



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0026080
 (43) 공개일자 2012년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7029128
 (22) 출원일자(국제) 2009년12월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년12월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/068928
 (87) 국제공개번호 WO 2010/128996
 국제공개일자 2010년11월11일
 (30) 우선권주장
 61/176,141 2009년05월07일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아캣트 스트리트 1007
 (72) 발명자
헤론, 노르만
 미국 19711 델라웨어주 네워크 애플 로드 408
로스토프체브, 브세볼로드
 미국 19081 펜실바니아주 스와트모어 케년 애버뉴
 243
메를로, 제프리, 에이.
 미국 19810 델라웨어주 월밍톤 크레이그톤 드라이브
 6
 (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

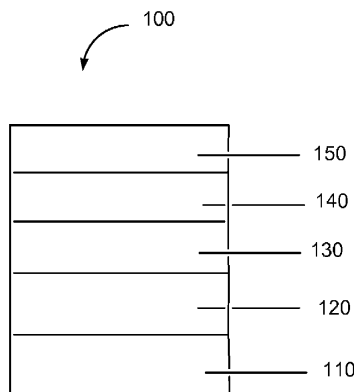
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **발광 응용을 위한 중수소화된 화합물**

(57) 요약

본 발명은 전계발광 응용에 유용한 중수소화된 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성 층이 그러한 중수소화된 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

비스(다이아릴아미노)안트라센 및 비스(다이아릴아미노)크라이센으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 적어도 하나의 D를 갖는 화합물.

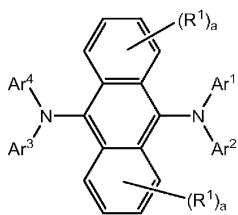
청구항 2

제1항에 있어서, 50% 이상 중수소화된 화합물.

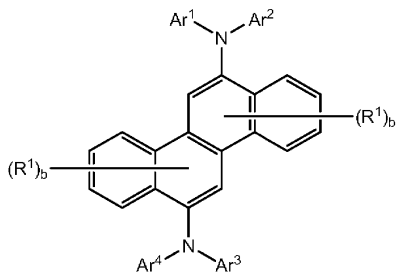
청구항 3

제1항 및 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 D를 갖는 하기 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물:

[화학식 I]



[화학식 II]



[상기 식에서,

R¹은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 인접한 R¹ 기들은 함께 연결되어 5- 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있으며;

Ar¹ 내지 Ar⁴는 동일하거나 상이하며, 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

b는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 5의 정수임].

청구항 4

제3항에 있어서, 아릴 고리 상에 적어도 하나의 치환체 기를 가지며, 아릴 고리 상의 치환체 기에서 중수소화된 화합물.

청구항 5

제3항에 있어서, Ar¹ 내지 Ar⁴ 중 적어도 하나는 중수소화된 아릴 기인 화합물.

청구항 6

제5항에 있어서, Ar¹ 및 Ar²는 20% 이상 중수소화된 화합물.

청구항 7

제3항에 있어서, 아릴 고리 상에 적어도 하나의 치환체 기를 가지며, 적어도 하나의 치환체 기 및 적어도 하나의 아릴 고리 둘 모두에서 중수소화된 화합물.

청구항 8

제3항에 있어서, R¹은 탄화수소 알킬인 화합물.

청구항 9

제3항에 있어서, R¹은 중수소화된 알킬인 화합물.

청구항 10

제3항에 있어서, a가 0인 화학식 I을 갖는 화합물.

청구항 11

제3항에 있어서, a가 4이고 R¹이 D인 화학식 I을 갖는 화합물.

청구항 12

제3항에 있어서, b가 0인 화학식 II를 갖는 화합물.

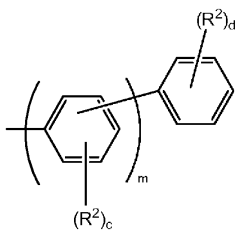
청구항 13

제3항에 있어서, b가 5이고 R¹이 D인 화학식 II를 갖는 화합물.

청구항 14

제3항에 있어서, Ar¹ 내지 Ar⁴는 나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 바이나프틸, 및 하기 화학식 III을 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물:

[화학식 III]



[상기 식에서,

R²는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 아릴, 실릴, 및 실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 인접한 R² 기들이 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

c는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 0 내지 4의 정수이며;

d는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 0 내지 5의 정수이며;

m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 6의 정수임].

청구항 15

제3항에 있어서, Ar¹ 내지 Ar⁴는 과중수소화된(perdeuterated) 화합물.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원 데이터

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에서, 2008년 12월 22일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/139,834호, 및 2009년 5월 7일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/176,141호로부터의 우선권을 주장하며, 이들 둘 모두는 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 적어도 부분적으로 중수소화된 전기활성 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 활성 층이 그러한 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[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, 티아다이하졸 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 성분으로서 또한 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 전계발광 화합물이 계속적으로 요구되고 있다.

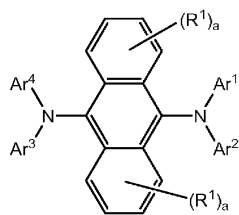
발명의 내용

[0007] 비스(다이아릴아미노)안트라센 및 비스(다이아릴아미노)크라이센으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 적어도 하나의 D를 갖는 화합물이 제공된다.

[0008] 상기 화합물을 포함하는 활성 층을 포함하는 전자 소자가 또한 제공된다.

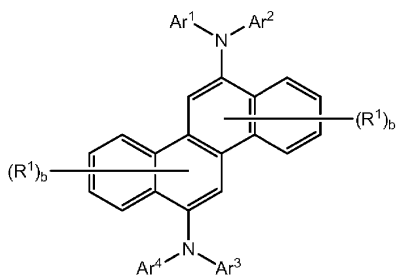
[0009] 하기 화학식 I 또는 화학식 II:

[0010] [화학식 I]



[0011]

[0012] [화학식 II]



[0013]

- [0014] [상기 식에서,
- [0015] R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 인접한 R^1 기들은 함께 연결되어 5- 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있으며;
- [0016] Ar^1 내지 Ar^4 는 동일하거나 상이하며, 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0017] a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;
- [0018] b는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 5의 정수임을 가지며,
- [0019] 적어도 하나의 D가 존재하는 화합물이 또한 제공된다.
- [0020] 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함하는 활성 층을 포함하는 전자 소자가 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 증진하기 위해 실시 형태들이 첨부 도면에 예시된다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 일례의 예시를 포함한다.

