



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0002614
(43) 공개일자 2014년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 15/24 (2006.01) C07B 59/00 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7005972
- (22) 출원일자(국제) 2011년08월01일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년03월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/046092
- (87) 국제공개번호 WO 2012/021315
국제공개일자 2012년02월16일
- (30) 우선권주장
61/372,488 2010년08월11일 미국(US)

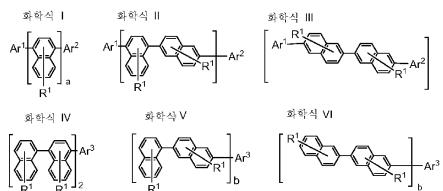
- (71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007
- (72) 별명자
가오, 웨이잉
미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 체인케이트 서
클 223
- 우, 웨이시
미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 토르토이스셀
레인 1
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 전기활성 화합물 및 조성물, 및 그 조성물로 제조된 전자 소자

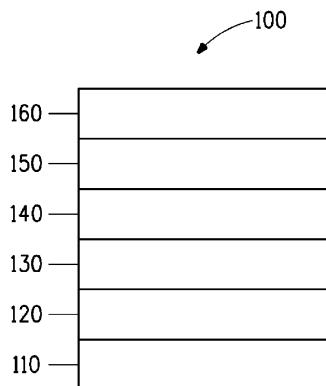
(57) 요약

호스트 재료 및 도판트 재료가 제공되며, 호스트 재료는 하기 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 화합물이다:



상기 식에서, R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 이용가능한 부위 중 임의의 것 또는 전부에 존재할 수 있는 선택적인 치환체를 나타내며 D, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 옥시알킬, 알케닐, 실릴, 또는 실록산일 수 있고; Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고; a는 2 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 3의 정수이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

도그라, 칼린디

미국 19808 멜라웨어주 월밍تون 챔피온스 드라이브
3250

로스토프체프, 프세볼로드

미국 19081-1712 펜실베니아주 스와쓰모어 케년 애
비뉴 243

도브스, 캐르원, 디.

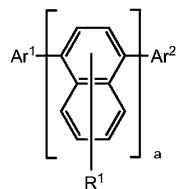
미국 19803 멜라웨어주 월밍تون 브래들리 드라이브
20

특허청구의 범위

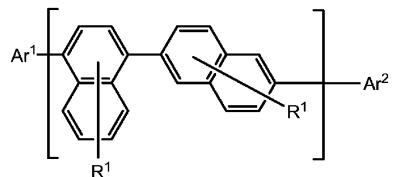
청구항 1

하기 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 전기활성 화합물:

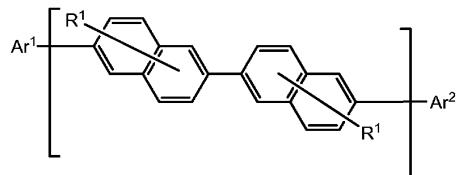
[화학식 I]



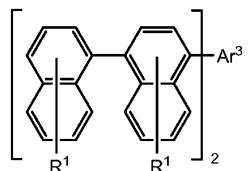
[화학식 II]



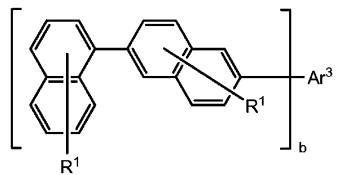
[화학식 III]



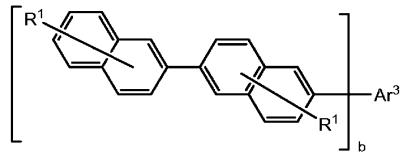
[화학식 IV]



[화학식 V]



[화학식 VI]



(여기서, R¹은 방향족 기 상의 0 내지 z개의 치환체를 나타내며, z는 이용가능한 치환체 위치의 최대 개수이고,

R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 옥시알킬, 알케닐, 실릴, 또는 실록산이고;

Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

a는 2 내지 6의 정수이고;

b는 1 내지 3의 정수임).

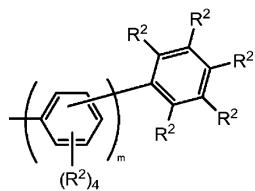
청구항 2

제1항에 있어서, 10% 이상 중수소화된 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 I 내지 화학식 III 중 하나를 가지고, Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이하며 하기 화학식 a를 갖는 화합물:

[화학식 a]



(여기서, R^2 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 H, D, 알킬, 알콕시, 실록산 또는 실릴이거나, 또는 인접한 R^2 기들이 함께 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 1 내지 6의 정수임).

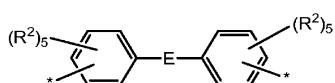
청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 I 내지 화학식 III 중 하나를 가지고, Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이하며 페닐, 바이페닐, 나프틸페닐, 나프틸바이페닐, 터페닐, 또는 쿼터페닐인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 IV 내지 화학식 VI 중 하나를 가지고, Ar^3 은 하기 화학식 b를 갖는 화합물:

[화학식 b]



(여기서, R^2 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 H, D, 알킬, 알콕시, 실록산 또는 실릴이거나, 또는 인접한 R^2 기들이 함께 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

E는 단일 결합, $C(R^3)_2$, O, $Si(R^3)_2$, 또는 $Ge(R^3)_2$ 이고;

R^3 은 알킬 또는 아릴이거나, 또는 2개의 R^3 기가 함께 연결되어 비방향족 고리를 형성할 수 있고;

별표(asterisk)는 화합물의 나머지에 대한 부착 지점을 나타냄).

청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 아릴 고리 상에 적어도 하나의 치환체가 있으며, 치환체는 D, 알킬, 알콕시, 실록산이고;

록산 또는 실릴인 화합물.

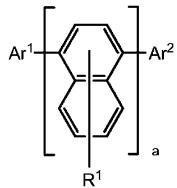
청구항 7

제1항에 있어서, 화합물 A1 내지 화합물 A17 중 하나인 화합물.

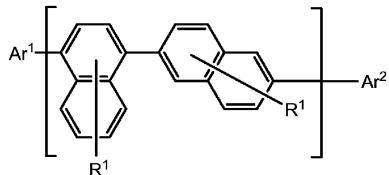
청구항 8

호스트 재료 및 도판트 재료를 포함하며, 호스트 재료는 하기 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 화합물인 전기활성 조성물:

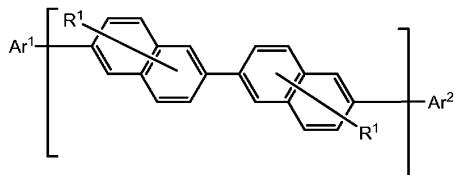
[화학식 I]



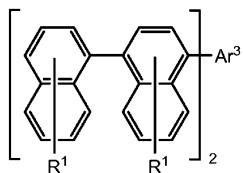
[화학식 II]



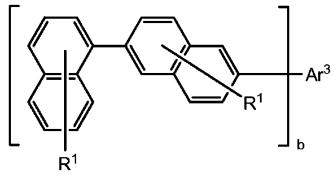
[화학식 III]



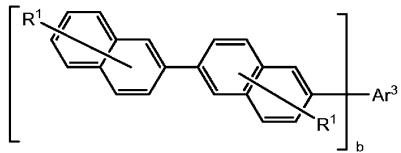
[화학식 IV]



[화학식 V]



[화학식VI]



(여기서, R^1 은 방향족 기 상의 0 내지 z 개의 치환체를 나타내며, z 는 이용가능한 치환체 위치의 최대 개수이고, R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 옥시알킬, 알케닐, 실릴, 또는 실록산이고;

Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

a 는 2 내지 6의 정수이고;

b 는 1 내지 3의 정수임).

청구항 9

제8항에 있어서, 도판트는 진청색 방출(emission)을 갖는 조성물.

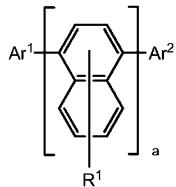
청구항 10

제9항에 있어서, 도판트는 크라이센 유도체인 조성물.

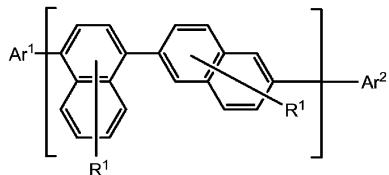
청구항 11

2개의 전기 접촉 층과 접촉 층들 사이의 유기 광활성 층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 광활성 층은 호스트 재료 및 도판트 재료를 포함하고, 호스트 재료는 하기 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 화합물인 유기 발광 소자:

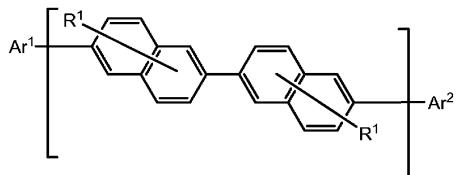
[화학식 I]



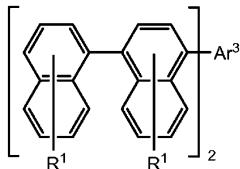
[화학식 II]



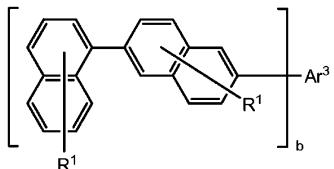
[화학식 III]



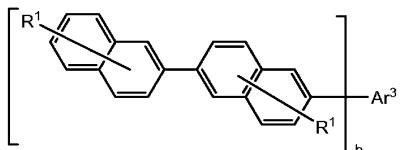
[화학식 IV]



[화학식 V]



[화학식 VI]



(여기서, R^1 은 방향족 기상의 0 내지 z개의 치환체를 나타내며, z는 이용가능한 치환체 위치의 최대 개수이고, R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 옥시알킬, 알케닐, 실릴, 또는 실록산이고;

Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

a는 2 내지 6의 정수이고;

b는 1 내지 3의 정수임).

청구항 12

제11항에 있어서, 도판트는 진청색 방출을 갖는 소자.

