



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0036312
 (43) 공개일자 2012년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07C 211/61* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7030137
 (22) 출원일자(국제) 2010년05월19일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년12월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/035364
 (87) 국제공개번호 WO 2010/135403
 국제공개일자 2010년11월25일
 (30) 우선권주장
 61/179,405 2009년05월19일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아켓트 스트리트 1007
 (72) 발명자
우, 웨이시
 미국 19350 펜실바니아주 란덴버그 토르토이즈웰
 레인 1
헤론, 노만
 미국 19711 델라웨어주 뉴어크 애플 로드 408
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

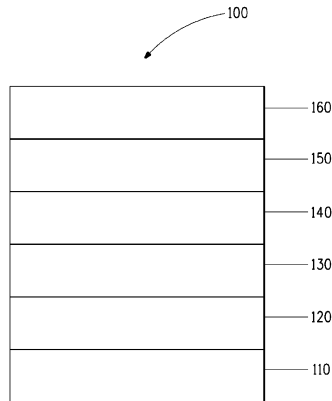
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **발광 응용을 위한 크라이센 화합물**

(57) 요약

본 발명은 전계발광 용도에 유용한 크라이센 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성 층에 이러한 크라이센 화합물이 포함되는 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

로스토프체브, 브세블로드

미국 19081 펜실바니아주 스와트모어 케년 애버뉴
243

덜로, 제프리, 에이.

미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 크레이톤 드라이브
6

가오, 웨이잉

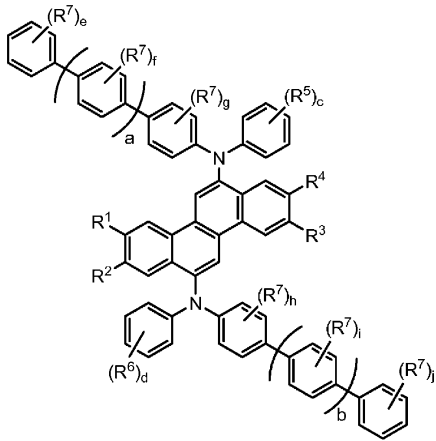
미국 19350 펜실바니아주 란덴버그 체인게이트 서
클 223

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I을 갖는 화합물:

[화학식 I]



[여기서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하며, H, D 및 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^1 기와 R^2 기 또는 R^3 기와 R^4 기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, D, 알킬 기, 실릴 기, m-페닐, o-페닐, p-페닐, m-카르바졸릴, 및 p-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^7 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 기, 실릴 기, 페닐, 및 바이페닐로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한 R^7 기가 함께 연결되어 나프틸 또는 플루오레닐 기를 형성할 수 있고;

a 및 b는 동일하거나 상이하며 0 내지 10의 정수이고;

c 및 d는 동일하거나 상이하며 1 내지 5의 정수이고;

f, g, h 및 i는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수이고;

e 및 j는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 5의 정수임].

청구항 2

제1항에 있어서, R^1 은 아이소프로필, 2-부틸, t-부틸 및 2-(2-메틸)-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 분지형 탄화수소 알킬 기이고, R^2 내지 R^4 는 H인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 함께 취해진 R^1 및 R^2 는 사이클로펜틸 및 사이클로헥실로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 고리를 형성하고, R^3 및 R^4 는 H인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, R^1 내지 R^4 의 각각은 H인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, R^5 및 R^6 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, $c = d = 1$ 또는 2인 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, R^5 및 R^6 은 o-페닐, m-페닐, 및 m-카르바졸릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 기인 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, R^7 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기인 화합물.

청구항 9

제8항에 있어서, a 내지 j 중 적어도 하나는 0보다 큰 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서, $e = f = g = h = i = j = 0$ 인 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서, $a = b$ 인 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서, $a = b = 1$ 내지 3인 화합물.

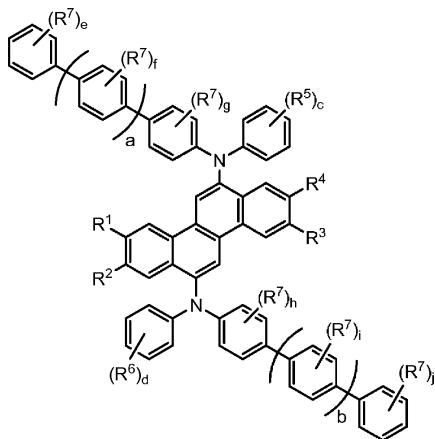
청구항 13

E1 내지 E28로부터 선택되는 화합물.

청구항 14

제1 전기 접촉 층, 제2 전기 접촉 층, 및 이들 전기 접촉 층들 사이의 적어도 하나의 활성 층을 포함하며, 상기 활성 층은 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 유기 전자 소자:

[화학식 I]



[여기서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하하며, H, D, 및 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^1 기와 R^2 기 또는 R^3 기와 R^4 기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하하며, D, 알킬 기, 실릴 기, m-페닐, o-페닐, p-페닐, m-N-카르바졸릴, 및 p-N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^7 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하하며 D, 알킬 기, 실릴 기, 페닐, 및 바이페닐로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한 R^7 기가 함께 연결되어 나프틸 또는 플루오레닐 기를 형성할 수 있고;

a 및 b는 동일하거나 상이하하며 0 내지 10의 정수이고;

c 및 d는 동일하거나 상이하하며 1 내지 5의 정수이고;

f, g, h 및 i는 각각의 경우에 동일하거나 상이하하며 0 내지 4의 정수이고;

e 및 j는 각각의 경우에 동일하거나 상이하하며 0 내지 5의 정수임].

청구항 15

제14항에 있어서, R^1 은 아이소프로필, 2-부틸, t-부틸 및 2-(2-메틸)-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 분지형 탄화수소 알킬 기이고, R^2 내지 R^4 는 H인 유기 전자 소자.

청구항 16

제14항에 있어서, 함께 취해진 R^1 및 R^2 는 사이클로펜틸 및 사이클로헥실로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 고리를 형성하는 유기 전자 소자.

청구항 17

제14항에 있어서, R^1 내지 R^4 는 H인 유기 전자 소자.

청구항 18

제14항에 있어서, R^5 및 R^6 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기인 유기 전자 소자.

청구항 19

제14항에 있어서, R^5 및 R^6 은 o-페닐, m-페닐, 및 m-카르바졸릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 기인 유기 전자 소자.

청구항 20

제14항에 있어서, R^7 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기인 유기 전자 소자.

청구항 21

제14항에 있어서, a 내지 j 중 적어도 하나는 0보다 큰 유기 전자 소자.

청구항 22

제14항에 있어서, a = b인 유기 전자 소자.

청구항 23

제14항에 있어서, a = b = 1 내지 3인 유기 전자 소자.

청구항 24

제14항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 E1 내지 E28로부터 선택되는 유기 전자 소자.

청구항 25

제14항에 있어서, 활성 층은 광활성 층이고 호스트 재료를 추가로 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 26

제25항에 있어서, 제1 전기 접촉 층과 활성 층 사이에 완충 층을 추가로 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 27

제26항에 있어서, 완충 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함하는 유기 전자 소자.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 전체가 참고로 포함되는 2009년 5월 19일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/179,405호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에서 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 전계발광 크라이센 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성 층에 이러한 크라이센 화합물이 포함되는 전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 디스플레이(display)를 구성하는 발광 다이오드와 같이 광을 방출하는 유기 전자 소자가 많은 다양한 전자 장비에 존재한다. 그러한 소자 모두에서, 유기 활성 층이 2개의 전기 접촉 층 사이에 개재된다. 전기 접촉 층들 중 적어도 하나는 광투과성이어서 광이 전기 접촉 층을 통과할 수 있다. 유기 활성 층은 전기 접촉 층을 가로질러 전기를 인가할 때 광투과성 전기 접촉 층을 통해 광을 방출한다.

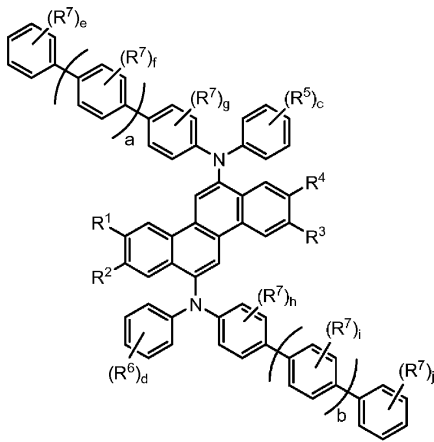
[0005] 발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 주지되어 있다. 안트라센, 티아다리아졸 유도체, 및 쿠마린 유도체와 같은 단순한 유기 분자가 전계발광을 나타내는 것으로 공지되어 있다. 반도체 공액 중합체(Semiconductive conjugated polymer)는, 예를 들어, 미국 특허 제5,247,190호, 미국 특허 제5,408,109호, 및 유럽 특허출원 공개 제443 861호에 개시된 바와 같이 전계발광 화합물로서 또한 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 전계발광 화합물이 계속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

[0007] 하기 화학식 I을 갖는 화합물이 제공된다:

[0008] [화학식 I]



[0009]

[0010] [여기서,

[0011] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하며, H, D, 및 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^1 기와 R^2 기 또는 R^3 기와 R^4 기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

[0012] R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, D, 알킬 기, 실릴 기, m-페닐, o-페닐, p-페닐, m-N-카르바졸릴, 및 p-N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0013] R^7 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 기, 실릴 기, 페닐, 및 바이페닐로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한 R^7 기가 함께 연결되어 나프틸 또는 플루오레닐 기를 형성할 수 있고;

[0014] a 및 b는 동일하거나 상이하며 0 내지 10의 정수이고;

[0015] c 및 d는 동일하거나 상이하며 1 내지 5의 정수이고;

[0016] f, g, h 및 i는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수이고;

[0017] e 및 j는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 5의 정수임].

[0018] 화학식 I의 화합물을 포함하는 활성 층을 포함하는 전자 소자가 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 증진하기 위해 실시 형태들이 첨부 도면에 예시된다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 일례의 예시를 포함한다.

<도 2>

도 2는 소자의 상대 수명의 그래프를 포함하는 도면.

당업자는 도면의 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 인식한다. 예를 들어, 실시 형태의 이해 증진을 돕기 위해 도면상의 일부 물체의 치수가 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 다수의 태양 및 실시 형태가 본 명세서에 개시되며 이들은 예시적이며 한정적인 것은 아니다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자라면 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서 가능함을 인식한다.

[0021] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 기타 특징 및 이익이 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설에 대해 검토하며, 크라이센 화합물,

전자 소자에 대해 이어지고, 마지막으로 실시예가 이어진다.