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

- [0022] 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.
- [0023] 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, 전기활성 화합물, 전자 소자에 대해 이어지고, 마지막으로 실시예가 이어진다.

1. 용어의 정의 및 해설

- [0024] 이하에서 설명되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.
- [0025] 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.
- [0026] 용어 "알콕시"는 RO- 기를 지칭하며, 여기서, R은 알킬이다.
- [0027] 용어 "알킬"은 하나의 부착 지점을 갖는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것으로, 선형, 분지형 또는 환형 기를 포함한다. 이 용어는 헤테로알킬 및 중수소화된 알킬을 포함하고자 하는 것이다. 이 용어는 치환된 기 및 비치환된 기를 포함하고자 하는 것이다. 용어 "탄화수소 알킬"은 헤테로원자를 갖지 않는 알킬 기를 지칭한다. 용어 "중수소화된 알킬"은 적어도 하나의 이용가능한 H가 D로 대체된 탄화수소 알킬이다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0028] 용어 "아릴"은 하나의 부착 지점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 용어 "방향족" 화합물은 비편재된 pi 전자를 갖는 적어도 하나의 불포화 환형 기를 포함하는 유기 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 이 용어는 헤테로아릴 및 중수소화된 아릴을 포함하고자 하는 것이다. 용어 "탄화수소 아릴"은 고리 내에 헤테로원자를 갖지 않는 방향족 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 용어 아릴은 단일 고리를 갖는 기, 및 단일 결합에 의해 연결될 수 있거나 함께 융합될 수 있는 다중 고리를 갖는 기를 포함한다. 용어 "중수소화된 아릴"은 아릴에 직접 결합된 적어도 하나의 이용가능한 H 원자가 D로 대체된 아릴 기를 지칭한다. 용어 "아릴렌"은 2개의 부착 지점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 아릴 부분의 임의의 적합한 고리 위치는 정의된 화학 구조에 공유 결합에 의해 연결될 수 있다. 일부 실시

형태에서, 탄화수소 아릴 기는 3 내지 60개의 탄소 원자, 일부 실시 형태에서, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는다. 헤테로아릴 기는 3 내지 50개의 탄소 원자, 일부 실시 형태에서, 3 내지 30개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

- [0030] 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.
- [0031] 층, 재료, 부재, 또는 구조체와 관련하여 용어 "전하 수송"은, 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조체가, 상대적 효율 및 전하의 적은 손실을 가지면서 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조체의 두께를 통과하여 이러한 전하의 이동을 촉진함을 의미하고자 하는 것이다. 정공 수송 재료는 양전하를 촉진하고; 전자 수송 재료는 음전하를 촉진한다. 발광 재료가 또한 일부 전하 수송 특성을 가질 수 있지만, 용어 "전하, 정공, 또는 전자 수송 층, 재료 부재, 또는 구조체"는 주된 기능이 발광인 층, 재료, 부재 또는 구조체를 포함하고자 하는 것은 아니다.
- [0032] 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 기들"은 화학식 내에서 서로 옆에 있는 R 기들 (즉, 결합에 의해서 연결된 원자들 상에 있는 R 기들)을 지칭하고자 사용된다.
- [0033] 용어 "중수소화된"은 적어도 하나의 이용가능한 H가 D로 대체되었음을 의미하고자 하는 것이다. X% 중수소화된 화합물 또는 기는, 이용가능한 H의 X%가 D로 대체되어 있다. 중수소화된 화합물 또는 기는 자연 존재비 수준의 100배 이상으로 중수소가 존재하는 것이다.
- [0034] 층 또는 재료를 말할 때, 용어 "전기활성"은 소자의 작동을 전자적으로 촉진하는 층 또는 재료를 나타내고자 하는 것이다. 활성 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.
- [0035] 접두사 "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 상이한 원자로 치환되었음을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 상이한 원자는 N, O 또는 S이다.
- [0036] 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.
- [0037] 용어 "유기 전자 소자" 또는 때때로 단지 "전자 소자"는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 하는 것이다.
- [0038] 용어 "옥시알킬"은 하나 이상의 탄소가 산소로 치환된 헤테로알킬 기를 의미하고자 하는 것이다. 상기 용어는 산소를 통해 연결된 기를 포함한다.
- [0039] 용어 "실릴"은 기 R₃Si-를 지칭하며, 여기서 R은 H, D, C1-20 알킬, 플루오로알킬, 또는 아릴이다. 일부 실시 형태에서, R 알킬기 내의 하나 이상의 탄소가 Si로 치환된다. 일부 실시 형태에서, 실릴기는 (핵심)₂Si(Me)CH₂CH₂Si(Me)₂- 및 [CF₃(CF₂)₆CH₂CH₂]₂SiMe-이다.
- [0040] 용어 "실록산"은 기 (RO)₃Si-를 지칭하며, 여기서 R은 H, D, C1-20 알킬 또는 플루오로알킬이다.
- [0041] 달리 표시되지 않는다면, 모든 기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D, 할라이드, 알킬, 알콕시, 아릴, 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된다. 알킬 또는 아릴과 같은 그러나 이

로 제한되지 않는 선택적으로 치환된 기는 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 다른 적합한 치환체에는 니트로, 시아노, $-N(R')(R'')$, 하이드록시, 카르복시, 알케닐, 알키닐, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 아릴알킬, 실릴, 실록산, 티오알콕시, $-S(O)_2-N(R')(R'')$, $-C(=O)-N(R')(R'')$, $(R')(R'')N$ -알킬, $(R')(R'')N$ -알콕시알킬, $(R')(R'')N$ -알킬아릴옥시알킬, $-S(O)_s$ -아릴 (여기서, s 는 0 내지 2임) 또는 $-S(O)_s$ -헤테로아릴 (여기서, s 는 0 내지 2임)이 포함된다. 각각의 R' 및 R'' 는 독립적으로 선택적으로 치환된 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 기이다. 소정 실시 형태에서, R' 및 R'' 는, 이들이 결합된 질소 원자와 함께 고리 시스템(ring system)을 형성할 수 있다. 치환체는 또한 가교결합 기일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 소정 목록의 요소들을 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치는 반드시 그 요소들에만 한정될 필요는 없으며, 명확하게 열거되지 않은 기타 요소 또는 이러한 공정, 방법, 물품 또는 장치에 내재적인 기타 요소들을 포함할 수 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 임의의 하나에 의해 충족된다: A는 참이고 (또는 존재하고) B는 거짓임 (또는 존재하지 않음), A는 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B는 참임 (또는 존재함), 및 A 및 B 둘 모두가 참임 (또는 존재함).

