 갖는 층은 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0068] 본 발명은 추가로, 애노드 An 및 캐소드 Ka, 애노드 An과 캐소드 Ka 사이에 배치된 발광 층 E, 캐소드 Ka와 발광 층 E 사이에 배치된 전자 수송 층, 및 적절한 경우, 정공/여기자에 관한 적어도 1개의 차단 층, 전자/여기자에 관한 적어도 1개의 차단 층, 적어도 1개의 정공 주입 층, 적어도 1개의 정공 수송 층 및 적어도 1개의 전자 주입 층으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 추가의 층을 포함하며, 여기서 전자 수송 층이 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.
- [0069] 본 발명의 OLED의 구조
- [0070] 따라서 본 발명의 유기 발광 다이오드 (OLED)는 일반적으로 하기 구조를 갖는다.
- [0071] 애노드 (An) 및 캐소드 (Ka), 애노드 (An)와 캐소드 (Ka) 사이에 배치된 발광 층 E 및 캐소드 Ka와 발광 층 E 사이에 배치된 전자 수송 층.
- [0072] 본 발명의 OLED는, 예를 들어 - 바람직한 실시양태에서 - 하기 층으로부터 형성될 수 있다.
- [0073] 1. 애노드
- [0074] 2. 정공 수송 층
- [0075] 3. 발광 층
- [0076] 4. 정공/여기자에 관한 차단 층
- [0077] 5. 전자 수송 층

- [0078] 6. 캐소드
- [0079] 상기 언급된 구조와 상이한 층 배열이 또한 가능하고, 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, OLED가 언급된 층 모두를 갖는 것은 아닐 수 있고; 예를 들어, 층 (1), (3), (4), (5) 및 (6)을 갖는 OLED가 마찬가지로 적합하다. 또한, OLED는 정공 수송 층 (2)과 발광 층 (3) 사이에 전자/여기자에 관한 차단 층을 가질 수 있다.
- [0080] 게다가, 복수의 상기 언급된 기능 (전자/여기자 차단제, 정공/여기자 차단제, 정공 주입, 정공 수송, 전자 주입, 전자 수송)이 한 층에 조합되어 있고, 예를 들어 당해 층에 존재하는 단일 물질에 의해 추정되는 것이 가능하다. 예를 들어, 정공 수송 층에 사용된 물질은, 한 실시양태에서, 여기자 및/또는 전자를 동시에 차단할 수 있다.
- [0081] 더욱이, 상기 특정된 것 중에서 OLED의 개별 층은 차례차례 2개 이상의 층으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 정공 수송 층은 전극으로부터 정공이 주입되는 층, 및 정공-주입 층에서 발광 층내로 정공을 멀리 수송하는 층으로부터 형성될 수 있다. 전자 수송 층은 마찬가지로 복수의 층, 예를 들어 전극에 의해 전자가 주입되는 층, 및 전자 주입 층으로부터 전자를 받아 이를 발광 층내로 수송하는 층으로 이루어질 수 있다. 언급된 이들 층은 각각 에너지 수준, 열 저항 및 전하 캐리어 이동성, 및 또한 유기 층 또는 금속 전극을 갖는 특정된 층의 에너지 차이와 같은 인자에 따라 선택된다. 당업자는 본 발명에 따라 발광체 물질로서 사용된 유기 화합물에 최적으로 부합되도록 OLED의 구조를 선택할 수 있다.
- [0082] 특히 효율적인 OLED를 수득하기 위하여, 예를 들어, 정공 수송 층의 HOMO (최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital))는 애노드의 작업 기능에 부합되어야 하고, 전자 수송 층의 LUMO (최저 공 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital))는 캐소드의 작업 기능에 부합되어야 하고, 단 상기 언급된 층이 본 발명의 OLED에 존재한다.
- [0083] 애노드 (1)는 양전하 캐리어를 제공하는 전극이다. 이는, 예를 들어, 금속, 다양한 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 다양한 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 물질로부터 형성될 수 있다. 대안적으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적합한 금속은 금속 및 주족(main groups)의 금속, 전이 금속 및 란타노이드의 합금, 특히 원소 주기율표의 Ib, IVa, Va 및 VIa족의 금속, 및 VIIa족의 전이 금속을 포함한다. 애노드를 투명하게 하고자 할 경우, 일반적으로 원소 주기율표 (IUPAC 버전)의 IIb, IIIb 및 IVb족의 혼합된 금속 산화물, 예를 들어 인듐 주석 산화물(ITO)을 사용한다. 마찬가지로 애노드 (1)가, 예를 들어 문헌 [Nature, Vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992)]에 기재된 바와 같이, 유기 물질, 예를 들어 폴리아닐린을 포함하는 것이 가능하다. 애노드와 캐소드 둘 중 적어도 하나는 형성된 광을 방출가능하게 하기 위하여 적어도 부분적으로 투명하여야 한다. 애노드 (1)에 관해 사용된 물질은 바람직하게는 ITO이다.
- [0084] 본 발명의 OLED의 층 (2)에 관해 적합한 정공 수송 물질은, 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 18, pages 837 to 860, 1996]에 개시되어 있다. 정공-수송 분자 및 중합체 둘 다는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있다. 전형적으로 사용되는 정공-수송 분자는 트리스[N-(1-나프틸)-N-(페닐아미노)]트리페닐아민 (1-나프DATA), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (α -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로hexan (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD), 테트라키스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), α -페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민 (TDTA), 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민 (TCTA), N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (β -NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-TPD), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌 (DMFL-TPD), 디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]시클로hexan, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2-디메틸벤지딘, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘, 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄 (F4-TCNQ), 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민, 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민, 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴 (PPDN), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘 (MeO-TPD), 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (MeO-스피로-TPD),

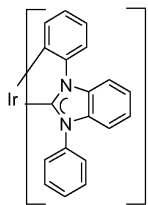
2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (2,2'-MeO-스피로-TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]벤지딘 (NTNPB), N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디페닐아미노)페닐]벤지딘 (NPNPB), N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤젠-1,4-디아민 (β -NPP), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌 (DPFL-TPD), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌 (DPFL-NPB), 2,2',7,7'-테트라키스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-TAD), 9,9-비스[4-(N,N-비스(비페닐-4-일)아미노)페닐]-9H-플루오렌 (BPAPF), 9,9-비스[4-(N,N-비스(나프탈렌-2-일)아미노)페닐]-9H-플루오렌 (NPAPF), 9,9-비스[4-(N,N-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스페닐아미노)페닐]-9H-플루오렌 (NPBAPF), 2,2',7,7'-테트라키스[N-나프탈레닐(페닐)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-2NPB), N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (PAPB), 2,7-비스[N,N-비스(9,9-스피로비플루오렌-2-일)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-5), 2,2'-비스[N,N-비스(비페닐-4-일)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (2,2'-스피로-DBP), 2,2'-비스(N,N-디페닐아미노)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-BPA), 2,2',7,7'-테트라(N,N-디톨릴)아미노스피로비플루오렌 (스피로-TTB), N,N,N',N'-테트라나프탈렌-2-일벤지딘 (TNB), 포르피린 화합물 및 프탈로시아닌, 예컨대 구리 프탈로시아닌 및 티탄 산화물 프탈로시아닌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 전형적으로 사용되는 정공-수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란 및 폴리아닐린으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 마찬가지로 정공-수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체내로 도핑함으로써 정공-수송 중합체를 수득하는 것이 가능하다. 적합한 정공-수송 분자는 상기에서 이미 언급된 분자이다.

[0085]

또한 - 한 실시양태에서 - 카르벤 착물을 정공 수송 물질로서 사용하는 것이 가능하고, 적어도 1개의 정공 수송 물질의 밴드 갭(band gap)은 일반적으로, 사용되는 발광체 물질의 밴드 갭보다 크다. 본 출원의 맥락에서, "밴드 갭"은 삼중선 에너지를 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 카르벤 착물은, 예를 들어, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은



카르벤 착물이다. 적합한 카르벤 착물의 한 예는 화학식 벤즈이미다졸린-2-일리덴-C,C^{2'}) (Ir(dpbic)₃)이며, 이는 예를 들어 WO2005/019373에 개시되어 있다. 바람직하게는, 정공 수송 층은 몰리브데넘 산화물 (MoO_x), 특히 MoO₃, 또는 루테튬 산화물 (ReO_x), 특히 ReO₃으로 도핑된



화학식 [Ir(dpbic)₃]³의 화합물을 포함한다. 도펀트는 도펀트 및 카르벤 착물의 양을 기준으로 0.1 중량%부터, 바람직하게는 1 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 5 중량%의 양으로 함유된다.

[0086]

발광 층 (3)은 적어도 1개의 발광체 물질을 포함한다. 원칙상, 형광 또는 인광 발광체일 수 있고, 적합한 발광체 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 적어도 1개의 발광체 물질은 바람직하게는 인광 발광체이다. 바람직하게 사용되는 인광 발광체 화합물은 금속 착물, 및 특히 금속 Ru, Rh, Ir, Pd 및 Pt의 착물, 특히 Ir의 착물을 기재로 하며, 중요성이 증가되었다.

