(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월18일
(11) 등록번호 10-1545418
(24) 등록일자 2015년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7018271
(22) 출원일자(국제) 2011년12월13일
심사청구일자 2014년12월16일
(85) 번역문제출일자 2013년07월12일
(65) 공개번호 10-2014-0045304
(43) 공개일자 2014년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/064654
(87) 국제공개번호 WO 2012/082743
국제공개일자 2012년06월21일
(30) 우선권주장
61/422,267 2010년12월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008106063 A*
JP2005044791 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
가오, 웨이잉
미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 체인게이트 서클 223
헤론, 노만
미국 19711 델라웨어주 뉴어크 애플 로드 408
귀드리, 마크, 에이.
미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 아파트먼트 디 잉글우드 로드 1804
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 정현아

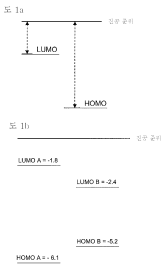
(54) 발명의 명칭 **전기활성 재료**

(57) 요 약

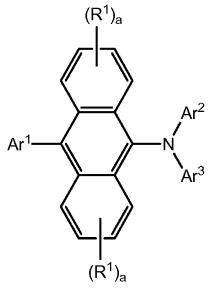
하기 화학식 I을 갖는 전기활성 화합물이 제공된다:

(뒷면에 계속)

대 표 도



[화학식 I]



상기 화학식에서, Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3은 동일하거나 상이하며 아릴 기이고; R^1은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 또는 아릴이고; a는 0 내지 4의 정수이다. 상기 화합물은 LUMO 준위가 -2.3 eV보다 더 깊으며 밴드 갭이 2.9 eV 이상이다.

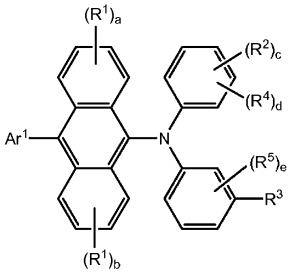
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 II:

[화학식 II]



(여기서,

Ar^1은 아릴 기이고;

R^1은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 또는 아릴이고;

R^2는 전자 흡인 기이고;

R^3은 카르바졸릴, 다이아릴아미노 또는 이들의 중수소화된 유사체이고;

R^4는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 전자 흡인 기, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고;

R^5는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 전자 흡인 기, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고;

a는 0 내지 4의 정수이고;

b는 0 내지 4의 정수이고;

c는 1 내지 5의 정수이고;

d는 0 내지 4의 정수이되, $c + d \leq 5$이고;

e는 0 내지 4의 정수임)을 가지고,

추가로, LUMO 준위가 -2.3 eV보다 더 깊으며 밴드 갭이 2.9 eV 이상인 전자-포획 전기활성 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, Ar^1은 페닐, 바이페닐, 나프틸, 바이나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 이들의 치환된 유도체, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고, 여기서 상기 치환된 유도체는 D, 알킬, 또는 아릴로부터 선택되는 치환체를 갖는 것인 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, Ar^1은 아미노산으로 치환되지 않은 것인 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, R^1은 D이고, a 및 b는 둘 모두 0보다 큰 화합물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, R^2는 시아노, 니트로, 또는 $-SO_2R$ (여기서, R은 알킬임)인 화합물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, d > 0이고, R^4는 전자 흡인 기인 화합물.

청구항 7

제6항에 있어서, R^4는 시아노, 니트로, 또는 $-SO_2R$ (여기서, R은 알킬임)인 화합물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, d = 0인 화합물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, e = 0인 화합물.

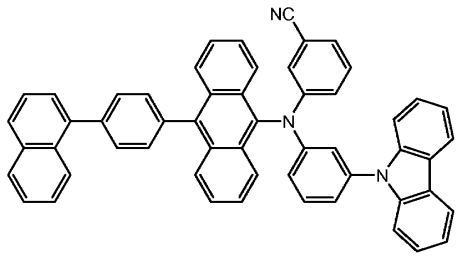
청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, d = 1이고, $R^2 = R^4 = CN$인 화합물.