[0042] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단순히 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적 의미를 제공하기 위하여 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하도록 이해되어야 하며, 단수형은 이것이 달리 의미함이 명백하지 않으면 복수형을 또한 포함한다.

[0043] 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 실시예는 단지 예시적인 것이며, 한정하고자 하는 것이 아니다.

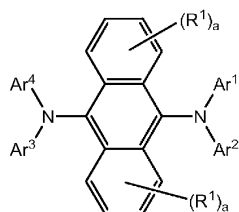
[0044] 전체적으로 IUPAC 번호 체계를 사용하며, 여기서 주기율표의 족은 좌에서 우로 1 내지 18로 번호가 매겨진다 (문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000]).

[0045] 2. 전기활성 화합물

[0046] 본 명세서에 기재된 화합물은 적어도 하나의 D를 갖는, 비스(다이아릴아미노)안트라센 또는 비스(다이아릴아미노)크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 10% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 20% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 30% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 50% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 70% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 90% 이상 중수소화된다.

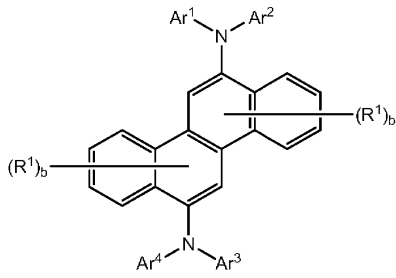
[0047] 일부 실시 형태에서, 전기활성 화합물은 하기 화학식 I 또는 화학식 II:

[0048] [화학식 I]



[0049]

[0050] [화학식 II]



[0051]

[0052] [상기 식에서,

[0053] R^1 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 인접한 R^1 기들은 함께 연결되어 5- 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있으며;

[0054] Ar^1 내지 Ar^4 는 동일하거나 상이하며, 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0055] a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

[0056] b는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 5의 정수임을 가지며,

[0057] 여기서, 화합물은 적어도 하나의 D를 갖는다.

[0058] 일부 실시 형태에서, 화합물은 적색, 녹색, 또는 청색 발광이 가능하다.

[0059] 화학식 I 및 화학식 II의 일부 실시 형태에서, 아릴 고리 상의 치환체 기에서 중수소화된다. 중수소화된 치환체 기를 갖는 아릴 기는 화학식 I의 코어 안트라센 기 또는 화학식 II의 코어 크라이센 기; 또는 질소 상의 아릴; 또는 치환체 아릴 기일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아릴 고리 상의 중수소화된 치환체 기는 알킬, 아릴, 알콕시, 및 아릴옥시로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 치환체 기는 10% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 20% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 30% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 50% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 70% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 90% 이상 중수소화된다.

[0060] 화학식 I 및 화학식 II의 일부 실시 형태에서, 아릴 기 Ar^1 내지 Ar^4 중 임의의 하나 이상의 아릴 기에서 중수소화된다. 이 경우에, Ar^1 내지 Ar^4 중 적어도 하나는 중수소화된 아릴 기이다. 일부 실시 형태에서, Ar^1 내지 Ar^4 는 10% 이상 중수소화된다. 이는 Ar^1 내지 Ar^4 에서 아릴 C에 결합된 모든 이용가능한 H의 10% 이상이 D로 대체됨을 의미한다. 일부 실시 형태에서는, 각각의 아릴 고리가 약간의 D를 가질 것이다. 일부 실시 형태에서는, 아릴 고리의 전부가 아닌 일부가 D를 갖는다. 일부 실시 형태에서, Ar^1 내지 Ar^4 는 20% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 30% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 50% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 70% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 90% 이상 중수소화된다.

[0061] 화학식 I 및 화학식 II의 일부 실시 형태에서, 치환체 기 및 아릴 기 둘 모두에서 중수소화된다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 및 화학식 II의 화합물은 10 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 20% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 30% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 50% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 70% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 90% 이상 중수소화된다.

[0063] 화학식 I의 일부 실시 형태에서, a는 둘 모두 0이다.

[0064] 화학식 I의 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 a는 0 초과이다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 R^1 은 탄화수소 알킬이다. 일부 실시 형태에서, R^1 은 중수소화된 알킬이다. 일부 실시 형태에서, R^1 은 분지형 탄화수소

알킬 및 환형 탄화수소 알킬로부터 선택된다.

[0065] 화학식 I의 일부 실시 형태에서, a는 둘 모두 4이고 R¹은 D이다.

[0066] 화학식 II에서, (R¹)_a에 대한 결합은 R¹ 기가 2개의 융합 고리 상의 임의의 부위에 존재할 수 있음을 나타내고자 하는 것이다.

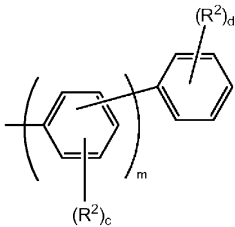
[0067] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, b는 둘 모두 0이다.

[0068] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 b는 0 초과이다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 R¹은 탄화수소 알킬이다. 일부 실시 형태에서, R¹은 분지형 탄화수소 알킬 및 환형 탄화수소 알킬로부터 선택된다.

[0069] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, b는 둘 모두 5이고 R¹은 D이다.

[0070] 일부 실시 형태에서, Ar¹ 내지 Ar⁴ 중 적어도 하나는 화학식 III을 갖는다:

[0071] [화학식 III]



[0072]

[0073] [여기서,

[0074] R²는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 아릴, 실릴, 및 실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 인접한 R² 기들이 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

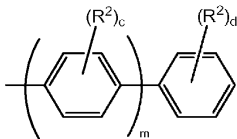
[0075] c는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 0 내지 4의 정수이며;

[0076] d는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 0 내지 5의 정수이며;

[0077] m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 0 내지 6의 정수임].