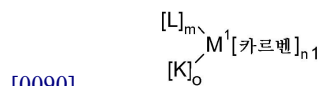
[0087]

본 발명의 OLED에서 사용하기에 적합한 금속 착물은, 예를 들어, 문헌 WO 02/60910 A1, US 2001/0015432 A1, US 2001/0019782 A1, US 2002/0055014 A1, US 2002/0024293 A1, US 2002/0048689 A1, EP 1 191 612 A2, EP 1 191 613 A2, EP 1 211 257 A2, US 2002/0094453 A1, WO 02/02714 A2, WO 00/70655 A2, WO 01/41512 A1, WO 02/15645 A1, WO 2005/019373 A2, WO 2005/113704 A2, WO 2006/115301 A1, WO 2006/067074 A1, WO 2006/056418, WO 2006121811 A1, WO 2007095118 A2, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727, WO2010129323, WO2010056669 및 WO10086089에 기재되어 있다.

[0088]

발광 층은 바람직하게는 화학식 IX의 화합물을 포함하며, 이는 WO 2005/019373 A2에 기재되어 있다.

[0089] <화학식 IX>



[0091] 상기 식에서, 기호는 하기 의미를 가짐:

[0092] M^1 은, 각각의 금속 원자에 관해 가능한 임의의 산화 상태의 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원자이고;

[0093] 카르벤은 비하전 또는 일음이온성 및 일좌배위, 이좌배위 또는 삼좌배위일 수 있는 카르벤 리간드이고, 카르벤 리간드는 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

[0094] L은 일음이온성 또는 이음이온성 리간드이고, 이는 일좌배위 또는 이좌배위일 수 있고;

[0095] K는 포스핀; 포스포네이트 및 그의 유도체, 아르세네이트 및 그의 유도체; 포스파이트; CO; 피리딘; 니트릴 및 M^1 과 π 착물을 형성하는 공액 디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 비하전 일좌배위 또는 이좌배위 리간드이고;

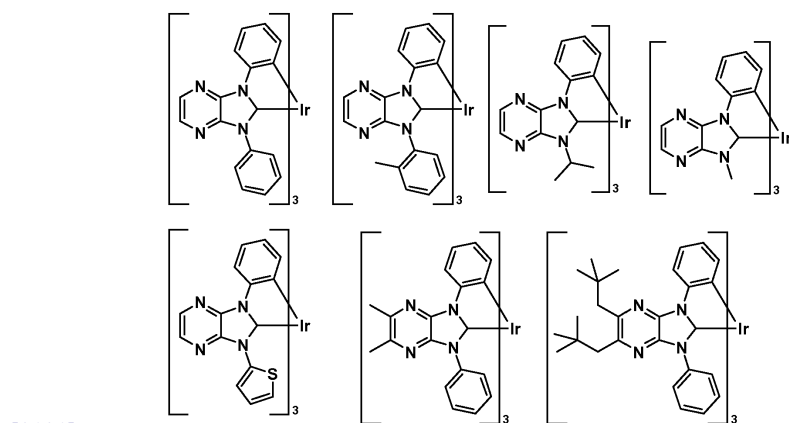
[0096] $n1$ 은 카르벤 리간드의 개수이고, 여기서 $n1$ 은 1 이상이고, $n1 > 1$ 인 경우 화학식 I의 착물 중 카르벤 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고;

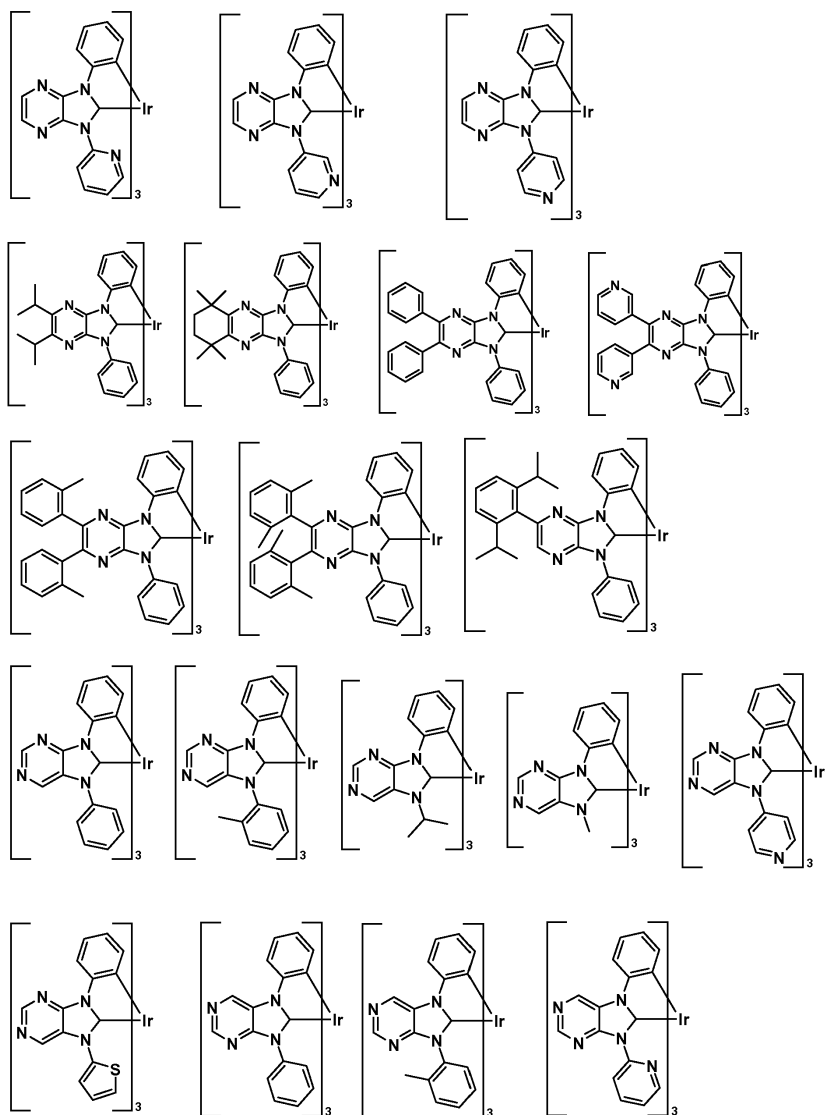
[0097] m 은 리간드 L의 개수이고, 여기서 m 은 0 또는 ≥ 1 일 수 있고, $m > 1$ 인 경우 리간드 L은 동일 또는 상이할 수 있고;

[0098] o 는 리간드 K의 개수이고, 여기서 o 는 0 또는 ≥ 1 일 수 있고, $o > 1$ 인 경우 리간드 K는 동일 또는 상이할 수 있고;

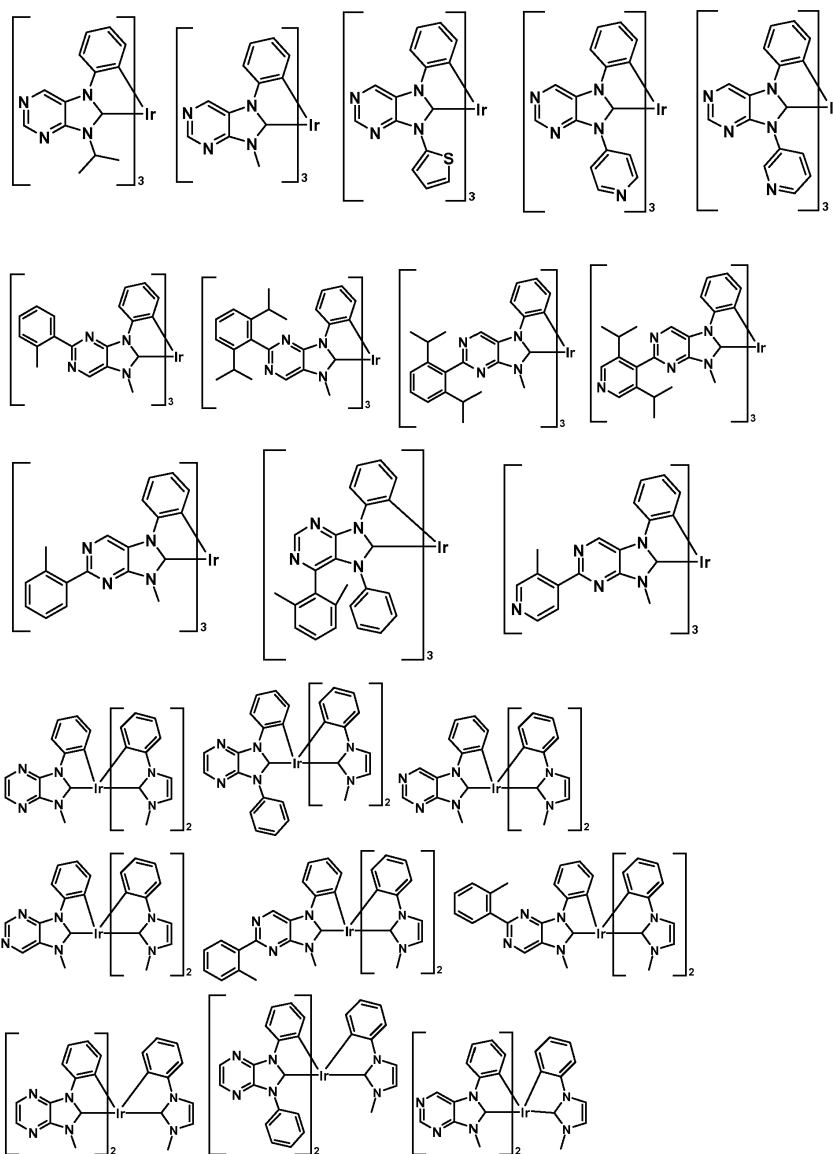
[0099] 여기서, $n1 + m + o$ 의 합은 금속 원자의 산화 상태 및 배위 수 및 리간드 카르벤, L 및 K의 덴티시티 (denticity) 및 또한 리간드, 카르벤 및 L의 전하에 따라 좌우되고, 단 $n1$ 은 1 이상이다.