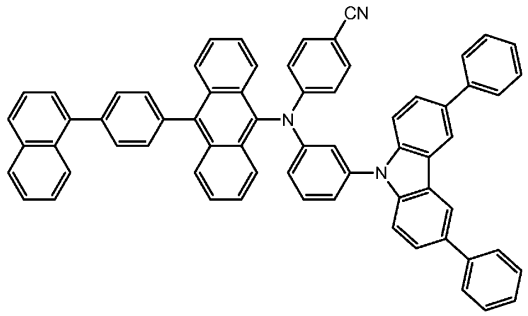
청구항 11

제1항에 있어서, 하기 화합물 B1 내지 화합물 B10으로부터 선택되는 화합물.

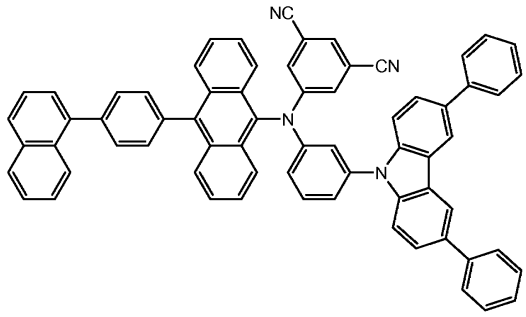
화합물 B1: LUMO = -2.45 eV; 밴드 갭 = 3.13 eV



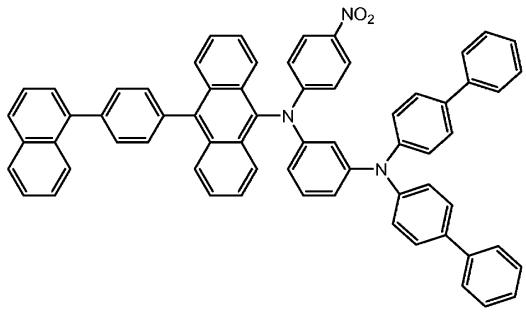
화합물 B2: LUMO = -2.52 eV; 밴드 갭 = 3.12 eV



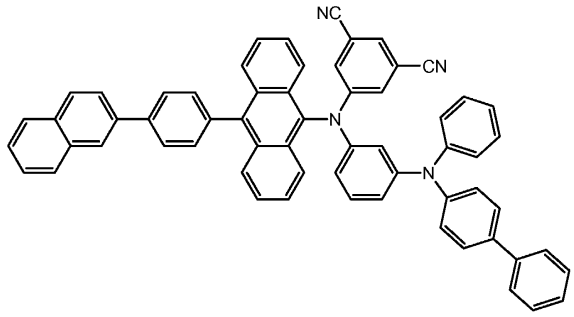
화합물 B3: LUMO = -2.64 eV; 밴드 갭 = 3.11 eV



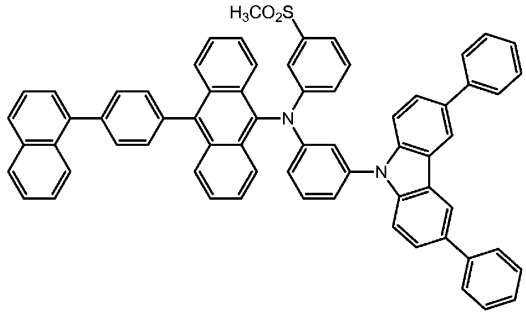
화합물 B4



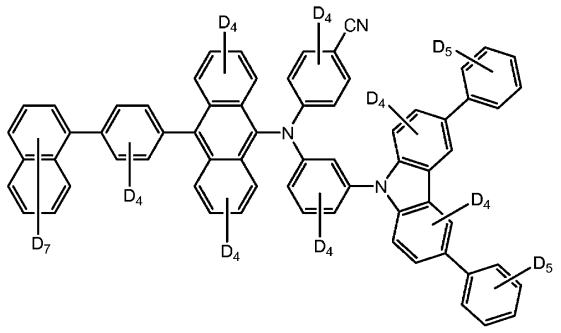
화합물 B5



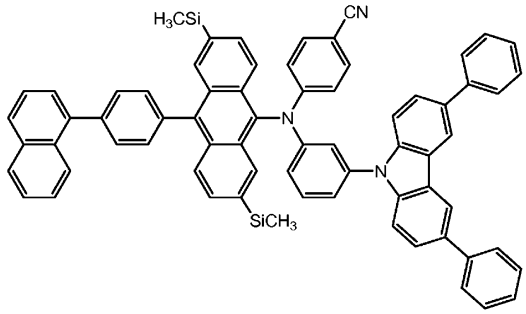
화합물 B6



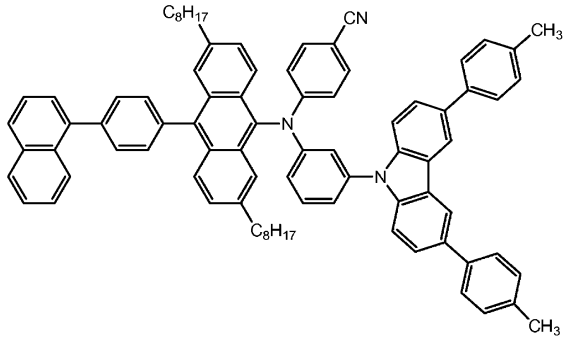
화합물 B7



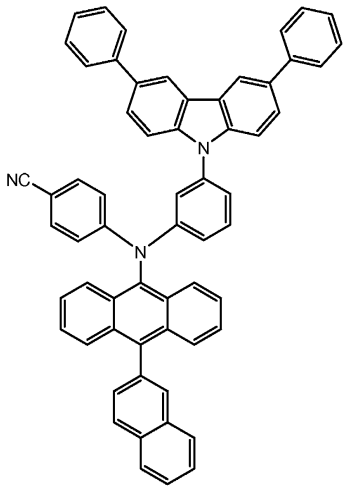
화합물 B8



화합물 B9



화합물 B10: LUMO = -2.54 eV; 밴드 갭 = 2.99 eV



청구항 12

제1 전기 접촉 층, 제2 전기 접촉 층, 및 제1 전기 접촉 층과 제2 전기 접촉 층 사이의 광활성 층을 포함하며, 광활성 층은 제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에서 정의된 것과 같은 화학식 II를 갖는 전자-포획 전기 활성 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자.

청구항 13

제12항에 있어서, 광활성 층은 화학식 II의 전기활성 화합물을 포함하며 호스트 재료를 추가로 포함하는 것인 소자.

청구항 14

제12항에 있어서, 광활성 층은 청색 발광 화합물, 호스트 재료, 및 전자 포획 재료로서 화학식 II를 갖는 화합물을 포함하는 것인 소자.

청구항 15

제14항에 있어서, 화학식 II를 갖는 화합물은 층의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 것인 소자.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원 데이터