[0078] 일부 실시 형태에서, Ar¹ 내지 Ar⁴ 중 적어도 하나는 화학식 IV를 갖는다:

[0079] [화학식 IV]



[0080]

[0081] [여기서,

[0082] R²는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 인접한 R² 기들이 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0083] c는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고 0 내지 4의 정수이며;

[0084] d는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고 0 내지 5의 정수이며;

[0085] m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 6의 정수임].

[0086] 일부 실시 형태에서, Ar¹ 내지 Ar⁴는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 및 바이나프틸

로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0087] 일부 실시 형태에서, Ar¹ 내지 Ar⁴는 과중수소화(perdeuterated)된다.

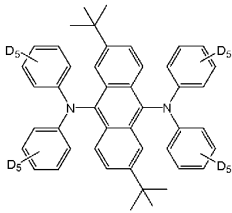
[0088] 일부 실시 형태에서, Ar¹ 내지 Ar⁴는, 말단 아릴 상의 하나의 알킬 기를 제외하고는, 과중수소화된다.

[0089] 일부 실시 형태에서, 화합물은 디아릴아미노 기에 대해 대칭이다. 이러한 경우에, Ar¹ = Ar³이고, Ar² = Ar⁴이다.

[0090] 일부 실시 형태에서, 화합물은 디아릴아미노 기에 대해 비대칭이다. 이러한 경우에, Ar¹은 Ar³ 및 Ar⁴ 둘 모두와 상이하다. 일부 실시 형태에서, Ar²가 또한 Ar³ 및 Ar⁴ 둘 모두와 상이하다.

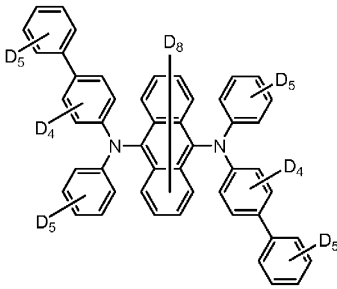
[0091] 화학식 I을 갖는 화합물의 일부 비제한적인 예는 하기 화합물 E1 및 화합물 E2를 포함한다:

[0092] 화합물 E1:



[0093]

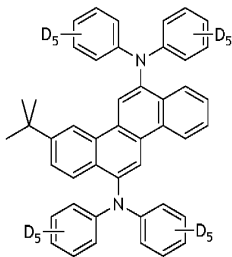
[0094] 화합물 E2:



[0095]

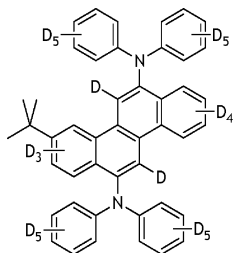
[0096] 화학식 II을 갖는 화합물의 일부 비제한적인 예는 하기 화합물 E3 내지 화합물 E9를 포함한다:

[0097] 화합물 E3:



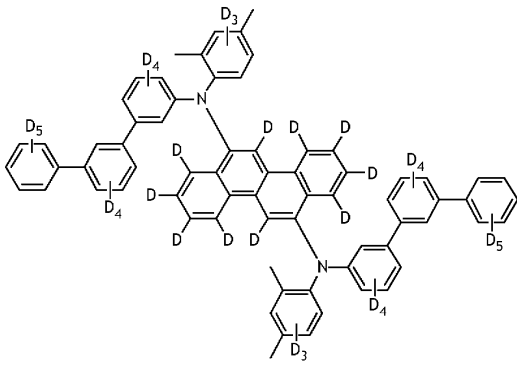
[0098]

[0099] 화합물 E4:



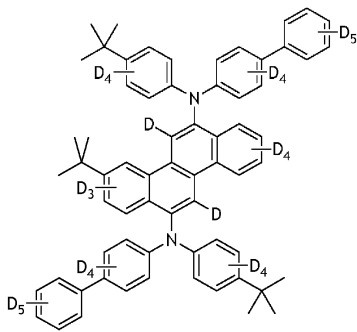
[0100]

[0101] 화합물 E5:



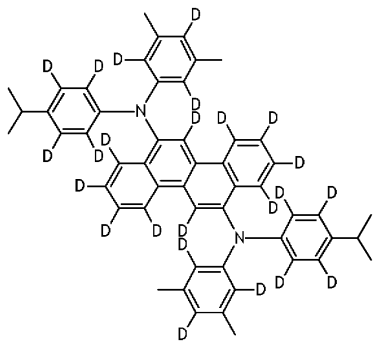
[0102]

[0103] 화합물 E6:



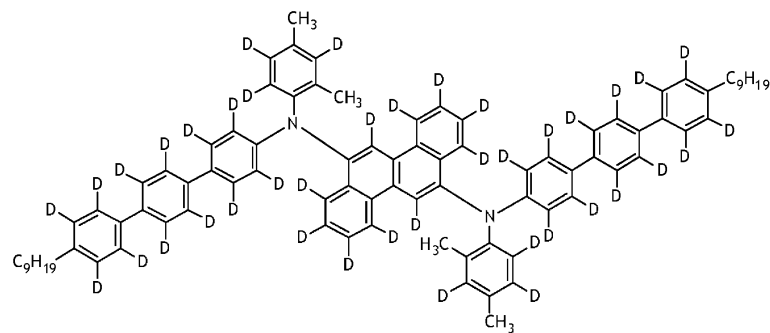
[0104]

[0105] 화합물 E7:



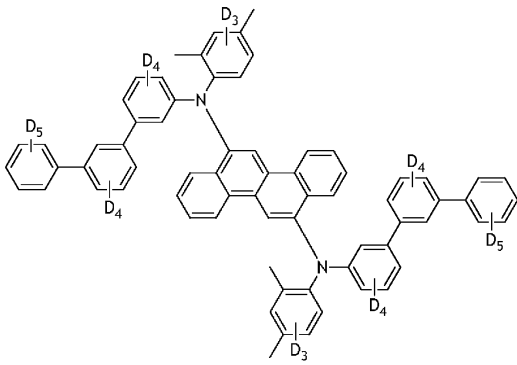
[0106]

[0107] 화합물 E8:



[0108]

[0109] E9:



[0110]

[0111] C-C 또는 C-N 결합을 산출하는 임의의 기술을 사용하여 비중수소화 유사체 화합물을 제조할 수 있다. 다양한 그러한 기술이 알려져 있으며, 예를 들어, 스즈키(Suzuki), 야마모토(Yamamoto), 스틸(Stille), 및 Pd- 또는 Ni-촉매된 C-N 커플링이 있다. 이어서, 중수소화된 전구체 재료를 사용하는 유사한 방식으로, 또는 더욱 일반적으로, 루이스 산 H/D 교환 촉매, 예를 들어, 알루미늄 트리클로라이드 또는 에틸 알루미늄 클로라이드의 존재 하에 d6-벤젠과 같은 중수소화된 용매로 비-중수소화 화합물을 처리함으로써 신규한 중수소화된 화합물을 제조할 수 있다. 예시적인 제조 방법이 실시예에 주어진다. 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 결정할 수 있다.