[0100] 화학식 IX의 화합물은 바람직하게는 하기 화학식의 화합물이다.

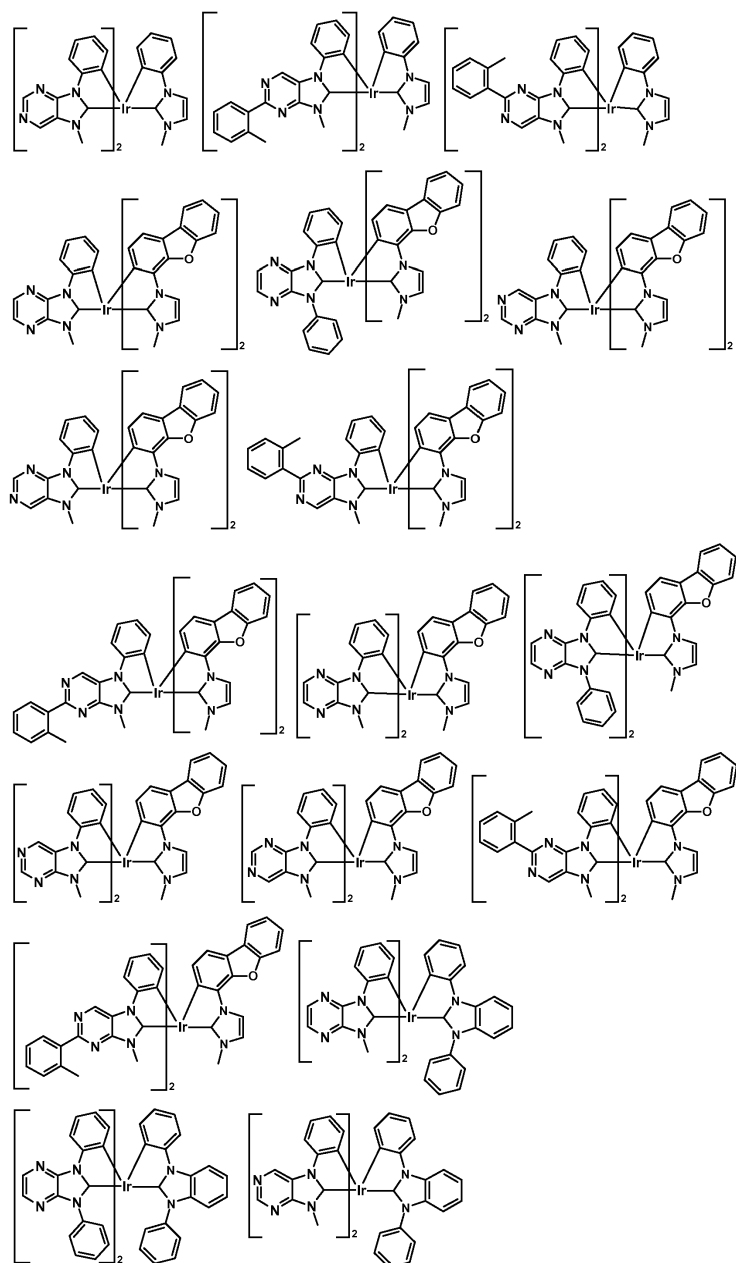




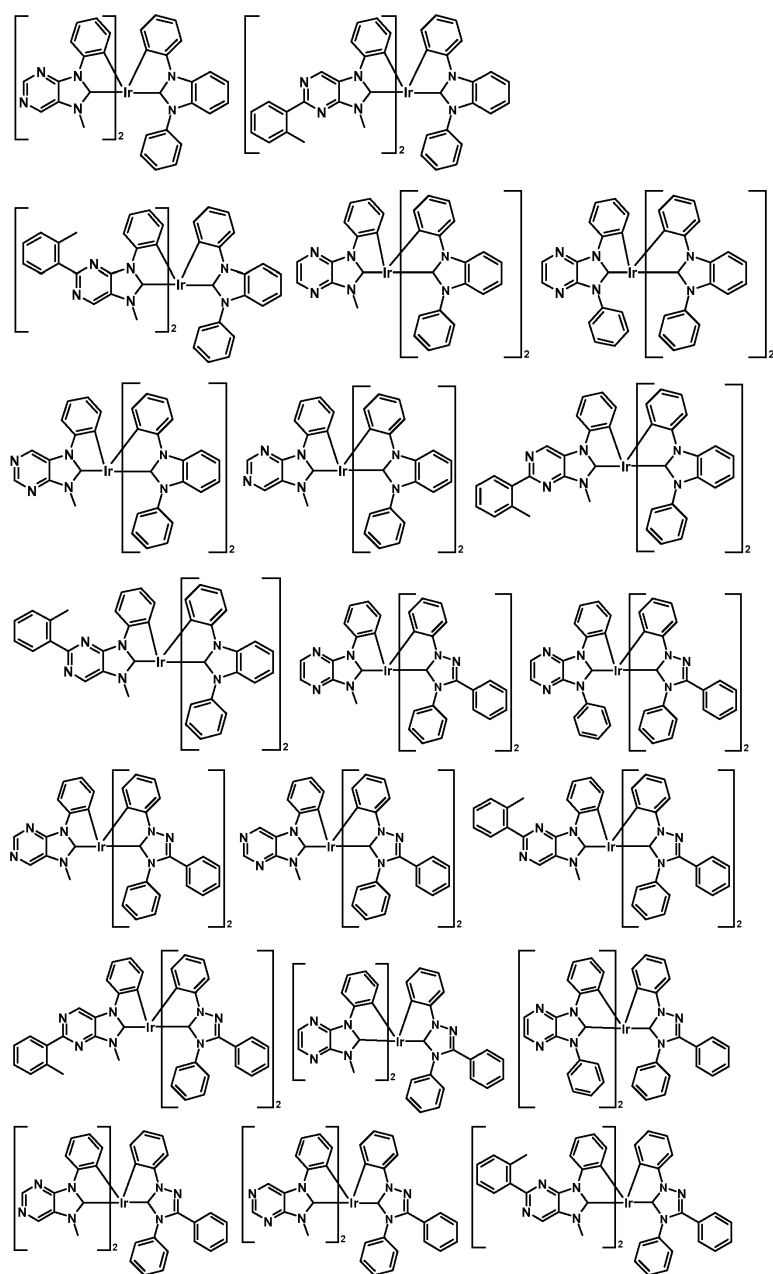
[0102]