- [0022] 1. 용어의 정의 및 해설
- [0023] 이하에서 설명되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.
- [0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "지방족 고리"는 비편재된 pi 전자(delocalized pi electron)를 갖지 않는 환형 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 지방족 고리는 불포화체를 갖지 않는다. 일부 실시 형태에서, 고리는 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는다.
- [0025] 용어 "알킬"은 하나의 부착 지점을 갖는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것으로, 선형, 분지형 또는 환형 기를 포함한다. 이 용어는 헤테로알킬을 포함하고자 하는 것이다. 용어 "탄화수소 알킬"은 헤테로원자를 갖지 않는 알킬 기를 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0026] 용어 "아릴"은 하나의 부착 지점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 이 용어는 단일 고리를 갖는 기, 및 단일 결합에 의해 연결될 수 있거나 또는 함께 융합될 수 있는 다중 고리를 갖는 기를 포함한다. 이 용어는 헤테로아릴을 포함하고자 하는 것이다. 용어 "아릴렌"은 2개의 부착 지점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0027] 용어 "청색"은 대략 400 내지 500 nm 범위의 파장에서 발광 최대치를 갖는 방사선을 지칭한다.
- [0028] 용어 "분지형 알킬"은 적어도 하나의 2차 또는 3차 탄소를 갖는 알킬 기를 지칭한다. 용어 "2차 알킬"은 2차 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 기를 지칭한다. 용어 "3차 알킬"은 3차 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 기를 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 분지형 알킬 기는 2차 또는 3차 탄소를 통해 부착된다.
- [0029] 용어 "화합물"은 분자로 이루어진 전기적으로 하전되지 않은 물질을 의미하고자 하는 것으로, 분자는 추가로 원자로 구성되고, 여기서 원자는 물리적 수단으로 분리할 수 없다. 어구 "인접한"은 소자 내의 층을 지칭하기 위해 사용될 때, 한 층이 다른 층의 바로 옆에 있는 것을 반드시 의미하지는 않는다. 반면에, 어구 "인접한 R 기"는 화학식 내에서 서로 옆에 있는 R 기(즉, 결합에 의해서 연결된 원자들 상에 있는 R 기들)를 말하고자 사용된다. 용어 "광활성"은 전계발광 및/또는 감광성을 나타내는 임의의 재료를 지칭한다.
- [0030] 용어 "녹색"은 대략 500 내지 600 nm 범위의 파장에서 발광 최대치를 갖는 방사선을 지칭한다.
- [0031] 접두사 "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 상이한 원자로 치환되었음을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 상이한 원자는 N, O 또는 S이다.
- [0032] 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 장치만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이(visual display)와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 단일 부화소(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 침착(deposition) 기술, 예를 들어 증착(vapor deposition), 액체 침착(liquid deposition)(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사(thermal transfer)에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스핀 코팅(spin coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅(spray coating) 및 연속식 노즐 코팅(continuous nozzle coating)을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비어 인쇄(gravure printing) 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0033] 용어 "유기 전자 소자" 또는 때때로 단지 "전자 소자"는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 하는 것이다.
- [0034] 용어 "실록산"은 기 (RO)₃Si-를 말하며, 여기서 R은 H, D, C1-20 알킬 또는 플루오로알킬이다.
- [0035] 용어 "실릴"은 기 R₃Si-를 말하며, 여기서 R은 H, D, C1-20 알킬, 플루오로알킬, 또는 아릴이다. 일부 실시 형태에서, R 알킬기 내의 하나 이상의 탄소가 Si로 치환된다. 일부 실시 형태에서, 실릴 기는 (헥실)₂Si(CH₃)CH₂CH₂Si(CH₃)₂- 및 [CF₃(CF₂)₆CH₂CH₂]₂Si(CH₃)-이다.
- [0036] 달리 표시되지 않는다면, 모든 기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D,

할라이드, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 아릴, 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된다.

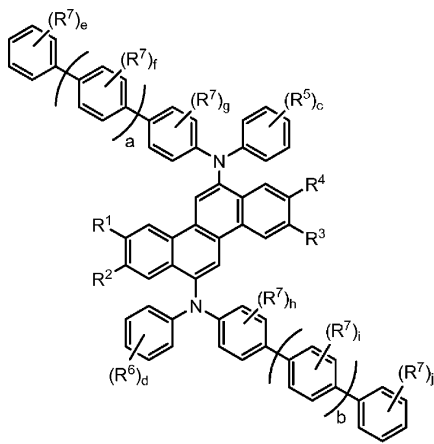
[0037] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 기술되는 것과 유사하거나 균등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 하기에 기술된다. 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 기타 참고 문헌은 원용에 의해 그 전체 내용이 포함된다. 상충될 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 좌우할 것이다. 게다가, 재료, 방법 및 실시에는 단지 예시적인 것이며, 한정하고자 하는 것이 아니다.

[0038] 전체적으로 IUPAC 번호 체계를 사용하며, 여기서 주기율표의 족은 좌에서 우로 1 내지 18로 번호가 매겨진다 (문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000]).

[0039] 2. 크라이센 화합물

[0040] 본 발명의 일 태양은 화학식 I의 조성물이다:

[0041] [화학식 I]



[0042] [여기서,

[0044] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하며, H, D, 및 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^1 기와 R^2 기 또는 R^3 기와 R^4 기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

[0045] R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, D, 알킬 기, 실릴 기, m-페닐, o-페닐, p-페닐, m-N-카르바졸릴, 및 p-N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0046] R^7 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 기, 실릴 기, 페닐, 및 바이페닐로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한 R^7 기가 함께 연결되어 나프틸 또는 플루오레닐 기를 형성할 수 있고;

[0047] a 및 b는 동일하거나 상이하며 0 내지 10의 정수이고;

[0048] c 및 d는 동일하거나 상이하며 1 내지 5의 정수이고;

[0049] f, g, h 및 i는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수이고;

[0050] e 및 j는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 5의 정수임].

[0051] 일부 실시 형태에서, 화합물은 청색 또는 녹색 발광이 가능하다.

[0052] 일부 실시 형태에서, R^1 내지 R^4 는 탄화수소 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, R^1 은 분지형 탄화수소 알킬 기이고 R^2 내지 R^4 는 H이다. 일부 실시 형태에서, 분지형 탄화수소 알킬 기는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 분지형 탄화수소 알킬 기는 아이소프로필 및 2-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 2차 알킬이다. 일부 실시 형태에서, 분지형 탄화수소 알킬 기는 t-부틸 및 2-(2-메틸)-부틸로 이루어진 군으로부터

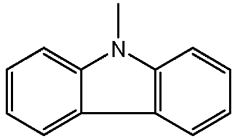
선택되는 3차 알킬이다.

[0053] 일부 실시 형태에서, 함께 취해진 R^1 과 R^2 및 함께 취해진 R^3 과 R^4 는 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성한다. 일부 실시 형태에서, 지방족 고리는 사이클로헥실 및 사이클로펜틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 지방족 고리는 하나 이상의 알킬 치환체를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 함께 취해진 R^1 과 R^2 는 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성하고 R^3 및 R^4 는 H이다.

[0054] 일부 실시 형태에서, R^1 내지 R^4 의 각각은 H이다.

[0055] 일부 실시 형태에서, R^5 및 R^6 은 직쇄 또는 분지형 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, R^5 및 R^6 은 직쇄 또는 분지형 탄화수소 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, R^5 및 R^6 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, $c = d = 1$ 이고, R^5 및 R^6 은 4-위치에 있다. 일부 실시 형태에서, $c = d = 2$ 이고, R^5 및 R^6 은 2-위치 및 4-위치에 있다.

[0056] 일부 실시 형태에서, R^5 및 R^6 은 o-페닐, m-페닐, p-페닐, m-N-카르바졸릴, 및 p-N-카르바졸릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 기이다. m-N-카르바졸릴은 목표 분자의 페닐 고리의 3 위치에 부착되는 하기 기를 의미한다:



[0057]

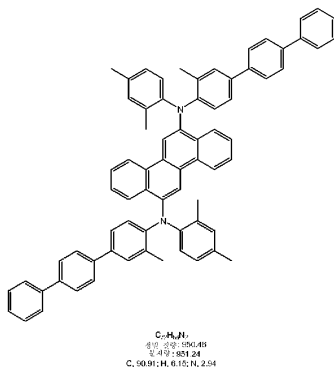
[0058] p-N-카르바졸릴은 목표 분자의 페닐 고리의 4 위치에 부착되는 상기 기를 의미한다. 방향족 기는 D, 알킬, 실릴, 또는 페닐 기로 추가로 치환될 수 있다.

[0059] 일부 실시 형태에서, R^7 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, e 내지 j 중 적어도 하나는 0보다 크다. 일부 실시 형태에서, $e = f = g = h = i = j = 0$ 이다.

[0060] 일부 실시 형태에서, a 및 b는 1 내지 3이다. 일부 실시 형태에서, $a = b$ 이다. 일부 실시 형태에서, $a = b = 1$ 내지 3이다.

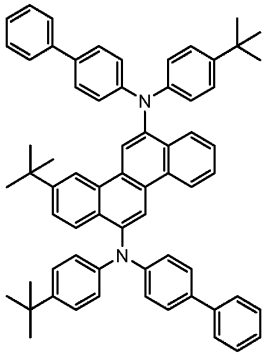
[0061] 일부 실시 형태에서, 크라이센 화합물은 하기 화합물 E1 내지 화합물 E28로부터 선택된다:

[0062] E1:



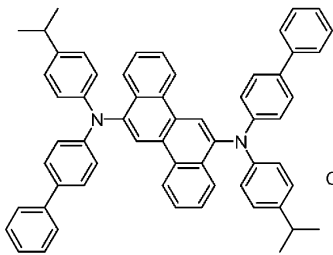
[0063]

[0064] E2:



[0065]

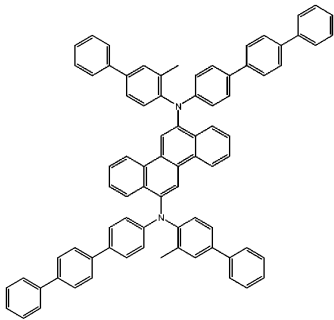
[0066] E3:



$C_{60}H_{50}N_2$
 정밀 질량 : 798.40
 분자량 : 799.05
 C, 90.19; H, 6.31; N, 3.51

[0067]

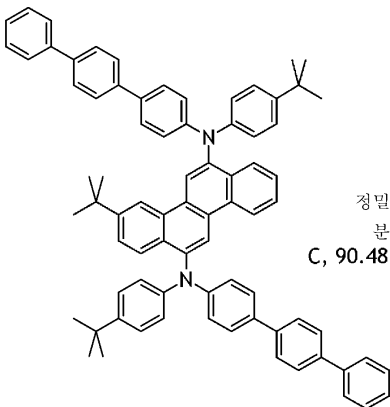
[0068] E4:



$C_{60}H_{50}N_2$
 정밀 질량 : 816.36
 분자량 : 817.33
 C, 91.74; H, 9.98; N, 2.67

[0069]

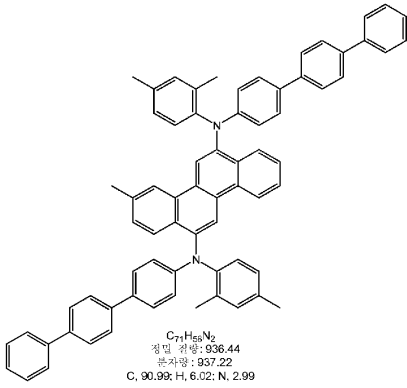
[0070] E5:



$C_{78}H_{70}N_2$
 정밀 질량 : 1034.55
 분자량 : 1035.40
 C, 90.48; H, 6.81; N, 2.71

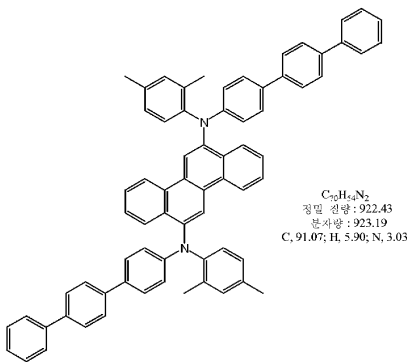
[0071]

[0072] E6:



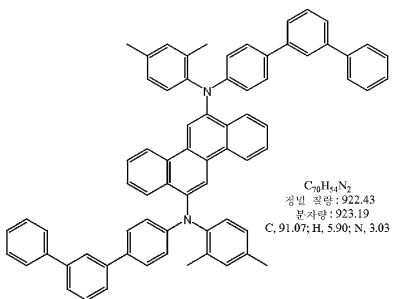
[0073]