청구항 13

제12항에 있어서, 방출색은 C.I.E. 색도 스케일에 따른 y-좌표가 0.10 미만인 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원 데이터

[0002] 본 출원은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 2010년 8월 11일자로 출원된 미국 가출원 제61/372488호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 유기 전자 소자에 유용한 전기활성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

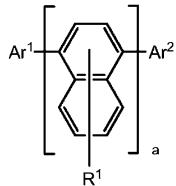
[0004] 유기 발광 다이오드("OLED": organic light emitting diode) 디스플레이를 구성하는 OLED와 같은 유기 전기활성 전자 소자에서, 유기 활성 층은 OLED 디스플레이 내의 2개의 전기 접촉 층 사이에 개재된다. OLED에서, 유기 전기활성 층은 전기 접촉 층을 가로질러 전압을 인가할 때 광투과성 전기 접촉 층을 통해 광을 방출한다.

- [0005] 발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 단순한 유기 분자, 공액 중합체, 및 유기금속 착물이 사용되어 왔다.
- [0006] 전기활성 재료를 사용하는 소자는 종종 전기활성(예를 들어, 발광) 층과 접촉 층(정공-주입 접촉 층) 사이에 위치되는 하나 이상의 전하 수송 층을 포함한다. 소자는 2개 이상의 접촉 층을 포함할 수 있다. 정공 수송 층은 전기활성 층과 정공-주입 접촉 층 사이에 위치될 수 있다. 정공-주입 접촉 층은 또한 애노드(anode)로 불릴 수 있다. 전자 수송 층은 전기활성 층과 전자-주입 접촉 층 사이에 위치될 수 있다. 전자-주입 접촉 층은 또한 캐소드(cathode)로 불릴 수 있다. 전하 수송 재료는 또한 전기활성 재료와 조합하여 호스트로서 사용될 수 있다.
- [0007] 전자 소자를 위한 신규 재료 및 조성물에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

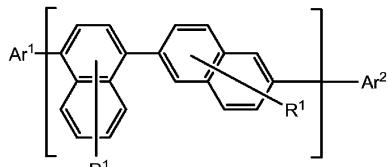
- [0008] 하기 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 전기활성 화합물이 제공된다:

[화학식 I]



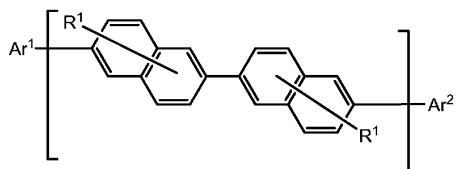
[0010]

[화학식 II]



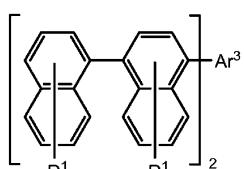
[0012]

[화학식 III]



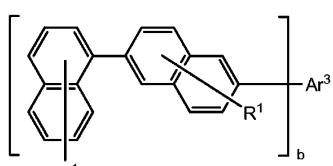
[0014]

[화학식 IV]



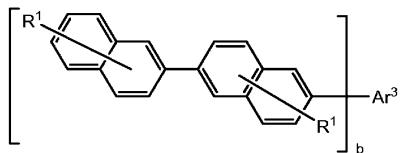
[0016]

[화학식 V]



[0018]

[0019] [화학식 VI]



[0020] 여기서,

[0022] R¹은 방향족 기상의 0 내지 z개의 치환체를 나타내며, z는 이용가능한 치환체 위치의 최대 개수이고, R¹은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 옥시알킬, 알케닐, 실릴, 또는 실록산이고;

[0023] Ar¹, Ar², 및 Ar³은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

[0024] a는 2 내지 6의 정수이고;

[0025] b는 1 내지 3의 정수이다.

[0026] 상기에 나타낸 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 화합물인 호스트 재료 및 전계발광 도판트 재료를 포함하는 전기활성 조성물이 또한 제공된다.

[0027] 2개의 전기 접촉 층과 접촉 층들 사이의 유기 전기활성 층을 포함하며, 전기활성 층은 상기한 전기활성 조성물을 포함하는 유기 전자 소자가 또한 제공된다.

[0028] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이며, 첨부된 청구의 범위에서 한정되는 본 발명을 제한하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0029] 실시 형태들은, 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 돋기 위해 수반되는 도면에서 설명된다.

<도 1>

도 1은 예시적인 유기 소자에 관한 설명을 포함한다.

<도 2>

도 2는 예시적인 유기 소자에 관한 설명을 포함한다.

당업자는 도면의 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 인식한다. 예를 들어, 도면 내의 대상들 중 일부의 치수는 실시 형태의 이해를 증진시키는 것을 돋기 위해 다른 대상에 비해 과장될 수도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 많은 태양 및 실시 형태가 위에서 설명되었으며, 이는 단지 예시적이며 제한하지 않는다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

[0031] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 기타 특징 및 이익이 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 특허청 구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설, 이어서 전기활성 화합물, 전기활성 조성물, 전자 소자, 및 마지막으로 실시예를 다룬다.

1. 용어의 정의 및 해설

[0033] 이하에서 기술되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 일부 용어를 정의하거나 해설하기로 한다.

[0034] 용어 "알킬"은 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

[0035] 용어 "아릴"은 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 용어 "방향족 화합물"은 비편재된 pi 전자를 갖는 적어도 하나의 불포화 환형 기를 포함하는 유기 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 이 용어는 탄소 및 수소 원자만을 갖는 방향족 화합물, 및 환형 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어

질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 헤테로방향족 화합물 양자 모두를 포괄하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 4 내지 30개의 탄소 원자를 갖는다.

[0036] 층, 재료, 부재, 또는 구조와 관련하여 용어 "전하 수송"은, 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조가, 상대적 효율 및 전하의 적은 손실을 가지면서 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조의 두께를 통과하여 이러한 전하의 이동을 촉진함을 의미하고자 하는 것이다. 정공 수송 재료는 양전하를 촉진하며; 전자 수송 재료는 음전하를 촉진한다. 발광 재료가 또한 일부 전하 수송 특성을 가질 수 있지만, 용어 "전하 수송 층, 재료, 부재 또는 구조물"은 주요 기능이 발광인 층, 재료, 부재 또는 구조물을 포함하는 것을 의도하지 않는다.

[0037] 용어 "중수소화된"은 적어도 하나의 수소(H)가 중수소(D)로 대체되었음을 의미하고자 하는 것이다. 용어 "중수소화된 유사체"는, 하나 이상의 이용가능한 수소가 중수소로 대체된 화합물 또는 기의 구조적 유사체를 지칭한다. 중수소화된 화합물 또는 중수소화된 유사체에서, 중수소는 자연 존재비 수준의 적어도 100 배로 존재한다.

[0038] 용어 "도판트"는, 호스트 물질을 포함하는 층 내부에서, 그러한 물질의 부재 하에서의 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선(radiation)의 방출, 수용, 또는 여과의 과장(들)과 비교하여 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선의 방출, 수용, 또는 여과의 목표 과장(들)을 변경시키는 물질을 의미하고자 한다.

[0039] 층 또는 재료를 말할 때, 용어 "전기활성"은 소자의 작동을 전자적으로 촉진하는 층 또는 재료를 나타내고자 하는 것이다. 전기활성 재료의 예에는 전자 또는 정공일 수 있는 전하를 전도하거나, 주입하거나, 수송하거나, 또는 차단하는 재료, 또는 방사선을 방출하거나 방사선을 수용할 때 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타내는 재료가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 비활성 재료의 예에는 평탄화 재료, 절연 재료, 및 환경 장벽 재료가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0040] 용어 "전계발광"은 물질을 통과하는 전류에 반응하여 물질로부터 빛이 방출되는 것을 말한다. "전계발광제"는 전계발광할 수 있는 물질을 말한다.

[0041] 용어 "방출 최대값"은 방출되는 방사선의 최고 세기를 의미하고자 한다. 방출 최대값은 상응하는 과장을 갖는다.

[0042] 용어 "융합된 아릴"은 2개 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는 아릴 기를 지칭한다.

[0043] 접두사 "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자로 치환되었음을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 헤테로 원자는 O, N, S 또는 그 조합이다.

[0044] 용어 "호스트 재료"는 보통 층 형태의 재료를 의미하고자 하며, 여기에 도판트를 첨가할 수 있거나 첨가하지 않을 수 있다. 호스트 재료는 전자적 특성(들) 또는 방사선을 방출, 수용 또는 여과하는 능력을 갖거나 갖지 않을 수 있다.

[0045] "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호 교환 가능하게 사용되고, 원하는 영역을 덮는 코팅을 말한다. 이 용어는 크기에 의해 제한되지 않는다. 상기 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 시각 디스플레이와 같은 특정 기능 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착, 액체 침착(연속식 및 불연속식 기술), 및 열 전사를 포함한, 임의의 종래의 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스픬 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.

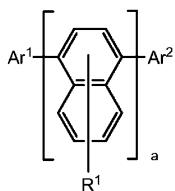
[0046] 용어 "유기 전자 소자", 또는 때때로 단지 "전자 소자"는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 하는 것이다.

[0047] 용어 "광활성"은 (발광 다이오드 또는 화학 전지에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화되면 광을 방출하거나, 또는 (광검출기에서와 같이) 인가된 바이어스 전압이 있든 없든 방사 에너지에 반응하여 신호를 생성하는 재료를 지칭한다.

[0048] 용어 "실록산"은 기 $(RO)_3Si-$ (여기서, R은 H, D, C1-20 알킬 또는 플루오로알킬임)을 지칭한다.

[0049] 용어 "실릴"은 기 $-SiR_3$ (여기서, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 알킬 기 또는 아릴 기임)을 지칭한다.