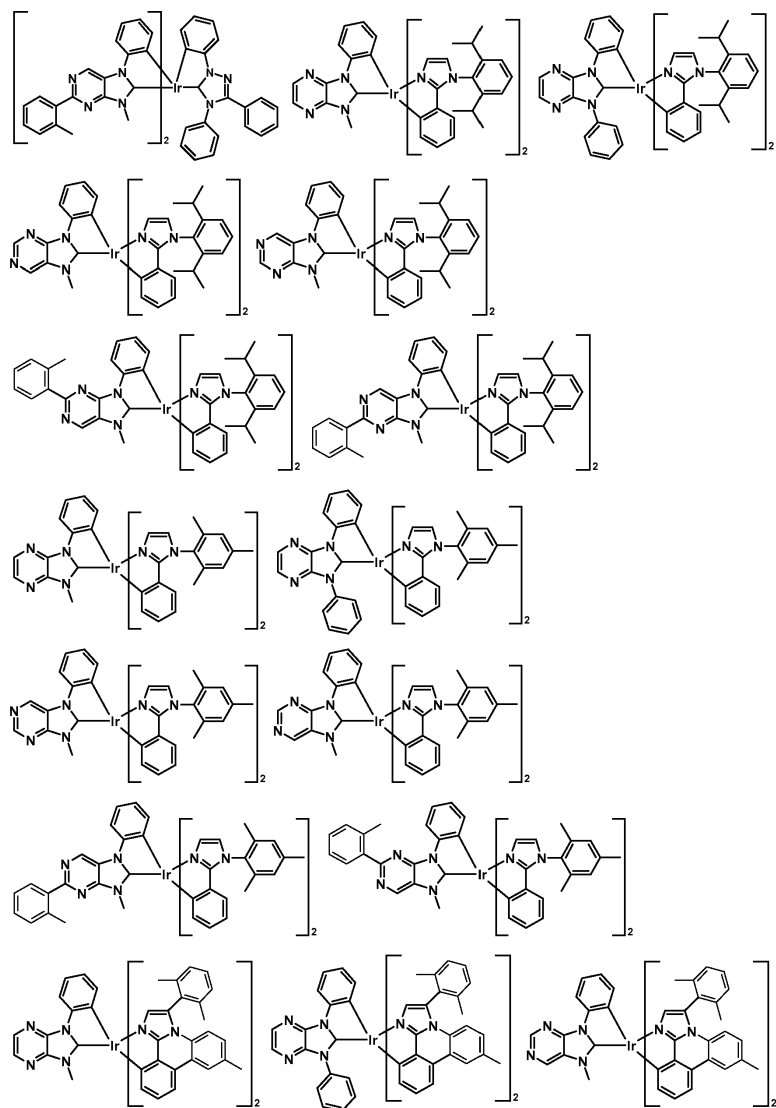
[0103]



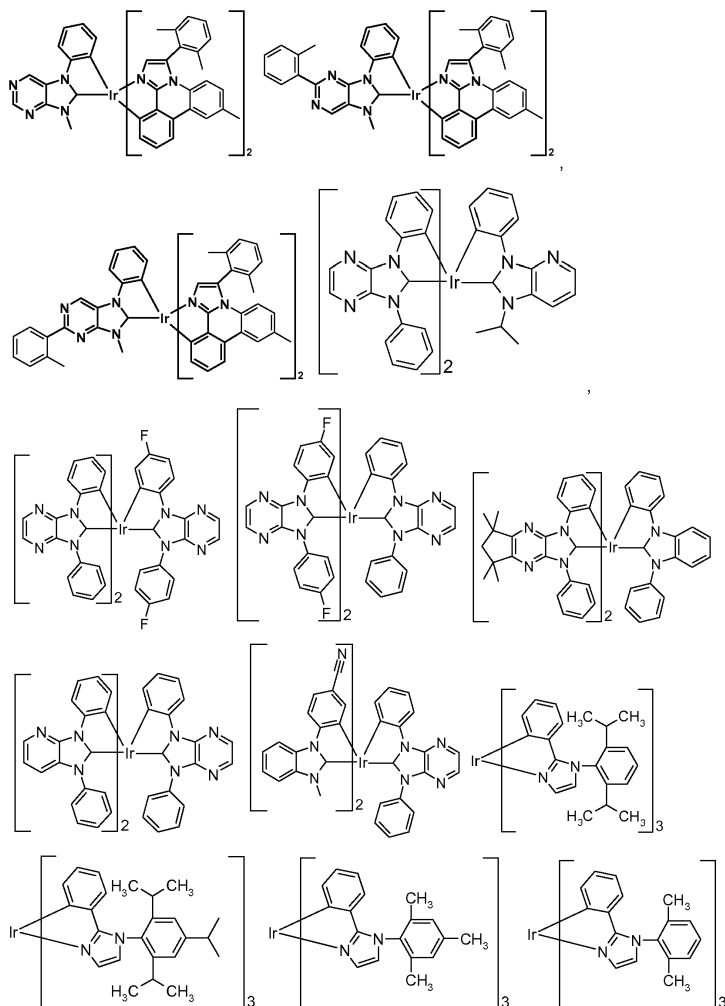
[0104]



[0105]



[0106]



[0107]

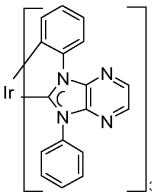
[0108]

동종 리간드(homoleptic) 금속-카르벤 착물은 면(facial) 또는 자오선(meridional) 이성질체의 형태로 존재할 수 있고, 면 이성질체가 바람직하다

[0109]

이종 리간드(heteroleptic) 금속-카르벤 착물의 경우, 4개의 상이한 이성질체가 존재할 수 있고, 의사-면(pseudo-facial) 이성질체가 바람직하다.

[0110]

화학식 IX의 화합물은 보다 바람직하게는 화학식 의 화합물이다.

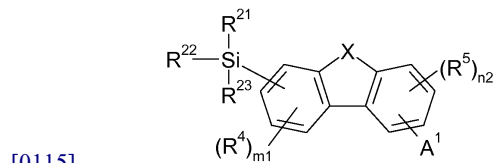
[0111]

추가로 적합한 금속 착물은 시판되는 금속 착물 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III), 이리듐(III) 트리스(2-(4-톨릴)피리디네이토-N, C^{2'}), 비스(2-페닐피리딘)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 이리듐(III) 트리스(1-페닐이소퀴놀린), 이리듐(III) 비스(2,2'-벤조티아에닐)피리디네이토-N, C^{3'})(아세틸아세토네이트), 트리스(2-페닐퀴놀린)이리듐(III), 이리듐(III) 비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디네이토-N, C^{2'})피콜리네이트, 이리듐(III) 비스(1-페닐이소퀴놀린)(아세틸아세토네이트), 비스(2-페닐퀴놀린)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 이리듐(III) 비스(디-벤조[f,h]퀴녹살린)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III) 비스(2-메틸디벤조[f,h]퀴녹살린)(아세틸아세토네이트) 및 트리스(3-메틸-1-페닐-4-트리메틸아세틸-5-피라졸리노)테르븀(III), 비스[1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)이소퀴놀린](아세틸아세토네이트)이리듐(III), 비스(2-페닐벤조티아졸레이토)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 비스(2-(9,9-디헥실플루오렌-1-일)피리딘)(아세틸아세토네이토)이리듐(III), 비스(2-벤조[b]티오펜-2-일-피리딘)(아세틸아세토네이토)이리듐(III)이다.

[0112] 또한, 하기 시판 물질이 적합하다: 트리스(디벤조일아세토네이트)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(5-아미노페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디-2-나프토일메탄)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(4-브로모벤조일메탄)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디(비페닐)메탄)모노(페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디페닐-페난트롤린)유로퓸(III), 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디메틸페난트롤린디술포산)유로퓸(III) 이나트륨염, 트리스[디(4-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)벤조일메탄)]모노(페난트롤린)유로퓸(III) 및 트리스[디(4-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)벤조일메탄)]모노(5-아미노페난트롤린)유로퓸(III), 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(4-tert-부틸피리딜)-1,2,4-트리아졸레이토)디페닐메틸포스핀, 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(2-피리딜)-1,2,4-트리아졸)디메틸페닐포스핀, 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(4-tert-부틸피리딜)-1,2,4-트리아졸레이토)디메틸페닐포스핀, 오스뮴(II) 비스(3-(트리플루오로메틸)-5-(2-피리딜)-피라졸레이토)디메틸페닐포스핀, 트리스[4,4'-디-tert-부틸(2,2')-비피리딘]루테튬(III), 오스뮴(II) 비스(2-(9,9-디부틸플루오레닐)-1-이소퀴놀린(아세틸아세토네이트)).

[0113] 적합한 삼중선 발광체는, 예를 들어 카르벤 착물이다. 본 발명의 한 실시양태에서, 화학식 X의 화합물이 발광층에서 매트릭스 물질로서 삼중선 발광체로서의 카르벤 착물과 함께 사용된다.