[0074] E7:



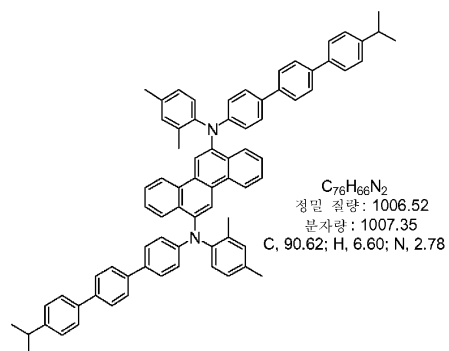
[0075]

[0076] E8:



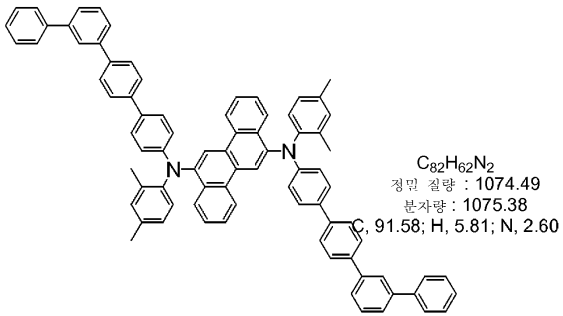
[0077]

[0078] E9:



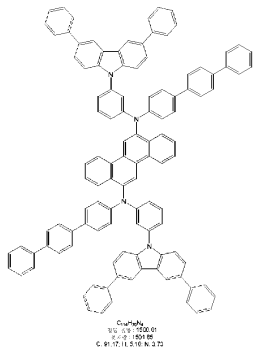
[0079]

[0080] E10:



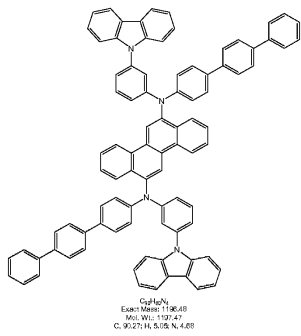
[0081]

[0082] E11:



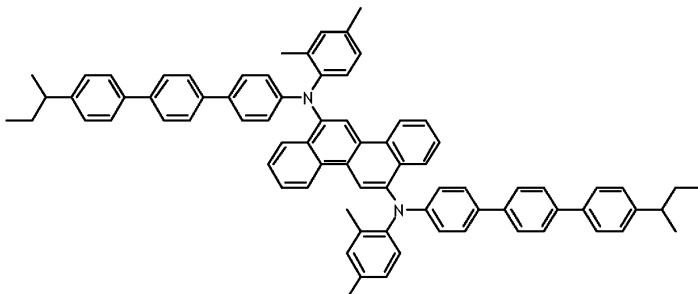
[0083]

[0084] E12:



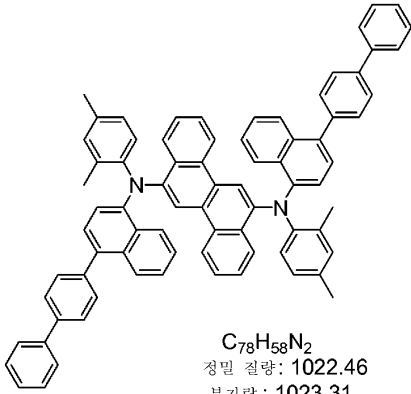
[0085]

[0086] E13:



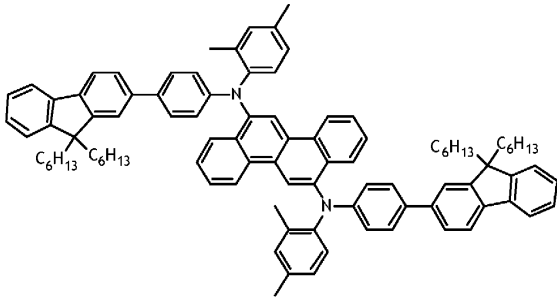
[0087]

[0088] E14:



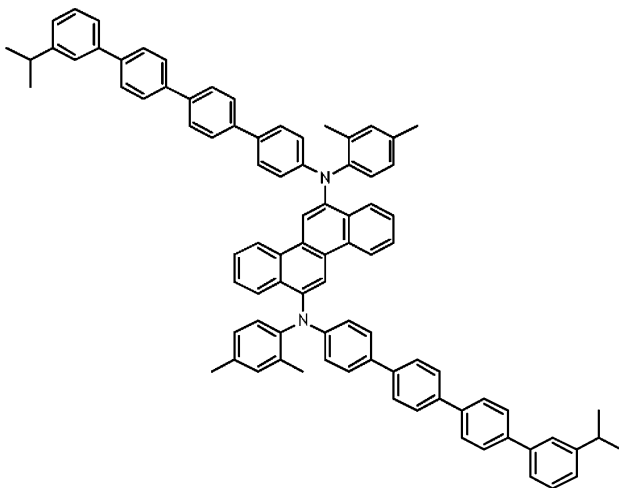
[0089]

[0090] E15:



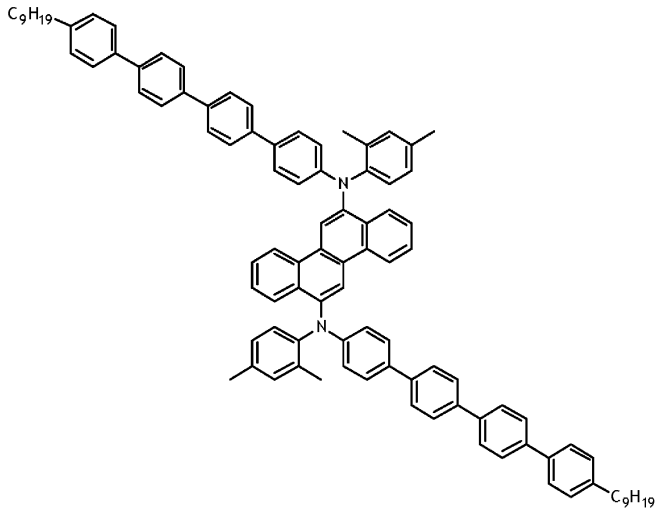
[0091]

[0092] E16:



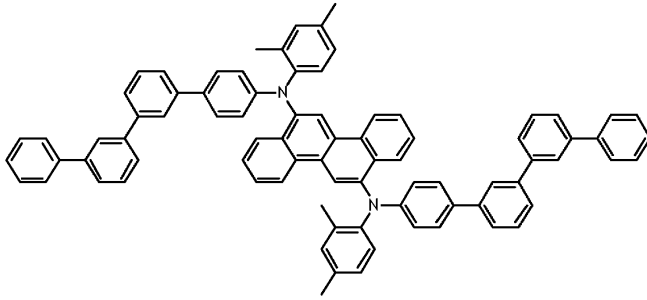
[0093]

[0094] E17:



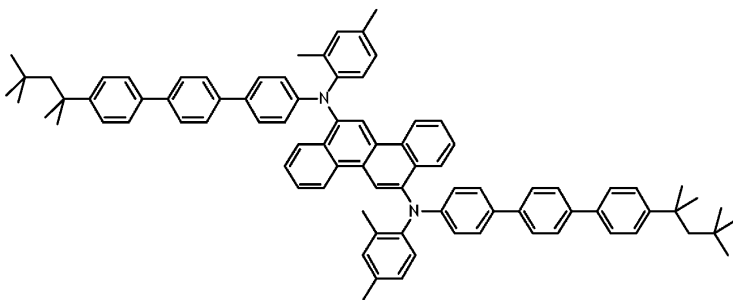
[0095]

[0096] E18:



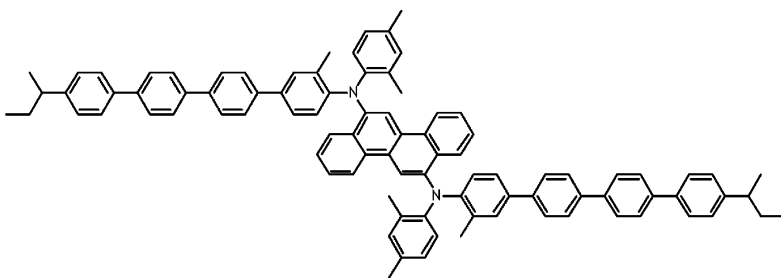
[0097]

[0098] E19:



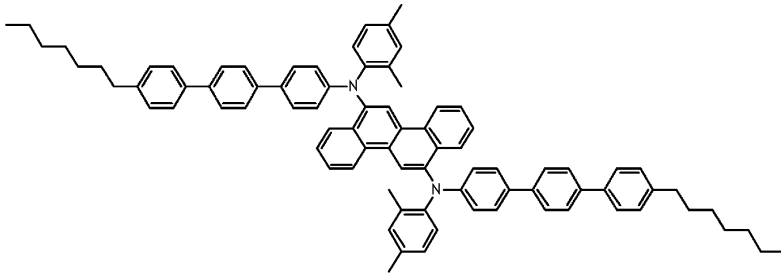
[0099]

[0100] E20:



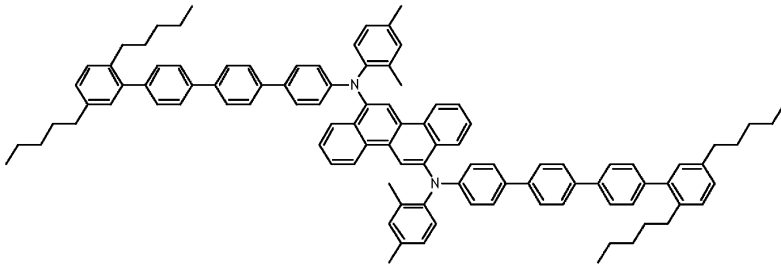
[0101]

[0102] E21:



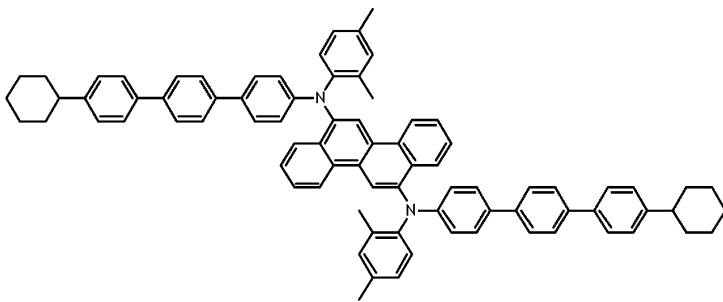
[0103]

[0104] E22:



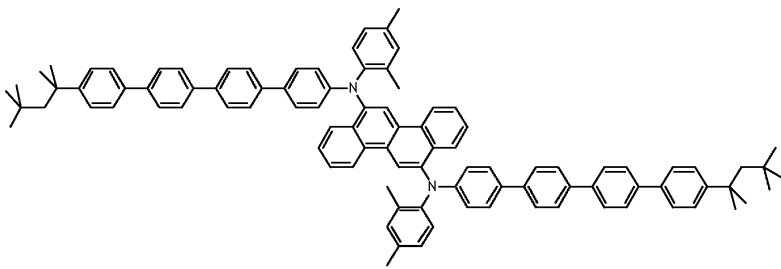
[0105]

[0106] E23:



