	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0086319 (43) 공개일자 2012년08월02일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 211/54 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)	(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007	
(21) 출원번호 10-2012-7012883	(72) 발명자 왕, 잉 미국 19810 델라웨어주 월밍톤 그린마운트 드라이브 4010 우, 웨이시 미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 토르토이스헬 레인 1 도브스, 캐르윈, 디. 미국 19803 델라웨어주 월밍톤 브래들리 드라이브 20	
(22) 출원일자(국제) 2010년10월19일 심사청구일자 없음	(74) 대리인 김영, 양영준, 양영환	
(85) 번역문제출일자 2012년05월18일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/053124		
(87) 국제공개번호 WO 2011/049904 국제공개일자 2011년04월28일		
(30) 우선권주장 61/252,808 2009년10월19일 미국(US) 61/362,427 2010년07월08일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전자적 응용을 위한 트라이아릴아민 화합물

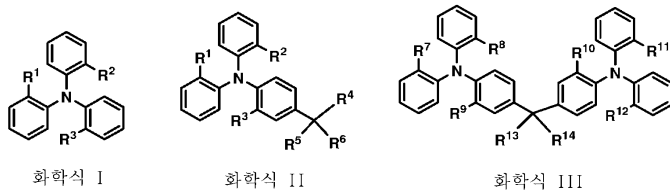
# (57) 요약

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

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물:



(여기서,

$R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고, 알킬 기 중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 (multicyclic) 기를 형성할 수 있고;

$R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^5$ 와  $R^6$ 이 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있고;

$R^7$  및  $R^8$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

$R^9$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

$R^{12}$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$R^{10}$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 은 동일하거나 상이하며, 알킬 기, 아릴 기, 및 아릴아미노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는  $R^{13}$ 과  $R^{14}$ 가 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있음).

### 청구항 2

제1항에 있어서, 10% 이상 중수소화된 화합물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 50% 이상 중수소화된 화합물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 100% 중수소화된 화합물.

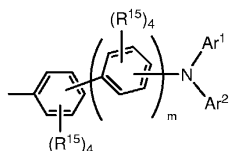
### 청구항 5

제1항에 있어서, 알킬 기는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 화합물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 아릴 기는 페닐, 바이페닐, 나프틸, 이들의 중수소화된 유도체, 및 하기 화학식 IV를 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물:

[화합식 IV]



(여기서,

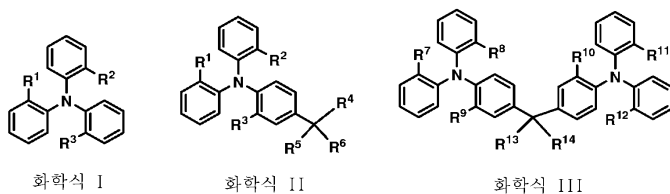
$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 동일하거나 상이하며 아릴 기이거나, 또는  $Ar^1$ 과  $Ar^2$ 가 함께 연결되어 카르바졸 기를 형성할 수 있고;

$R^{15}$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, D, 및 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 인접한  $R^{15}$  기들이 함께 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 5의 정수임).

**청구항 7**

(a) 하기 화합식 I, 화합식 II, 또는 화합식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물 호스트:



(여기서,

$R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고, 알킬 기 중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^5$ 와  $R^6$ 이 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있고;

$R^7$  및  $R^8$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

$R^9$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

$R^{12}$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$R^{10}$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 동일하거나 상이하며, 알킬 기, 아릴 기, 및 아릴아미노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는  $R^{13}$ 과  $R^{14}$ 가 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있음); 및

(b) 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 유기금속 도펀트를 포함하는 전기활성 조성물.

**청구항 8**

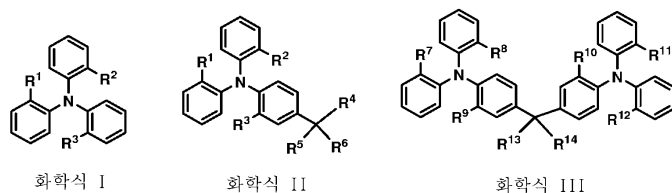
제7항에 있어서, (c) 제2 호스트 재료를 추가로 포함하는 전기활성 조성물.

## 청구항 9

제8항에 있어서, 제2 호스트 재료는 크라이센, 페난트렌, 트라이페닐렌, 페난트롤린, 나프탈렌, 안트라센, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 퀴녹살린, 페닐피리딘, 벤조다이푸란, 인돌로카르바졸, 및 금속 퀴놀리네이트 착물로 이루어진 군으로부터 선택되는 전기활성 조성물.

## 청구항 10

제1 전기 접촉 층, 제2 전기 접촉 층, 및 이들 층 사이의 적어도 하나의 활성 층을 포함하며, 상기 활성 층은 하기 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물을 포함하는 유기 전자 소자:



(여기서,

$R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고, 알킬 기 중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^5$ 와  $R^6$ 이 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있고;

$R^7$  및  $R^8$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

$R^9$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

$R^{12}$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$R^{10}$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 은 동일하거나 상이하며, 알킬 기, 아릴 기, 및 아릴아미노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는  $R^{13}$ 과  $R^{14}$ 가 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있음).

## 청구항 11

제10항에 있어서, 활성 층은 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 유기금속 도펀트를 추가로 포함하는 전기활성 층인 소자.

## 청구항 12

제11항에 있어서, 활성 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 화합물 및 유기금속 도펀트로 본질적으로 이루어지는 소자.

## 청구항 13

제10항에 있어서, 활성 층은 정공 수송 층인 소자.

## 청구항 14

제13항에 있어서, 활성 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 화합물로 본질적으로 이루어지는 소

자.

## 청구항 15

제10항에 있어서, 제1 전기 접촉 층과 활성 층 사이에 정공 주입 층을 추가로 포함하며, 상기 정공 주입 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화된 산 중합체를 포함하는 소자.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 관련 출원 데이터

[0002] 본 출원은, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함되는, 2009년 10월 19일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 61/252808호 및 2010년 7월 8일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/362427호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

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

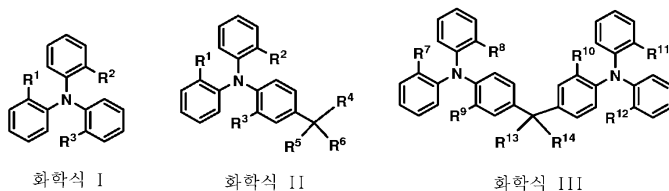
### 배경 기술

[0004] 디스플레이를 구성하는 발광 다이오드와 같이 빛을 방출하는 유기 전자 소자가 많은 상이한 종류의 전자 장비에 존재한다. 그러한 소자 모두에서, 유기 활성 층이 2개의 전기 접촉 층들 사이에 개재된다. 적어도 하나의 전기 접촉 층은 광투과성이어서 빛이 전기 접촉 층을 통과할 수 있다. 유기 활성 층은 광투과성 전기 접촉 층을 가로질러 전기를 인가할 때 전기 접촉 층을 통해 빛을 방출한다.

[0005] 발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 안트라센, 티아다리아졸 유도체 및 쿠마린 유도체와 같은 단순한 유기 분자가 전계발광을 나타내는 것으로 알려져 있다. Ir 및 Pt의 고리금속화 착물(cyclometallated complex)과 같은 유기금속 화합물이 전계발광을 나타내는 것으로 알려져 있다. 반전도성 공액 중합체가 또한 전계발광 성분으로서 사용되어 왔다. 많은 경우에, 전계발광 화합물은 호스트 재료 중에 도펀트로서 존재한다. 전자 소자를 위한 신규 재료의 필요성이 지속적으로 존재한다.

### 발명의 내용

[0006] 하기 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 화합물을 포함하는 활성 층을 포함하는 전자 소자가 제공된다:



[0007]

(여기서,

[0008]

[0009]  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고, 알킬 기 중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형(multicyclic) 기를 형성할 수 있고;  $R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며

[0010] 알킬 기 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^5$ 와  $R^6$ 이 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있고;

[0011]  $R^7$  및  $R^8$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

[0012]  $R^9$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0013]  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

- [0014]  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,  $R^{12}$ 는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$  중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;
- [0015]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 동일하거나 상이하며, 알킬 기, 아릴 기, 및 아릴아미노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는  $R^{13}$ 과  $R^{14}$ 가 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있음).
- [0016] 또한,
- [0017] (a) 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민, 및
- [0018] (b) 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전기발광이 가능한 유기금속 도펀트를 포함하는 전기활성 조성물이 또한 제공된다.
- [0019] 제1 전기 접촉 층, 제2 전기 접촉 층, 및 이들 층 사이의 적어도 하나의 활성 층을 포함하며, 상기 활성 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물을 포함하는 유기 전자 소자가 추가로 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0020] 실시 형태들은 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 돕기 위해 수반되는 도면에서 예시된다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 하나의 예의 도시를 포함한다.

<도 2>

도 2는 유기 전자 소자의 다른 예의 개략도를 포함한다.

당업자는 도면의 대상이 단순함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 이해한다.

예를 들어, 실시 형태의 이해 증진을 돕기 위해 도면 상의 일부 대상의 치수가 다른 대상에 비해 과장될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 많은 태양 및 실시 형태가 본 명세서에 개시되며 이들은 예시적이며 제한적인 것은 아니다. 본 명세서를 읽은 후에, 당업자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.
- [0022] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 실시 형태의 다른 특징 및 효과가 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다.
- [0023] 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설을 다루고, 이어서 트리아릴아민 화합물, 전자 소자, 및 마지막으로 실시예를 다룬다.
- [0024] 1. 용어의 정의 및 해설
- [0025] 하기에서 기술되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.
- [0026] 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,
- [0027] 지방족 고리는 불포화체를 전혀 갖지 않는다. 일부 실시 형태에서, 고리는 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는다.
- [0028] 용어 "알킬"은 하나의 부착점을 갖는 지방족 탄화수소로부터 유도되는 기를 의미하고자 하는 것으로, 선형, 분지형 또는 환형 기를 포함한다. 이 용어는 헥테로알킬을 포함하고자 하는 것이다. 용어 "탄화수소 알킬"은 헥테로원자를 갖지 않는 알킬 기를 지칭한다. 용어 "중수소화된 알킬"은 적어도 하나의 이용가능한 H가 D로 대체된 알킬이다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0029] 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.

[0030] 용어 "아릴"은 하나의 부착점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도되는 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 헤테로아릴을 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 H가 D로 대체된 아릴 기를 지칭한다. 용어 "아릴렌"은

[0031] 2개의 부착점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도되는 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는다.