[0114] <화학식 X>



[0116] 상기 식에서,

[0117] X는 NR, S, O 또는 PR이고;

[0118] R은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

[0119] A¹은 -NR^{6,7}, -P(O)R^{8,9}, -PR^{10,11}, -S(O)₂R¹², -S(O)R¹³, -SR¹⁴ 또는 -OR¹⁵이고;

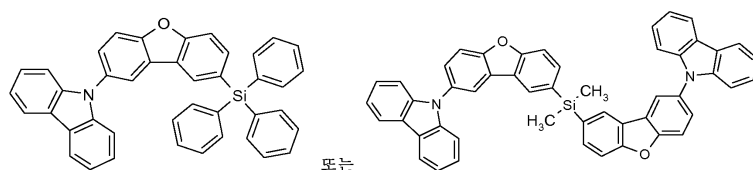
[0120] R²¹, R²² 및 R²³은 서로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고, 여기서 R¹, R² 또는 R³ 중 적어도 하나는 아릴 또는 헤테로아릴이고;

[0121] R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 기 A¹, 또는 공여체 또는 수용체 특성을 갖는 기이고;

[0122] n2 및 m1은 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

[0123] R⁶, R⁷은 질소 원자와 함께 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 시클릭 잔기를 형성하고, 이는 비치환되거나, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 특성을 갖는 기로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고/있거나; 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 하나 이상의 추가의 시클릭 잔기로 고리화(annulated)될 수 있고, 여기서 고리화 잔기는 비치환되거나, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 특성을 갖는 기로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

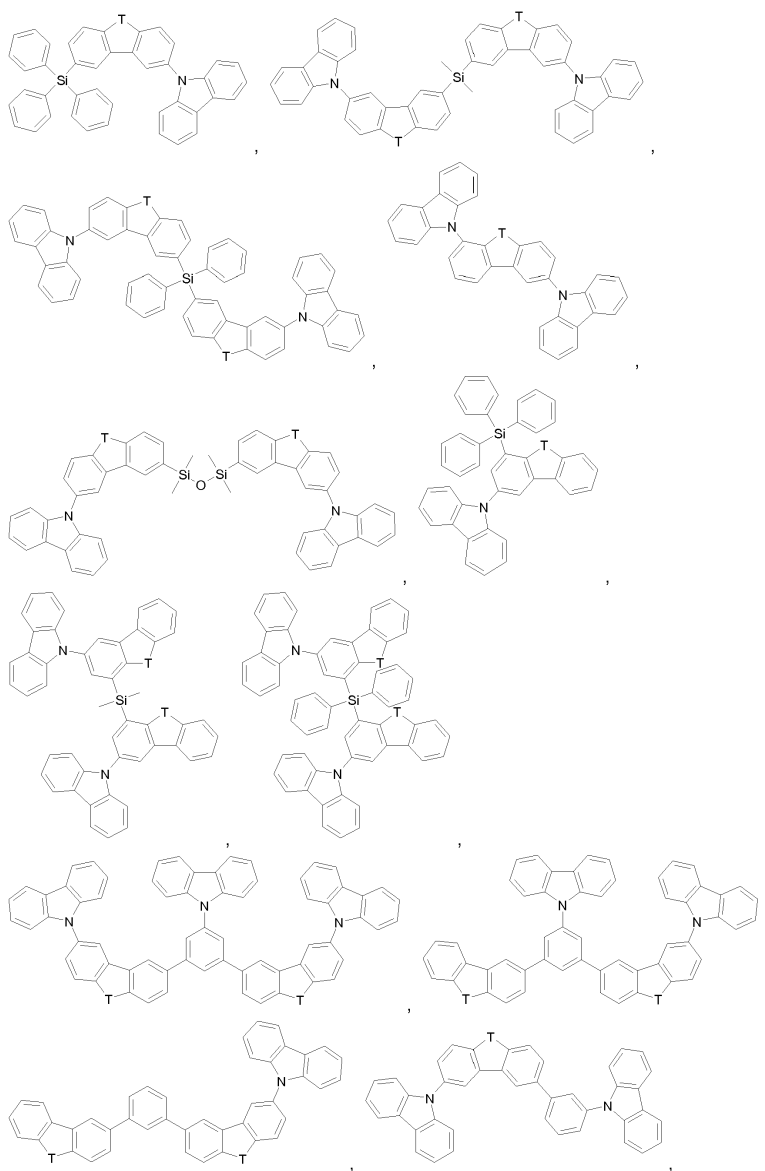
[0124] R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 서로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이다.



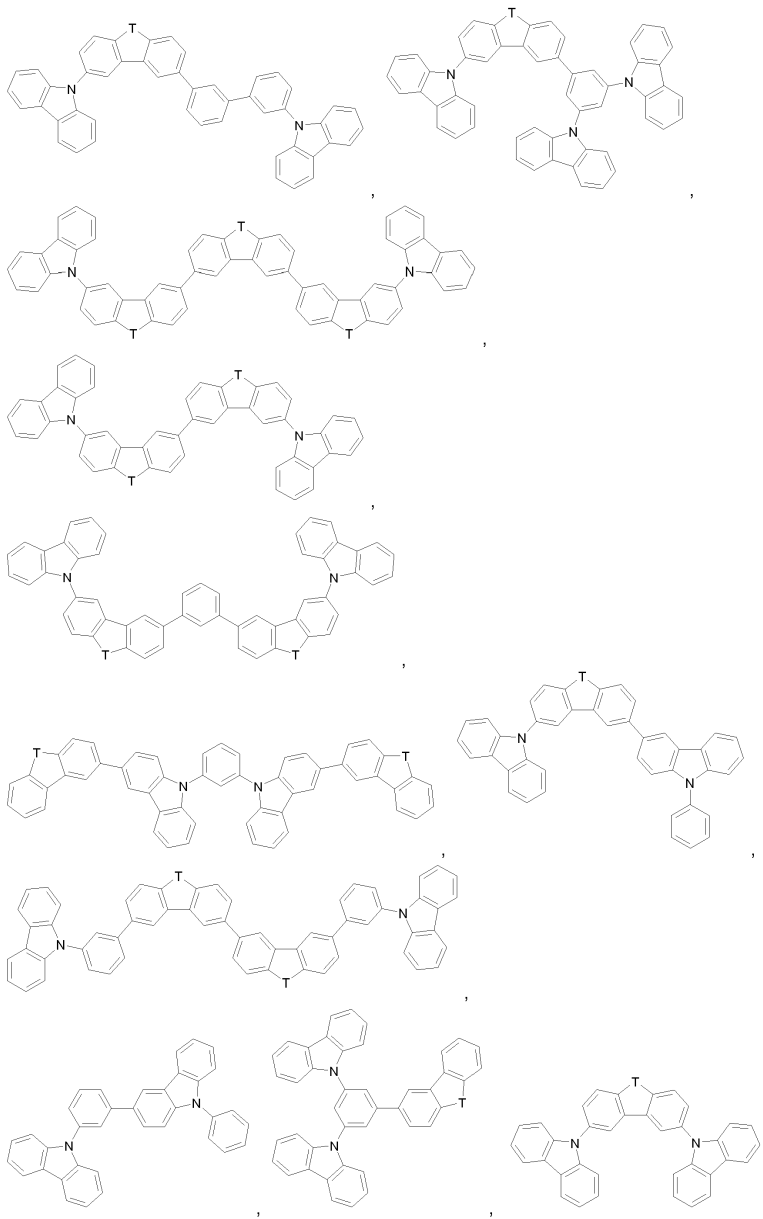
등은 W02010079051 (PCT/EP2009/067120; 특히 19 내지 26면, 및 27 내지 34면, 35 내지 37면 및 42 내지 43의 표)에 기재되어 있다.

[0125] 디벤조푸란을 기재로 하는 추가 매트릭스 물질은, 예를 들어, US2009066226, EP1885818B1, EP1970976,

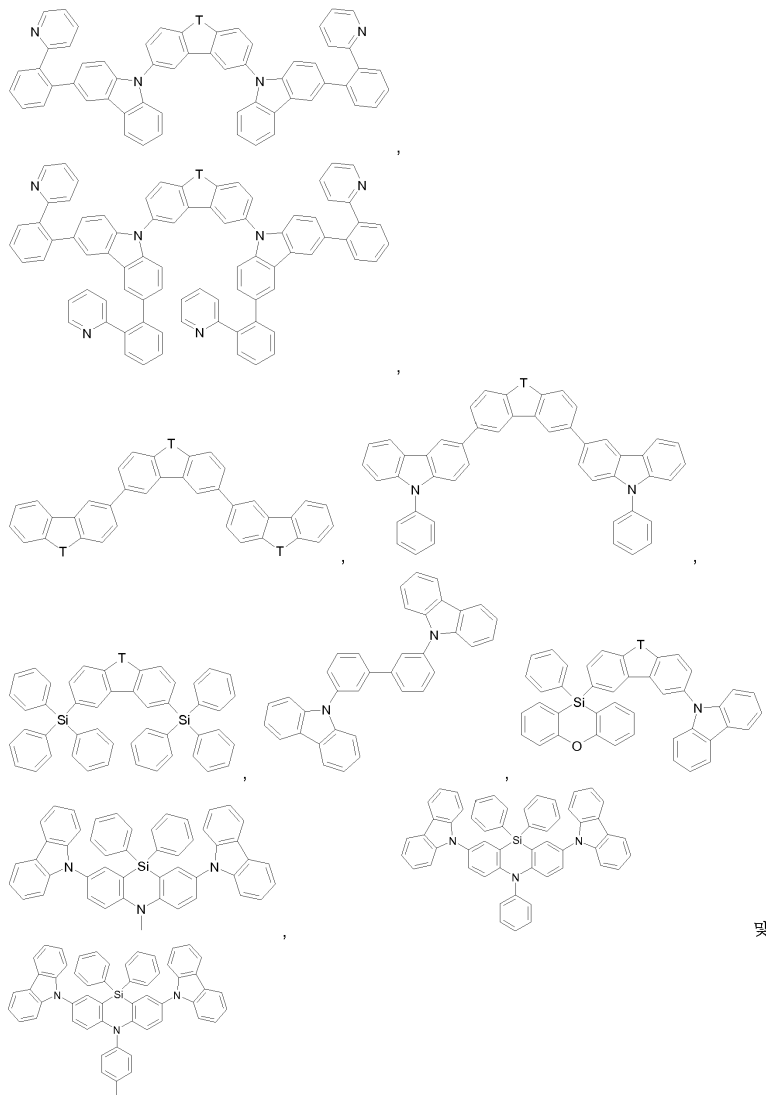
EP1998388 및 EP2034538에 기재되어 있다. 특히 바람직한 매트릭스 물질의 예는 하기에 나타내었다.