[0112] 본 명세서에 기술된 화합물은 액체 침착 기술을 사용하여 필름으로 형성할 수 있다. 의외로 놀랍게도, 이들 화합물은 유사한 비-중수소화 화합물에 비교할 때 크게 개선된 특성을 갖는다. 본 명세서에 기술된 화합물을 가진 활성 층을 포함하는 전자 소자는 크게 개선된 수명을 갖는다. 부가적으로, 수명 증가는 높은 양자 효율 및 양호한 색 포화도(color saturation)와 조합하여 달성된다. 추가로, 본 명세서에 기술된 중수소화된 화합물은 비-중수소화 유사체보다 큰 공기 용인성(air tolerance)을 갖는다. 이는, 재료의 제조 및 정제, 및 재료를 사용하는 전자 소자의 형성 양자 모두에 있어서, 더 큰 가공 용인성(processing tolerance)을 유발할 수 있다.

[0113] 본 명세서에 기재된 신규한 중수소화된 화합물은 정공 수송 재료로서, 전계발광 재료로서, 그리고 전계발광 재료용 호스트로서 유용성을 갖는다.

[0114] 3. 전자 소자

[0115] 본 명세서에 기재된 전계발광 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, 광기전 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.

[0116] 유기 전자 소자 구조체의 일례가 도 1에 나타나 있다. 소자(100)는 제1 전기 접촉 층인 애노드 층(110)과 제2 전기 접촉 층인 캐소드 층(160), 및 그 사이의 전기활성 층(140)을 갖는다. 애노드에 인접하여 완충 층(120)이 존재한다. 완충 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.

[0117] 층(120 내지 150)을 개별적으로 그리고 집합적으로 활성 층이라고 지칭한다.

[0118] 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; 전기활성 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 형태에서 10 내지 100 nm (100 내지 1000 Å)이며; 캐소드(160)는 20 내지 1000 nm (200 내지 10000 Å)이고, 일 실시 형태에서 30 내지 500 nm (300 내지 5000 Å)이다. 소자 층의 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.

- [0119] 소자(100)의 용도에 따라, 전기활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광 층, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 광검출기의 예는 광전도성 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터 및 광전관, 및 광전지를 포함하며, 이들 용어는 문헌[Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다.
- [0120] 일부 실시 형태에서, 신규한 중수소화된 화합물은 층(130)에서 정공 수송 재료로서 유용하다. 일부 실시 형태에서는, 적어도 하나의 부가적인 층이 중수소화된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 완충 층(120)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 전기활성 층(140)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 전자 수송 층(150)이다.
- [0121] 일부 실시 형태에서, 신규한 중수소화된 화합물은 전기활성 층(140)에서 전기활성 재료를 위한 호스트 재료로서 유용하다. 일부 실시 형태에서, 발광 재료가 또한 중수소화된다. 일부 실시 형태에서는, 적어도 하나의 부가적인 층이 중수소화된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 완충 층(120)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 정공 수송 층(130)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 전자 수송 층(150)이다.
- [0122] 일부 실시 형태에서, 신규한 중수소화된 화합물은 전기활성 층(140)에서 전기활성 재료로서 유용하다. 일부 실시 형태에서, 호스트가 또한 전기활성 층에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 호스트 재료가 또한 중수소화된다. 일부 실시 형태에서는, 적어도 하나의 부가적인 층이 중수소화된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 완충 층(120)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 정공 수송 층(130)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 전자 수송 층(150)이다.
- [0123] 일부 실시 형태에서, 신규한 중수소화된 화합물은 층(150)에서 전자 수송 재료로서 유용하다. 일부 실시 형태에서는, 적어도 하나의 부가적인 층이 중수소화된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 완충 층(120)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 정공 수송 층(130)이다. 일부 실시 형태에서, 부가적인 층은 전기활성 층(140)이다.
- [0124] 일부 실시 형태에서 전자 소자는, 완충 층, 정공 수송 층, 전기활성 층, 및 전자 수송 층으로 이루어진 균으로부터 선택되는 층의 임의의 조합 내에 중수소화된 재료를 갖는다.
- [0125] 일부 실시 형태에서, 소자는 가공을 보조하거나 가능성을 개선하기 위한 부가적인 층을 갖는다. 이들 층 중의 전부 또는 임의의 층은 중수소화된 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서는, 모든 유기 소자 층은 중수소화된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서는, 모든 유기 소자 층은 필수적으로 중수소화된 재료로 구성된다.
- [0126] a. 전기활성 층
- [0127] 본 명세서에 기재된 신규한 중수소화된 화합물은 층(140)에서 전기활성 재료로서 유용하다. 화합물은 단독으로, 또는 호스트 재료와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0128] 일부 실시 형태에서, 전기활성 층은 호스트 재료 및 본 명세서에 기재된 신규한 중수소화된 화합물로 본질적으로 이루어진다.
- [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:
- [0131] An - L- An
- [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 다이페닐안트라틸 부분이다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:

[0137] A - An - A

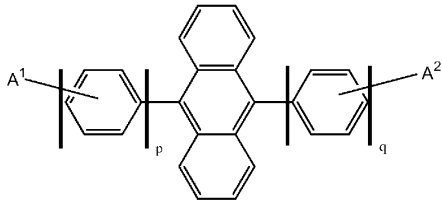
[0138] 여기서,

[0139] An은 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] A¹ 및 A²는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, 방향족 기, 알킬 기 및 알케닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 A는 하나 이상의 융합된 방향족 고리를 나타낼 수 있으며;

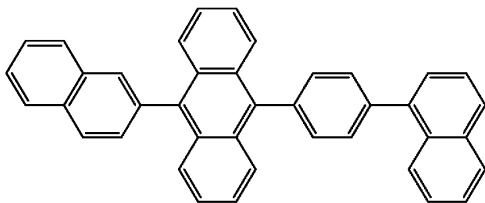
[0146] p 및 q는 동일하거나 상이하며, 1 내지 3의 정수이다.