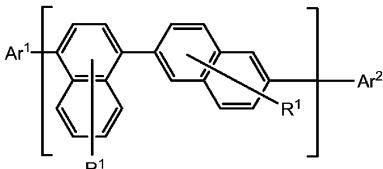
- [0050] 접두사 "헵테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자로 치환되었음을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 다른 원자는 N, O, 또는 S이다. 접두사 "플루오로"는 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 대체되었음을 나타낸다.
- [0051] 달리 표시되지 않는다면, 모든 기는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 모든 기는 선형, 분지형 또는 환형(가능한 경우)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D, 알킬, 알콕시, 아릴, 실릴, 또는 실록산이다.
- [0052] 본 명세서에서, 명백하게 달리 기술되거나 사용 맥락에 의해 반대로 지시되지 않으면, 본 명세서의 요지의 실시 형태가 소정의 특징부 또는 요소를 포함하거나, 비롯하거나, 함유하거나, 갖거나, 이로 이루어지거나 이에 의해 또는 이로 구성되는 것으로서 기술되거나 설명된 경우에, 명백하게 기술되거나 설명된 것들에 더하여 하나 이상의 특징부 또는 요소가 실시 형태에 존재할 수 있다. 본 명세서의 개시된 요지의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 설명되는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 실시 형태 내에 존재하지 않는다. 본 명세서의 개시된 요지의 추가적인 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로서 설명되는데, 이 실시 형태에서는, 또는 그의 비실질적인 변형에서는, 오직 명확하게 언급되거나 설명된 특징부 또는 요소만 존재한다. 추가로, 반대로 명백히 언급되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 지칭하며 배타적인 '또는'을 지칭하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B가 모두가 참 (또는 존재함).
- [0053] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.
- [0054] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기"(New Notation) 규정을 사용한다.
- [0055] 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 설명되는 것과 유사하거나 등 가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특히 출원, 특허, 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체적으로 참고로 본 명세서에 통합된다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할 것이다. 게다가, 재료, 방법 및 실시에는 단지 예시적인 것이며, 한정하고자 하는 것이 아니다.
- [0056] 본 명세서에 기술되지 않는 범위까지, 구체적인 재료, 가공 행위 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 관용적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광전지 및 반도체 부재 기술 분야의 교재 및 기타 출처에서 확인할 수 있다.
- [0057] 2. 전기활성 화합물
- [0058] 전기활성 화합물은 하기 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는다.
- [0059] [화학식 I]



- [0060]

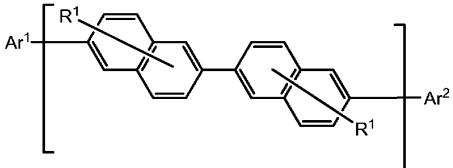
[0061]

[화학식 II]



[0062]

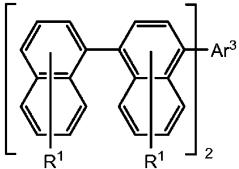
[화학식 III]



[0064]

[0065]

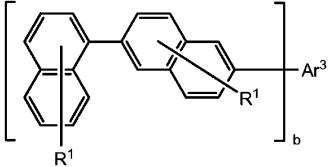
[화학식 IV]



[0066]

[0067]

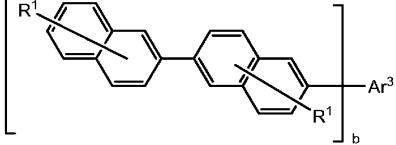
[화학식 V]



[0068]

[0069]

[화학식 VI]



[0070]

[0071]

여기서,

[0072]

R^1 은 방향족 기상의 0 내지 z 개의 치환체를 나타내며, z 는 이용가능한 치환체 위치의 최대 개수이고, R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 옥시알킬, 알케닐, 실릴, 또는 실록산이고;

[0073]

Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

[0074]

a 는 2 내지 6의 정수이고;

[0075]

b 는 1 내지 3의 정수이다.

[0076]

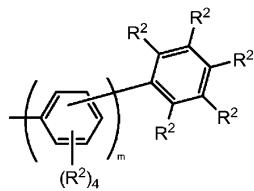
화학식 I 내지 화학식 VI의 일부 실시 형태에서, 아릴 기 Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 , 및 임의의 아릴 치환체는 2개 이하의 융합된 고리를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 폐닐 또는 나프틸인, 하나 이상의 고리를 갖는다. 아릴 기는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환된 아릴 기는 D, 알킬, 알콕시, 폐닐, 나프틸, 실릴, 실록산, 또는 그 조합인, 하나 이상의 치환체를 갖는다.

[0077]

화학식 I 내지 화학식 III의 일부 실시 형태에서, Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이하며 하기 화학식 a를 갖는다:

[0078]

[화학식 a]



[0079]

여기서,

[0081]

R^2 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 H, D, 알킬, 알콕시, 실록산 또는 실릴이거나, 또는 인접한 R^2 기들이 함께 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0082]

m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 1 내지 6의 정수이다.

[0083]

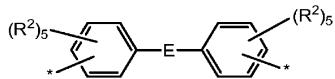
일부 실시 형태에서, Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이하며 폐닐, 바이페닐, 나프틸페닐, 나프틸바이페닐, 터페닐, 또는 쿼터페닐이다. 터페닐 기 및 쿼터페닐 기는 선형 배열 (파라 결합) 또는 비선형 배열로 함께 결합될 수 있다.

[0084]

화학식 IV 내지 화학식 VI의 일부 실시 형태에서, Ar^3 은 하기 화학식 b를 갖는다:

[0085]

[화학식 b]



[0086]

여기서,

[0088]

R^2 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 H, D, 알킬, 알콕시, 실록산 또는 실릴이거나, 또는 인접한 R^2 기들이 함께 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0089]

E는 단일 결합, $C(R^3)_2$, O, $Si(R^3)_2$, 또는 $Ge(R^3)_2$ 이고;

[0090]

R^3 은 알킬 또는 아릴이거나, 또는 2개의 R^3 기가 함께 연결되어 비방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0091]

화학식 I 내지 화학식 VI의 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 아릴 고리 상에 적어도 하나의 치환체가 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D, 알킬, 알콕시, 실록산 또는 실릴이다.

[0092]

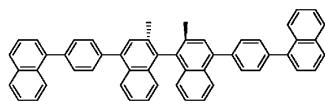
일부 실시 형태에서, 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 전기활성 화합물은 중수소화된다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 화합물은 10% 이상 중수소화된다. "% 중수소화된" 또는 "% 중수소화"란, 수소+중수소의 총합에 대한 중수소의 비를 의미하며, 백분율로 표시된다. 중수소는 동일하거나 상이한 아릴 기 상에 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 화합물은 20% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 30% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 50% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 70% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 90% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 100% 중수소화된다.

[0093]

본 명세서에 기재된 전기활성 화합물의 일부 예에는 하기에 나타낸 화합물 A1 내지 화합물 A17이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

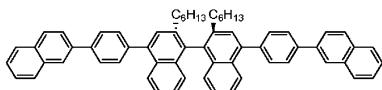
[0094]

화합물 A1 :



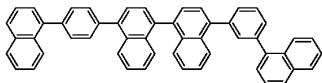
[0095]

[0096]

화합물 A2 :

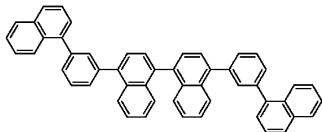
[0097]

[0098]

화합물 A3 :

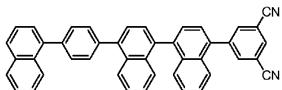
[0099]

[0100]

화합물 A4 :

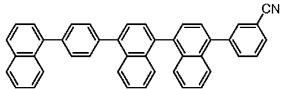
[0101]

[0102]

화합물 A5 :

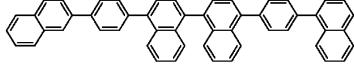
[0103]

[0104]

화합물 A6 :

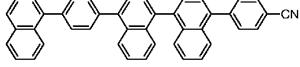
[0105]

[0106]

화합물 A7 :

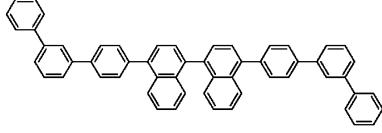
[0107]

[0108]

화합물 A8 :

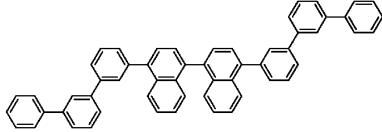
[0109]

[0110]

화합물 A9 :

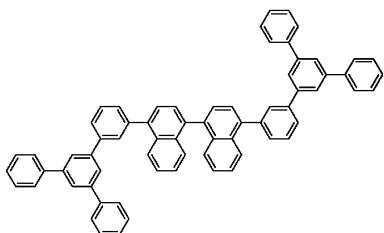
[0111]

[0112]

화합물 A10 :

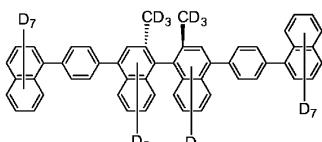
[0113]

[0114]

화합물 A11 :

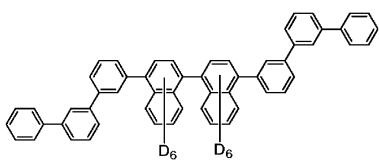
[0115]

[0116]

화합물 A12 :

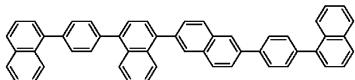
[0117]

[0118]

화합물 A13 :

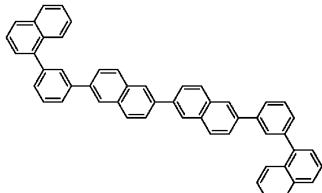
[0119]

[0120]

화합물 A14 :

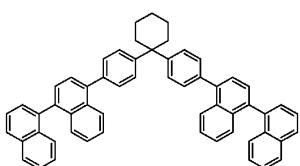
[0121]

[0122]

화합물 A15 :

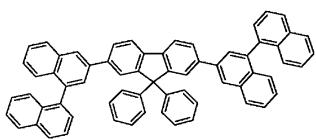
[0123]

[0124]

화합물 A16 :

[0125]

[0126]

화합물 A17 :

[0127]

[0128]

신규 전기활성 화합물은 공지된 커플링 및 치환 반응에 의해 제조할 수 있다. 이어서, 중수소화된 전구체 재료를 사용하는 유사한 방식으로, 또는 더욱 일반적으로, 루이스 산 H/D 교환 촉매, 예를 들어, 알루미늄 트라이클로로실리카트륨과 같은 화합물을 사용하는 방식으로 제조할 수 있다.

로라이드 또는 에틸 알루미늄 클로라이드, 또는 산, 예를 들어, CF_3COOD , DCI 등의 존재 하에 d6-벤젠과 같은 중수소화된 용매로 비-중수소화된 화합물을 처리함으로써, 중수소화된 유사체 화합물을 제조할 수 있다. 예시적인 제조를 실시예에서 제공한다. NMR 분석 및 질량 분석법, 예를 들어, 대기압 고체 분석 탐침 질량 분석법 (ASAP-MS: Atmospheric Solids Analysis Probe Mass Spectrometry)에 의해 중수소화 수준을 측정할 수 있다.