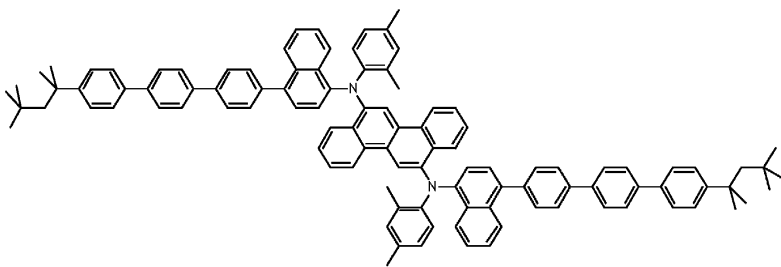
[0107]

[0108] E24:



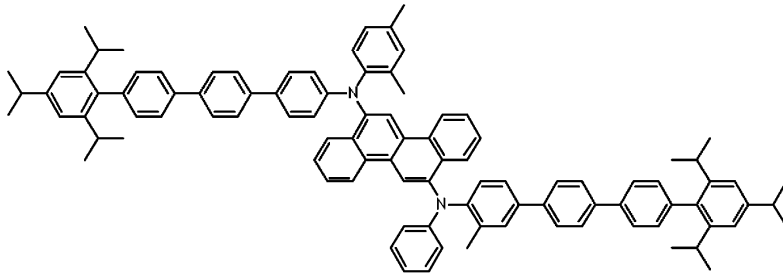
[0109]

[0110] E25:



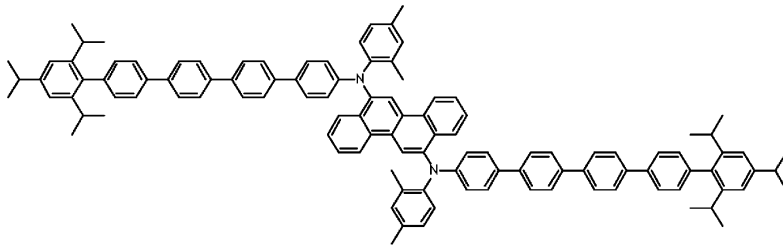
[0111]

[0112] E26:



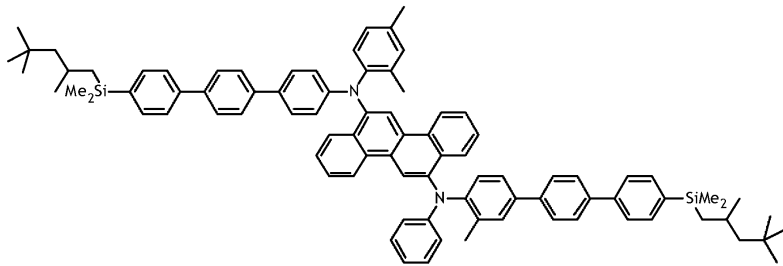
[0113]

[0114] E27:



[0115]

[0116] E28:



[0117]

[0118] 알려진 커플링 및 치환 반응에 의해서 새로운 크라이센을 제조할 수 있다 예시적인 제조 방법이 실시예에 주어진다.

[0119] 본 명세서에 기재된 크라이센 화합물은 액체 침착 기술을 사용하여 필름으로 형성될 수 있다. 호스트 매트릭스 중에 분산된 이들 재료의 얇은 필름은 양호한 내지 탁월한 광발광 특성 및 청색 또는 녹색 방출을 나타낸다.

[0120] 본 명세서에 기재된 크라이센 화합물은 적어도 하나의 올리고-페닐 기로 치환된 다이아릴아민 치환체를 갖는다. 올리고-페닐 기는 바이페닐, 터페닐, 쿼터페닐 및 그 이상일 수 있다. 놀랍게도 그리고 예상외로, 이러한 화합물은 다이아릴아민 치환체 상에 오직 단일 페닐 기만을 갖는 크라이센 화합물과 비교할 때 특성이 크게 개선된다. 본 명세서에 기재된 크라이센 화합물을 갖는 활성 층을 포함하는 전자 소자는 수명이 크게 개선된다. 질소 치환체 상의 반복 단위의 개수와 함께 수명이 증가하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 수명 증가는 높은 양자 효율 및 우수한 색상과 함께 달성된다.

[0121] 3. 전자 소자

[0122] 본 명세서에 기재된 청색 발광 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 이익을 얻을 수 있는 유기 전자 소자는 (1) 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 소자(예컨대, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 또는 다이오드 레이저); (2) 전자공학적인 공정을 통해 신호를 검출하는 소자(예컨대, 광검출기, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, IR 검출기); (3) 방사선을 전기 에너지로 변환하는 소자(예컨대, 광발전 소자 또는 태양 전지); 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예컨대, 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0123] 유기 전자 소자의 일례가 도 1에 나타나있다. 소자(100)는 제1 전기 접촉 층인 애노드 층(110) 및 제2 전기 접촉 층인 캐소드 층(160)과 이들 사이의 광활성 층(140)을 갖는다. 애노드에 인접하여 완충 층(120)이 있다.

완충 층에 인접하여, 정공 수송 재료를 포함하는 정공 수송 층(130)이 있다. 캐소드에 인접하여, 전자 수송 재료를 포함하는 전자 수송 층(150)이 존재할 수 있다. 선택 사양으로서, 소자는 애노드(110) 옆의 하나 이상의 추가적인 정공 주입 또는 정공 수송 층(도시하지 않음) 및/또는 캐소드(160) 옆의 하나 이상의 추가적인 전자 주입 또는 전자 수송 층(도시하지 않음)을 사용할 수 있다.

[0124] 층(120 내지 150)을 개별적으로 그리고 집합적으로 활성 층이라고 지칭한다.

[0125] 일 실시 형태에서, 다양한 층들은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드(110)는 50 내지 500 nm(500 내지 5000 Å)이고, 일 실시 형태에서는 100 내지 200 nm(1000 내지 2000 Å)이며; 완충 층(120)은 5 내지 200 nm (50 내지 2000 Å)이고, 일 실시 형태에서는 20 내지 100 nm (200 내지 1000 Å)이며; 정공 수송 층(130)은 5 내지 200 nm (50 내지 2000 Å)이고, 일 실시 형태에서는 20 내지 100 nm (200 내지 1000 Å)이며; 광활성 층(140)은 1 내지 200 nm (10 내지 2000 Å)이고, 일 실시 형태에서는 10 내지 100 nm (100 내지 1000 Å)이며; 층(150)은 5 내지 200 nm (50 내지 2000 Å)이고, 일 실시 형태에서는 10 내지 100 nm (100 내지 1000 Å)이며; 캐소드(160)는 20 내지 1000 nm (200 내지 10000 Å)이고, 일 실시 형태에서는 30 내지 500 nm (300 내지 5000 Å)이다. 소자 중의 전자-정공 재조합 구역의 위치, 및 따라서 소자의 발광 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

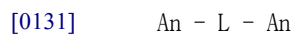
[0126] 소자(100)의 응용에 따라, 광활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지에서와 같이) 적용된 전압에 의해 활성화되는 발광 층, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기에서와 같이) 적용된 바이어스 전압의 존재 또는 부재 하에 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 광검출기의 예는 광전도성 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터 및 광전관, 및 광전지를 포함하며, 이들 용어는 문헌[Markus, John, Electronics 및 Nucleonics Dictionary, 470 및 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다.

[0127] a. 광활성 층

[0128] 화학식 I의 크라이센 화합물은 층(140)에서 광활성 재료로서 유용하다. 화합물은 단독으로, 또는 호스트 재료와 조합하여 사용될 수 있다.

[0129] 일부 실시 형태에서, 호스트는 비스-축합 환형 방향족 화합물이다.

[0130] 일부 실시 형태에서, 호스트는 안트라센 유도체 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



[0132] 여기서,

[0133] An은 안트라센 부분이고;

[0134] L은 2가 연결기이다.

[0135] 이 화학식의 일부 실시 형태에서, L은 단일 결합, -O-, -S-, -N(R)-, 또는 방향족 기이다. 일부 실시 형태에서, An은 모노- 또는 다이페닐안트라센 부분이다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:



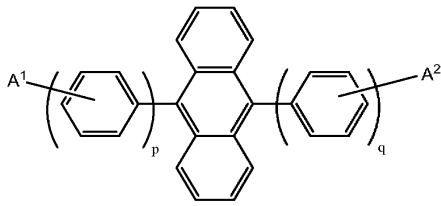
[0138] 여기서,

[0139] An은 안트라센 또는 중수소화된 안트라센 부분이고;

[0140] A는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 방향족 기이다.

[0141] 일부 실시 형태에서, A 기는 안트라센 부분의 9- 및 10-위치에 부착된다. 일부 실시 형태에서, A는 나프틸, 나프틸페닐렌, 및 나프틸나프틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서는 화합물이 대칭이고 일부 실시 형태에서는 화합물이 비대칭이다.

[0142] 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:



[0143]

[0144] 여기서,

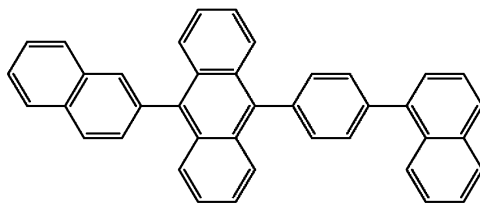
[0145] A^1 및 A^2 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, D, 방향족 기 및 알케닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 A는 하나 이상의 융합된 방향족 고리를 나타낼 수 있으며;

[0146] p 및 q는 동일하거나 상이하하며, 0 내지 3의 정수이다.

[0147] 일부 실시 형태에서, 안트라센 유도체는 비대칭이다. 일부 실시 형태에서, p = 2이고 q = 1이다. 일부 실시 형태에서, A^1 및 A^2 중 적어도 하나는 나프틸 기이다.

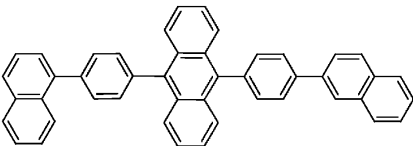
[0148] 일부 실시 형태에서, 호스트는

[0149] H1



[0150]

[0151] H2



[0152]

[0153] 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0154] 화학식 I의 크라이센 화합물은 광활성 층에서 발광 도펀트(emissive dopant)로서 유용한 것 외에도 광활성 층(140)의 다른 발광 도펀트를 위한 전하 전달 호스트(charge carrying host)로서 또한 작용할 수 있다.

[0155] b. 기타 소자 층

[0156] 소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.

[0157] 애노드(110)은 양전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 이는, 예를 들어 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합-금속 산화물을 포함하는 재료로 제조되거나, 전도성 중합체, 또는 그의 혼합물일 수 있다. 적합한 금속은 11족 금속, 4 내지 6족 내의 금속, 및 8 내지 10족 전이 금속을 포함한다. 애노드가 광투과성이라면, 12, 13 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물이 일반적으로 사용된다. 애노드(110)는 문헌["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기재된 바와 같은 폴리아닐린과 같은 유기 재료를 또한 포함할 수 있다. 발생된 광이 관찰될 수 있도록 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 바람직하게는 적어도 부분적으로 투명하다.

[0158] 완충 층(120)은 완충 재료를 포함하며, 유기 전자 소자에서 하부 층의 평탄화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 소자의 성능을 증진 또는 개선하는 다른 면들을 포함하지만 이로 한정되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 완충 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분

자일 수 있다. 이들은 증착되거나, 용액, 분산액, 현탁액, 에멀전, 콜로이드 혼합물 또는 다른 조성물의 형태 일 수 있는 액체로부터 침착될 수 있다.