[0147] 일부 실시 형태에서, 안트라센 유도체는 비대칭이다. 일부 실시 형태에서, p는 2이고 q는 1이다.

[0148] 일부 실시 형태에서, A¹ 및 A² 중 적어도 하나는 나프틸 기이다. 일부 실시 형태에서, 추가의 치환체가 존재한다.

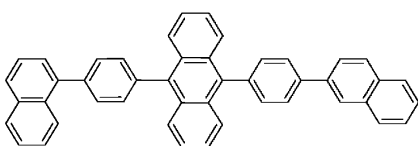
[0149] 일부 실시 형태에서, 호스트는

[0150] H1



[0151]

[0152] H2



[0153]

[0154] 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0155] 본 명세서에 기재된 신규한 중수소화된 화합물은, 전기활성 층에서 전기활성 재료로서 유용한 것에 더하여, 전기활성 층(140)의 다른 전기활성 재료를 위한 전하 운반 호스트로서 또한 작용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 층은 신규한 중수소화된 재료 및 하나 이상의 전기활성 재료로 본질적으로 이루어진다.
- [0156] b. 기타 소자 층
- [0157] 소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.
- [0158] 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 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 같이 폴리아닐린과 같은 유기 재료를 또한 포함할 수 있다. 발생된 광을 관찰할 수 있도록 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 바람직하게는 적어도 부분적으로 투명하다.
- [0159] 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 먼들을 포함하지만 이로 한정되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 완충 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있다. 이들은 증착되거나, 용액, 분산액, 현탁액, 에멀전, 콜로이드 혼합물 또는 다른 조성물의 형태일 수 있는 액체로부터 침착될 수 있다.
- [0160] 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.
- [0161] 완충 층은 전하 수송 화합물 등, 예를 들어 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아폴발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ: tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane)을 포함할 수 있다.
- [0162] 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.
- [0163] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 신규한 중수소화된 화합물은 정공 수송 재료로서 유용성을 갖는다. 층(130)을 위한 전공 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 양자 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-(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] 피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트렌스-비스(9H-카르바졸-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 포르피린성 화합물, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌이다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)-폴리실란, 및 폴리아닐린이다. 상기 언급한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다. 일부 경우에는, 트리아릴아민 중합체, 특히 트리아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다. 가교결합성 정공 수송 중합체의 예는, 예를 들어 미국 특허 출원 공보 제2005-0184287호 및 PCT 출원 공보 제WO 2005/052027호에서 확인할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도펀트, 예를 들어, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이메탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실릭-3,4,9,10-다이엔하이드라이드로 도핑된다.
- [0164] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 신규한 중수소화된 화합물은 전자 수송 재료로서 유용성을 갖는다. 층(150)에 사용할 수 있는 기타 전자 수송 재료의 예는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들어, 트리스

(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); 퀴놀살린 유도체, 예를 들어, 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴놀살린; 페난트롤린 유도체, 예를 들어, 9,10-다이페닐페난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA); 및 이들의 혼합물을 포함한다. 전자 수송 층은 n-도펀트, 예를 들어, Cs 또는 기타 알칼리 금속으로 또한 도핑될 수 있다. 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. 바람직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 증진하고 여기 급락을 감소시킨다.

[0165] 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 란타늄 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그 조합을 사용할 수 있다. 작동 전압을 낮추기 위하여, Li- 또는 Cs-포함 유기금속 화합물, LiF, CsF, 및 Li₂O 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침착시킬 수 있다.

[0166] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 공지되어 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 완충 층(120) 사이에 있을 수 있다. 당업계에 공지된 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 실리콘 옥시-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 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층의 재료의 선정은 바람직하게는, 이미터(emitter) 층 내의 양전하 및 음전하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정한다.

[0167] 각각의 기능 층은 하나 초과층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.

[0168] 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, 스펀 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 층의 용액 또는 분산액으로부터 유기 층을 적용할 수 있다.

[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.

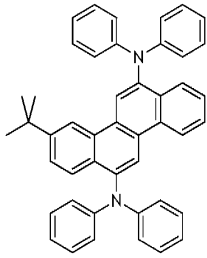
[0171] 본 발명의 화합물은 흔히 형광성 및 광발광성이며, OLED 이외의 용도, 예를 들어, 생물검정(bioassay)에서의 산소 감응 지시약 및 형광 지시약에 유용할 수 있다.

[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] 비교예 A

[0175] 본 비교예는 비중수소화 전계발광 재료인, 비교 화합물 A의 제조를 예시한다.



[0176]

[0177] (a) 1-(4-tert-부틸스티릴)나프탈렌의 제조.

[0178]

오븐-건조된 500 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 자석 교반 막대, 첨가 깔때기 및 질소 투입구 커넥터를 장착하였다. 플라스크에 (1-나프틸메틸)트라이페닐포스포늄 클로라이드(12.07 g, 27.5 mmol) 및 200 ml의 무수 THF를 투입하였다. 소듐 하이드라이드(1.1 g, 25 mmol)를 한꺼번에 첨가하였다. 혼합물이 밝은 오렌지색으로 되었고 실온에서 하룻밤 교반되게 두었다. 무수 THF(30 ml) 중의 4-tert-부틸-벤즈알데하이드(7.1 g, 25 mmol) 용액을 캐놀라를 사용하여 첨가 깔때기에 첨가하였다. 알데하이드 용액을 반응 혼합물에 45분에 걸쳐 적가하였다. 반응물을 실온에서 24시간 동안 교반되게 두었다(오렌지색이 사라짐). 실리카 겔을 반응 혼합물에 첨가하고, 감압 하에 휘발성 물질을 제거하였다. 조 생성물을 헥산 중의 5 내지 10% 다이클로로메탄을 사용하는 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물을 시스- 및 트랜스-이성질체(6.3 g, 89 %)의 혼합물로서 분리하고 분리 없이 사용하였다. ¹H NMR로 구조를 확인하였다.