[0032] 용어 "전하 수송"은, 층, 재료, 부재, 또는 구조물을 언급할 때,

[0033] 그러한 층, 재료, 부재, 또는 구조물이 상대적으로 효율적으로 그리고 전하 손실이 적게 그러한 층, 재료, 부재, 또는 구조물의 두께를 통해 그러한 전하의 이동을 촉진함을 의미하고자 하는 것이다. 정공 수송 층, 재료, 부재, 및 구조물은 양전하를 촉진한다. 전자 수송 층, 재료, 부재 및 구조물은 음전하를 촉진한다. 발광 재료가 또한 일부 전하 수송 특성을 가질 수 있지만, 용어 "전하, 정공, 또는 전자 수송 층, 재료, 부재, 또는 구조물"은 주된 기능이 발광인 층, 재료, 부재 또는 구조물을 포함하고자 하는 것은 아니다.

[0034] 용어 "화합물"은 분자로 구성된 전기적으로 하전되지 않은 물질을 의미하고자 하는 것으로, 추가로 분자는 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. 한편, 어구 "인접한 R 기들"은 화학식 내에서 서로 옆에 있는 R 기들 (즉, 결합에 의해서 연결된 원자들 상에 있는 R 기들)을 지칭하고자 사용된다.

[0035] 용어 "중수소화"는 적어도 하나의 H가 D로 대체되었음을 의미하고자 하는 것이다. 중수소는 자연 존재비(natural abundance) 수준의 적어도 100배로 존재한다. 화합물 X의 "중수소화된 유도체"는 화합물 X와 동일한 구조를 가지나, H를 대체하는 적어도 하나의 D를 동반한다.

[0036] 용어 "도펀트"는, 호스트 재료를 포함하는 층 내의 재료로서, 그러한 재료의 부재 하에서의 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선(radiation) 방출, 수송, 또는 여과의 파장(들)과 비교하여 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선 방출, 수송, 또는 여과의 목표 파장(들)을 변경시키는 재료를 의미하고자 하는 것이다.

[0037] 용어 "전기활성"은, 층 또는 재료를 언급할 때, 전자적 특성 또는 전자방사적 특성을 나타내는 층 또는 재료를 의미하고자 하는 것이다. 전자 소자에서, 전기활성 재료는 소자의 작동을 전자적으로 촉진한다. 전기활성 재료의 예에는 전자 또는 정공일 수 있는 전하를 전도, 주입, 수송, 또는 차단하는 재료와, 방사선을 수송할 때 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타내거나 방사선을 방출하는 재료가 포함되나 이에 한정되지 않는다. 비활성 재료의 예에는 평탄화 재료, 절연 재료, 및 환경 장벽 재료가 포함되나 이에 한정되지 않는다. 접두사 "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 상이한 원자로 대체되었음을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 상이한 원자는 N, O 또는 S이다.

[0038] 용어 "호스트 재료"는 도펀트가 첨가되는 재료를 의미하고자 하는 것이다. 호스트 재료는 전자적 특성(들) 또는 방사선을 방출, 수송 또는 여과하는 능력을 갖거나 갖지 않을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 호스트 재료는 더 높은 농도로 존재한다.

[0039] 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 말한다. 이 용어는 크기에 의해 제한되지 않는다. 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 시각 디스플레이(visual display)와 같은 특정 기능 영역만큼 작거나, 단일 서브-픽셀(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착(vapor deposition), 액체 침착(liquid deposition)(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사(thermal transfer)를 포함하는 임의의 통상적인 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스핀 코팅(spin coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 딥 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.

[0040] 용어 "유기 전자 소자" 또는 때때로 단지 "전자 소자"는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 한다.

[0041] 모든 기는 달리 지시되지 않는 한, 치환 또는 비치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D, 할라이드, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 시아노, 및 NR<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R은 알킬 또는 아릴이다.

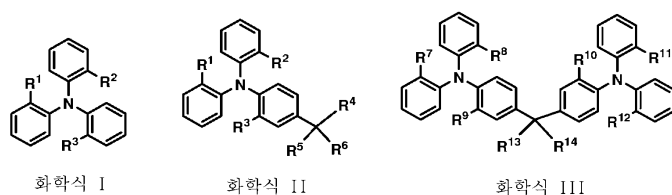
[0042] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 기술되는 것과 유사하거나 균등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 하기에 기술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯한 본 명세서가 좌우할 것이다.

[0043] 게다가, 재료, 방법, 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

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

## [0045] 2. 트리아릴아민 화합물

[0046] 트리아릴아민 화합물은 하기 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는다:



[0047]

[0048] 여기서,

[0049] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, 및 R<sup>3</sup>은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고, 알킬 기 중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

[0050] R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, 및 R<sup>6</sup>은 동일하거나 상이하며

[0051] 알킬 기 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0052] R<sup>5</sup>와 R<sup>6</sup>이 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있고;

[0053] R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

[0054] R<sup>9</sup>는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0055] R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

[0056] R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 동일하거나 상이하며 알킬 기이고,

[0057] R<sup>12</sup>는 H, D, 및 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0058] R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup> 중 둘 이상이 함께 연결되어 환형 또는 다환형 기를 형성할 수 있고;

[0059] R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는

[0060] 알킬 기, 아릴 기, 및 아릴아미노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나,

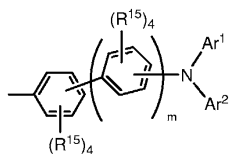
[0061] 또는 R<sup>13</sup>과 R<sup>14</sup>가 함께 연결되어 환형 기를 형성할 수 있다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 메틸이다.

일부 실시 형태에서, 알킬 기는 중수소화된다.

[0063] 일부 실시형태에서, 아릴 기는 페닐, 바이페닐, 나프틸, 이들의 중수소화된 유도체, 및 하기 화학식 IV를 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0064] [화학식 IV]



[0065]

[0066] (여기서,

[0067]  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 동일하거나 상이하며 아릴 기이거나, 또는  $Ar^1$ 과  $Ar^2$ 가 함께 연결되어 카르바졸 기를 형성할 수 있고;

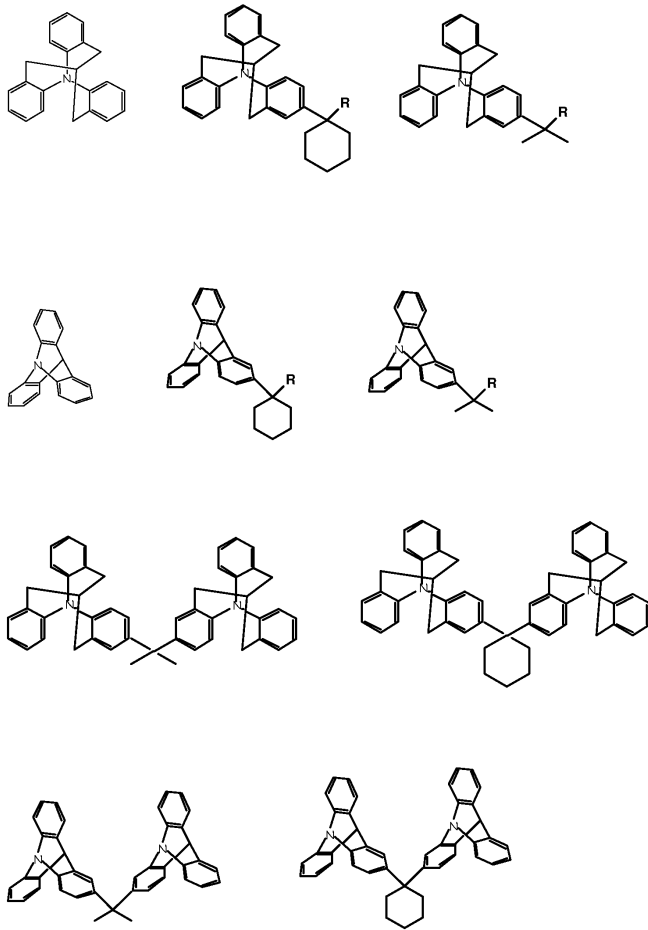
[0068]  $R^{15}$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 H, D, 및 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 인접한  $R^{15}$  기들이 함께 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0069]  $m$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 5의 정수임).

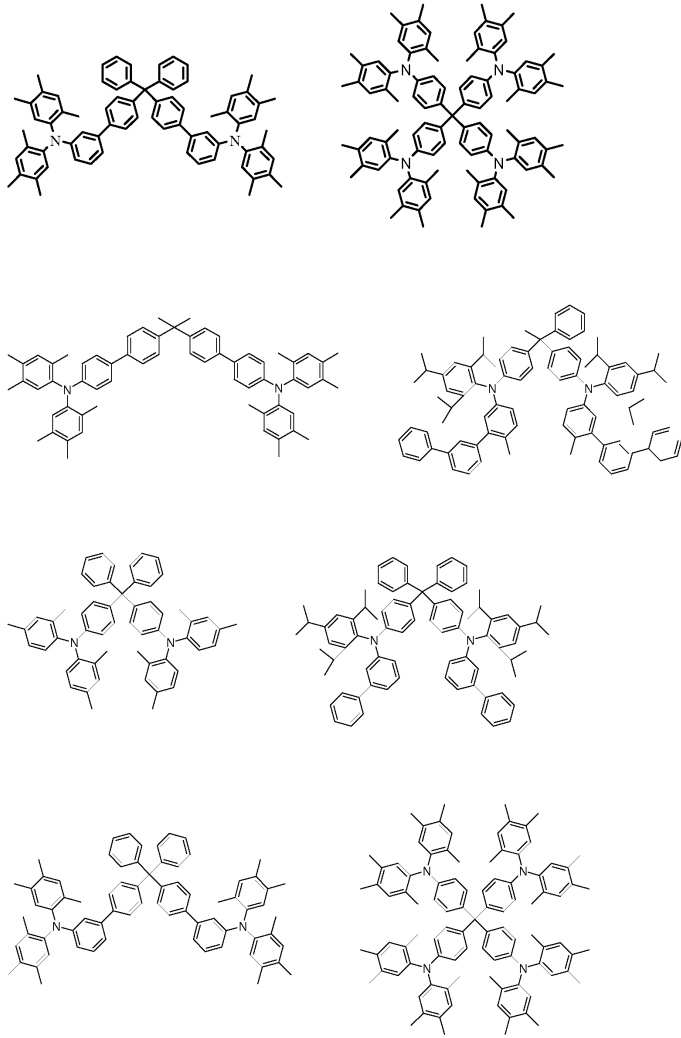
[0070] 일부 실시 형태에서, 트리아릴아민 화합물은 10% 이상 중수소화된다.