- [0159] 완충 층은 종종 양성자성 산으로 도핑되는 중합체성 재료, 예를 들어 폴리아닐린(PANI: polyaniline) 또는 폴리 에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT: polyethylenedioxythiophene)으로 형성될 수 있다. 양성자성 산은, 예를 들어 폴리(스티렌설포산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산) 등일 수 있다.
- [0160] 완충 층은 전하 수송 화합물 등, 예를 들어 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아풀발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ: tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane)을 포함할 수 있다.
- [0161] 일부 실시 형태에서, 완충 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함한다. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개 미국 특허 출원 제2004-0102577호, 제2004-0127637호, 및 제 2005/205860호에 기술되어 있다.
- [0162] 층(130)을 위한 정공 수송 재료의 예는, 예를 들어, 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체는 양 자 모두 사용 가능하다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민 (TPD), 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로헥산 (TAPC), N,N'-비스 (4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민 (ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌 (TPS), p-(다이에틸아 미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존 (DEH), 트라이페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)사이클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민 (TTB), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘 (α -NPB), 및 포르피린계 화합물, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌이다. 통상적으로 사 용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)-폴리실란, 및 폴리아닐린이다. 상기 언급한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수 득할 수도 있다. 일부 경우에는, 트리아릴아민 중합체, 특히 트리아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다.
- [0163] 층(150)에 사용할 수 있는 추가의 전자 수송 재료의 예는 금속 킬레이트된 옥시노이드 화합물, 예를 들어, 트리 스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄 (Alq3); 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)알루미늄(III) (BAIQ); 및 아졸 화합물, 예를 들어, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸 (PBD) 및 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ), 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어, 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 페난트롤린 유도체, 예를 들어, 9,10-다이페닐페난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA); 및 이들의 혼합물을 포 함한다. 층(150)은 전자 수송을 촉진할 뿐만 아니라 또한 완충 층, 또는 층 계면에서의 여기 급락(quenching of the exciton)을 방지하는 격납 층(confinement layer)의 역할을 하는 둘 모두의 기능을 할 수 있다. 바람 직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 증진하고 여기 급락을 감소시킨다.
- [0164] 캐소드(160)는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Cs), 2족(알칼리 토) 금속, 12족 금속(희토류 원소 및 란탄족 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그의 조합을 사용할 수 있다. Li-포함 유기금속 화합물, LiF 및 Li₂O를 또한 유기 층과 캐소드층 사이에 침착시켜 작동 전압을 낮출 수 있다.
- [0165] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 공지되어 있다. 예를 들어, 주입되는 양전하의 양을 제어하고/하거 나 층의 밴드갭 매칭(band-gap matching)을 제공하거나 또는 보호 층으로서 작용하는 층(도시되지 않음)이 애노 드(110)와 완충 층(120) 사이에 있을 수 있다. 당업계에 공지된 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 실리콘 옥 시-니트라이드, 플루오로카본, 실란, 또는 Pt와 같은 금속의 초박층을 사용할 수 있다. 대안적으로, 애노드 층 (110), 활성 층(120, 130, 140, 150), 또는 캐소드 층(160)의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 캐리어 수 송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층의 재료의 선정은 바람직하게는, 방출체 층 내의 양전하 및 음전 하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정한다.
- [0166] 각각의 기능 층은 하나 초과와 층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.

[0167] 소자는 적합한 기재 상에 개별 층을 순차적으로 증착하는 단계를 포함하는 다양한 기술에 의해 제조될 수 있다. 유리, 플라스틱 및 금속과 같은 기재를 사용할 수 있다. 열증발, 화학 증착 등과 같은 관용적인 증착 기술을 사용할 수 있다. 대안적으로, 스핀 코팅, 딥 코팅, 롤-투-롤 기술, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등을 포함하나 이에 한정되지 않는 관용적인 코팅 또는 인쇄 기술을 사용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 유기 층을 적용할 수 있다.

[0168] 본 발명은 또한 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 적어도 하나의 활성 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것으로, 소자의 적어도 하나의 활성 층은 화학식 I의 크라이센 화합물을 포함한다. 소자는 흔히 추가적인 정공 수송 및 전자 수송 층을 갖는다.

[0169] 고효율 LED를 성취하기 위하여, 정공 수송 재료의 HOMO (최고 점유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 애노드의 일함수와 정렬되며, 전자 수송 재료의 LUMO (최저 비점유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 캐소드의 일함수와 정렬된다. 재료들의 화학적 상용성 및 승화 온도가 또한 전자 및 정공 수송 재료를 선택하는 데 있어서 중요한 고려사항이다.

[0170] 본 명세서에 기재된 크라이센 화합물로 제조된 소자의 효율은 소자 내의 다른 층을 최적화함으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더 효율적인 캐소드를 사용할 수 있다. 작동 전압의 감소로 이어지거나 또는 양자 효율을 증가시키는 형상화된 기재 및 신규한 정공 수송 재료가 또한 적용가능하다. 추가 층을 또한 부가하여 다양한 층의 에너지 레벨을 맞추고 전계발광을 촉진할 수 있다.

[0171] 본 발명의 크라이센 화합물은 흔히 형광성 및 광발광성이며, OLED 이외의 용도, 예를 들어, 생물검정(bioassay)에서의 산소 감응 지시약 및 형광 지시약에 유용할 수 있다.

[0172] 실시예

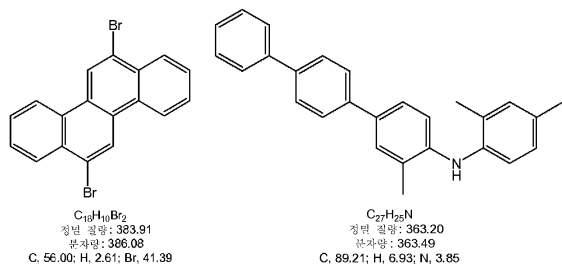
[0173] 하기 실시예는 본 발명의 소정 특징부 및 이점을 설명한다. 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 것이며, 한정하고자 하는 것이 아니다. 달리 표시되지 않는 한, 모든 백분율은 중량 기준이다.

[0174] 합성예 1

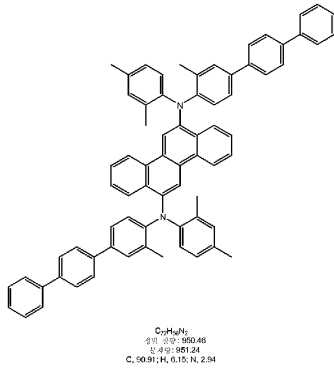
[0175] 본 실시예는 화합물 E1의 제조를 예시한다.

[0176] 글로브 박스에서 0.39 g의 다이브로모크라이센 (1 mmol)을 취하고 0.75 g (2.1 mmol) sec-아민 및 0.22 g t-BuONa (2.2 mmol)를 10 ml 톨루엔과 함께 첨가한다. 0.15 g Pd₂DBA₃ (트리스(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐 (0), 0.15 mmol), 0.06 g P(t-Bu)₃ (0.30 mmol)을 첨가한다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 110°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 자갈색이 된다. 대략 RT에서 하룻밤 가온한다. 냉각하고, 톨루엔으로 용리시키는 컬럼 크로마토그래피로 워크업(work up)한다. 생성물은 옅은 황색이고 상당히 가용성이다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가해 침전시켜 청색 광발광 (PL)을 갖는 황색 고체를 약 0.5 g 수득한다. TLC는 톨루엔의 용매 전진선 (solvent front)에서 진행되는 단일 청색 스팟을 나타낸다. 물질은 톨루엔에 매우 가용성이다.

[0177]



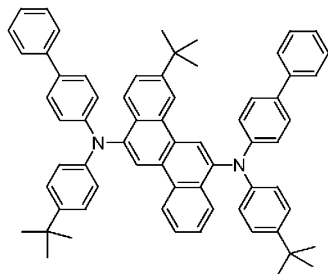
[0178] 생성물:



[0179]

[0180] 합성예 2

[0181] 본 실시예는 화합물 E2, N^6, N^{12} -다이(바이페닐-4-yl)-3-tert-부틸- N^6, N^{12} -비스(4-tert-부틸페닐)크라이센-6,12-다이아민의 제조를 예시한다.



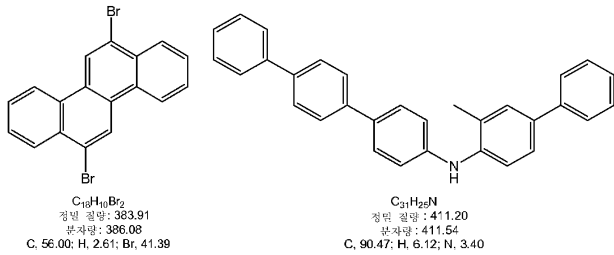
[0182]

[0183] 드라이박스 내에서, 3-tert-부틸-6,12-다이브로모크라이센 (1.8 g, 4.07 mmol) 및 N-(4-tert-부틸페닐)바이페닐-4-아민 (2.58 g, 8.55 mmol)을 후벽 유리관에서 합하고 20 ml의 건조 톨루엔에 용해시켰다. 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.0148 g, 0.073 mmol) 및 트리스(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐(0) (0.0335 g, 0.0366 mmol)을 10 ml의 건조 톨루엔에 용해시키고 10분 동안 교반하였다. 촉매 용액을 반응 혼합물에 첨가하고, 10분 동안 교반한 다음 소듐 tert-부톡사이드 (0.782 g, 8.14 mmol) 및 20 ml의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 추가의 10분 후에, 반응 플라스크를 드라이박스로부터 꺼내고, 질소 라인에 부착하고, 80°C에서 밤새 교반하였다. 다음날, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 1 리터의 클로로포름 및 300 ml의 다이클로로메탄으로 세척하면서 2.54 cm (1 인치)의 셀라이트(celite) 및 실리카 겔의 10.16 cm (4 인치) 플러그를 통해 여과하였다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거하여 황색 고체를 수득하였다. Hexan 중의 다이클로로메탄의 구배 (10% 내지 15%)를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해서 조 생성물을 추가로 정제하였다. 휘발성 물질을 제거하여 3.25 g (90.5%)의 생성물을 황색 고체로서 수득하였다. 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 1.22 (s, 9H), 1.23 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 7.04-7.56 (m, 29 H), 8.00 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.07 (dd, 1H, J = 1.1, 8.3 Hz), 8.44 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 8.51 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.54 (d, 1H, J = 8.3 Hz).

[0184] 합성예 3

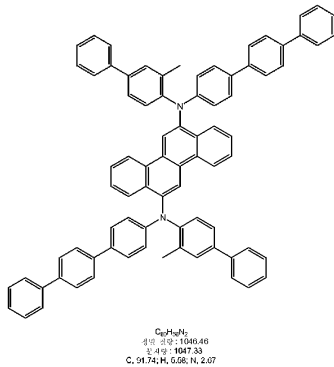
[0185] 본 실시예는 화합물 E4의 제조를 예시한다.

[0186] 글로브 박스에서 0.39 g의 다이브로모크라이센 (1 mmol)을 취하고 0.88 g (2.1 mmol) sec-아민 (100555-201) 및 0.22 g t-BuONa (2.2 mmol)를 10 ml 톨루엔과 함께 첨가한다. 자일렌에 용해된, 0.15 g Pd_2DBA_3 (0.15 mmol), 0.06 g P(t-Bu)₃ (0.30 mmol)을 첨가한다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 110°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 황갈색이 된다. 약 80°C에서 하룻밤 가온한다. 냉각하고, 톨루엔으로 용리시키는 컬럼 크로마토그래피로 워크업한다. 생성물은 옅은 황색이고 난용성이다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가해 침전시켜 청색 PL을 갖는 황색 고체를 약 0.3 g 수득한다. 물질은 톨루엔에 적당히 가용성이다.