[0126]



[0127]



[0128]

[0129]

상기 언급된 화합물에서 T는 O 또는 S, 바람직하게는 O이다. T가 분자 내에서 1회 넘게 존재할 경우, 모든 T는 동일한 의미를 갖는다.

[0130]

적합한 카르벤 착물은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재되어 있다.

[0131]

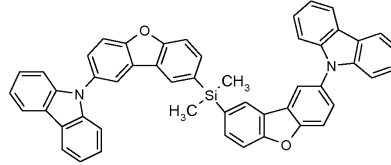
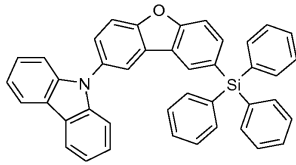
발광 층은 발광체 물질 이외에 추가 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 형광 염료를 발광 층에 존재시켜 발광체 물질의 발광색을 변경시킬 수 있다. 또한 - 바람직한 실시양태에서 - 매트릭스 물질을 사용할 수 있다. 당해 매트릭스 물질은 중합체, 예를 들어 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란일 수 있다. 그러나, 매트릭스 물질은 소 분자, 예를 들어 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 (CDP=CBP) 또는 방향족 3급 아민, 예를 들어 TCTA일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 디벤조푸란을 기재로 하는 적어도 1개의 상기 언급된 매트릭스 물질, 특히 적어도 1개의 화학식 X의 화합물이 매트릭스 물질로서 사용된다.

[0132]

바람직한 실시양태에서, 발광 층은 2 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 17 중량%의, 적어도 1개의 상기 언급된 발광체 물질 및 80 내지 98중량%, 바람직하게는 83 내지 95 중량%의, 적어도 1개의 상기 언급된 매트릭스 물질 - 한 실시양태에서 적어도 1개의 화학식 X의 화합물 - 로부터 형성되고, 여기서 발광체 물질과 매트릭스 물질의 합계는 100 중량%가 되도록 첨가한다.

[0133]

바람직한 실시양태에서, 발광 층은 화학식 X의 화합물,

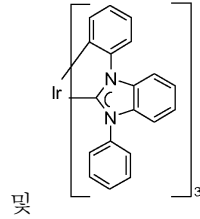
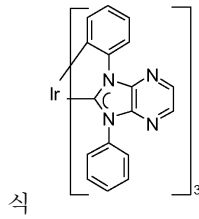


[0134]

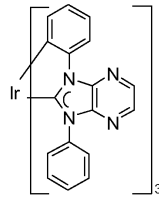
예를 들어,

또는

등, 및 바람직하게는 화학

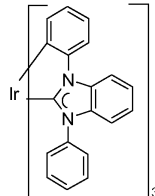


식 및 의 2개의 카르벤 착물을 포함한다. 상기 실시양태에서, 발광 층은 2 내지



40 중량%, 바람직하게는 5 내지 35 중량%의

및 60 내지 98 중량%, 바람직하게는 65 내지 95 중



량%의 화학식 X의 화합물 및 로부터 형성되고, 여기서 카르벤 착물과 화학식 X의 화합물의 합계는 100 중량%가 되도록 첨가한다.

[0135]

추가 실시양태에서, 디벤조푸란을 기재로 하는 상기 언급된 매트릭스 물질, 특히 화학식 X의 화합물은 정공/여기자 차단제 물질로서, 바람직하게는 삼중선 발광체로서의 카르벤 착물과 함께 사용된다. 디벤조푸란을 기재로 하는 상기 언급된 매트릭스 물질, 특히 화학식 X의 화합물은 매트릭스 물질로서 또는 매트릭스 물질로서 뿐만 아니라 정공/여기자 차단제 물질로서도 삼중선 발광체로서의 카르벤 착물과 함께 사용될 수 있다.

[0136]

따라서, OLED에서, 매트릭스 물질 및/또는 정공/여기자 차단제 물질로서의 디벤조푸란을 기재로 하는 상기 언급된 매트릭스 물질, 특히 화학식 X의 화합물과 함께 사용하기에 적합한 금속 착물은, 예를 들어, 또한 WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은 카르벤 착물이다. 여기에서, 인용된 WO 출원의 개시 내용을 명시적으로 참조하고, 이들 개시 내용은 본 출원의 내용에 포함되는 것으로 고려되어야 한다.

[0137]

OLED에 전형적으로 사용되는 정공 차단제 물질은 디벤조푸란을 기재로 하는 상기 언급된 매트릭스 물질, 특히 화학식 X의 화합물, 2,6-비스(N-카르바졸릴)피리딘 (mCpy), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (바토쿠프로인(bathocuproin), (BCP)), 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)-4-페닐페닐레이토알루미늄(III) (BALq), 페노티아진 S,S-디옥시드 유도체 및 1,3,5-트리스(N-페닐-2-벤질이미다졸릴)벤젠 (TPBI)이고, TPBI는 또한 전자-전도 물질로서 적합하다. 추가의 적합한 정공 차단제 및/또는 전자 수송 물질은 2,2',2''-(1,3,5-벤젠트리일)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸), 2-(4-비페닐릴)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 8-히드록시퀴놀리노레이트리튬, 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸, 1,3-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸, 6,6'-비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'-비피리딘, 2-페닐-9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센, 2,7-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]-9,9-디메틸플루오렌, 1,3-비스[2-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠, 2-(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 트리스-(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란, 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 1-메틸-2-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-1H-이미다조[4,5-f][1,10]-페난트롤린이다. 추가 실시양태에서, 정공/여기자에 관한 차단 층 (4)으로서 또는 발광 층 (3)에서 매트릭스 물질로서, 카르보닐 기를 포함하는 기를 통해 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 환을 포함하는 화합물 (WO2006/100298에 기재된 바와 같음), 디실릴카르바졸, 디실릴벤조푸란, 디실릴벤조티오펜, 디

실릴벤조포스폴, 디실릴벤조티오펜 S-옥시드 및 디실릴벤조티오펜 S,S-디옥시드 (예를 들어, W02009003919 (PCT/EP2008/058207) 및 W02009003898 (PCT/EP2008/058106)에서 명시된 바와 같음) 및 디실릴 화합물 (W02008/034758에 개시된 바와 같음)로 이루어진 군으로부터 선택된 디실릴 화합물을 사용하는 것이 가능하다.