[0179]

(b) 3-tert-부틸크라이센의 제조.

[0180]

질소 투입구 및 교반 막대가 장착된 1-리터 광화학 용기 내에서 1-(4-tert-부틸스티릴)나프탈렌(4.0 g, 14.0 mmol)을 건조 톨루엔(1 L)에 용해시켰다. 건조 프로필렌 옥사이드의 병을 얼음물에서 냉각한 후에 100 ml의 에폭사이드를 주사기(syringe)로 빼내어 반응 혼합물에 첨가하였다. 요오드(3.61 g, 14.2 mmol)를 마지막에 첨가하였다. 응축기를 광화학 용기의 상부에 부착하고, 할로겐 램프(하노비아(Hanovia), 450 W)를 켜다. 색이 없어지는 것으로 확인하여 반응 혼합물 중에 더 이상의 요오드가 남아있지 않았을 때 램프를 꺼서 반응을 중지시켰다. 반응은 3.5시간 내에 완결되었다. 톨루엔 및 과량의 프로필렌 옥사이드를 감압 하에 제거하여 어두운 황색 고체를 수득하였다. 조 생성물을 헥산 중의 25% 다이클로로메탄의 소량에 용해시켰고, 중성 알루미늄의 10.16 cm (4") 플러그를 통과시켰고, 헥산 중의 25% 다이클로로메탄 (약 1 리터)으로 세척하였다. 휘발성 물질을 제거하여 3.6 g(91%)의 3-tert-부틸크라이센을 황색 고체로서 수득하였다. ¹H NMR로 구조를 확인하였다.

[0181]

(c) 6,12-다이브로모-3-tert-부틸크라이센의 제조

[0182]

3-tert-부틸크라이센(4.0 g, 14.1 mmol) 및 트라이메틸포스페이트(110 ml)를 500 ml 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하였다. 브롬(4.95 g, 31 mmol)을 첨가한 후에, 환류 응축기를 플라스크에 부착하고 반응 혼합물을 105°C에서 1시간 동안 오일조에서 교반하였다. 백색 침전물이 거의 즉시 형성되었다. 반응 혼합물을 소량의 얼음물(100 ml)에 부어서 워크업(work up)하였다. 혼합물을 진공-여과하고 물로 잘 세척하였다. 생성된 텐(tan) 고체를 진공 하에 건조시켰다. 조 생성물을 메탄올(100 ml) 내에서 끓이고, 실온으로 냉각시키고, 다시 여과하여 3.74 g(60 %)의 백색 고체를 수득하였다. ¹H NMR로 구조를 확인하였다.

[0183]

(d) 3-tert-부틸- N^6, N^6, N^{12}, N^{12} -테트라페닐크라이센-6,12-다이아민, 비교 화합물 A의 제조.

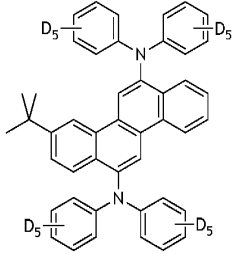
[0184]

드라이박스 내에서, 6,12-다이브로모-3-tert-부틸크라이센 (0.8 g, 1.81 mmol) 및 다이페닐아민 (1.22 g, 7.2 mmol)을 500 ml 둥근 바닥 플라스크에서 합하고, 10 ml의 건조 톨루엔에 용해시켰다. 2-바이페닐-다이-tert-부틸포스핀 (0.072 g, 0.04 mmol) 및 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (0.036 g, 0.02 mmol)을 5 ml의 건조 톨루엔에 용해시키고 10분 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 촉매 용액을 첨가하고, 10 분 동안 교반한 후에 소듐 tert-부톡사이드(0.35 g, 3.62 mmol) 및 5 ml의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 추가의 10 분 후에, 반응 플라스크를 드라이박스로부터 꺼내고, 질소 라인에 부착하고, 110°C에서 하룻밤 교반하였다. 다음날, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 500 ml의 다이클로로메탄으로 세척하면서 실리카 겔 및 셀라이트(Celite)의 5.08 cm (2 인치) 플러그를 통해 여과하였다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거하여 어두운 갈색 오일을 얻었다. 조 생성물을 바이오타지(Biotage)로부터의 아이소레라(Isolera) 정제 시스템을 사용하여 실리카 겔 상의 플래시 크로마

토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 생성된 고체를 메탄올로 세척하고 이어서 뜨거운 헥산으로부터 재결정화하여 0.26 g (25 %)의 생성물을 수득하였다. ¹H NMR로 구조를 확인하였다.

[0185] 실시예 1

[0186] 본 실시예는 화학식 II를 갖는 화합물인, 화합물 E3의 제조를 예시한다.

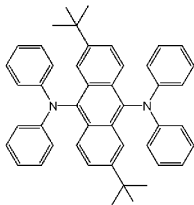


[0187]

[0188] 이러한 화합물은 비교 화합물 A에 대해 상기한 절차를 사용하여 6,12-다이브로모-3-tert-부틸크라이센 및 다이(과중수소화페닐)아민으로부터 제조하였다. 수율은 0.37 g(36%)이었다. 화합물 E3의 구조를 ¹H NMR로 확인하였다.

[0189] 비교예 B

[0190] 본 비교예는 비중수소화 전계발광 재료인, 비교 화합물 B의 제조를 예시한다.

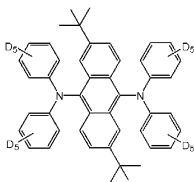


[0191]

[0192] 0.45 g의 2,6-다이-tert-부틸-9,10-다이브로모안트라센 (1 mM) (문헌[Mu^{ll}ler, U.; Adam, M.; Mu^{ll}len, K. Chem. Ber. 1994, 127, 437-444])을 질소 충전된 글러브 박스 내에서 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 0.38 g (2.2 mM)의 다이페닐아민 및 0.2 g의 소듐 tert-부톡사이드 (2 mM)를 40 ml의 톨루엔과 함께 첨가하였다. 0.15 g의 Pd₂DBA₃ (0.15 mM) 및 0.07 g의 P(t-Bu)₃ (0.3 mM)을 10 ml의 톨루엔에 용해시키고 교반하면서 첫 번째 용액에 첨가하였다. 모든 재료가 혼합되면, 용액이 천천히 발열하면서 황갈색이 된다. 글러브 박스 내에서 질소 하에 1시간 동안 용액을 80°C로 교반 및 가열하였다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 도달하면 뚜렷한 녹색 발광을 동반하는 어두운 황록색이 된다. 실온으로 냉각시킨 후에 용액을 글러브 박스에서 꺼내고 톨루엔으로 용리하는 짧은 염기성-알루미나 플러그를 통해 여과하여 밝은 황록색 밴드를 수득한다. 증발시키고 톨루엔/메탄올로부터 재결정화하여, ¹H NMR로 확인된 바와 같이 예상 생성물을 0.55 g의 수율로 얻었다.