[0187]

[0188] 생성물:

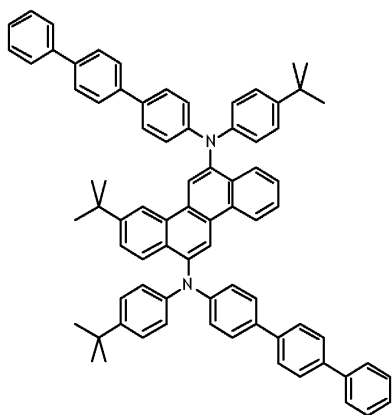


[0189]

[0190] 합성예 4

[0191] 본 실시예는 화합물 E5의 제조를 예시한다.

[0192] 드라이박스에서, Pd₂(dba)₃ (10.4 mg, 11.4 umol) 및 P(tert-Bu)₃ (4.6 mg, 22.8 umol)를 3 ml의 건조 톨루엔에 용해시키고 5분 동안 한쪽에 놓아두었다. 6,12-다이브로모크라이센 (504 mg, 1.14 mmol) 및 N-(4-tert-부틸페닐)-4,4'-터페닐아민 (860 mg, 2.28 mmol)을 반응 플라스크에서 합하고 건조 톨루엔 (25 ml)에 용해시켰다. 다음으로, 미리 형성한 촉매 용액을 첨가하고, 반응 혼합물을 3분 동안 교반한 후, 소듐 tert-부톡사이드 (224 mg, 2.33 mmol)를 첨가하였다. 반응물을 100°C에서 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실리카 및 셀리트의 플러그를 통해 여과하였다. 실리카/셀리트 플러그를 300 ml의 CH₂Cl₂로 세척하였다. 여과액을 합하고 회전 증발기를 사용하여 증발시켜 건조하였다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 2회 정제하였다. 1차로 미반응 다이알릴아민을 제거하도록 헥산 중 20% CH₂Cl₂를 사용하여 알루미눔 컬럼 상에서, 그리고 2차로 실리카 겔 (EMD로부터의 실리카 겔 60, 230 내지 400 메시, 헥산 중 15% CH₂Cl₂, 동일 용매 시스템, TLC에 의해 모니터링함, R_f(생성물)=0.09, R_f(불순물)=0.18) 상에서 실시하였다. 450 mg (38%)의 황색 고체를 수득하였다. ¹H NMR에 의한 분석에서 생성물은 화합물 E5인 것으로 나타났다.

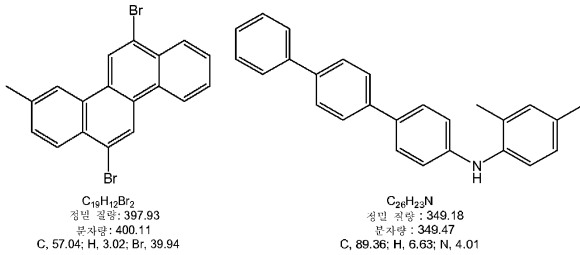


[0193]

[0194] 합성예 5

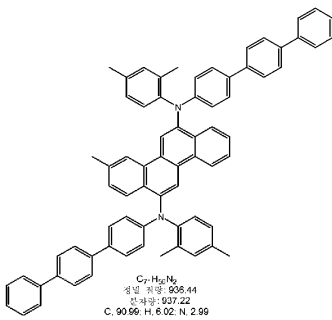
[0195] 본 실시예는 화합물 E6의 제조를 예시한다.

[0196] 글로브 박스에서 0.39 g의 6,12-다이브로모-3-메틸크라이센 (1 mmol)을 취하고 0.75 g (2.1 mmol) sec-아민 및 0.22g t-BuONa (2.2 mmol)를 10 ml 톨루엔과 함께 첨가한다. 톨루엔에 용해된, 0.15 g Pd₂DBA₃ (0.15 mmol), 0.06 g P(t-Bu)₃ (0.30 mmol)을 첨가한다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 80℃에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80℃에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 황갈색이 된다.. 냉각하고, 톨루엔으로 용리시키는 컬럼 크로마토그래피로 위크업한다. 생성물은 옅은 황색이고 충분히 가용성이다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가해 침전시켜 청색 PL을 갖는 황색 고체를 약 0.5 g 수득한다. TLC는 톨루엔의 용매 전진선 (solvent front)에서 진행하는 단일 청색 스팟을 나타낸다. 물질은 톨루엔에 가용성이다.



[0197]

[0198] 생성물:

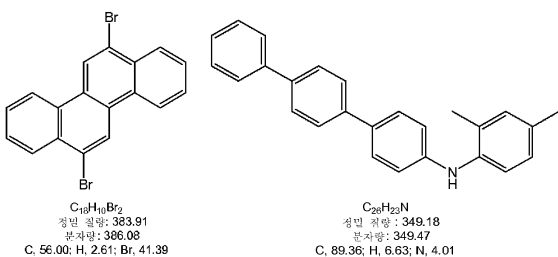


[0199]

[0200] 합성예 6

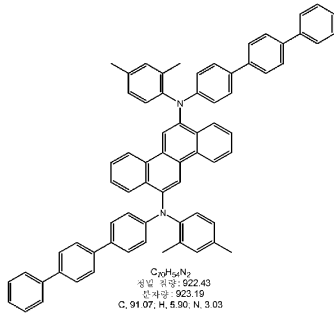
[0201] 본 실시예는 화합물 E7의 제조를 예시한다.

[0202] 글로브 박스에서 0.39 g의 6,12-다이브로모크라이센 (1 mmol)을 취하고 0.75 g (2.1 mmol) sec-아민 및 0.22g t-BuONa (2.2 mmol)를 10 ml 톨루엔과 함께 첨가한다. 자일렌에 용해된, 0.15 g Pd₂DBA₃ (0.15 mmol), 0.06 g P(t-Bu)₃ (0.30 mmol)을 첨가한다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 110℃에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80℃에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 황갈색이 된다. 약 80℃에서 하룻밤 가온한다. 냉각하고, 톨루엔으로 용리시키는 컬럼 크로마토그래피로 위크업한다. 생성물은 옅은 황색이고 난용성이다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가해 침전시켜 청색 PL을 갖는 황색 고체를 약 0.5 g 수득한다. TLC는 톨루엔의 용매 전진선 (solvent front)에서 진행하는 단일 청색 스팟을 나타낸다. 물질은 톨루엔에 적당히 가용성이다.



[0203]

[0204] 생성물:

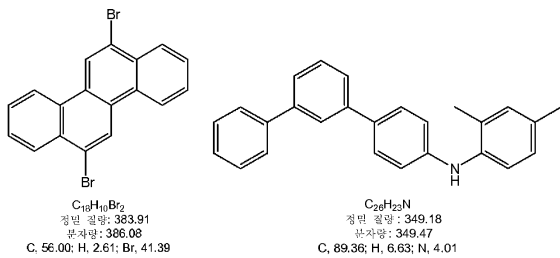


[0205]

[0206] 합성예 7

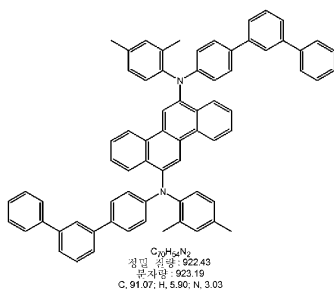
[0207] 본 실시예는 화합물 E8의 제조를 예시한다.

[0208] 글로브 박스에서 0.39 g의 6,12-다이브로모크라이센 (1 mmol)을 취하고 0.75 g (2.1 mmol) sec-아민 및 0.22 g t-BuONa (2.2 mmol)를 10 ml 톨루엔과 함께 첨가한다. 톨루엔에 용해된, 0.15 g Pd₂DBA3 (0.15 mmol), 0.06 g P(t-Bu)₃ (0.30 mmol)을 첨가한다. 글로브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 110°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 황갈색이 된다. 약 80°C에서 하룻밤 가온한다. 냉각하고, 톨루엔으로 용리시키는 컬럼 크로마토그래피로 워크업한다. 생성물은 옅은 황색이고 상당히 가용성이다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황녹색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가해 침전시켜 청색 PL을 갖는 황색 고체를 약 0.5 g 수득한다. TLC는 톨루엔의 용매 전진선 (solvent front)에서 진행하는 단일 청색 스팟을 나타낸다. 물질은 톨루엔에 매우 가용성이다.



[0209]

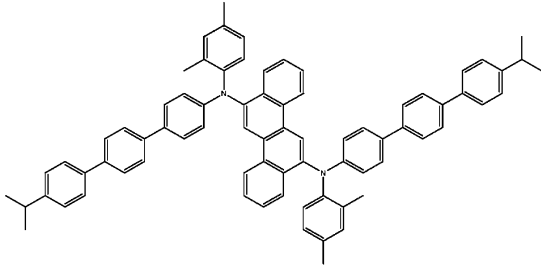
[0210] 생성물:



[0211]

[0212] 합성예 8

[0213] 본 실시예는 화합물 E9, N6,N12-비스(2,4-다이메틸페닐)-N6,N12-비스(4'-아이소프로필테르페닐-4-일)크라이센-6,12-다이아민의 제조를 예시한다.



[0214]

[0215]

드라이박스 내에서, 6,12-다이브로모크라이센 (0.54 g, 1.38 mmol), N-(2,4-다이메틸페닐)-N-(4'-아이소프로필 테르페닐-4-일)아민 (1.11 g, 2.82 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.028 g, 0.14 mmol) 및 트리스(다이벤질리 덴아세톤) 다이팔라듐(0) (0.063 g, 0.069 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에서 합하고 20 ml의 건조 톨루엔에 용해 하였다. 용액을 1분 동안 교반한 다음 소듐 tert-부톡사이드 (0.29 g, 3.03 mmol) 및 10 ml의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 60°C로 3일 동안 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톨루엔 (500 ml)으로 세척하면서 2.54 cm (1 인치)의 셀리트 및 실리카 겔의 2.54 cm (1 인치) 플러 그를 통해 여과하였다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거하여 황색 고체를 수득하였다. 헥산 중의 클로로포름의 구배 (0% 내지 40%)를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해서 조 생성물을 추가로 정제하였다. DCM 및 아세트니트릴로부터 재결정하여 0.540 g (40%)의 생성물을 황색 고체로서 수득하였다. ¹H NMR (CDCl₃)은 구 조식과 일치하였다.

[0216]

합성예 9

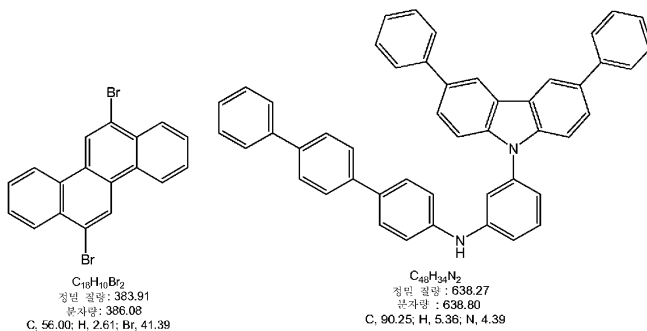
[0217]

본 실시예는 화합물 E11의 제조를 예시한다.