- [0138] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 층 (1) 애노드, (2) 정공 수송 층, (3) 발광 층, (4) 정공/여기자에 관한 차단 층, (5) 전자 수송 층 및 (6) 캐소드, 및 적절한 경우 추가의 층을 포함하며, 여기서 전자 수송 층이 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함하는 것인 본 발명의 OLED에 관한 것이다.
- [0139] 본 발명의 OLED의 전자 수송 층 (5)은 화학식 I의 유기 금속 착물 및 화학식 II의 화합물을 포함한다. 층 (5)은 바람직하게는 전자의 이동성을 개선한다.
- [0140] 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질로서 상기 언급된 물질 중에서, 일부는 몇몇 기능을 발휘할 수 있다. 예를 들어, 일부의 전자-수송 물질은 이들이 낮은(low-lying) HOMO를 가질 경우 동시에 정공-차단 물질이다. 이들은, 예를 들어, 정공/여기자에 관한 차단 층 (4)에서 사용될 수 있다.
- [0141] 전자 수송 층은 또한 전자적으로 도핑되어, 첫째로 층 두께를 더 풍부하게 (핀홀/단락을 피함)하도록 하고, 둘째로 소자의 작동 전압을 최소화하도록, 사용되는 물질의 수송 특성을 개선할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송 물질은 전자 수용체로 도핑될 수 있고; 예를 들어, 프탈로시아닌 또는 아릴아민, 예컨대 TPD 또는 TDTA는 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄 (F4-TCNQ)으로 또는 몰리브데넘 산화물 (MoO_x), 특히 MoO_3 , 또는 루테튬 산화물 (ReO_x), 특히 ReO_3 , 또는 WO_3 으로 도핑될 수 있다. 전자 도핑은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, 문헌 [W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-doped organic layers)]; [A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003] 및 [Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103]에 개시되어 있다. 예를 들어, 정공 수송 층은, 카르벤 착물, 예를 들어 $\text{Ir}(\text{dpbpic})_3$ 이외에, 몰리브데넘 산화물 (MoO_x), 특히 MoO_3 , 또는 루테튬 산화물 (ReO_x), 특히 ReO_3 , 또는 WO_3 으로 도핑될 수 있다.
- [0142] 캐소드 (6)는 전자 또는 음전하 캐리어를 도입하는 역할을 하는 전극이다. 캐소드에 적합한 물질은 원소 주기율표 (IUPAC 구버전)의 Ia족의 알칼리 금속, 예를 들어 Li, Cs, IIa족의 알칼리 토금속, 예를 들어 칼슘, 바륨 또는 마그네슘, IIb족의 금속 (란타니드 및 악티니드, 예를 들어 사마륨을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 알루미늄 또는 인듐과 같은 금속, 및 언급된 모든 금속의 조합물을 사용하는 것도 가능하다. 또한, 리튬-포함 유기금속 화합물 또는 플루오린화칼륨 (KF)을 유기 층과 캐소드 사이에 적용하여 작동 전압을 감소시킬 수 있다.
- [0143] 본 발명에 따른 OLED는 게다가 당업자에게 공지된 추가의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층의 밴드 갭을 서로 부합시키는 층을 층 (2)와 발광 층 (3) 사이에 적용할 수 있다. 대안적으로, 이러한 추가의 층은 보호 층으로서 역할을 할 수 있다. 유사한 방식으로, 부가적인 층을 발광 층 (3)과 층 (4) 사이에 존재시켜 음전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층 사이의 밴드 갭을 서로 부합시킬 수 있다. 대안적으로, 당해 층은 보호 층으로서 역할을 할 수 있다.
- [0144] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 OLED는, 층 (1) 내지 (6) 이외에, 하기 언급된 다음 층 중 적어도 1개를 포함한다.
- [0145] - 애노드 (1)와 정공-수송 층 (2) 사이의 정공 주입 층;
- [0146] - 정공-수송 층 (2)과 발광 층 (3) 사이의 전자에 관한 차단 층;
- [0147] - 전자-수송 층 (5)과 캐소드 (6) 사이의 전자 주입 층.
- [0148] 정공 주입 층에 관한 물질은 구리 프탈로시아닌, 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민 (m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (2T-NATA), 4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (1T-NATA), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민 (NATA), 티탄 산화물 프탈로시아닌, 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노-디메탄 (F4-TCNQ), 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보닐트릴 (PPDN), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘 (MeO-TPD), 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (MeO-스피로-TPD), 2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (2,2'-MeO-스피로-TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]벤지딘

(NTNPB), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디페닐-아미노)페닐]벤지딘 (NPNPB), N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤젠-1,4-디아민 (α -NPP)으로부터 선택될 수 있다. 원칙상, 정공 주입 층은 정공 주입 물질로서, 디벤조푸란을 기재로 하는 적어도 1개의 상기 언급된 매트릭스 물질, 특히 적어도 1개의 화학식 X의 화합물을 포함하는 것이 가능하다.

- [0149] 전자 주입 층에 관한 물질로서, KF 또는 Liq가, 예를 들어, 선택될 수 있다. KF가 Liq보다 보다 바람직하다.
- [0150] 당업자는 (예를 들어 전기화학적 연구를 토대로) 적합한 물질을 어떻게 선택하여야 하는지 안다. 개별 층에 적합한 물질은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 00/70655에 개시되어 있다.
- [0151] 또한, 본 발명의 OLED에 사용되는 일부 층은 전하 캐리어 수송의 효율을 증가시키기 위하여 표면-처리해 두는 것이 가능하다. 언급된 각각의 층에 관한 물질의 선택은 바람직하게는 높은 효율 및 수명을 갖는 OLED를 수득함으로써 결정된다.
- [0152] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 OLED는 개별 층의 적합한 기판 상으로의 연속 증착에 의해 제조된다. 적합한 기판은, 예를 들어, 유리, 무기 반-수송체(semi-transport), 전형적으로 ITO 또는 IZO, 또는 중합체 필름이다. 증착에 관해, 통상적인 기법, 예컨대 열 증발, 화학적 증착 (CVD), 물리적 증착 (PVD) 등을 사용하는 것이 가능하다. 대안적 방법으로, OLED의 유기 층을, 당업자에게 공지된 코팅 기법을 사용하여, 적합한 용매 중 용액 또는 분산액으로부터 적용할 수 있다.
- [0153] 일반적으로, 상이한 층은 하기 두께를 갖는다: 애노드 (1) 50 내지 500 nm, 바람직하게는 100 내지 200 nm; 정공-전도성 층 (2) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm, 발광 층 (3) 1 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 80 nm, 정공/여기자에 관한 차단 층 (4) 2 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm, 전자-전도성 층 (5) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm, 캐소드 (6) 20 내지 1000 nm, 바람직하게는 30 내지 500 nm. 캐소드와 관련하여 본 발명의 OLED에서 정공 및 전자의 재조합 구역의 상대적 위치 및 결과적으로 OLED의 발광 스펙트럼은, 다른 요인 중에서, 각각의 층의 상대적 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 이는 전자 수송 층의 두께가 바람직하게는, 재조합 구역의 위치가 다이오드의 광학 공진기 특성 및 결과적으로 발광체의 발광 파장에 부합되도록 선택되어야 함을 의미한다. OLED 중 개별 층의 층 두께의 비는 사용되는 물질에 따라 다르다. 사용되는 임의의 부가적인 층의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다. 전자-전도성 층 및/또는 정공-전도성 층이 이들이 전기적으로 도핑되는 경우 명시된 층 두께보다 더 큰 두께를 가지는 것이 가능하다.
- [0154] 본 출원의 전자 수송 층의 사용으로 인해 높은 효율 및 낮은 작동 전압을 갖는 OLED가 수득 가능하게 된다. 중층, 본 출원의 전자 수송 층의 사용에 의해 수득된 OLED는 게다가 높은 수명을 갖는다. OLED의 효율은 OLED의 다른 층을 최적화함으로써 부가적으로 개선될 수 있다. 작동 전압의 감소 또는 양자 효율의 증가를 초래하는 성형된 기판 및 신규 정공-수송 물질은 마찬가지로 본 발명의 OLED에서 사용가능하다. 더욱이, 부가적인 층을 OLED에 존재시켜 상이한 층의 에너지 수준을 조정하고 전계발광을 용이하게 할 수 있다.
- [0155] OLED는 하나 이상의 제2 발광 층을 추가로 포함할 수 있다. OLED의 전체 발광은 적어도 2개의 발광 층의 발광으로 이루어질 수 있고 또한 백색광을 포함할 수 있다.
- [0156] OLED는 전계발광이 유용한 모든 장치에서 사용될 수 있다. 적합한 소자는 바람직하게는 고정식 및 이동식 화상 표시 장치 및 조명 장치로부터 선택된다. 고정식 화상 표시 장치는, 예를 들어, 컴퓨터, 텔레비전의 화상 표시 장치, 프린터, 주방용 기기 및 광고판, 조명 및 안내판의 화상 표시 장치이다. 이동식 화상 표시 장치는, 예를 들어, 휴대폰, 휴대용 컴퓨터, 디지털 카메라, MP3 플레이어, 차량 및 버스 및 기차의 행선지 표시의 화상 표시 장치이다. 본 발명의 OLED가 사용될 수 있는 추가의 소자는, 예를 들어 키보드; 의류 품목; 가구; 벽지이다.
- [0157] 또한, 본 발명의 전자 수송 층은 역 구조(inverse structure)를 갖는 OLED에서 사용될 수 있다. 역 OLED의 구조 및 거기에 전형적으로 사용되는 물질은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0158] 또한, 본 발명은, 본 발명의 유기 전자 소자 또는 본 발명의 유기 층, 특히 전자 수송 층을 포함하는, 고정식 화상 표시 장치, 예컨대 컴퓨터, 텔레비전의 화상 표시 장치, 프린터, 주방용 기기 및 광고판, 조명, 안내판의 화상 표시 장치, 및 이동식 화상 표시 장치, 예컨대 휴대폰, 휴대용 컴퓨터, 디지털 카메라, MP3 플레이어, 차량 및 버스 및 기차의 행선지 표시의 화상 표시 장치; 조명 장치; 키보드; 의류 품목; 가구; 벽지로부터 이루어진 군으로부터 선택된 장치에 관한 것이다.
- [0159] 하기 실시예는 단지 예시를 목적으로 포함되어 있고 특허청구범위의 영역을 한정하는 것이 아니다. 달리 서술

되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0160]

실시예

[0161]

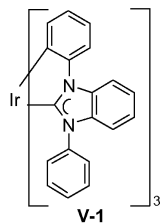
비교 적용 실시예 1

[0162]

애노드로서 사용되는 ITO 기판을 먼저 LCD 제조용 시판 세정제 (데코넥스(Deconex)[®] 20NS, 및 25오르간-엑시드 (ORGAN-ACID)[®] 중화제)로 세정한 다음 초음파 세정기(ultrasound bath) 중 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 세정하였다. 임의의 있을 수 있는 유기 잔사를 제거하기 위하여, 기판을 추가의 25분 동안 오존 오븐 중에서 연속 오존류(ozone flow)에 노출시켰다. 당해 처리는 또한 ITO의 정공 주입 특성을 개선하였다. 그 다음 AJ20-1000 (플렉스코어(Plexcore)로부터 시판됨)을 스핀-코팅하고 건조시켜 정공 주입 층 (~40 nm)을 형성시켰다.