[0129]

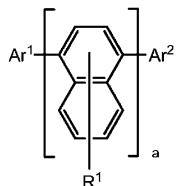
3. 전기활성 조성물

[0130]

본 명세서에 기재된 전기활성 조성물은 호스트 재료 및 도판트 재료를 포함하며, 호스트 재료는 하기 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 화합물이다.

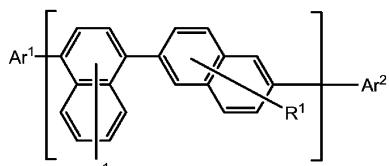
[0131]

[화학식 I]



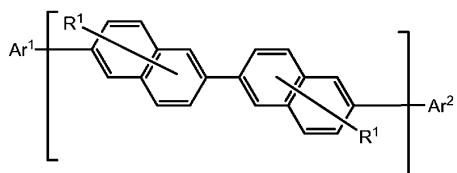
[0132]

[화학식 II]



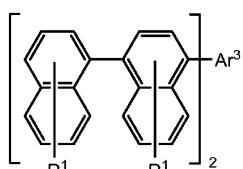
[0134]

[화학식 III]



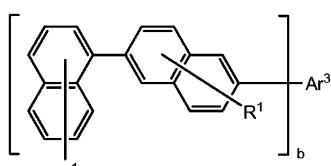
[0136]

[화학식 IV]



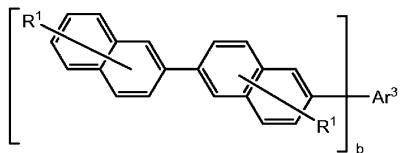
[0138]

[화학식 V]



[0140]

[0141] [화학식 VI]



[0142] 여기서,

[0144] R^1 은 방향족 기 상의 0 내지 z개의 치환체를 나타내며, z는 이용가능한 치환체 위치의 최대 개수이고, R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 옥시알킬, 알케닐, 실릴, 또는 실록산이고;

[0145] Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

[0146] a는 2 내지 6의 정수이고;

[0147] b는 1 내지 3의 정수이다.

[0148] 일부 실시 형태에서, 전기 활성 조성물은 호스트 재료 및 도판트 재료로 본질적으로 이루어지며, 호스트 재료는 상기에 기재된 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 화합물이다.

[0149] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 호스트 재료는 틀루엔 중의 용해도가 0.6 중량% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 틀루엔 중의 용해도는 1 중량% 이상이다.

[0150] 일부 실시 형태에서, 호스트 재료는 T_g 가 95°C 초과이다.

[0151] 일부 실시 형태에서, 호스트 재료 대 도판트의 중량 비는 5:1 내지 25:1; 일부 실시 형태에서, 10:1 내지 20:1의 범위이다.

[0152] 일부 실시 형태에서, 전기활성 조성물은 제2 호스트 재료를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 호스트 재료 대 제2 호스트 재료의 중량 비는 99:1 내지 1:99의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 비는 99:1 내지 1.5:1; 일부 실시 형태에서, 19:1 내지 2:1; 일부 실시 형태에서, 9:1 내지 2.3:1의 범위이다. 제1 호스트 재료는 제2 호스트 재료와 상이하다. 일부 실시 형태에서, 제2 호스트 재료는 중수소화된다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 호스트 재료 둘 모두가 중수소화된다. 일부 실시 형태에서, 제2 호스트 재료는 폐난트롤린, 퀴녹살린, 폐닐피리딘, 벤조다이푸란, 다이푸라노벤젠, 인돌로카르바졸, 벤즈이미다졸, 트라이아졸로피리딘, 다이 헤테로아릴페닐, 금속 퀴놀리네이트 착물, 이들의 치환된 유도체, 이들의 중수소화된 유사체, 또는 이들의 조합이다.

[0153] 일부 실시 형태에서, 전기활성 조성물은 2개 이상의 전계발광 도판트 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 3개의 도판트를 포함한다.

[0154] 조성물은 OLED 소자를 위한 용액 가공성 전기활성 조성물로서 유용하다. 생성된 소자는 높은 효율 및 긴 수명을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 본 재료는 광전지 및 TFT를 포함하는 임의의 인쇄 전자 응용에 있어서 유용하다.

[0155] 본 명세서에 기술된 화합물은 액체 침착 기술을 사용하여 필름으로 형성될 수 있다.

[0156] 도판트는 380 내지 750 nm 사이에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 전기활성 재료이다. 일부 실시 형태에서, 도판트는 적색, 녹색, 또는 청색 광을 방출한다. 일부 실시 형태에서, 도판트는 또한 중수소화된다.

[0157] 일부 실시 형태에서, 도판트는 10% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 20% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 30% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 50% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 70% 이상 중수 소화되며; 일부 실시 형태에서는, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 90% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 100% 중수소화된다.

[0158] 전계발광 도판트 재료는 소분자 유기 발광 화합물(small molecule organic luminescent compound), 발광 금속 착물(luminescent metal complex), 및 그 조합을 포함한다. 소분자 발광 화합물의 예에는 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는, 금속

킬레이트화된 옥시노이드 화합물, 예를 들어, 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄(AIQ: tris(8-hydroxyquinolato)aluminum); 고리금속화(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예를 들어, 이리듐과 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 페닐아이소퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드의 착물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

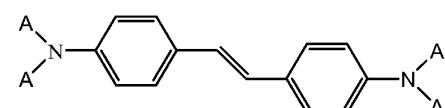
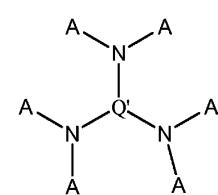
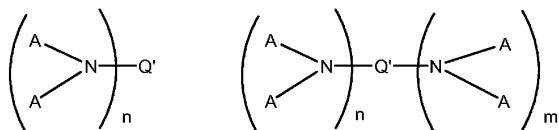
[0159] 적색 발광 재료의 예에는, 비제한적으로, 페닐퀴놀린 또는 페닐아이소퀴놀린 리간드를 갖는 Ir의 고리금속화 착물, 폐리플란텐, 플루오란텐 및 페릴렌이 포함된다. 적색 발광 재료는, 예를 들어 미국 특허 제6,875,524호 및 미국 출원 공보 제2005-0158577호에 기재되어 있다.

[0160] 녹색 발광 재료의 예는 비스(다이아릴아미노)안트라센, 및 폴리페닐렌비닐렌 중합체를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 녹색 발광 재료는, 예를 들어 공개 PCT 출원 제W0 2007/021117호에 개시되어 있다.

[0161] 청색 발광 물질의 예에는 다이아릴안트라센, 다이아미노크라이센, 다이아미노페렌, 및 폴리플루오렌 중합체가 포함되나, 이에 제한되지 않는다. 청색 발광 재료는, 예를 들어 미국 특허 제6,875,524호 및 미국 출원 공보 제2007-0292713호 및 제2007-0063638호에 기재되어 있다.

[0162] 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 비중합체성 스피로바이플루오렌 화합물, 플루오란텐 화합물, 및 이들의 중수소화된 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0163] 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 아릴 아민 기를 갖는 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 하기 화학식들로부터 선택된다:



[0167] 여기서,

[0168] A는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이고;

[0169] Q'은 단일 결합 또는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이고;

[0170] n 및 m은 독립적으로 1 내지 6의 정수이다.

[0171] 상기 식에서, n 및 m은 코어 Q' 기 상의 이용가능한 부위의 개수에 의해 제한될 수 있다.

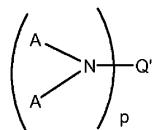
[0172] 상기 화학식의 일부 실시 형태에서, 각각의 화학식 내의 A 및 Q' 중 적어도 하나는 적어도 3개의 축합 고리를 갖는다. 일부 실시 형태에서, m 및 n은 1과 동일하다.

[0173] 일부 실시 형태에서, Q'은 스티릴 또는 스티릴페닐 기이다.

[0174] 일부 실시 형태에서, Q'은 적어도 2개의 축합 고리를 갖는 방향족 기이다. 일부 실시 형태에서, Q'은 나프탈렌, 안트라센, 벤즈[a]안트라센, 다이벤즈[a,h]안트라센, 플루오란텐, 플루오렌, 스피로플루오렌, 테트라센, 크라이센, 퍼렌, 테트라센, 잔텐, 페릴렌, 쿠마린, 로다민, 쿼나크리돈, 루브렌, 이들의 치환된 유도체, 및 이들의 중수소화된 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

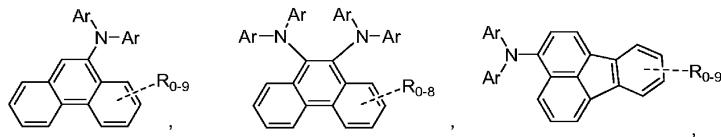
[0175] 일부 실시 형태에서, A는 페닐, 바이페닐, 톨릴, 나프틸, 나프틸페닐, 안트라센일, 및 이들의 중수소화된 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0176] 일부 실시 형태에서, 전계발광 재료는 하기 구조를 갖는다:

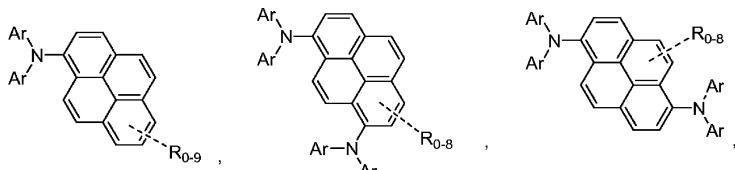


[0177]

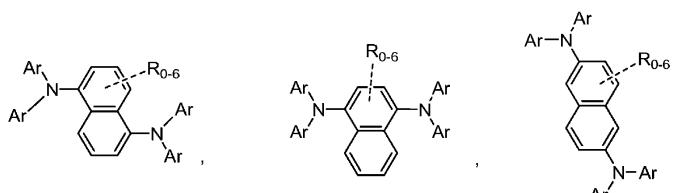
[0178] 여기서, A는 방향족 기이고, p는 1 또는 2이고, Q'는



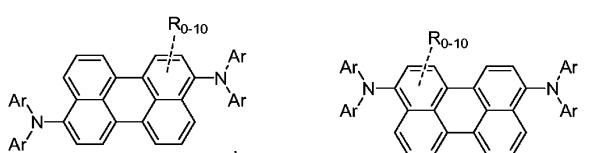
[0179]



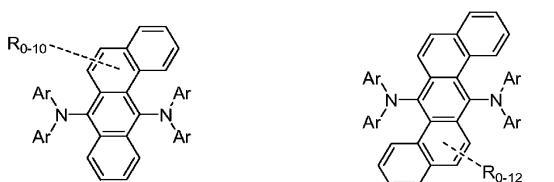
[0180]



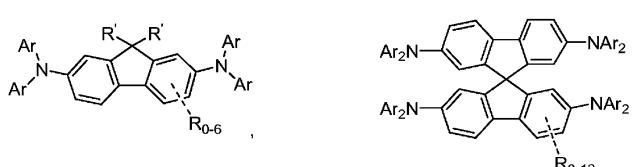
[0181]



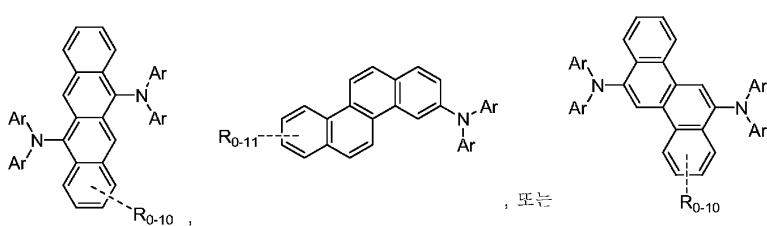
[0182]



[0183]



[0184]



[0185]

[0186] 이다.