[0071] 이는 화합물 내의 수소의 10% 이상이 중수소로 대체되었음을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 트리아릴아민 화합물은 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 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 100% 중수소화된다.

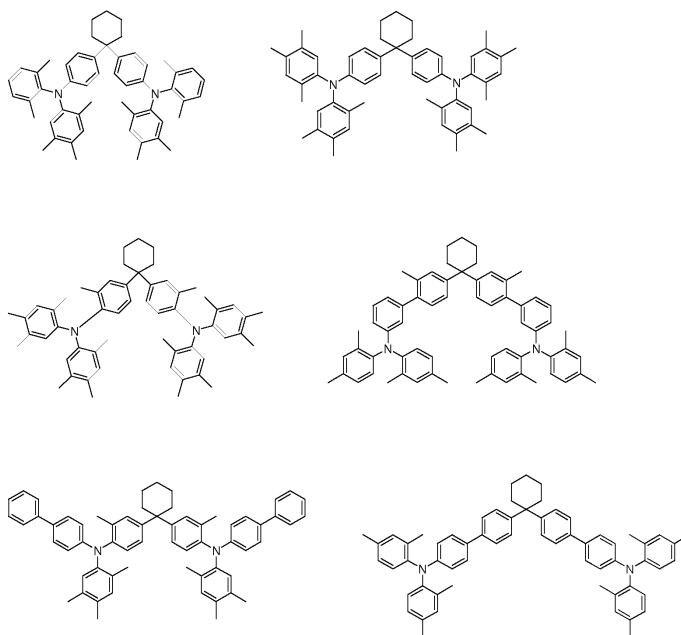
[0072] 상기 화학식들을 갖는 트리아릴아민 화합물의 일부 예에는 하기에 나타난 화합물들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.



[0073]



[0074]



[0075]

[0076]

공지의 커플링 및 치환 반응에 의해서 신규 트리아릴아민 화합물을 제조할 수 있다. 이어서, 중수소화된 전구체 재료를 사용하여 유사한 방식으로, 또는 더욱 일반적으로는, 알루미늄 트리클로라이드 또는 에틸 알루

미늄 클로라이드와 같은 루이스산 H/D 교환 촉매, 또는 CF<sub>3</sub>COOD, DCI 등과 같은 산의 존재 하에 d6-벤젠과 같은 중수소화된 용매로 비-중수소화된 화합물을 처리함으로써, 중수소화된 유사체 화합물을 제조할 수 있다. 예시적인 제조방법이 실시예에 제공된다.

[0077] 3. 전자 소자

[0078] 본 명세서에 기재된 트리아릴아민 화합물을 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, 또는 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)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0079] 유기 전자 소자 구조의 일례를 도 1에 나타낸다. 소자(100)는 제1 전기 접촉 층인 애노드 층(110)과 제2 전기 접촉 층인 캐소드 층(160), 및 이들 층 사이의 전기활성 층(140)을 갖는다. 애노드에 인접하여 정공 주입 층(120)이 존재할 수 있을 수 있다. 정공 주입 층에 인접하여, 정공 수송 재료를 포함하는 정공 수송 층(130)이 존재할 수 있다. 캐소드에 인접하여, 전자 수송 재료를 포함하는 전자 수송 층(150)이 존재할 수 있다. 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. 일부 실시 형태에서, 소자는 가공을 보조하거나 기능성을 개선하기 위한 추가적인 층을 갖는다.

[0080] 층(120 내지 150)을 개별적으로 그리고 집합적으로 활성 층이라고 부른다.

[0081] 일부 실시 형태에서, 전기활성 층(140)은 도 2에 도시된 바와 같이 픽셀화된다. 층(140)은 층 전반에서 반복되는 픽셀 또는 서브픽셀 단위(141, 142, 143)로 분할된다. 각각의 픽셀 또는 서브픽셀 단위는 상이한 색상을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 서브픽셀 단위는 적색, 녹색, 및 청색을 위한 것이다. 도면에는 3종의 서브픽셀 단위가 도시되어 있지만, 2종의 또는 3종 초과 단위가 사용될 수 있다.

[0082] 일 실시 형태에서, 다양한 층들은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드(110)는 500 내지 5000 Å, 일 실시 형태에서는 1000 내지 2000 Å이며; 정공 주입 층(120)은 50 내지 2000 Å, 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이며; 정공 수송 층(130)은 50 내지 2000 Å, 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이며; 전기활성 층(140)은 10 내지 2000 Å, 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이며; 층(150)은 50 내지 2000 Å, 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이며; 캐소드(160)는 200 내지 10000 Å, 일 실시 형태에서는 300 내지 5000 Å이다.

[0083] 소자 내의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)의 위치, 즉 소자의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 층 두께의 요구되는 비는 사용된 재료의 정확한 성질에 좌우될 것이다.

[0084] 소자(100)의 용도에 따라, 전기활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광 층, 또는 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 방사 에너지에 응답하여 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 광검출기의 예에는 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터 및 광전관, 및 광기전력 전지가 포함되며, 이들 용어는 문헌 [Markus, John, *Electronics and Nucleonics Dictionary*, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다.

[0085] 본 명세서에 기재된 트리아릴아민 화합물은 유기 발광 다이오드("OLED")에서 특히 유용하다. OLED에서, 발광 재료는 흔히 Ir, Pt, Os, Rh 등과 같은 중원자를 포함하는 유기금속 화합물이다. 이러한 유기금속 화합물의 최저 여기 상태는 흔히 혼합된 단일항 및 삼중항 특성을 갖는다 (문헌[Yersin, Hartmut; Finkenzeller, Walter J., Triplet emitters for organic light-emitting diodes: basic properties. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (2008)]). 삼중항 특성 때문에, 여기 상태는 그의 에너지를, 동일하거나 인접한 층에 있을 수 있는, 근처의 분자의 삼중항 상태로 전달한다. 이는 루미네선스 소광(luminescence quenching)을 야기한다. OLED 소자에서 그러한 루미네선스 소광을 방지하기 위해서, OLED 소자의 다양한 층에 사용되는 재료의 삼중항 상태 에너지는 유기금속 이미터(emitter)의 최저 여기 상태 에너지와 비슷하거나 또는 더 높아야 한다. 예를 들어, 녹색 이미터 Ir(ppy)<sub>3</sub>의 경우, NPB를 정공 수송 층으로서 사용하는 것은 NPB의 낮은 삼중항 상태 에너지로 인해 루미네선스 소광을 야기하는 것으로 입증되었다 (문헌[Y.Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4848

(2004)]). 유기금속 이미터의 여기 상태 에너지는 전형적으로 휘도 피크보다 더 높은 에너지에 있는 휘도 스펙트럼(luminance spectrum)의 0-0 전이로부터 결정될 수 있음에 주목하여야 한다.

[0086] OLED 소자의 방출 층의 재조합 구역이 정공 수송 면에 위치하는 경우, 여기 휘도(exciton luminance)는 사용되는 정공 수송 층의 삼중항 에너지에 더 민감하다. 반대로, 재조합 구역이 전자 수송 면에 위치하는 경우, 여기 휘도는 사용되는 전자 수송 층의 삼중항 에너지에 더 민감하다. 여기 휘도는 호스트 재료의 삼중항 에너지에 가장 민감한 경향이 있다.

[0087] 높은 삼중항 에너지를 갖는, 보통 사용되는 정공 수송 재료의 하나는 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산 ("TAPC")이다. 그의 삼중항 에너지를 추가로 증가시켜 삼중항 특성을 갖는 녹색, 청록색, 및 청색 이미터를 위해 사용하고자 하는 요구가 계속되고 있다. 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 신규 트리아릴아민 화합물은 평면 밖으로의 아릴-N 기의 비틀림으로 인해 증가된 삼중항 에너지를 갖는다. 따라서, 신규 트리아릴아민 화합물은 유기금속 이미터를 갖는 소자에서 특히 유용하다. 트리아릴아민 화합물은 층(130)의 정공 수송 재료로서, 층(140)의 호스트 재료로서, 또는 둘 모두로서 존재할 수 있다.

[0088] 유기 전자 소자는 제1 전기 접촉 층, 제2 전기 접촉 층, 및 이들 층 사이의 적어도 하나의 활성 층을 포함하며, 상기 활성 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 활성 층은 정공 수송 층(130)이다. 일부 실시 형태에서, 활성 층은 전기활성 층(140)이다.

[0089] 일부 실시 형태에서, 유기 전자 소자는 애노드, 제1 전기활성 층, 제2 전기활성 층, 및 캐소드를 포함하며, 상기 제1 전기활성 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 화합물을 포함하고, 상기 제2 전기활성 층은 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 유기금속 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 전기활성 층은 정공 수송 층이고 제2 전기활성 층은 전계발광 층이다. 일부 실시 형태에서, 제2 전기활성 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 화합물을 포함한다.

#### [0090] a. 정공 수송 층

[0091] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 신규 트리아릴아민 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 신규 트리아릴아민 화합물로 본질적으로 이루어진다. 트리아릴아민 화합물 층은 증착, 액체 침착, 및 열전사를 포함하는 임의의 침착 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0092] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 상이한 정공 수송 재료를 포함한다. 층(130)을 위한 기타 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), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA), a-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌(TPS), p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존(DEH), 트리아페닐아민(TPA), 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP), 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐]피라졸린(PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-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 (□-NPB), 및 포르피린계 화합물, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌이다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)-폴리실란, 및 폴리아닐린이다. 상기 언급한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다. 일부 경우, 트리아릴아민 중합체, 특히 트리아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우, 중합체 및 공중합체는 가교결합가능하다. 가교결합가능한 정공 수송 중합체의 예는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공보 제2005-0184287호 및 국제특허 공개 WO 2005/052027호에서 확인할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도펀트, 예를 들어, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이에탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드로 도핑된다.

#### [0093] b. 전기활성 층

[0094] 일부 실시 형태에서, 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 신규 트리아릴아민 화합물은

[0095] 전기활성 층(140)의 전계발광 재료를 위한 호스트이다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 조성물은 (a) 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물 호스트, 및 (b) 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 유기금속 도펀트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 조성물은 (c) 제2 호스트

재료를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 조성물은 (a) 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물 호스트, 및 (b) 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 유기금속 도펀트로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 전기활성 조성물은 (a) 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물 호스트, 및 (b) 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 유기금속 도펀트, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다.