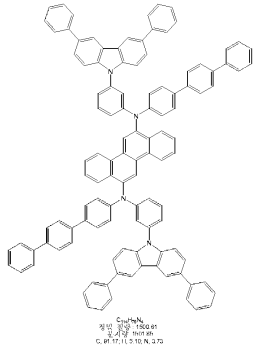
[0218]

글로브 박스에서 0.386 g의 6,12-다이브로모크라이센 (1.0 mmol)을 취하고 1.35 g (2.1 mmol) sec-아민 및 0.22 g t-BuONa (2.2 mmol)를 10 ml 자일렌과 함께 첨가한다. 자일렌에 용해된, 0.15 g Pd₂DBA₃ (0.15 mmol), 0.06 g P(t-Bu)₃ (0.30 mmol)을 첨가한다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 110°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 밝은 황갈색 이 된다. 약 80°C에서 1시간 동안 가온한다. 글로브 박스로부터 꺼내어 냉각 및 위크업하고 DCM을 사용해 용 리하면서 a-알루미나 플러그를 통해 여과한다. 생성물은 옅은 황색이고 톨루엔에 난용성이다. 톨루엔/DCM으로 용리시켜 크로마토그래피한다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가해 침전시켜 청색 광발광 (PL)을 갖는 황색 고체를 약 0.5 g 수득한다. 물질은 톨루 엔에 난용성이다.

[0219]



[0220] 생성물:

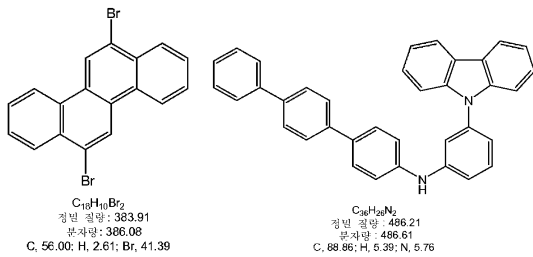


[0221]

[0222] 합성예 10

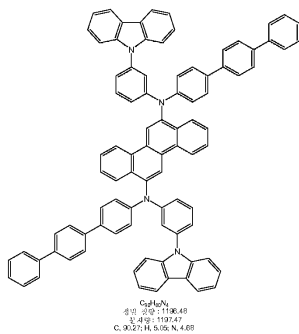
[0223] 본 실시예는 화합물 E12의 제조를 예시한다.

[0224] 글로브 박스에서 0.39 g의 6,12-다이브로모크라이센 (1 mmol)을 취하고 1.00 g (2.1 mmol) sec-아민 (100555-202) 및 0.22 g t-BuONa (2.2 mmol)를 10 ml 자일렌과 함께 첨가한다. 자일렌에 용해된, 0.15 g Pd₂DBA₃ (0.15 mmol), 0.06 g P(t-Bu)₃ (0.30 mmol)을 첨가한다. 글로브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 110°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 황갈색이 된다. 냉각하고, DCM으로 용리시키는 컬럼 크로마토그래피로 워크업한다. 생성물은 옅은 황색이고 매우 난용성이다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가해 침전시켜 청색 PL을 갖는 옅은 황색 고체를 약 0.3 g 수득한다. 물질은 톨루엔에 난용성이다.



[0225]

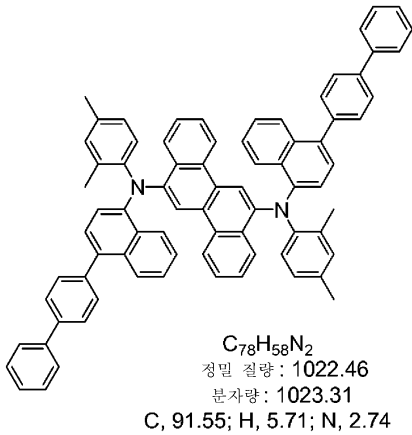
[0226] 생성물:



[0227]

[0228] 합성예 11

[0229] 본 실시예는 화합물 E14, N6,N12-비스(4-(바이페닐-4-일)나프탈렌-1-일)-N6,N12-비스(2,4-다이메틸페닐)크라이센-6,12-다이아민의 제조를 예시한다.



[0230]

[0231]

드라이박스 내에서, 6,12-다이브로모크라이센 (0.39 g, 1.01 mmol), N-(2,4-다이메틸페닐)-N-(4-(바이페닐-4-일)나프탈렌-1-일)아민 (0.84 g, 2.11 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.061 g, 0.303 mmol) 및 트리스(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐(0) (0.138 g, 0.151 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에서 합하고 25 ml의 건조 톨루엔에 용해하였다. 용액을 1분 동안 교반한 다음 소듐 tert-부톡사이드 (0.21 g, 2.22 mmol) 및 10 ml의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 60°C로 3일 동안 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톨루엔 (500 ml)으로 세척하면서 2.54 cm (1 인치)의 셀리트 및 실리카 겔의 2.54 cm (1 인치) 플러그를 통해 여과하였다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거하여 황색 고체를 수득하였다. 헥산 중의 클로로포름의 구배 (0% 내지 50%)를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해서 조 생성물을 추가로 정제하였다. DCM 및 아세토니트릴로부터 재결정하여 0.170 g (20%)의 생성물을 황색 고체로서 수득하였다. 1H NMR (CDCl₃)은 구조식과 일치하였다.

[0232]

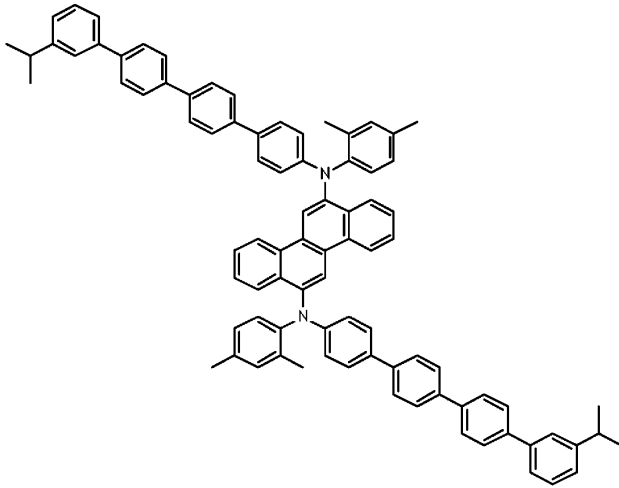
합성예 12

[0233]

본 실시예는 화합물 E16의 제조를 예시한다.

[0234]

드라이박스 내에서, 둥근 바닥 플라스크를 6,12-다이브로모크라이센 (220 mg, 1.0 eq), N-(2,4-다이메틸페닐)-3'''-아이소프로필-4,4',4"-쿼터페닐아민 (570 mg, 2.02 eq), Pd₂(dba)₃ (11 mg, 0.02 eq), P(tert-Bu)₃ (10 mg, 0.08 eq), 소듐 tert-부톡사이드 (174 mg, 3.0 eq) 및 m-자일렌 (15 ml)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 120°C에서 16시간 동안 가열하였다. 혼합물의 색상이 불그스름한 색(reddish)으로부터 누르스름한 색(yellowish)으로 변화하였다. 아민화의 진행을 LC로 모니터링하였고 모든 브로마이드가 소모된 후에 반응을 중단하였다. 진공증발을 통해 용액을 농축하고 프릿(frit) 상에서 물로 세척한 후 다이에틸 에테르로 세척하였다. 잔류 고체를 고진공 하에 건조하였다. 조 생성물을 콤비플래시(CombiFlash^(등록상표)) 실리카 겔 컬럼 상에서 CHCl₃/헥산 구배, 0-40%를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 가장 순수한 생성물 분획을 수집 및 농축하고 MeOH로 침전시킨 후에 170 mg의 생성물을 얻었다. LC 순도는 99.99 %이다. 1H NMR에 의한 분석에서 생성물은 화합물 E16인 것으로 나타났다.

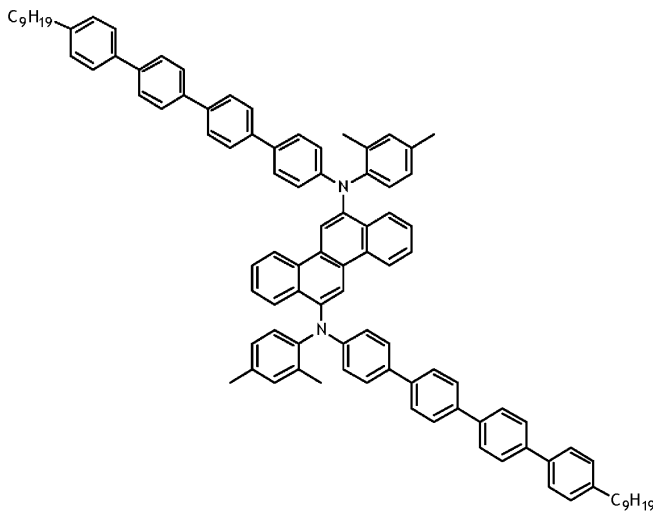


[0235]

[0236] 합성예 13

[0237] 본 실시예는 화합물 E17의 제조를 나타낸다.

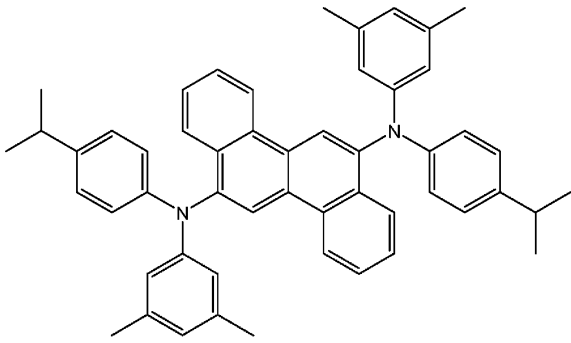
[0238] 드라이박스 내에서, 둥근 바닥 플라스크를 6,12-다이브로모크라이센 (215 mg, 1.0 eq), N-(2,4-다이메틸페닐)-4''-n-노닐-4,4',4''-쿼터페닐아민 (651 mg, 2.02 eq), Pd₂(dba)₃ (11 mg, 0.02 eq), P(tert-Bu)₃ (9 mg, 0.08 eq), 소듐 tert-부톡사이드 (168 mg, 3.0 eq) 및 m-자일렌 (10 ml)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 130°C에서 16시간 동안 가열하였다. 혼합물의 색상이 불그스름한 색으로부터 푸르스름한 색(greenish)으로 변하였다. 아민화의 진행을 LC로 모니터링하였고 모든 브로마이드가 소모된 후에 반응을 중단하였다. 회진증발을 통해 용액을 농축하였다. 조생성물을 바이오타지 (Biotage) 실리카 겔 컬럼 상에서 CH₂Cl₂/헥산 구배, 5-40%를 사용하고, 이어서, 다른 컬럼에서 CHCl₃/헥산, 구배 5-40%를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 가장 순수한 분획을 저온에서 CH₃CN를 사용해 CH₂Cl₂로부터 재침전시켜 추가로 정제하였다. 생성된 고체를 여과해 내어 240 mg의 생성물을 얻었다. ¹H NMR에 의한 분석에서 생성물은 화합물 E17인 것으로 나타났다.



[0239]

[0240] 화합물 E3, 화합물 E10, 화합물 E13, 화합물 E15, 화합물 E18 내지 화합물 E28 및 비교 화합물 A를 상기에 기재된 것과 유사한 합성 기술을 사용하여 제조하였다.