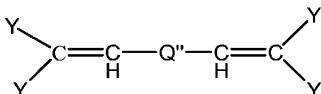
[0187] 여기서,

[0188] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 알콕시 또는 아릴이고, 여기서, 인접한 R 기들은 함께 연결되어 5- 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

[0189] Ar은 동일하거나 상이하며 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0190] 화학식 내의 점선은, R 기(존재하는 경우)가 코어 Q' 기 상의 임의의 부위에 존재할 수 있음을 나타내고자 하는 것이다.

[0191] 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 하기 화학식을 갖는다:



[0192]

[0193] 여기서,

[0194] Y는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이고;

[0195] Q'은 방향족 기, 2가 트라이페닐아민 잔기, 또는 단일 결합이다.

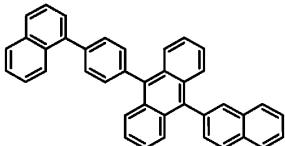
[0196] 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 아릴 아센이다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 비대칭 아릴 아센이다.

[0197] 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 크라이센 유도체이다. 용어 "크라이센"은 1,2-벤조페난트렌을 의미하고자 한다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 아릴 치환체를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 아릴아미노 치환체를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 도판트는 2개의 상이한 아릴아미노 치환체를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 크라이센 유도체는 진청색 방출을 갖는다.

[0198] 일부 실시 형태에서, 상이한 도판트를 갖는 개별적인 전기활성 조성물들을 사용하여 상이한 색을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 도판트는 적색, 녹색, 및 청색을 방출하도록 선택된다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 적색은 580 내지 700 nm의 범위에서 최대인 광장의 광을 지칭하고; 녹색은 480 내지 580 nm의 범위에서 최대인 광장을 지칭하며; 청색은 400 내지 480 nm의 범위에서 최대인 광장을 지칭한다.

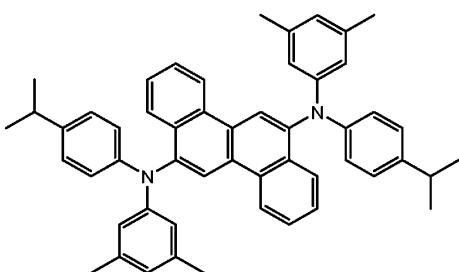
[0199] 소분자 유기 도판트 재료의 예에는 하기 화합물 D1 내지 D9가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0200] D1



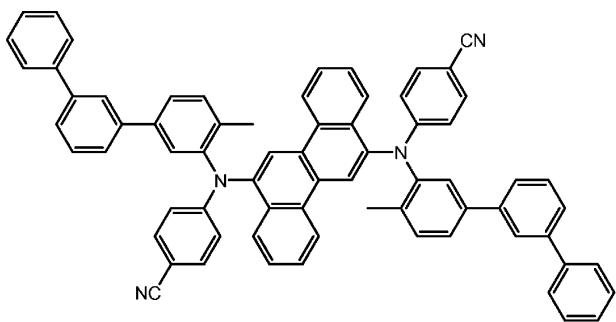
[0201]

[0202] D2



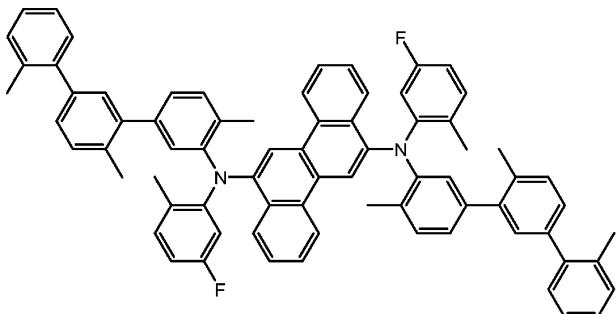
[0203]

[0204]

D3

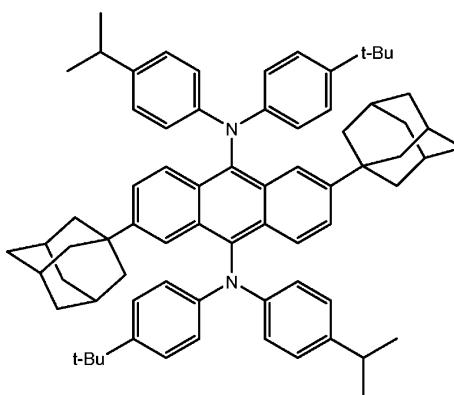
[0205]

[0206]

D4

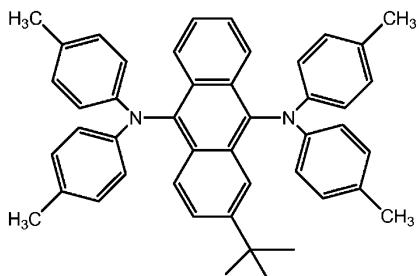
[0207]

[0208]

D5

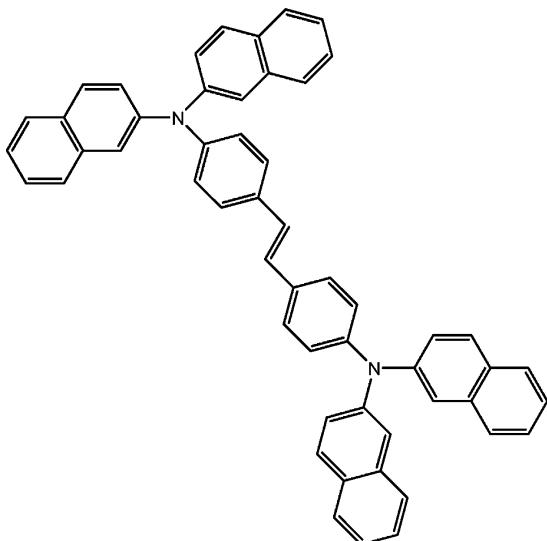
[0209]

[0210]

D6

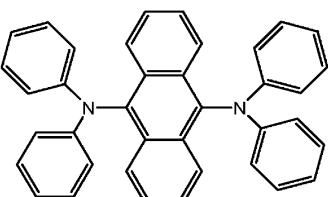
[0211]

[0212]

D7

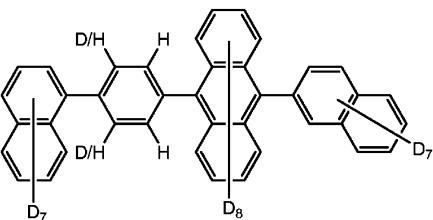
[0213]

[0214]

D8

[0215]

[0216]

D9

[0217]

[0218]

여기서, "D/H"는 이러한 원자 위치에서 H 또는 D의 확률이 대략 동일함을 나타낸다.

[0219]

4. 전자 소자

[0220]

본 명세서에 기재된 전기활성 조성물을 갖는 것으로부터 이득을 얻을 수 있는 유기 전자 소자에는 (1) 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 소자(예컨대, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적 공정을 통해 신호를 검출하는 소자(예컨대, 광검출기, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, IR 검출기, 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 변환하는 소자(예컨대, 광기전 소자 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예컨대, 트랜지스터 또는 다이오드)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0221]

일부 실시 형태에서 유기 발광 소자는,

[0222]

애노드,

[0223]

정공 수송 층;

[0224]

광활성 층;

[0225]