[0096] 신규 트리아릴아민 화합물은 임의의 방출 색상을 갖는 도펀트를 위한 호스트로서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 신규 트리아릴아민 화합물은 녹색 내지 청색의 범위의 방출 색상을 갖는 전계발광 재료를 위한 호스트로서 사용된다.

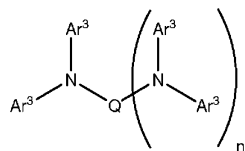
[0097] 다른 호스트 재료의 예에는

[0098] 크라이센, 페난트렌, 트라이페닐렌, 페난트롤린, 나프탈렌, 안트라센, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 퀴녹살린, 페닐피리딘, 벤조다이푸란, 인돌로카르바졸, 및 금속 퀴놀리네이트 착물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0099] 전기활성 조성물에 존재하는 도펀트의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 일반적으로 3 내지 20 중량%; 일부 실시 형태에서, 5 내지 15 중량%의 범위이다. 제2 호스트가 존재하는 경우, 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 호스트 대 제2 호스트의 비는 일반적으로 1:20 내지 20:1; 일부 실시 형태에서, 5:15 내지 15:5의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 트리아릴아민 호스트 재료는 전체 호스트 재료의 50 중량% 이상; 일부 실시 형태에서, 70 중량% 이상이다.

[0100] 일부 실시 형태에서, 제2 호스트 재료는 하기 화학식 V를 갖는다:

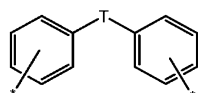
[0101] [화학식 V]



[0102]

[0103] 여기서,

[0104] Ar<sup>3</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 아릴 기이고; Q는 다가 아릴 기 및



[0105]

[0106] 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0107] T는 (CR')<sub>a</sub>, SiR<sub>2</sub>, S, SO<sub>2</sub>, PR, PO, PO<sub>2</sub>, BR, 및 R로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0108] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며

[0109] 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0110] R'은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 H 및 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0111] a는 1 내지 6의 정수이고; n은 0 내지 6의 정수이다.

[0112] n은 0 내지 6의 값을 가질 수 있지만, 일부 Q 기에 있어서 n의 값은 그 기의 화학적 성질에 의해 제한됨이 이해될 것이다. 일부 실시 형태에서, n은 0 또는 1이다.

[0113] 화학식 IV의 일부 실시 형태에서, 인접한 Ar 기들은 함께 연결되어 카르바졸과 같은 고리를 형성한다. 화학식 IV에서, "인접한"은 Ar 기들이 동일한 N에 결합되어 있음을 의미한다.

[0114] 일부 실시 형태에서, Ar<sup>3</sup>은 페닐, 바이페닐, 터페닐, 쿼터페닐, 나프틸, 페난트릴, 나프틸페닐, 및 페난트릴페닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0115] 5 내지 10개의 페닐 고리를 가진, 쿼터페닐보다 고급인 유사체 또한 사용될 수 있다.

- [0116] 일부 실시 형태에서,  $Ar^3$  중 적어도 하나는 적어도 하나의 치환체를 갖는다. 치환체 기는 호스트 재료의 물리적 또는 전자적 특성을 변경하기 위해 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서,
- [0117] 치환체는 호스트 재료의 가공성(processibility)을 개선한다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 호스트 재료의 용해도 및/또는  $T_g$ 를 증가시킨다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D, 알킬 기, 알콕시 기, 실릴 기, 실록산, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0118] 일부 실시 형태에서, Q는 적어도 2개의 융합 고리를 갖는 아릴 기이다. 일부 실시 형태에서, Q는 3 내지 5개의 융합 방향족 고리를 갖는다. 일부 실시 형태에서, Q는 크라이센, 페난트렌, 트라이페닐렌, 페난트롤린, 나프탈렌, 안트라센, 퀴놀린 및 아이소퀴놀린으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0119] 도펀트는 380 내지 750 nm에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 전기활성 재료이다. 일부 실시 형태에서, 도펀트는 적색, 녹색, 또는 청색 광을 방출한다. 적색 발광 재료의 예에는,
- [0120] 페닐퀴놀린 또는 페닐아이소퀴놀린 리간드를 갖는 Ir의 고리금속화 착물, 페리플란텐(periflanthene), 플루오란텐(fluoranthene), 및 페틸렌이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0121] 적색 발광 재료는, 예를 들어 미국 특허 제6,875,524호 및 미국 특허 출원 공개 제2005-0158577호에 개시되어 있다.
- [0122] 녹색 발광 재료의 예에는, 페닐피리딘 리간드를 갖는 Ir의 고리금속화 착물, 다이아미노안트라센, 및 폴리페닐렌비닐렌 중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 녹색 발광 재료는, 예를 들어 국제특허 공개 WO 2007/021117호에 개시되어 있다.
- [0123] 청색 발광 재료의 예에는, 다이아릴안트라센, 다이아미노크라이센, 다이아미노피렌, 페닐피리딘 리간드를 갖는 Ir의 고리금속화 착물, 및 폴리플루오렌 중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 청색 발광 재료는, 예를 들어, 미국 특허 제6,875,524호 및 미국 특허 출원 공개 제2007-0292713호 및 제2007-0063638호에 개시되어 있다.
- [0124] 일부 실시 형태에서, 도펀트는 유기금속 착물이다. 일부 실시 형태에서, 도펀트는 이리듐 또는 백금의 고리금속화 착물이다. 그러한 재료는 예를 들어, 미국 특허 제6,670,645호 및 국제특허 공개 WO 03/063555호, WO 2004/016710호, 및 WO 03/040257호에 개시되어 있다.
- [0125] 일부 실시 형태에서, 도펀트는 화학식  $Ir(L1)_x(L2)_y(L3)_z$ 를 갖는 착물이며, 여기서,
- [0126] L1은 탄소 및 질소를 통해 배위된 1가 음이온성 2좌 배위 고리금속화 리간드(monoanionic bidentate cyclometalating ligand)이며;
- [0127] L2는 탄소를 통해 배위되지 않은 1가 음이온성 2좌 배위 리간드이고;
- [0128] L3은 단좌 배위 리간드이고; x는 1 내지 3이고;
- [0129] y 및 z는 독립적으로 0 내지 2이며;
- [0130] x, y, 및 z는 이리듐이 6좌 배위되고 착물이 전기적으로 중성이 되도록 선택된다.
- [0131] 화학식의 일부 예에는  $Ir(L1)_3$ ;  $Ir(L1)_2(L2)$ ; 및  $Ir(L1)_2(L3)(L3')$  (여기서, L3은 음이온성이고 L3'는 비이온성 임)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0132] 일부 실시 형태에서, L1은 하기에 개략적으로 도시된 바와 같이 N-헤테로사이클릭 고리가 제2 방향족 고리에 결합된 구조를 갖는다.
- 
- [0133]
- [0134] N-헤테로사이클릭 고리의 예에는 피리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 다이아진, 피라졸, 및 트리아진이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 제2 방향족 고리의 예에는 페닐, 피롤, 티오펜, 및 피리딘이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0135] N-헤테로사이클릭 고리 및 제2 방향족 고리는 D, 할라이드 (특히, F), 알킬, 알콕시, 아릴 아릴옥시, 실릴, 아

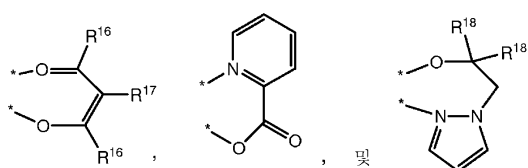
릴아미노, 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체를 가질 수 있다.

[0136] L1 리간드의 예에는, 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 페닐피리미딘, 페닐피라졸, 티에닐피리딘, 티에닐퀴놀린, 티에닐피리미딘, 및 1,7-페난트롤린이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "퀴놀린"은 달리 명시되지 않는다면

[0137] "아이소퀴놀린"을 포함한다. 이들 리간드는 상기에 논의된 바와 같은 치환체를 가질 수 있다.

[0138] 1가 음이온성 2좌 배위 리간드 L2는 금속 배위 화학 분야에 주지되어 있다. 일반적으로, 이들 리간드는 배위 원자로서 N, O, P, 또는 S를 가지며, 이리듬에 배위될 때 5-원 또는 6-원 고리를 형성한다. 적합한 배위 기는 아미노, 이미노, 아미도, 알콕사이드, 카르복실레이트, 포스포노, 티올레이트 등을 포함한다. 이들 리간드의 적합한 모 화합물의 예는  $\beta$ -다이카르보닐( $\beta$ -에놀레이트 리간드), 및 이들의 N 및 S 유사체; 아미노카르복실산(아미노카르복실레이트 리간드); 피리딘 카르복실산(이미노카르복실레이트 리간드); 살리실산 유도체(살리실레이트 리간드); 하이드록시퀴놀린(하이드록시퀴놀리네이트 리간드) 및 이들의 S 유사체; 및 포스포노알칸올(포스포알콕사이드 리간드)을 포함한다.

[0139] 일부 실시 형태에서, L2는 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0140]

[0141] 여기서,

[0142]  $R^{16}$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 알킬 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0143]  $R^{17}$ 은 H, D 또는 F이고;

[0144]  $R^{18}$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 알킬 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0145] \*는 Ir과의 배위 지점을 나타낸다.

[0146] 단좌 배위 리간드 L3은 음이온성이거나 비이온성일 수 있다. 음이온성 리간드는  $H^-$ ("하이드라이드"), 및 배위 원소로서 C, O 또는 S를 갖는 리간드를 포함하지만, 이로 한정되지 않는다. 배위 기는 알콕사이드, 카르복실레이트, 티오카르복실레이트, 다이티오카르복실레이트, 설포네이트, 티올레이트, 카르바메이트, 다이티오카르바메이트, 티오카르바존 음이온, 설포아미드 음이온 등을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다. 일부 경우에는,  $\beta$ -에놀레이트 및 포스포노알콕사이드와 같이 L2로서 상기 열거된 리간드가 단좌 배위 리간드로서 작용할 수 있다. 단좌 배위 리간드는 또한 할라이드, 시아나이드, 아이소시아나이드, 니트레이트, 설페이트, 헥사할로안티모네이트 등과 같은 배위 음이온일 수 있다. 이들 리간드는 일반적으로 구매가능하다.