[0193] 실시예 2

[0194] 본 실시예는 화학식 I을 갖는 화합물인, 화합물 E1의 제조를 예시한다.



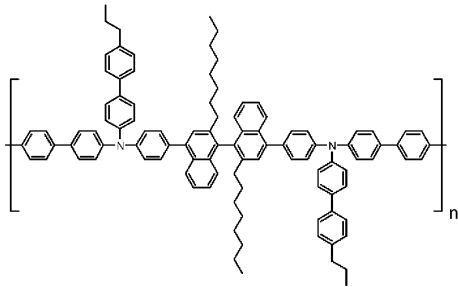
[0195]

[0196] 이러한 화합물은 비교 화합물 B에 대해 상기한 절차를 사용하여 9,10-다이브로모-2,6다이-tert-부틸안트라센 및 다이(과중수소화페닐)아민으로부터 제조하였다. 수율은 0.55 g이었다. 화합물 E1의 구조를 ¹H NMR로 확인하였다.

[0197] 실시예 3 및 비교예 C

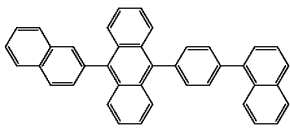
[0198] 이들 예는 청색 이미터를 갖는 소자의 제작 및 성능을 나타낸다. 하기 재료를 사용하였다:

[0199] P1



[0200]

[0201] H1



[0202]

[0203] 소자는 유리 기재 상에 하기 구조를 가졌다:

[0204] 애노드 = 인듐 주석 산화물(ITO) : 50 nm

[0205] 완충 층 = 완충제 (1) (50 nm) (이는 전기 전도성 중합체 및 중합체성 플루오르화 셀폰산의 수성 분산물임). 이러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 및 제2005/0205860호에 기재되어 있다.

[0206] 정공 수송 층 = 중합체 P1 (20 nm)

[0207] 전기활성 층 = 13:1 호스트 H1:도펀트 (40 nm)

[0208] 전자 수송 층 = 금속 퀴놀레이트 유도체 (10 nm)

[0209] 캐소드 = CsF/Al(0.7/100 nm)

[0210] 용액 가공 및 열증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 썬 필름 디바이시스, 인코포레이티드 (Thin Film Devices, Inc)로부터의 패턴화된 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 기재로 한다. 패턴화된 ITO 기재를 세제 수용액 중에서 초음파로 세정하고 증류수로 행구었다. 그 후, 패턴화된 ITO를 아세톤 중에서 초음파로 세정하고, 아이소프로판올로 행구어 질소 스트림에서 건조시켰다.

[0211] 소자 제작 직전에, 세정되고 패턴화된 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 마스킹하고, 진공 챔버에 넣었다. 열증발에 의해 전자 수송 층에 이어서 CsF의 층을 침착시켰다. 이어서, 진공 상태에서 마스크를 바꾸고 열증발에 의해 Al의 층을 침착시켰다. 챔버를 배기시키고, 유리 덮개, 건조제, 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다.

[0212] 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 나눈으로써 결정한다. 단위는 cd/A이다. 전력 효율은 전류 효율을 작동 전압으로 나눈 것이다. 단위는 lm/W이다. 소자 데이터를 표 1에 제공한다.

표 1

소자 성능

| 예 | 도펀트 | CE [cd/A] | 전압 (V) | CIE [x] | CIE [y] | 발광 1/2 수명 [h] |
|-------|----------|-----------|--------|---------|---------|---------------|
| 비교예 C | 비교 화합물 A | 2.9 | 4.9 | 0.144 | 0.080 | 400 |
| 실시예 3 | 화합물 E3 | 2.9 | 4.9 | 0.145 | 0.081 | 1175 |

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

[0213]

[0214] 화학식 II를 갖는 크라이센 도펀트로 제조된 소자의 상대 수명은 비교 화합물 A로 제조된 소자보다 유의하게 더 우수하다.

[0215] 실시예 4 및 비교예 D

[0216] 이들 예는 녹색 이미지를 갖는 소자의 제작 및 성능을 나타낸다.

[0217] 소자는 유리 기재 상에 하기 구조를 가졌다:

[0218] 애노드 = ITO(180 nm)

[0219] 완충 층 = 완충제 1 (50 nm)

[0220] 정공 수송 층 = 중합체 P1 (20 nm)

[0221] 전기활성 층 = 13:1 호스트 H1:도펀트 (60 nm)

[0222] 전자 수송 층 = 금속 퀴놀레이트 유도체 (10 nm)

[0223] 캐소드 = CsF/Al(1.0/100 nm)

[0224] OLED 소자를 실시예 3에 대해 상기한 바와 같이 제조하였다. 소자 데이터 (3개 소자의 평균)를 표 2에 제공한다.

표 2

소자 성능

| 실시예 | 도펀트 | CE [cd/A] | 전압 (V) | CIE [x] | CIE [y] | 발광 1/2 수명 [h] |
|-------|----------|-----------|--------|---------|---------|---------------|
| 비교예 D | 비교 화합물 B | 15.5 | 4.7 | 0.20 | 0.61 | 19,494 |
| 실시예 2 | 화합물 E1 | 17.5 | 4.3 | 0.19 | 0.60 | 56,670 |

[0225]

[0226] 화학식 I을 갖는 안트라센 도펀트로 제조된 소자의 상대 수명은 안트라센 도펀트 비교 화합물 B로 제조된 소자보다 유의하게 더 우수하다.

[0227] 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.

[0228] 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.

[0229] 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.

[0230]

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