전자 수송 층, 및

- [0226] 캐소드를 포함하고;
- [0227] 여기서, 광활성 층은 상기에 기재된 전기활성 조성물을 포함한다.
- [0228] 유기 전자 소자 구조체의 일례가 도 1에 나타나있다. 소자(100)는 제1 전기 접촉 층인 애노드 층(110)과 제2 전기 접촉 층인 캐소드 층(160), 및 상기 층들 사이의 광활성 층(140)을 갖는다. 애노드에 인접하여 정공 주입 층(120)이 존재한다. 정공 주입 층에 인접하여, 정공 수송 재료를 포함하는 정공 수송 층(130)이 존재한다. 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.
- [0229] 층(120 내지 150)을 개별적으로 그리고 집합적으로 활성 층이라고 지칭한다.
- [0230] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 도 2에 도시된 바와 같이 픽셀화된다. 소자(200)에서, 층(140)은 층 전반에서 반복되는 픽셀 또는 서브픽셀 단위(141, 142, 143)로 나누어진다. 각각의 픽셀 또는 서브픽셀 단위는 상이한 색을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 서브픽셀 단위는 적색, 녹색, 및 청색을 위한 것이다. 도면에는 3종의 서브픽셀 단위가 도시되어 있지만, 2종의 또는 3종 초과의 단위가 사용될 수 있다.
- [0231] 일 실시 형태에서, 상이한 층들은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드(110)는, 500 내지 5000 Å이고, 일 실시 형태에서는 1000 내지 2000 Å이며; 정공 주입 층(120)은 50 내지 3000 Å이고, 일 실시 형태에서 200 내지 1000 Å이며; 정공 수송 층(130)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시 형태에서 200 내지 1000 Å이며; 광활성 층(140)은 10 내지 2000 Å이고, 일 실시 형태에서 100 내지 1000 Å이며; 층(150)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시 형태에서 100 내지 1000 Å이며; 캐소드(160)는 200 내지 10000 Å이고, 일 실시 형태에서 300 내지 5000 Å이다. 소자 내의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)의 위치, 및 따라서 소자의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.
- [0232] 소자(100)의 응용에 따라, 광활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화된 발광층, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 물질의 층일 수 있다. 광검출기의 예에는 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터 및 광전관, 및 광전지가 포함되며, 이들 용어는 문헌[Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기재되어 있다.
- [0233] a. 광활성 층
- [0234] 광활성 층은 상기에 기재된 전기활성 조성물을 포함한다.
- [0235] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 호스트 재료 및 진청색 방출을 갖는 도판트를 포함한다. "진청색"이란, 420 내지 475 nm의 방출 파장을 의미한다. 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 호스트 화합물은 HOMO 및 LUMO 에너지 준위 사이의 넓은 갭을 가질 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 도판트가 진청색 방출을 가지며 강렬한 진청색의 방출을 허용하는 경우에 유리하다.
- [0236] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 호스트 재료 및 진청색 방출을 갖는 크라이센 도판트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 크라이센 도판트는 비스(다이아릴아미노)크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 화학식 I 내지 화학식 VI 중 하나를 갖는 호스트 재료 및 진청색 방출을 갖는 크라이센 도판트로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 y-좌표가 0.10 미만인 방출색을 갖는다. 일부 실시 형태에서, y-좌표는 0.7 미만이다. x-좌표는 0.135 내지 0.165의 범위이다.
- [0237] 광활성 층은 하기와 같이 액체 조성물로부터의 액체 침착에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 증착에 의해 형성된다.
- [0238] 일부 실시 형태에서는, 3가지의 상이한 광활성 조성물을 액체 침착에 의해 적용하여 적색, 녹색, 및 청색 서브픽셀을 형성한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 바와 같은 신규 전기활성 조성물을 사용하여 각각의 침착된 서브픽셀을 형성한다. 일부 실시 형태에서, 호스트 재료는 모든 색에 대해 동일하다. 일부 실시 형태에서, 상이한 색에 대해 상이한 호스트 재료가 사용된다.
- [0239] b. 기타 소자 층

- [0240] 소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.
- [0241] 애노드(110)는 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 그 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 또한, 문헌["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," *Nature* vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기재된 바와 같이 폴리아닐린과 같은 유기 재료를 포함할 수 있다. 발생된 광을 관찰할 수 있도록 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 바람직하게는 적어도 부분적으로 투명하다.
- [0242] 정공 주입 층(120)은 정공 주입 재료를 포함하며, 유기 전자 소자에서 하부 층의 평坦화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 소자의 성능을 증진 또는 개선하는 다른 측면들을 포함하지만 이에 한정되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 정공 주입 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있다. 정공 주입 재료는 증착되거나, 또는 용액, 분산액, 혼탁액, 애밀젼, 콜로이드 혼합물 또는 다른 조성물의 형태일 수 있는 액체로부터 침착될 수 있다.
- [0243] 정공 주입 층은 양성자성 산(protonic acid)으로 종종 도핑되는, 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT)과 같은 중합체성 재료로 형성될 수 있다. 양성자성 산은 예를 들어 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등일 수 있다.
- [0244] 정공 주입 층은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아풀발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은, 전하 전달 화합물 등을 포함할 수 있다.
- [0245] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함한다. 그러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 제2005/0205860호, 및 국제출원 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.
- [0246] 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 중합체 둘 모두가 사용될 수 있다. 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), 테트라카리스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌 (TPS), p-(다이에틸아미노)벤즈알데하이드 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]파라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라카리스(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 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)-폴리실란, 및 폴리아닐린이다. 전술된 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 또한 얻을 수 있다. 일부 경우에는, 트라이아릴아민 중합체, 특히 트라이아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도판트를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도판트로 도핑된다. p-도판트의 예는, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이메탄(F4-TCNQ: tetrafluorotetracyanoquinodimethane) 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드(PTCDA: perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0247] 층(150)에 사용할 수 있는 전자 수송 재료의 예에는, 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄(AIQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(p-페닐페놀레이토) 알루미늄(BAlq), 테트라카리스-(8-하이드록시퀴놀레이토)하프늄(HfQ: tetrakis-(8-hydroxyquinolato)hafnium) 및 테트라카리스-(8-하이드록시퀴놀레이토)지르코늄(ZrQ: tetrakis-(8-hydroxyquinolato)zirconium)과 같은 금속 퀴놀레이트 유도체를 포함하는 금속 키페이트화된 옥시노이드화합물; 및 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸 (PBD), 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트라이아졸 (TAZ) 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 폐난트롤린, 예컨대 4,7-다이페닐-1,10-폐난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-폐난트롤린 (DDPA) 및 그 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에

서, 전자 수송 층은 n-도판트를 추가로 포함한다. N-도판트 재료는 주지되어 있다. n-도판트는, 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속 염, 예를 들어 LiF, CsF, 및 Cs₂CO₃; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예를 들어 Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도판트, 예를 들어 류코 염료, 금속 착물, 예를 들어 W₂(hpp)₄(여기서 hpp=1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-파리미도-[1,2-a]-파리미딘임) 및 코발토센, 테트라티아나프타센, 비스(에틸렌다이티오)테트라티아풀발렌, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼, 및 이량체, 올리고머, 중합체, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼의 폴리사이클 및 다이스피로 화합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0248] 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 토류) 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 그 조합을 사용할 수 있다. Li-함유 유기금속성 화합물, LiF 및 Li₂O를 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침착시켜 작동 전압을 낮출 수 있다.

[0249] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 주입되는 양전하의 양을 제어하고/하거나 층의 밴드갭 매칭(band-gap matching)을 제공하거나 또는 보호 층으로서 작용하는 층(도시되지 않음)이 애노드(110)와 정공 주입 층(120) 사이에 있을 수 있다. 당업계에 공지된 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 규소옥시-니트라이드, 플루오로탄소, 실란, 또는 Pt와 같은 금속의 초박층(ultra-thin layer)을 사용할 수 있다. 대안적으로, 애노드 층(110), 활성 층(120, 130, 140, 150), 또는 캐소드 층(160)의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 담체 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층의 재료의 선정은 바람직하게는, 방출체 층 내의 양전하 및 음전하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정한다.

[0250] 각각의 기능 층은 하나 초과의 층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.

c. 소자 제작

[0252] 소자 층들은 중착, 액체 침착, 및 열전사를 포함하는 임의의 침착 기술 또는 기술들의 조합에 의해 형성될 수 있다. 유리, 플라스틱 및 금속과 같은 기재가 사용될 수 있다. 열증발, 화학 중착 등과 같은 종래의 중착 기술이 사용될 수 있다. 유기 층은 스판 코팅, 침지 코팅, 롤-투-롤(roll-to-roll) 기술, 잉크젯 인쇄, 연속식 노즐 인쇄(continuous nozzle printing), 스크린 인쇄, 그라비어 인쇄 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는 종래의 코팅 또는 인쇄 기술을 이용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 적용할 수 있다.

[0253] 일부 실시 형태에서, 유기 발광 소자를 제조하는 공정은 하기의 단계를 포함한다:

[0254] 패턴화된 애노드를 그 위에 갖는 기재를 제공하는 단계;

[0255] (a) 중수소화된 제1 호스트 재료, (b) 전계발광 도판트 재료, 및 (c) 액체 매질을 포함하는 제1 액체 조성물을 침착하여 광활성 층을 형성하는 단계; 및

[0256] 전체적으로 캐소드를 형성시키는 단계.

[0257] 용어 "액체 조성물"은, 하나 이상의 재료가 용해되어 용액을 형성한 액체 매질, 하나 이상의 재료가 분산되어 분산액을 형성한 액체 매질, 또는 하나 이상의 재료가 혼탁되어 혼탁액 또는 유탁액을 형성한 액체 매질을 포함하고자 하는 것이다.

[0258] 일부 실시 형태에서 본 공정은,

[0259] 광활성 층을 형성하는 단계 전에, 제2 액체 매질 중에 정공 수송 재료를 포함하는 제2 액체 조성물을 침착하여 정공 수송 층을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0260] 일부 실시 형태에서 본 공정은,

[0261] 광활성 층을 형성하는 단계 후에, 제3 액체 매질 중에 전자 수송 재료를 포함하는 제3 액체 조성물을 침착하여 전자 수송 층을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0262] 연속식 및 불연속식 기술을 포함하여, 임의의 공지의 액체 침착 기술 또는 기술들의 조합을 사용할 수 있다. 연속식 액체 침착 기술의 예는, 스판 코팅, 그라비어 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅, 및 연속식 노즐 인쇄를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 비연속식 침착 기술의 예는, 잉크젯 인쇄, 그라비어 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 연속식 노즐 코팅

및 잉크젯 인쇄로부터 선택된 방법에 의해 패턴으로 형성된다. 노즐 인쇄를 연속식 기술로 고려할 수 있지만, 층 형성에 있어서 목적하는 영역 위에만 노즐을 위치시킴으로써 패턴을 형성시킬 수 있다. 예를 들어, 연속적인 행(row)의 패턴이 형성될 수 있다.

[0263] 침착시키고자 하는 특정 조성물에 적합한 액체 매질은 당업자가 용이하게 결정할 수 있다. 일부 응용에 있어서, 화합물을 비-수성 용매에 용해시키는 것이 바람직하다. 이러한 비-수성 용매는 C₁ 내지 C₂₀ 알코올, 에테르 및 산 에스테르와 같이 상대적으로 극성이거나, C₁ 내지 C₁₂ 알칸, 또는 톨루엔, 자일렌, 트라이플루오로톨루엔 등과 같은 방향족 등과 같이 상대적으로 비-극성일 수 있다. 본 명세서에 기술된 바와 같이, 신규 화합물을 포함하는 용액 또는 분산액으로서의 액체 조성물을 제조하는데 사용되는 다른 적합한 액체에는, 클로로화 탄화수소(예를 들어 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 클로로벤젠), 방향족 탄화수소(예를 들어 치환되거나 비치환된 톨루엔 또는 자일렌(트라이플루오로톨루엔 포함)), 극성 용매(예를 들어 테트라하이드로퓨란(THF), N-메틸 피롤리돈(NMP)), 에스테르(예를 들어 에틸아세테이트), 알코올(예를 들어 아이소프로판올), 케톤(예를 들어 사이클로펜타톤), 또는 이들의 임의의 혼합물이 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 발광 재료용 용매의 혼합물의 예는 예를 들어, 공개 미국 출원 제 2008-0067473 호에 기술되었다.