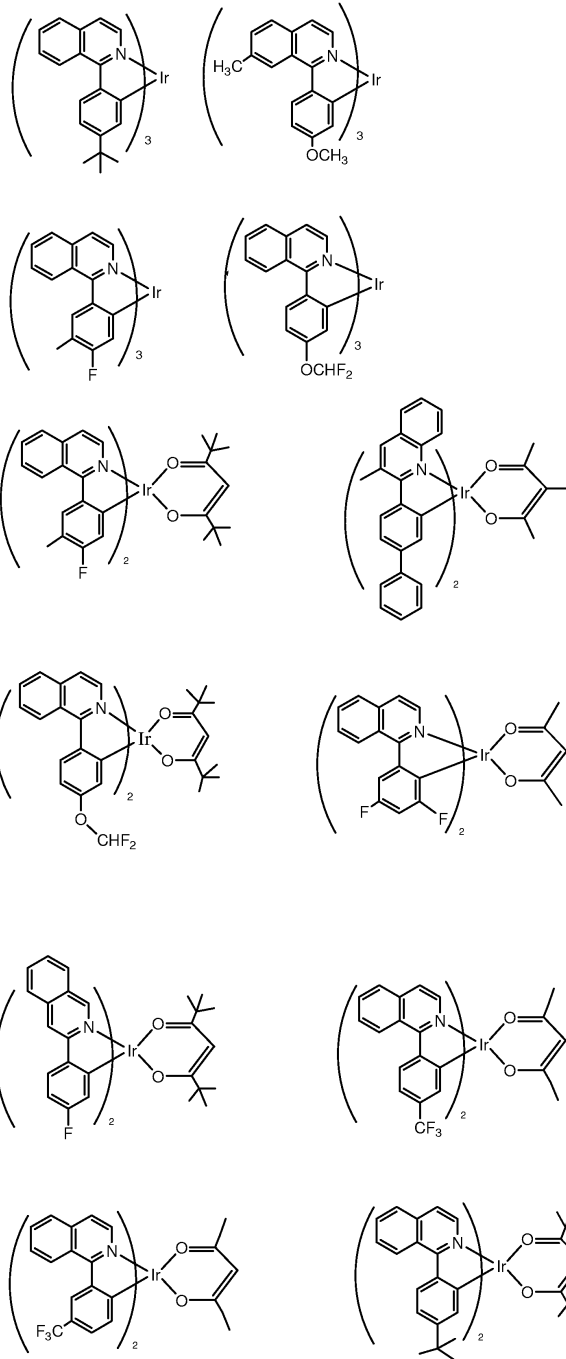
[0147] 단좌 배위 L3 리간드는 또한 CO 또는 단좌 배위 포스핀 리간드와 같은 비-이온성 리간드일 수 있다.

[0148] 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 리간드는

[0149] F 및 플루오르화된 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 치환체를 갖는다.

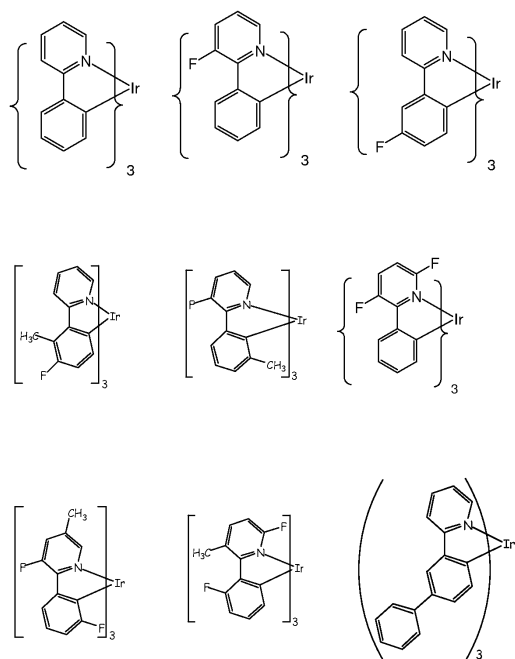
[0150] 예를 들어 미국 특허 제6,670,645호에 기재된 바와 같은 표준 합성 기술을 사용하여 이리듐 착물 도펀트를 제조할 수 있다.

[0151] 적색 또는 적주황색(red-orange) 방출을 갖는 이리듐 착물 도펀트의 일부 비제한적인 예가 하기에 제공된다.

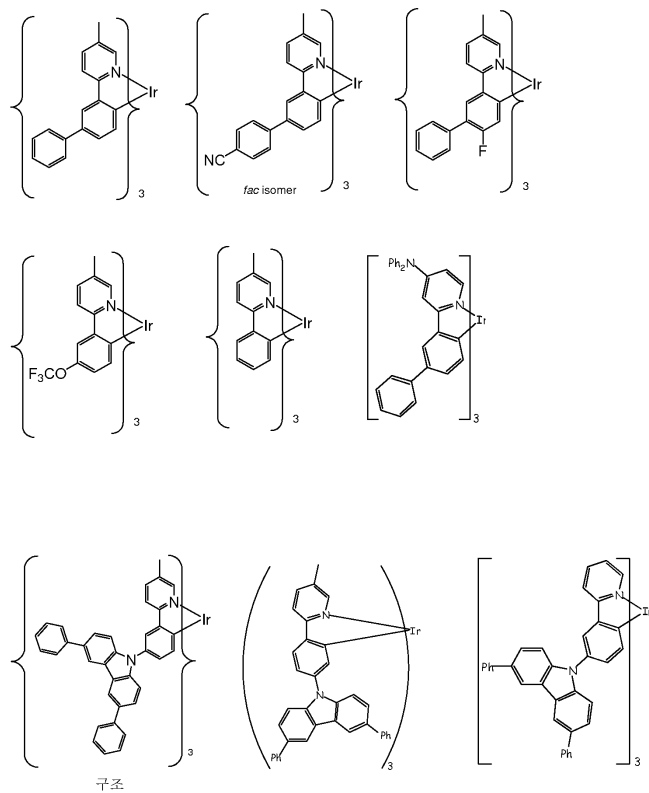


[0152]

[0153] 녹색 방출을 갖는 이리듐 착물 도펀트의 일부 비제한적인 예가 하기에 제공된다.

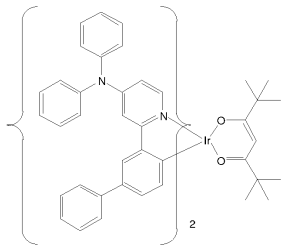
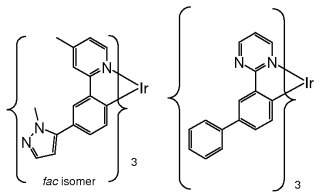
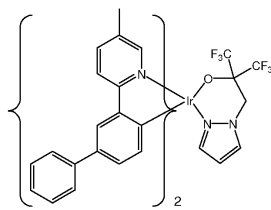
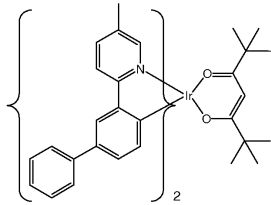
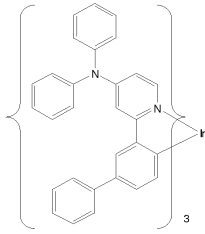


[0154]



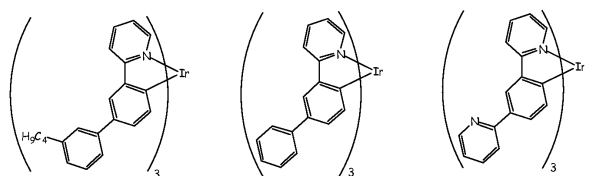
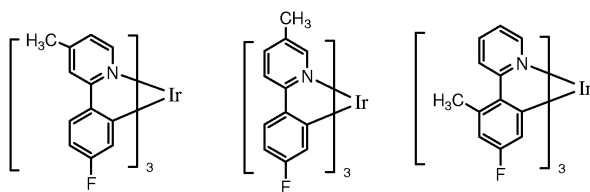
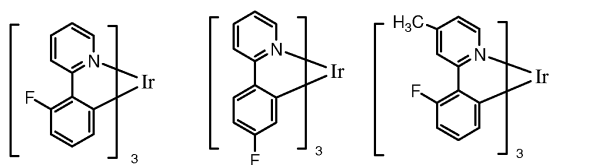
[0155]



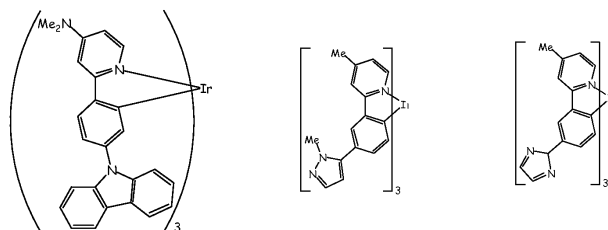
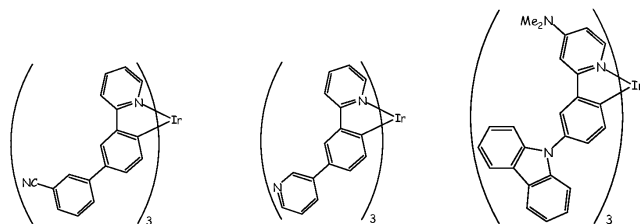
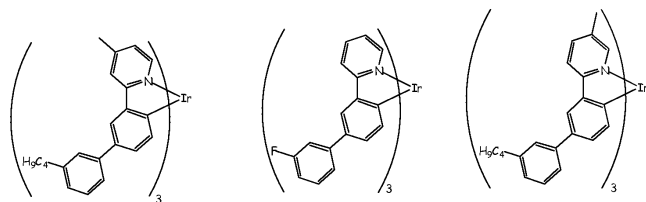


[0156]

[0157] 청록색 내지 청색 방출을 갖는 이리듐 착물 도펀트의 일부 비제한적인 예가 하기에 제공된다.