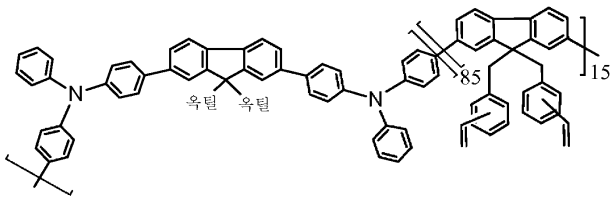
[0241] [화합물 A]



[0242]

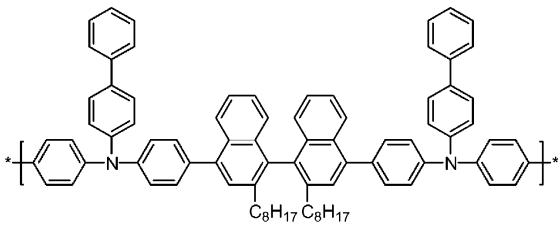
[0243] 추가 재료:

[0244] P1



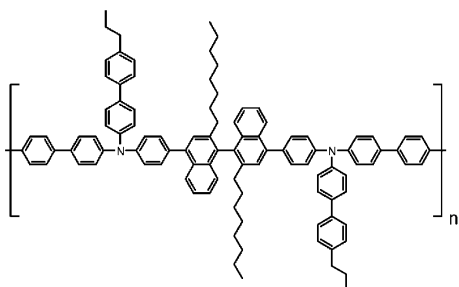
[0245]

[0246] P2



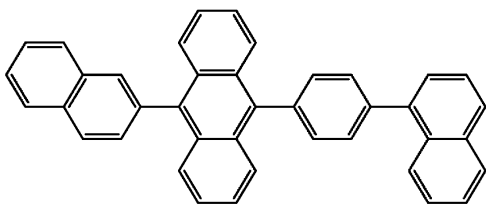
[0247]

[0248] P3



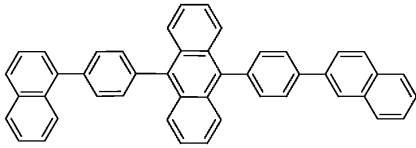
[0249]

[0250] H1



[0251]

[0252] H2



[0253]

[0254] 소자 실시예 1 내지 소자 실시예 2 및 비교예 A

[0255] 이들 실시예는 제1 구조를 갖는 소자의 제작 및 성능을 나타낸다. 하기 재료를 사용하였다:

[0256] 인듐 주석 산화물 (ITO): 50 nm

[0257] 완충 층 = 완충제 1 (25 nm), 이는 전기 전도성 중합체 및 중합체성 플루오르화 셀론산의 수성 분산물임. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개 미국 특허 출원 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 및 제2005/0205860호에 기술되어 있다.

[0258] 정공 수송 층 = 중합체 P1 (20 nm)

[0259] 광활성 층 = 13:1의 호스트 H2:도펀트 (48 nm)

[0260] 전자 수송 층 = 금속 퀴놀레이트 유도체 (20 nm)

[0261] 캐소드 = LiF/Al(0.5/100 nm)

[0262] 용액 가공 및 열증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 썬 필름 디바이시스, 인코포레이티드 (Thin Film Devices, Inc)로부터의 패터화된 인듐 주석 산화물(ITO) 코팅 유리 기재를 사용하였다. 이들 ITO 기재는 시트 저항이 30 옴/스퀘어이고 광투과율이 80%인 ITO로 코팅된 코닝(Corning) 1737 유리를 기제로 한다. 패터화된 ITO 기재를 세제 수용액 중에서 초음파로 세정하고 증류수로 행구었다. 그 후, 패터화된 ITO를 아세톤 중에서 초음파로 세정하고, 아이소프로판올로 행구어 질소 스트림에서 건조시켰다.

[0263] 소자 제작 직전에, 세정되고 패터화된 ITO 기재를 UV 오존으로 10분 동안 처리하였다. 냉각 직후에, 완충제 1의 수성 분산액을 ITO 표면 위에 스핀 코팅하고 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후에, 이어서 기재를 정공 수송 재료의 용액으로 스핀 코팅한 다음, 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후, 발광 층 용액으로 기재를 스핀 코팅하고, 가열하여 용매를 제거하였다. 기재를 마스크하고, 진공 챔버에 넣었다. 전자 수송 층을 열증발에 의해 침착한 다음, LiF의 층을 침착하였다. 이어서, 진공 상태에서 마스크를 바꾸고 열증발에 의해 Al의 층을 침착시켰다. 챔버를 배기시키고, 유리 덮개, 건조제, 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다. 다양한 구조를 표 1에 요약한다.

[0264] OLED 샘플을 그의 (1) 전류-전압 (I-V) 곡선, (2) 전계발광 방사휘도(electroluminescence radiance) 대 전압, 및 (3) 전계발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 특성화하였다. 3가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 제어하였다. 소정 전압에서의 소자의 전류 효율(current efficiency)은, 소자를 작동하는 데 필요한 전류 밀도로 LED의 전계발광 방사휘도를 나눔으로써 결정한다. 단위는 cd/A이다. 전력 효율은 전류 효율을 작동 전압으로 나눈 것이다. 단위는 lm/W이다. 소자 데이터는 표 2에 주어진다.

[0265] 하기 도펀트를 사용하였다:

[0266] 소자 실시예 1: E2

[0267] 소자 실시예 2: E3

[0268] 비교예 A: 화합물 A

[0269] 소자 실시예 3 내지 소자 실시예 5 및 비교예 B

[0270] 이들 실시예는 다양한 호스트 재료 및 다양한 캐소드 재료를 갖는 제2 구조로 제조된 소자의 성능을 나타낸다.

[0271] 호스트가 H1이고, 캐소드가 CsF/Al (0.7/100nm)인 점을 제외하고는, 소자 실시예 1의 절차를 사용하여 소자를 제조하였다.

[0272] 하기 도펀트를 사용하였다:

- [0273] 소자 실시예 3: E5
- [0274] 소자 실시예 4: E6
- [0275] 소자 실시예 5: E7
- [0276] 비교예 B: 화합물 A
- [0277] 소자 실시예 6 내지 소자 실시예 9 및 비교예 C
- [0278] 이들 실시예는 다양한 정공 수송 층을 갖는 제3 구조로 제조된 소자의 성능을 나타낸다.
- [0279] 정공 수송 층이 P2인 점을 제외하고는 소자 실시예 3의 절차를 사용하여 소자를 제조하였다.
- [0280] 하기 도펀트를 사용하였다:
- [0281] 소자 실시예 6: E6
- [0282] 소자 실시예 7: E7
- [0283] 소자 실시예 8: E8
- [0284] 소자 실시예 9: E9
- [0285] 비교예 C: 화합물 A
- [0286] 소자 실시예 10 및 소자 실시예 11 및 비교예 D
- [0287] 이들 실시예는 다양한 층 두께 및 다양한 정공 수송 층을 갖는 제4 구조로 제조된 소자의 성능을 나타낸다.
- [0288] 완충 층 = 완충제 1은 두께가 50 nm이고, 정공 수송 층은 P3이고, 광활성 층은 두께가 40 nm이고, 전자 수송 층은 두께가 10 nm인 점을 제외하고는 소자 실시예 3의 절차를 사용하여 소자를 제조하였다.
- [0289] 하기 도펀트를 사용하였다:
- [0290] 소자 실시예 10: E9
- [0291] 소자 실시예 11: E10
- [0292] 비교예 D: 화합물 A

표 1

소자 구조

구조	완충제	HTL	PL	ETL	캐소드
제 1 구조	25 nm	P1 20 nm	호스트 = H2 48 nm	20 nm	LiF/Al 0.5/100 nm
제 2 구조	25 nm	P1 20 nm	호스트 = H1 48 nm	20 nm	CsF/Al 0.7/100 nm
제 3 구조	25 nm	P2 20 nm	호스트 = H1 48 nm	20 nm	CsF/Al 0.7/100 nm
제 4 구조	50 nm	P3 20 nm	호스트 = H1 40 nm	10 nm	CsF/Al 0.7/100 nm

완충 층 = 모두 완충제 1
 HTL = 정공 수송 층
 PL = 광활성 층
 ETL = 전자 수송 층, 모두 동일한 퀴놀레이트 화합물임.

[0293]

표 2

소자 성능

소자 실시예	구조	도펀트	CE [cd/A]	전압 (V)	CIE [x]	CIE [y]	발광 ½ 수명 [h]
1	제 1 구조	E 2	4.5	5.2	0.137	0.154	7560
2	제 1 구조	E 3	4.5	5.3	0.134	0.155	9200
비교예 A	제 1 구조	화합물 A	4.9	5.2	0.136	0.143	4800
3	제 2 구조	E 5	5.4	4.6	0.135	0.162	6250
4	제 2 구조	E 6	5.3	4.6	0.136	0.148	6550
5	제 2 구조	E 7	5.3	4.6	0.136	0.154	4770
비교예 B	제 2 구조	화합물 A	4.9	4.7	0.138	0.134	2700
6	제 3 구조	E 6	6.2	4.7	0.137	0.141	12450
7	제 3 구조	E 7	6.4	4.7	0.136	0.147	15640
8	제 3 구조	E 8	6.0	4.8	0.138	0.136	11680
9	제 3 구조	E 9	6.3	4.7	0.136	0.145	14100
비교예 C	제 3 구조	화합물 A	6.1	4.8	0.139	0.134	6600
10	제 4 구조	E 9	6.0	4.4	0.134	0.128	13950
11	제 4 구조	E 10	5.6	4.4	0.134	0.125	12230
비교예 D	제 4 구조	화합물 A	5.9	4.5	0.136	0.115	6000

*모든 데이터는 1000 니트(nit)에서의 데이터이고, CE 는 전류 효율이며; CIEx 빛 CIEy 는 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색상 좌표이다. 발광 ½ 수명(Lum. ½ Life)은 소자가 초기 휘도(luminance)의 1/2 에 도달하는 시간(hour) 단위의 시간으로 정의된다.

[0294]

[0295]

도 2에 나타난 바와 같이, 화학식 I을 갖는 크라이센 도펀트로 제조된 소자의 상대 수명은 비교 화합물 A와 비교하여 유의미하게 더 우수하다. a 및 b가 증가함에 따라 상대 수명이 극적으로 증가한다. 상대 수명은 (실시예 X의 발광 ½ 수명)/(비교예 Y의 발광 ½ 수명)으로서 정의되며, 비교예 Y는 동일한 소자 구조 및 재료 (도펀트 제외)를 갖는 비교예이다. 예를 들어, 실시예 1의 상대 수명은 (실시예 1의 발광 ½ 수명)/(비교예 A의 발광 ½ 수명) = 7560 h/4800 h = 1.58일 것이다. 실시예 11의 상대 수명은 (실시예 11의 발광 ½ 수명)/(비교예 D의 발광 ½ 수명) = 12230 h/6000 h = 2.04일 것이다. 질소 상에 선형으로 부착된 페닐 기의 개수를 바이페닐로부터, 터페닐로, 쿼터페닐로 그리고 그 이상으로 증가시키는 것이 이러한 효과를 갖는다는 것은 예상치 못한 것이다.

[0296]

전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

[0297]

상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0298]

이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에

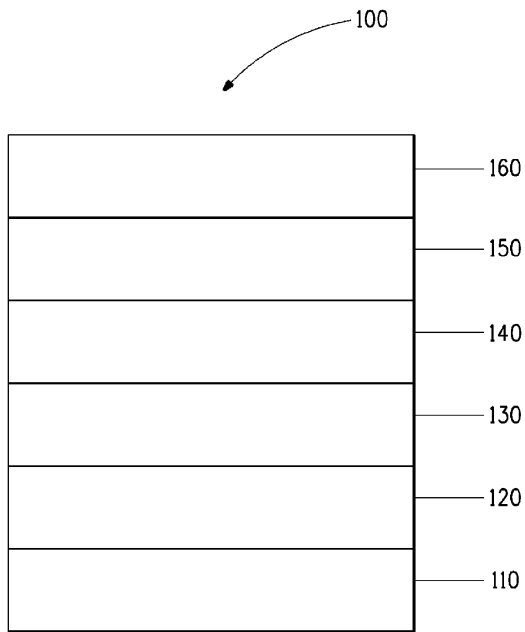
대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0299]

소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 아울러, 범위로 기재된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

도면

도면1



도면2