[0264] 일부 실시 형태에서, 총 호스트 재료 (제1 호스트와 함께, 존재하는 경우 제2 호스트) 대 도판트의 중량비는 5:1 내지 25:1의 범위이다.

[0265] 침착 후에, 재료를 건조시켜 층을 형성시킨다. 가열, 진공 및 그 조합을 포함하는 임의의 관용적인 건조 기술을 사용할 수 있다.

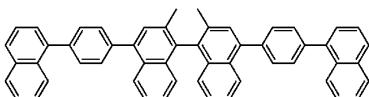
[0266] 일부 실시 형태에서, 소자는 정공 주입 층, 정공 수송 층 및 광활성 층의 액체 침착, 및 애노드, 전자 수송 층, 전자 주입 층 및 캐소드의 증착에 의해서 제작된다.

[0267] 실시예

[0268] 본 명세서에 기재된 개념을 하기 실시예에 추가로 설명할 것인데, 하기 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

[0269] 합성예 1

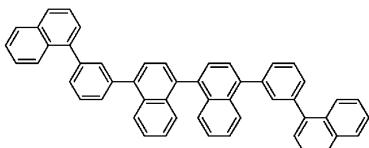
[0270] 본 실시예는 화합물 A1의 제조를 예시한다.



[0271] [0272] 500 mL 등근바닥 플라스크에 4,4'-다이브로모-2,2'-다이메틸-1,1'-바이나프틸 (4.40 g, 10 mmol), 4-(나프탈렌-1-일)페닐보론산 (5.21 g, mmol), 탄산나트륨 (2 M, 30 mL, 60 mmol), 톨루엔 (120 mL) 및 앤리콰트 (Aliquat) 336 (0.5 g)을 첨가하였다. 혼합물 시스템을 질소 하에서 20분 동안 교반하였다. 그 후에, 테트라키스(트라이페닐포스핀) (462 mg, 0.4 mmol)을 첨가하고 혼합물을 질소 하에서 추가로 15분 동안 교반하였다. 이어서, 반응물을 오일조에서 18시간 동안 95°C에서 가열하였다. 냉각 후에, 혼합물을 셀리트(Celite) 패드를 통해 여과하여 불용성 물질을 제거하였다. 용액을 묽은 HCl (10%, 80 mL), 물 (80 mL) 및 포화 염수 (50 mL)로 세척하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 조 생성물을 톨루엔으로 용리되는 실리카 젤 컬럼에 통과시켰다. 생성물 함유 분획들을 합하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 메틸렌 클로라이드 및 아세토니트릴로부터 재결정화하여 백색 결정질 물질로서 생성물을 얻었다. 수율, 2.6 g (38%). NMR 스펙트럼은 구조와 일치하였다.

[0273] 합성예 2

[0274] 본 실시예는 화합물 A4의 제조를 예시한다.

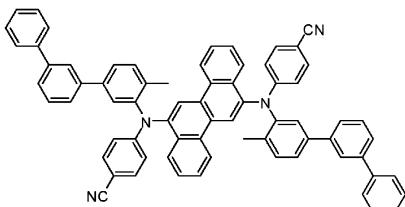


[0275]

[0276] 500 mL 등근바닥 플라스크에 4,4'-다이브로모-1,1'-바이나프틸 (4.12 g, 10 mmol), 3-(나프탈렌-1-일)페닐보론산 (5.21 g, mmol), 탄산나트륨 (2 M, 30 mL, 60 mmol), 톨루엔 (120 mL) 및 앤리콰트 336 (0.5 g)을 첨가하였다. 혼합물을 시스템을 질소 하에서 20분 동안 교반하였다. 그 후에, 테트라카스(트라이페닐포스핀) (462 mg, 0.4 mmol)을 첨가하고 혼합물을 질소 하에서 추가로 15분 동안 교반하였다. 반응물을 오일조에서 18시간 동안 질소 하에 95°C에서 교반 및 환류시켰다. 주위 온도로 냉각한 후에, 약간의 고형물이 형성된 것으로 보였으며 이것을 여과에 의해 수집하였다. 유기 상을 분리하고, 물 (60 mL), 묽은 HCl (10%, 60 mL) 및 포화 염수 (60 mL)로 세척하고 MgSO₄를 사용하여 건조하였다. 용액을 실리카 젤 플러그를 통해 여과하고 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 앞서 수집된 고형물을 헥산으로 미분화(triturate)하고, 여과하고, 액체 부분으로부터의 잔류물과 합하였다. 이 물질을 DCM/헥산에 재용해하고 DCM/헥산으로 용리되는 실리카 젤 컬럼에 통과시켰다. 생성물을 함유 분획들을 수집하고 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 생성물을 톨루엔/EtOH로부터 2회 결정화하여 백색 결정질 물질로서 생성물을 얻었다. 수율, 2.60 g (39.52%). NMR 스펙트럼은 구조와 일치하였다.

[0277] 합성예 3

[0278] 본 실시예는 도판트 D3의 제조를 예시한다.



[0279]

[0280] 50 mL 등근바닥 플라스크에 팔라듐 아세테이트 (49 mg, 0.22 mmol), S-Phos (267 mg, 0.65 mmol), 물 (150 mg, 0.87 mmol) 및 다이옥산 (5 mL)을 첨가하였다. 혼합물을 80°C로 가열하고 질소 하에서 15분 동안 교반하였다. 그 시간 동안, 용액이 다흥색(orange red)에서 암적색으로 변하였다.

[0281]

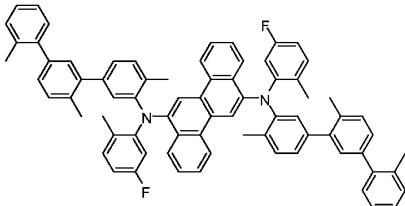
별도의 500 mL 등근바닥 플라스크에 3-클로로-3'-페닐-4-메틸바이페닐 (6.44 g, 21.71 mmol), 4-아미노벤조니트릴 (3.14 g, 26.06 mmol), 및 다이옥산 (200 mL)을 첨가하였다. 질소 하에 교반하면서, 상기 촉매 용액을 첨가한 다음 소듐 t-부톡사이드 (2.71 g, 28.23 mmol)를 첨가하였다. 이어서, 반응물을 질소 하에서 18시간 동안 95°C에서 교반하였다. 주위 온도로 냉각한 후에, 혼합물을 셀리트 플러그에 통과시키고, 클로로포름으로 용리하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 클로로포름 (10 mL) 및 헥산 (20 mL)에 용해하고 클로로포름/헥산 (1/2)으로 용리되는 짧은 실리카 젤 컬럼에서 분리하였다. 생성물을 함유 분획들을 수집하고 용매를 회전 증발에 의해 제거하여, HPLC 분석에 의하면 99% 순도로, 7.28 g의 4-(3'-페닐-4-메틸바이페닐-3-일아미노)벤조니트릴을 얻었다. NMR 스펙트럼은 구조와 일치하였다.

[0282]

250 mL 등근바닥 플라스크에 4-(3'-페닐-4-메틸바이페닐-3-일아미노)벤조니트릴 (3.60 g, 9.9 mmol), 6,12-다이브로모크라이센 (1.85 g, 4.71 mmol), Pd₂(dba)₃ (86 mg, 0.094 mmol), 트라이-t-부틸포스핀 (38.10 mg, 0.19 mmol) 및 톨루엔 (47 mL)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에서 1분 동안 교반한 다음 소듐 t-부톡사이드 (1.00 g, 10.36 mmol)를 첨가하였다. 18시간 동안 질소 하에 80°C에서 반응물을 교반 및 가열하였다. 주위 온도로 냉각한 후에, 혼합물을 셀리트의 층 및 클로로포름으로 용리되는 실리카 젤의 층에 통과시켰다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하고, 잔류물을 클로로포름/헥산 구배로 용리되는 실리카 젤 컬럼에서 크로마토그래피에 의해 분리하였다. 생성물 함유 분획들을 수집하고 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 톨루엔/EtOH로부터 재결정화하여 백색 결정질 물질로서 생성물을 얻었다. 수율, >99 % 순도로 0.25 g 및 >97% 순도로 1.59 g. NMR 스펙트럼은 구조와 일치하였다.

[0283] 합성예 4

[0284] 본 실시예는 도판트 D4의 제조를 예시한다.



[0285]

[0286] 50 mL 둥근바닥 플라스크에 팔라듐 아세테이트 (28 mg, 0.12 mmol), S-Phos (154 mg, 0.38 mmol), 물 (90 mg, 0.50 mmol) 및 다이옥산 (2 mL)을 첨가하였다. 혼합물을 80°C로 가열하고 질소 하에서 15분 동안 교반하였다. 그 시간 동안, 용액이 연주황색에서 암적색으로 변하였다.

[0287]

별도의 500 mL 둥근바닥 플라스크에 3'-클로로-5-o-톨릴-2,4'-다이메틸바이페닐 (4.00 g, 96%, 12.52 mmol), 5-플루오로-2-메틸아닐린 (1.90 g, 15.02 mmol), 및 다이옥산 (200 mL)을 첨가하였다. 질소 하에서 교반하면서, 상기 촉매 용액을 첨가한 다음 소듐 t-부톡사이드 (1.56 g, 16.27 mmol)를 첨가하였다. 이어서, 반응물을 질소 하에서 18시간 동안 90°C에서 교반하였다. 주위 온도로 냉각한 후에, 혼합물을 셀리트 플러그에 통과시키고, 클로로포름으로 용리하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 다이클로로메탄/헥산 (1/1, 20mL)에 용해하고, 먼저 헥산으로, 그리고 이어서 클로로포름/헥산 (1/1)으로 용리되는 짧은 실리카 젤 컬럼에서 분리하였다. 생성물 함유 분획들을 수집하고 용매를 회전 증발에 의해 제거하여, HPLC 분석에 의하면 99% 순도로, 4.95 g의 5'-o-톨릴-N-(5-플루오로-2-메틸페닐)-2',4-다이메틸바이페닐-3-아민을 얻었다. NMR 스펙트럼은 구조와 일치하였다.