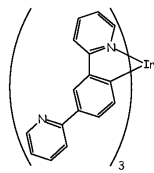
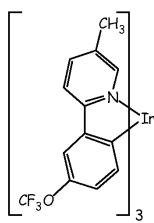
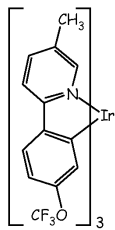
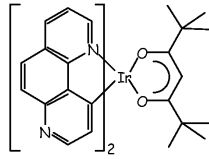
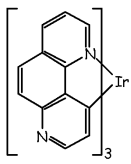
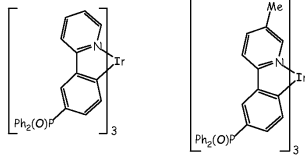
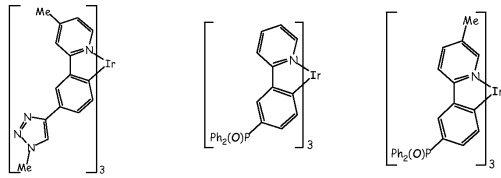


[0158]

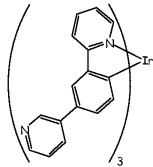
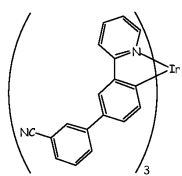


[0159]

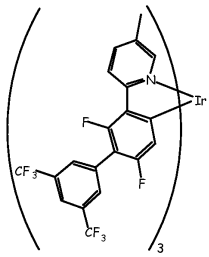
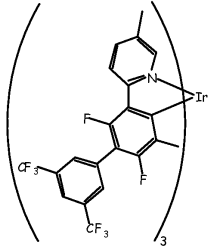
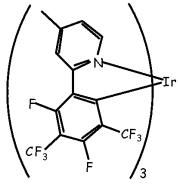
<



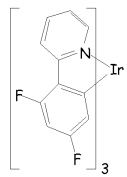
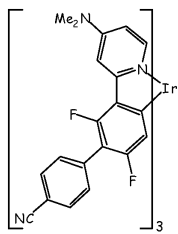
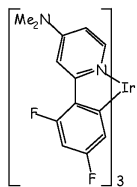
;



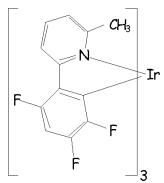
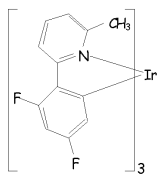
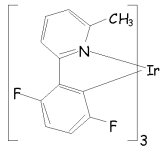
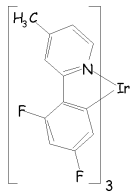
[0160]



[0161]

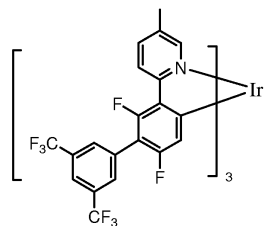
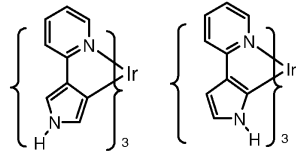
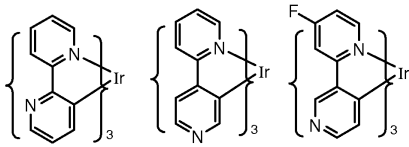
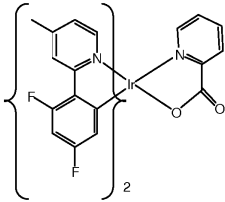
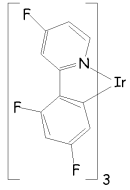
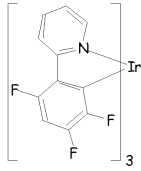


[0162]



[0163]

5



[0164]

[0165] 일부 실시 형태에서, 도펀트는 유기 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 도펀트는 비-중합체성 스피로바이폴루오렌 화합물, 플루오란텐 화합물, 아미노-치환된 크라이센 및 아미노-치환된 안트라센으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0166] c. 기타 소자 층

[0167] 소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.

[0168] 애노드(110)는 양전하 담체를 주입하는데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 이것은, 예를 들어, 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합-금속 산화물을 포함하는 재료로 제조될 수 있거나, 또는 이것은 전도성 중합체, 또는 그 혼합물일 수 있다.

[0169] 적합한 금속에는 11족 금속, 4족 내지 6족의 금속 및 8족 내지 10족 전이 금속이 포함된다. 애노드가 광투과성이어야 하는 경우, 12족, 13족 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물, 예컨대, 인듐-주석-산화물이 일반적으로 사용

된다. 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.

- [0170] 정공 주입 층(120)은 정공 주입 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 측면들을 포함하지만 이에 한정되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 정공 주입 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있다.
- [0171] 이들은 증착될 수 있거나, 또는 용액, 분산물, 현탁액, 에멀전, 콜로이드 혼합물 또는 다른 조성물의 형태일 수 있는 액체로부터 침착될 수 있다.
- [0172] 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.
- [0173] 정공 주입 층은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아폴발렌-테트라시아노퀴노다이에탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은 전하 수송 화합물 등을 포함할 수 있다.
- [0174] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오로화된 산 중합체를 포함한다. 그러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 및 제2005/0205860호, 및 국제특허 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.
- [0175] 전자 수송 층(150)에 사용될 수 있는 전자 수송 재료의 예에는 금속 퀴놀레이트 유도체, 예를 들어, 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄 (AlQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(p-페닐페놀라토)알루미늄 (BAIq), 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토)하프늄 (HfQ) 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토) 지르코늄 (ZrQ)을 포함하는 금속 킬레이트된 옥시노이드 화합물; 및 아졸 화합물, 예를 들어, 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다리아졸 (PBD), 3-(4-바이페닐릴)-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, 예를 들어, 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA); 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0176] 일부 실시 형태에서, 전자 수송 재료는 금속 퀴놀레이트와 페난트롤린 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 층은 n-도펀트를 추가로 포함한다. N-도펀트 재료는 주지되어 있다. n-도펀트는 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속 염, 예를 들어, LiF, CsF, 및 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예를 들어, Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도펀트, 예를 들어, 류코 염료(leuco dye), 금속 착물, 예를 들어, W<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub> (여기서 hpp는 1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도-[1,2-a]-피리미딘임) 및 코발토센, 테트라티아나프타센, 비스(에틸렌다이티오)테트라티아폴발렌, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼, 및 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼의 이량체, 올리고머, 중합체, 다이스피로 화합물 및 폴리아이클이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 층(150)은 전자 수송을 촉진시킬 뿐만 아니라, 또한 층 계면에서의 여기 급락(quenching of the exciton)을 방지하는 격납 층(confinement layer) 또는 완충 층의 역할을 하는 둘 모두의 기능을 할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 촉진하고 여기 급락을 감소시킨다.
- [0177] 캐소드(160)는 전자 또는 음전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다.
- [0178] 캐소드는 애노드보다 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속 (예컨대, Li, Cs), 2족 (알칼리 토) 금속, 12족 금속 (희토류 원소 및 란타늄족과 악티늄족 포함)으로부터 선택할 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 그 조합을 사용할 수 있다. 작동 전압을 낮추기 위하여, Li- 또는 Cs-함유 유기금속 화합물, LiF, CsF, 및 Li<sub>2</sub>O를 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침착시킬 수 있다.
- [0179] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 알려져 있다.
- [0180] 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.
- [0181] 본 기술 분야에 알려져 있는 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 실리콘 옥시-나이트라이드, 플루오로카본, 실

란, 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 담체 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 구성요소 층을 위한 재료의 선택은 바람직하게는 고도의 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 이미터 층 내의 양전하와 음전하의 균형을 맞추으로써 결정된다.

[0182] 각각의 기능 층은 하나 초과와 층을 구성할 수 있는 것으로 이해된다.

[0183] 소자는 적합한 기재 상에 개별 층을 순차적으로 증착하는 것을 포함하는 다양한 기술에 의해 제조될 수 있다.

[0184] 유리, 플라스틱 및 금속과 같은 기재를 사용할 수 있다. 열증발, 화학 증착 등과 같은 종래의 증착 기술을 사용할 수 있다. 대안적으로, 유기 층은 스핀 코팅, 딥 코팅, 롤-투-롤 기술, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 통상적인 코팅 또는 인쇄 기술을 이용하여, 적합한 용매 중의 용액 또는 분산물로부터 적용할 수 있다.

[0185] 본 발명은 또한 2개의 전기 접촉 층들 사이에 위치한 적어도 하나의 활성 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것으로, 소자의 적어도 하나의 활성 층은 화학식 I, 화학식 II, 또는 화학식 III의 트리아릴아민 화합물을 포함한다. 소자는 흔히 부가적인 정공 수송 층 및 전자 수송 층을 갖는다.

[0186] 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(compatibility) 및 승화 온도가 또한 전자 및 정공 수송 재료를 선택하는데 있어서 중요한 고려사항이다.

[0187] 본 명세서에 기재된 안트라센 화합물로 제조된 소자의 효율은 소자 내의 다른 층들을 최적화함으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더 효율적인 캐소드를 사용할 수 있다.

[0188] 작동 전압의 감소를 야기하거나 또는 양자 효율을 증가시키는 형상화된 기재 및 신규 정공 수송 재료가 또한 적용가능하다. 부가적인 층을 또한 추가하여 다양한 층의 에너지 준위를 맞추고 전계발광을 촉진할 수 있다.

[0189] 실시예











[0190] 하기 실시예는 본 발명의 소정 특징 및 이점을 예시한다. 실시예는 본 발명을 예시하고자 하는 것이지 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 표시되지 않는 한 모든 백분율은 중량 기준이다.

[0191] 실시예 1

[0192] 본 실시예는 본 명세서에 기재된 트리아릴아민 화합물에 대한 삼중항 에너지의 증가를 예시한다. 기준 화합물은 삼중항 에너지가 3.12 eV인 트라이페닐아민이다. TAPC의 삼중항 에너지는 2.87 eV로 보고되어 있다.

[0193] 모든 계산은 가우시안(Gaussian) 03 프로그램 스위트(suite)에서 밀도 범함수 이론 (DFT) 방법을 사용하여 수행하였다. (가우시안 03, 버전 D.01; 미국 코네티컷주 윌링포드 소재의 가우시안, 인크.(Gaussian, Inc.), 2004). 분자 구조를 먼저 BP86/6-31 G+IrMWB60 수준에서 최적화하였고, 이어서, 이러한 동일한 계산 수준에서 후속하는 분석 진동 주파수 계산에 분자 구조를 사용하여 이러한 구조가 실제로 평형 구조임을 보장하였다. 여기 상태 계산의 경우, 이전의 경험에서는 B3LYP/6-31 G+IrMWB60 수준에서의 시간 의존적 DFT(TDDFT)가 처음 7개의 단일항 및 삼중항 에너지 전이를 계산하는 데 충분한 것으로 나타났었다. 이들 분자에 대한 HOMO 및 LUMO 값을 얻기 위하여, B3LYP/6-31 +G(d)+IrMWB60 수준을 사용하였다. 계산 결과가 하기 표 1에 나타나있다.