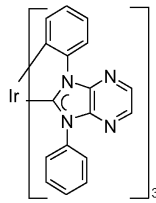
[0163]

그 후, 하기 명시된 유기 물질을 약 10^{-8} mbar에서 대략 0.5 내지 5 nm/분의 비율로 청결한 기판에 증착에 의해 적용하였다. 정공 수송 및 여기자 차단제로서, Ir(dpbic)₃ (V1)을 45 nm의 두께를 갖는 기판에 적용하고, 여기서 최초 35 nm를 MoO_x (~50%)로 도핑하여 전도도를 개선하였다.



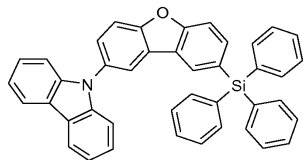
[0164]

Ir(dpbic)₃ (제조에 관해, 출원 WO 2005/019373의 Ir 착물 (7) 참조).

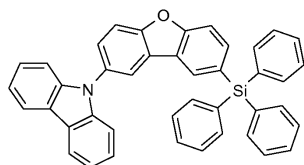


[0165]

후속적으로, 30 중량%의 화합물 (V2), 35 중량%의 화합물 (V1) 및 35 중량%의 화합물

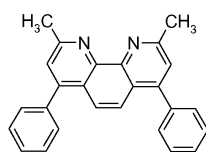


(V3, PCT/EP2009/067120에 기재됨)의 혼합물을 20 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다.



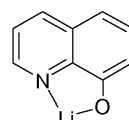
[0166]

후속적으로, 물질 (V3)을 여기자 및 정공 차단제로서 5 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다.



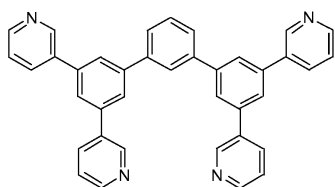
[0167]

그 다음, 50 중량%의 (BCP)와 50 중량%의 (8-히드록시퀴놀리노레이토-리튬 (Liq))의 혼합물을 전자 수송 층으로서 40 nm의 두께로, 마찬가지로 2 nm-두께 플루오린화칼륨 층 (전자 주입 층) 및 최종적으로 100 nm-두께 Al 전극을 증착에 의해 적용하였다.



[0168]

비교 적용 실시예 2



[0169] 화합물 (A-1)을 BCP와 Liq의 혼합물 대신에 단독 사용하는 것을 제외하고, 비교 적용 실시예 1에서와 같이 OLED의 제조 및 구축.

[0170] 비교 적용 실시예 3

[0171] Liq를 BCP와 Liq의 혼합물 대신에 단독 사용하는 것을 제외하고, 비교 적용 실시예 1에서와 같이 OLED의 제조 및 구축.

[0172] 적용 실시예 1

[0173] 75 중량%의 화합물 A-1과 25 중량%의 Liq의 혼합물을 BCP와 Liq의 혼합물 대신에 사용하는 것을 제외하고, 비교 적용 실시예 1에서와 같이 OLED의 제조 및 구축.

[0174] 적용 실시예 2

[0175] 50 중량%의 화합물 A-1과 50 중량%의 Liq의 혼합물을 BCP와 Liq의 혼합물 대신에 사용하는 것을 제외하고, 비교 적용 실시예 1에서와 같이 OLED의 제조 및 구축.

[0176] 적용 실시예 3

[0177] 25 중량%의 화합물 A-1과 75 중량%의 Liq의 혼합물을 BCP와 Liq의 혼합물 대신에 사용하는 것을 제외하고, 비교 적용 실시예 1에서와 같이 OLED의 제조 및 구축.

[0178] OLED를 특성화하기 위하여, 전계발광 스펙트럼을 다양한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특성을 방출된 광 출력(light output)과 조합하여 측정하였다. 광 출력을 광도계를 사용한 보정에 의해 측광 파라미터로 전환시킬 수 있었다. 수명을 결정하기 위하여, OLED를 일정 전류 밀도에서 작동시키고 광 출력의 감소를 기록하였다. 수명은 휘도가 초기 휘도의 절반으로 감소할 때까지 경과하는 시간으로서 정의하였다.

[0179] 적용 실시예 및 비교 적용 실시예의 소자에 관해 측정된 300 cd/m^2 에서의 V, 300 cd/m^2 에서의 lm/W , 300 cd/m^2 에서의 EQE (%) 및 300 cd/m^2 에서의 수명 (h)을 하기 표 1-1 내지 1-2에 나타내었고, 여기서 비교 적용 실시예 1 (표 1-1) 및 3 (표 1-2) 각각의 측정 데이터를 100으로 설정하고 적용 실시예의 데이터를 비교 적용 실시예 1 및 3 각각의 것과 관련하여 명시하였다.

[0180] <표 1-1>

소자	ET 층	300 cd/m^2 에서의 V	300 cd/m^2 에서의 lm/W	300 cd/m^2 에서의 EQE ⁽¹⁾ (%)	300 cd/m^2 에서의 수명 (h)	색
적용 실시예 2	Liq ⁽¹⁾ 화합물 A-1 ⁽¹⁾	86	177	144	567	X=0.174 Y=0.310
비교 적용 실시예 1	Liq ⁽¹⁾ BCP ⁽¹⁾	100	100	100	100	X=0.167 Y=0.282

[0181]

[0182] <표 1-2>

소자	ET 층	300 cd/m ² 에서의 V	300 cd/m ² 에서의 lm/W	300 cd/m ² 에서의 EQE ⁴⁾ (%)	300 cd/m ² 에서의 수명 (h)	색
적용 실시예 1	Liq ²⁾ 화합물 A-1 ³⁾	43	297	124	206	X=0.174 Y=0.312
적용 실시예 2	Liq ¹⁾ 화합물 A-1 ¹⁾	44	271	116	272	X=0.174 Y=0.310
적용 실시예 3	Liq ³⁾ 화합물 A-1 ²⁾	51	230	114	392	X=0.173 Y=0.309
비교 적용 실시예 2	화합물 A-1	44	264	112	132	X=0.175 Y=0.314
비교 적용 실시예 3	Liq	100	100	100	100	X=0.171 Y=0.300

[0183]

[0184] ¹⁾ 50 중량%

[0185] ²⁾ 25 중량%

[0186] ³⁾ 75 중량%

[0187] ⁴⁾ 외부 양자 효율 (EQE)은 물질 또는 소자로부터 방출되는 발생된 광자(photon)의 수 # / 이를 통해 흐르는 전자의 수 #이다.

[0188] ET 층 = 전자 수송 층.

[0189] EI 층 = 전자 주입 층.

[0190] 적용 실시예의 소자의 300 cd/m²에서의 수명, 전력 효율, 양자 효율 및/또는 전압은 비교 적용 실시예의 소자와 비교하여 보다 우수하였다.

专利名称(译)	一种有机电子器件，包括一层吡啶化合物和一种8-羟基喹啉 - 无色碱土金属或碱金属络合物		
公开(公告)号	KR101877581B1	公开(公告)日	2018-07-11
申请号	KR1020137001306	申请日	2011-06-16
[标]申请(专利权)人(译)	UDC爱尔兰有限公司		
申请(专利权)人(译)	玉，DC爱尔兰有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	玉，DC爱尔兰有限公司		
[标]发明人	WATANABE SOICHI 와타나베소이치 SCHILDKNECHT CHRISTIAN 쉴드크네히트크리스티안 WAGENBLAST GERHARD 바겐블라스트게르하르트 LENNARTZ CHRISTIAN 레나르츠크리스티안 WOLLEB HEINZ 볼레브하인츠		
发明人	와타나베,소이치 쉴드크네히트,크리스티안 바겐블라스트,게르하르트 레나르츠,크리스티안 볼레브,하인츠		
IPC分类号	C09K11/06 C07D213/00 C07D401/00 H05B33/10		
CPC分类号	C09K11/06 C07D401/14 C07D487/04 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/181 H01L51/0067 H01L51/0077 H01L51/5072 H05B33/10 H05B33/14		
优先权	2010166509 2010-06-18 EP		
其他公开文献	KR1020130120445A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供第一电极，第二电极和有机电子器件，其中它包括介于第一电极和第二电极之间的有机层，这里有机层包括化学式I的有机金属配合物和化合物的化合物。化学式II。有机发光器件（OLED），其中包含化合物II和003c的有机层 # 化学式I003e # imgtagRe @ 003c # 化学式II003e # imgtagRe @ 化学式I具有配置电子传输层的情况对于OLED，可以获得优异的寿命，功率效率，以及量子效率和/或较低的工作电压。