[0288]

250 mL 둥근바닥 플라스크에 5'-o-톨릴-N-(5-플루오로-2-메틸페닐)-2',4-다이메틸바이페닐-3-아민 (2.47 g, 6.209 mmol), 6,12-다이브로모크라이센 (1.11 g, 2.80 mmol, Pd₂(dba)₃ (56 mg, 0.062 mmol), 트라이-t-부틸포스핀 (23 mg, 0.11 mmol) 및 톨루엔 (62 mL)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에서 1분 동안 교반한 다음 소듐 t-부톡사이드 (0.60 g, 6.20 mmol)를 첨가하였다. 18시간 동안 질소 하에 80°C에서 반응물을 교반 및 가열하였다. 주위 온도로 냉각한 후에, 혼합물을 셀리트의 층 및 클로로포름으로 용리되는 실리카 젤의 층에 통과시켰다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하고, 잔류물을 클로로포름/헥산 구배로 용리되는 실리카 젤 컬럼에서 크로마토그래피에 의해 분리하였다. 생성물 함유 분획들을 수집하고 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 클로로포름/EtOH로부터 재결정화하여 백색 결정질 물질로서 생성물을 얻었다. 수율, >99 % 순도로 0.26 g. NMR 스펙트럼은 구조와 일치하였다.

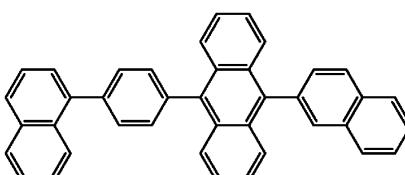
합성예 5

[0290]

본 실시예는 도판트 D9의 제조를 예시한다.

[0291]

(a) 중간체 1의 합성



[0292]

중간체 1

[0293]

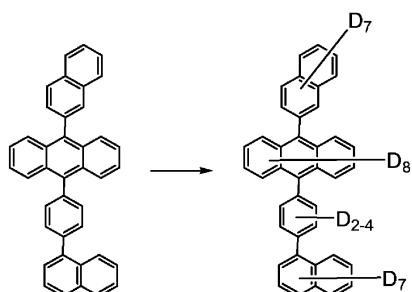
[0294] 글러브 박스 내에서 250 mL 플라스크에 (2.00 g, 5.23 mmol), 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4-(나프탈렌-4-일)페닐)-1,3,2-다이옥사보롤란(1.90 g, 5.74 mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤) 다이팔라듐(0)(0.24 g, 0.26 mmol), 및 톨루엔(50 mL)을 첨가하였다. 반응 플라스크를 건조 상자로부터 제거하였고, 응축기 및 질소 주입구를 갖추었다. 탈기된 수성 탄산나트륨(2 M, 20 mL)을 주사기를 통해 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반하고 밤새 90°C로 가열하였다. 반응을 HPLC에 의해 모니터링하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 유기층을 분리하였다. 수성층을 DCM으로 2회 세정하고 합쳐진 유기층을 회전 증발에 의해 농축시켜 회색 분말을 수득하였다. 중성 알루미나에 걸친 여과에 의한 정제, 헥산 침전, 및 실리카 젤에 걸친 칼럼 크로마토그래피를 하여 2.28g의 백색 분말(86%)을 수득하였다.

[0295]

생성물을 공개된 미국 특허 출원 제 2008-0138655 호에서 기술된 바와 같이 추가로 정제하여, 적어도 99.9%의

HPLC 순도 및 0.01 이하의 불순물 흡광도를 수득하였다.

(b) 도판트 D9의 합성



중간체 1

D94

질소 분위기 하에서, AlCl_3 (0.48 g, 3.6 mmol)을 중간체 1 (5 g, 9.87 mmol)의 과증수소화벤젠 또는 벤젠-D6 (C_6D_6) (100 mL) 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반하고, 그 후에 D_2O (50 mL)를 첨가하였다. 층을 분리한 후에 수층을 CH_2Cl_2 (2x30 mL)로 세척하였다. 합쳐진 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고, 휘발성 물질을 회전 증발에 의해 제거하였다. 칼럼 크로마토그래피를 통해 조 생성물을 정제하였다. 중수소화된 생성물 D9($x+y+n+m = 21-23$)를 백색 분말로서 얻었다(4.5 g).

생성물을 미국 특허 출원 공개 제 2008-0138655 호에서 기술된 바와 같이 추가로 정제하여, 99.9% 이상의 HPLC 순도 및 0.01 이하의 불순물 흡광도를 달성하였다. 상기로부터, 본 물질이 중간체 1과 동일한 수준의 순도를 가진 것으로 결정하였다. 구조는 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^2D NMR 및 ^1H - ^{13}C HSQC(헤テ로뉴클리어 단일 양자 응집(Heteronuclear Single Quantum Coherence))에 의해 확인하였다.

소자 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 A 내지 비교예 B

이들 예는 OLED 소자의 제작 및 성능을 보여준다. 비교예의 경우, D9를 호스트로서 사용하였다. 그러한 재료의 비-중수소화된 유사체는 예를 들어, 미국 특히 출원 공개 제2007-0088185호에 청색 호스트 재료로서 이미 개시되어 있다.

소자는 유리 기재 상에 하기 구조를 가졌다.

애노드 = 인듐 주석 산화물(ITO: Indium Tin Oxide), 50 nm

정공 주입 층 = HIJ-1 (50 nm) (이는 중합체성 플루오르화된 설폰산으로 도핑된 전기 전도성 중합체임). 이러한 재료는, 예를 들어, 미국 특히 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 제2005/0205860호, 및 국제 특히 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

정공 수송 층 = HT-1(20 nm) (이는 트라이아릴아민-함유 공중합체임). 그러한 재료는, 예를 들어, 국제 특허 공개 WO 2009/067419호에 기재되어 있다.

광활성 층은 표 1에 나타나 있다 (20 nm).

전자 수송 층 = ET-1 (10 nm) (이는 페난트롤린 유도체임)

전자 주입 층/캐소드 = CsF/Al (0.7/100 nm)

용액 가공 및 열증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 씬 필름 디바이시즈, 잉크(Thin Film Devices, Inc)로부터의 패턴화된 인듐 주석 산화물(ITO) 코팅 유리 기재를 사용하였다. 이들 ITO 기재는 시트 저항이 30옴/스퀘어(ohm/square)이고 광투과율이 80%인 ITO로 코팅된 코닝(Corning) 1737 유리를 기반으로 한다. 패턴화된 ITO 기재를 수성 세제 용액 내에서 초음파로 세정하였고 중류수로 헹구었다. 그 후, 패턴화된 ITO를 아세톤 중에서 초음파로 세정하고, 아이소프로판올로 헹구어 질소 스트림에서 건조시켰다.

소자 제작 직전에, 세정되고 패턴화된 ITO 기재를 UV 오존으로 10분 동안 처리하였다. 냉각 직후에, HIJ-1의 수성 분산액을 ITO 표면 위에 스펀 코팅하고 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후에, 이어서 기재를 정공 수송 재료의 용액으로 스펀 코팅한 다음, 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후에 기재를 메틸 벤조에이트 중 광

활성 층 재료의 용액으로 스펀 코팅하고 가열하여 용매를 제거하였다. 기재를 마스킹하고, 진공 챔버에 넣었다. 전자 수송 층을 열적 증발에 의해 침착시키고, 이어서 CsF 층으로 침착시켰다. 이어서, 진공 상태에서 마스크를 바꾸고 열증발에 의해 Al의 층을 침착시켰다. 챔버를 배기시키고, 유리 덮개, 건조제, 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다.

[0312] OLED 샘플을 그의 (1) 전류-전압 (I-V) 곡선, (2) 전계발광 방사휘도(electroluminescence radiancy) 대 전압, 및 (3) 전계발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 특성화하였다. 3가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 계어하였다. 소정 전압에서의 소자의 전류 효율(current efficiency)은, 소자를 작동시키는 데 필요한 전류 밀도(current density)로 LED의 전계발광 방사휘도를 나눔으로써 결정한다. 단위는 cd/A이다. 결과가 표 2에 주어져 있다.

표 1

광활성 층			
소자 예	호스트	도판트	호스트:도판트 중량비
1	A1	D3	77:23
2	A1	D4	77:23
3	A4	D9	90:10
비교 예 A	D9	D3	86:14
비교 예 B	D9	D4	86:14

[0313]

표 2

소자 결과					
소자 예	호스트	도판트	E.Q.E (%)	C.E. (cd/A)	C.I.E. x, y
1	A1	D3	2.9	1.5	0.151, 0.052
비교 예 A	D9	D3	3.6	3.4	0.147, 0.110
2	A1	D4	2.9	1.5	0.151, 0.053
비교 예 B	D9	D4	3.8	3.7	0.146, 0.111
3	A4	D9	2.0	1.0	0.152, 0.055

모든 데이터는 1000 니트(nit)에서의 데이터이며; E.Q.E 는 외부 양자 효율이며; C.E. = 전류 효율이고; CIEx 및 CIEy 는 C.I.E. 색도 스케일(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색상 좌표이다.

[0314]

[0315] 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 명세서에 기재된 호스트 재료를 갖는 소자에서는 더 낮은 CIEy 값을 갖는 더 진한 청색이 달성된다.

[0316] 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.

[0317] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 이하의 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.

[0318] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에

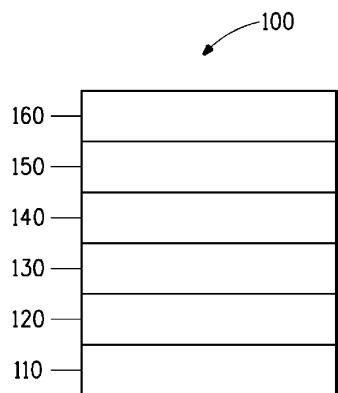
대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안된다.

[0319]

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