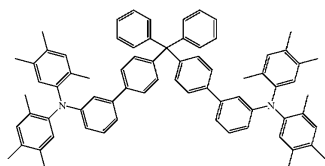
표 1

구조	HOMO (eV)	LUMO (eV)	H-L <sub>gap</sub> (eV)	1 <sup>st</sup> Sing. (eV)	1 <sup>st</sup> Trip. (eV)
	-5.24	-0.87	4.37	3.92 (317nm)	3.12 (398nm)
	-5.28	-0.83	4.45	3.99 (311nm)	3.14 (395nm)
	-5.31	-0.76	4.55	4.06 (305nm)	3.16 (393nm)
	-5.31	-0.75	4.56	4.07 (305nm)	3.25 (382nm)
	-5.63	-0.71	4.92	4.34 (286nm)	3.44 (361nm)
	-6.17	-0.75	5.42	4.71 (263nm)	3.54 (350nm)
	-5.35	-1.05	4.30	3.91 (317nm)	3.05 (407nm)
	-5.33	-0.91	4.42	3.89 (319nm)	3.17 (392nm)
	-5.10	-0.90	4.21	3.63 (342nm)	3.13 (396nm)
	-4.96	-0.74	4.21	3.90 (318nm)	3.15 (393nm)

[0194]

[0195] 실시예 2

[0196] 본 실시예는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물, 4',4''-(다이페닐메틸렌)비스(N,N-비스(2,4,5-트라이메틸페닐)바이페닐-3-아민), 화합물 1의 제조를 예시한다.



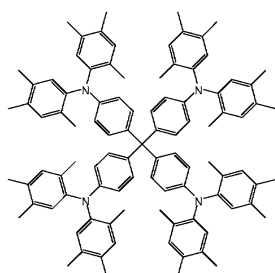
[0197]

화합물 1

[0198] 드라이 박스에서, 4',4''-(다이페닐메틸렌)다이바이페닐-3-아민 (0.95 g, 1.80 mmol), 1-브로모-2,4,5-트라이메틸벤젠 (1.52 g, 7.58 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.029 g, 0.144 mmol) 및 Pd<sub>2</sub>(DBA)<sub>3</sub> (0.066 g, 0.072 mmol)을 둥근 바닥 플라스트에서 조합하고 35 ml의 건조 톨루엔에 용해시켰다. 용액을 1분 동안 교반한 다음, 소듐 tert-부톡사이드 (0.76 g, 7.94 mmol) 및 5 ml의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 18시간 동안 60℃로 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 클로로포름으로 세척하여 여과하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하고, 잔류물을 헥산 중 클로로포름의 구배 (0 내지 36%)를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해서 추가로 정제하였다. 생성물 함유 분획을 수집하고 조합하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 다이클로로메탄 및 에탄올로부터 결정화하여 1.20 g (68%)의 생성물을 백색 분말로서 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)은 화합물 1의 구조와 일치한다.

[0199] 실시예 3

[0200] 본 실시예는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물, N,N',N'',N'''-(4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라키스(벤젠-4,1-다이일))테트라키스(2,4,5-트라이메틸-N-(2,4,5-트라이메틸페닐)아닐린), 화합물 2의 제조를 예시한다.



화합물 2

[0201]

[0202] a. 테트라키스(4-니트로페닐)메탄

[0203] 이것은 문헌의 절차에 따라 제조하였다 (문헌[J. Am.Chem. Soc., 2001, 123 (19), 4432-4445]).

[0204] 자석 교반기 및 얼음조가 구비된 250 ml 둥근 바닥 플라스크에, 발연 질산 (45 ml)을 첨가하였다. 약 0℃에서 15분에 걸쳐 교반하면서 테트라페닐메탄 (8.21 g, 13.00 mmol)을 천천히 첨가하였다. 약 0℃에서 온도를 유지하면서, 이러한 반응물에 아세트산무수물 (14 ml)과 아세트산 (28 ml)의 혼합물을 천천히 첨가하였다. 반응을 추가로 30분 동안 계속하였다. 그 후에, 추가의 아세트산 (55 ml)을 첨가하고 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 조(crude) 생성물 침전물을 여과하고, 아세트산 및 물로 세척하고, 공기 중에서 건조하였다. THF로부터 재결정화하여 7.22 g (56%)의 생성물을 백색 결정으로서 얻었다.

[0205] b. 4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라아닐린

[0206] 자석 교반기 및 오일조가 구비된 250 ml 둥근 바닥 플라스크에, 테트라키스(4-니트로페닐)메탄 (6.50 g, 13.00 mmol),

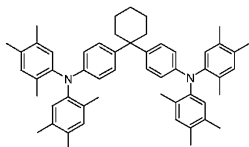
[0207] Pd/C (0.98 g, 15 중량%) 및 n-부탄올 (150 ml)을 첨가하였다. 질소를 버블링하면서, 혼합물을 15분 동안 50℃에서 교반 및 가열하였다. 50 내지 60℃에서 온도를 유지하면서 하이드라진 하이드레이트 (7.6 ml, 156 mmol)를 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 첨가는 30분 후에 완료되었다. 그 후에, 반응물을 50℃에서 추가로 2시간 동안 교반하였다. 그 시간 내내 반응물은 불균질하게 유지되었다. HPLC 분석은 모든 시재료가 소모되었음을 나타내었고 생성물이 독점적인 성분으로서 나타났다. 실온으로 냉각한 후에, 혼합물을 10분 동안 질소로 퍼징하고, 이어서, 여과하고 THF로 행구었다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하고, 잔류물을 에탄올로부터 결정화하여 생성물을 밝은 베이지색 결정, 3.76 g (76%)으로서 얻었다. MS 및 NMR 결과는 의도한 구조와 일치한다.

[0208] c. N,N',N'',N'''-(4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라키스(벤젠-4,1-다이일))테트라키스(2,4,5-트라이메틸-N-(2,4,5-트라이메틸페닐)아닐린)

[0209] 드라이 박스에서, 4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라아닐린 (1.00 g, 3.08 mmol), 1-브로모-2,4,5-트라이메틸벤젠 (1.35 g, 3.67 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.10 g, 0.50 mmol) 및 Pd2(DBA)3 (0.23 g, 0.25 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에서 조합하고 120 ml의 건조 톨루엔에 용해시켰다. 용액을 1분 동안 교반한 다음 소듐 tert-부톡사이드 (2.72 g, 28.33 mmol) 및 5 ml의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 18시간 동안 80℃로 가열하였다. 추가의 1-브로모-2,4,5-트라이메틸벤젠 (350 mg) 및 NaOtBu (180 mg)을 첨가하고 반응물을 80℃에서 추가로 24시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톨루엔 (200 ml)으로 세척하여 여과하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하고, 잔류물을 클로로포름 (40 ml)에 재용해시켰다. 조 생성물을 메탄올 (300 ml) 중에 침전시키고 여과에 의해 수집하였다 (3.3 g, 85% 순도). 헥산 중 클로로포름의 구배 (5 내지 21%)를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해서 조 생성물을 추가로 정제하였다. 클로로포름 및 에탄올로부터 재결정화하여 2.60 g (64%)의 생성물을 옅은 황색 고체로서 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)은 화합물 2의 구조와 일치한다.

[0210] 실시예 4

[0211] 본 실시예는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물, N,N'-(4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)비스(4,1-페닐렌))비스(2,4,5-트라이메틸-N-(2,4,5-트라이메틸페닐)아닐린), 화합물 3의 제조를 예시한다.



화합물 3

[0212]

[0213] a. 4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)비스(4,1-페닐렌) 비스(트라이플루오로메탄-설포네이트)

[0214] 자석 교반기 및 첨가 깔때기가 구비된 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 4,4'-(다이페닐메틸렌)다이페놀 (30.00 g), DCM (350 ml) 및 피리딘 (38.00 ml)을 첨가하였다. 주위 온도에서 10분 동안 교반한 후에 원래의 불균질한 혼합물이 균질하게 되었다. 이어서, 플라스크를 얼음조에 넣고, 25분간 교반하면서 트라이플루오로메탄 설포산 무수물 (50 ml의 DCM 중 39.50 ml)을 적가하였다(발연). 그 후에, 반응물을 주위 온도에서 1시간 동안 교반하였다. HPLC 분석은 모든 시제료가 소모되었음을 나타내었고 생성물은 독점적인 성분으로서 나타났다. 용액을 묽은 HCl (10%, 2×200 ml), 물 (200 ml) 및 포화 염수 (200 ml)로 세척하였다. 이어서, 용액을 1시간 동안 주위 온도에서 MgSO<sub>4</sub> (20 g)와 함께 교반하였다. DCM으로 용리시키는 짧은 실리카 겔 컬럼을 통해 혼합물을 여과하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하고, 잔류물 오일을 주위 온도에서 정치하여 결정화하였다. 물질을 수집하고 진공 오븐 내에서 주위 온도에서 하룻밤 건조하였다. 수율은 57.8 g (97%)이었고, 순도는 HPLC 분석에 의하면 99%였다.

[0215] b. 4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)비스(N-(다이페닐메틸렌)아닐린)

[0216] 자석 교반기 및 질소 라인에 부착된 응축기가 구비된 1000 ml 둥근 바닥 플라스크에, 4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)비스(4,1-페닐렌) 비스(트라이플루오로메탄설포네이트) (18.22 g, 34.22 mmol), 4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)비스(4,1-페닐렌)

[0217] 비스(트라이플루오로메탄설포네이트) (14.88 g, 82.12 mmol), Pd<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.46 g, 2.05 mmol), BINAP (1.92 g, 3.08 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (31.22 g, 95.82 mmol) 및 THF (250 ml)를 첨가하였다. 사이드 암(side arm)으로부터 유리관을 통해 15분 동안 질소로 혼합물을 버블링하면서 질소 라인으로부터의 질소로 시스템을 퍼징하였다.

[0218] 그 후에, 혼합물을 교반하고 질소 하에 80℃ (오일조)에서 하룻밤 (18시간) 가열하였다. 냉각 후에, 톨루엔 (300 ml)을 첨가하였다. 용액을 물 (2×200 ml), 포화 염수 (100 ml)로 세척하고, 주위 온도에서 4시간 동안 MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다.

[0219] 회전 증발에 의해 용매를 제거하여 진한 갈색 오일을 얻었고, DCM/헥산 구배 (1/4, 1/1 및 1/0)로 용리시키는 실리카 겔 컬럼에서 크로마토그래피에 의해 분리하였다. 생성물 함유 분획을 조합하고, 회전 증발에 의해 용매를 제거하여 밝은 갈색의 진한 오일을 얻었다. 진한 오일에 메탄올 (500 ml)을 첨가하고 혼합물을 주위 조건에서 2시간 동안 교반하였다. 그 시간 동안 다량의 백색 침전물이 형성되었다. 여과에 의해 생성물을 수집하고, 메탄올로 세척하고, 공기 중에서 건조하였다. 수율은 14.1 g (69.3%)이었고, 순도는 UPLC 분석에 의하면 95%였다.

[0220] c. 4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)다이아닐린

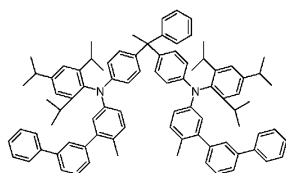
[0221] 1 L 둥근 바닥 플라스크 내의 상기 고체 (14.0 g, 23.54 mmol)에 교반하면서 THF (200 ml)를 첨가하였다. HCl 수용액(2.5 M, 40 ml)을 천천히 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 에테르 (200 ml)로 추출하였다. 수성 층을 분리하고 NaOH를 첨가하여 알칼리성으로 만들고 에테르 (2×150 ml)로 추출하였다. 에테르 추출물을 조합하고, 포화 염수로 세척하고, 주위 온도에서 3시간 동안 MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다. 여과 후에, 회전 증발에 의해 용매를 제거하여 밝은-갈색 오일을 얻었다. 헥산/DCM 구배 (1/1, 1/0)로 먼저 용리시키고, 이어서 MeOH/DCM (1/9)로 용리시키는 실리카 겔 컬럼에서 조 생성물을 분리하였다. 생성물 함유 분획을 수집하고 회전 증발에 의해 용매를 제거하여 무색의 진한 오일을 얻었다. DCM/헥산으로 결정화하여 생성물을 밝은 황색 결정질 물질로서 얻었다. 수율은 5.75 g (90%)이었다. NMR 스펙트럼은 생성물의 구조와 일치한다.

[0222] d. N,N'-(4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)비스(4,1-페닐렌))비스(2,4,5-트라이메틸-N-(2,4,5-트라이메틸페닐)아닐린)

[0223] 트라이 박스에서, 4,4'-(사이클로헥산-1,1-다이일)다이아닐린 (6.75 g, 25.09 mmol), 1-브로모-2,4,5-트라이메틸벤젠 (21.19 g, 105.36 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.41 g, 2.01 mmol) 및 Pd2(DBA)<sub>3</sub> (0.92 g, 1.00 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에서 조합하고 450 ml의 건조 톨루엔에 용해시켰다. 용액을 1분 동안 교반한 다음 소듐 tert-부톡사이드 (10.61 g, 110.38 mmol) 및 50 ml의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 18시간 동안 80℃로 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 클로로포름으로 세척하여 여과하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하고, 잔류물을 헥산 중 클로로포름의 구배 (0 내지 25%)를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해서 추가로 정제하였다. 생성물 함유 분획을 수집하고 조합하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 조 생성물을 DCM (100 ml)에 용해시키고 메탄올 (700 ml) 중에 침전시켜 17.47 g (94%) 생성물을 백색 분말로서 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)은 구조와 일치한다.

[0224] 실시예 5

[0225] 본 실시예는 화학식 III을 갖는 트리아릴아민 화합물, N,N'-(4,4'-(1-페닐에탄-1,1-다이일)비스(4,1-페닐렌))비스(3'-페닐-6-메틸-N-(2,4,6-트리아이소프로필페닐)바이페닐-3-아민, 화합물 4의 제조를 예시한다.



화합물 4

[0226]

[0227] 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 Pd(OAc)<sub>2</sub> 및 S-Phos (0.12 g, 0.29 mmol) 및 다이옥산 (10 ml)을 첨가하였다. 교반하면서, 시스템을 10분 동안 질소로 퍼징하였다. 별도의 플라스크에서, 물 (0.004 g, 0.23 mmol)을 다이옥산 (2 ml)과 혼합하고 질소로 5분 동안 퍼징한 다음 촉매 용액에 첨가하였다. 혼합물을 100℃에서 1분 동안 가열하였고, 이때 색이 밝은 적색으로부터 어두운 흑색/적색으로 어두워졌다.

[0228] 2구 200 ml 둥근 바닥 플라스크에, 질소 하에서, N,N'-(4,4'-(1-페닐에탄-1,1-다이일)비스(4,1-페닐렌))비스(2,4,6-트리아이소프로필아닐린) (2.02 g, 2.91 mmol), 5- 및 다이옥산 (50 ml)을 첨가하였다. 교반하면서, 시스템을 10분 동안 질소로 퍼징하고, 이어서 촉매 용액을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 질소 하에서 3일 동안 110℃로 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 클로로포름으로 세척하여 여과하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하고, 잔류물을 헥산 중 클로로포름의 구배 (0 내지 31%)를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해서 추가로 정제하였다. 생성물 함유 분획을 수집하고 조합하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 다이클로로메탄 및 아세토니트릴로부터 반복적으로 결정화하여 0.34 g (10%)의 생성물을 백색 분말로서, UPLC 분석에 의하면 >99.9% 순도로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)은 구조와 일치한다.

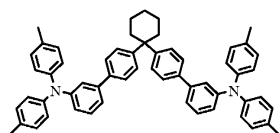
[0229] 실시예 6 내지 실시예 8 및 비교예 A 및 비교예 B

[0230] 이들 예는 소자에서의 신규 트리아릴아민 화합물의 성능을 예시한다.

[0231] (a) 재료:

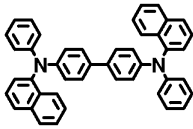
[0232] HIJ-1은 전기 전도성 중합체와 중합체성의 플루오르화된 설폰산의 수성 분산물이다. 그러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 및 제2005/0205860호, 및 국제특허 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0233] TAPC는 하기에 도시된 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산이다.



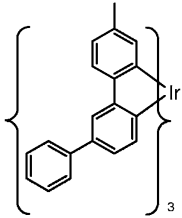
[0234]

[0235] NPB는 하기에 도시된 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘이다.



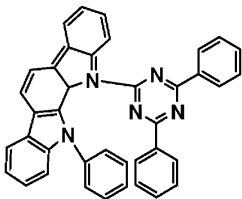
[0236]

[0237] 그린-1은 하기에 나타낸 구조를 갖는 유기금속 Ir 이미터이다.



[0238]

[0239] 호스트-1은 하기에 도시된 인돌로카르바졸 유도체이다. 그러한 재료는 유럽 특허 출원 공개 제2080762호에 기재되어 있다.



[0240]

[0241] ET-1은 트라이페닐렌 유도체이다.

[0242] ET-2는 금속 퀴놀레이트 유도체이다.

[0243] (b) 소자

[0244] 이들 실시예 및 비교예에서, 용액 처리 기술과 증착 기술의 조합에 의해 소자를 제조하였다. 80 nm 인듐 주석 산화물 ("ITO")을 갖는 기재를 애노드로서 사용하였다. HIJ-1을 수성 분산물로부터 스핀 코팅에 의해 적용하였다. 다른 재료들을 증발 침착에 의해 적용하였다.

[0245] 소자 구조는 다음과 같았다: 애노드: ITO (80 nm) 정공 주입 층: HIJ-1 (60 nm) 정공 수송 층: 표 2에 나타낸 재료 (20 nm) 전기활성 층: 호스트-1 중의 10% 그린-1 (66 nm)

[0246] 제1 전자 수송 층: ET-1 (5 nm) 제2 전자 수송 층: ET-2 (15 nm) 전자 주입 층: LiF (1 nm 침착됨) 캐소드: Al (100 nm)

[0247] 실시예 6에서, 정공 수송 재료는 화합물 3이다.

[0248] 실시예 7에서, 정공 수송 재료는 화합물 4이다.

[0249] 실시예 8에서, 정공 수송 재료는 화합물 1이다.

[0250] 비교예 A에서, 정공 수송 재료는 TAPC이다.

[0251] 비교예 B에서, 정공 수송 재료는 NPB이다.

[0252] OLED 샘플을 그의 (1) 전류-전압(I-V) 곡선, (2) 전계발광 방사휘도(radiance) 대 전압, 및 (3) 전계발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 특성화하였다. 3가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 제어하였다. 소정 전압에서의 소자의 전류 효율은, 소자를 작동하는 데 필요한 전류 밀도로 LED의 전계발광 방사휘도를 나눔으로써 결정한다. 단위는 cd/A이다. 이어서, 방출된 광의 램버시안(Lambertian) 분포를 가정하여, 전계발광 스펙트럼과 전류 효율(cd/A)로부터 외부 양자 효율(EQE)을 계산한다. 그 결과를 표 2에 나타냈다.

표 2

소자 결과

예	HTL	외부 양자 효율 @1000 니트	전류 효율 @1000 니트	색상 (x,y)
비교예 A	TAPC	21 %	77 cd/A	(0.337, 0.634)
비교예 B	NPB	17.9%	66.7 cd/A	(0.32, 0.647)
실시예 6	화합물 3	23 %	86 cd/A	(0.331, 0.638)
실시예 7	화합물 4	23.7 %	90 cd/A	(0.323, 0.644)
실시예 8	화합물 1	22.5 %	84 cd/A	(0.327, 0.64)

HTL는 정공 수송 층이고; x 및 y는 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 색 좌표이다.  
외부 양자 효율 및 전류 효율은 본 발명의 신규 트리아릴아민 화합물을 사용한 경우에 더 컸다.

[0253]

[0254]

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.

[0255]

상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 특허청구범위에 서 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.

[0256]

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.

[0257]

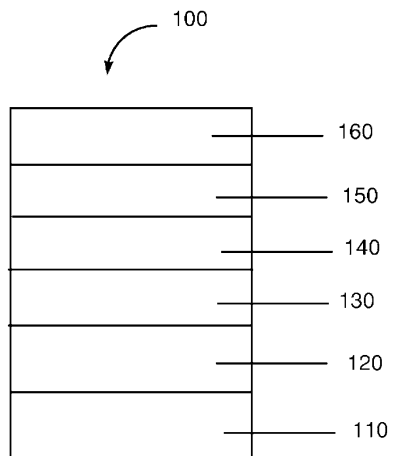
소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다.

[0258]

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