[0002] 본 출원은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 2010년 12월 13일자로 출원된 미국 가출원 제61/422,267호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 전기활성 재료 및 그 합성에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

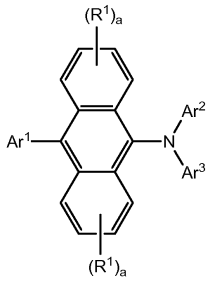
[0005] 발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 단순한 유기 분자, 예컨대 안트라센, 티아다이아졸 유도체 및 쿠마린 유도체가 전계발광을 나타내는 것으로 공지되어 있다. 일부 경우 이러한 소분자 재료는 도펀트로서 호스트 재료 내에 존재하여 가공 및/또는 전자 특성을 개선시킨다.

[0006] 새로운 전기활성 재료, 특히 청색을 방출하는 발광 화합물이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

[0007] 하기 화학식 I:

[0008] [화학식 I]

[0009] 

[0010] (여기서,

[0011] Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3은 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

[0012] R^1은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 또는 아릴이고;

[0013] a는 0 내지 4의 정수임)을 가지며,

[0014] 추가로, LUMO 준위가 -2.3 eV보다 더 깊으며 밴드 갭이 2.9 eV 이상인 전기활성 재료가 제공된다.

[0015] 제1 전기 접촉 층, 제2 전기 접촉 층 및 이들 층 사이의 광활성 층을 포함하며, 광활성 층은 상기 전기활성 재료를 포함하는 유기 전자 소자가 또한 제공된다.

[0016] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 특허청구범위에서 한정되는 본 발명을 제한하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0017] 실시 형태들은, 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 돕기 위해 수반되는 도면에서 설명된다.

<도 1a>

도 1a는 HOMO 및 LUMO 준위를 나타내는 다이어그램.

<도 1b>

도 1b는 두가지 상이한 재료에 대한 HOMO 및 LUMO 준위를 나타내는 다이어그램.

<도 1c>

도 1c는 밴드 갭을 나타내는 다이어그램.

<도 2>

도 2는 유기 발광 소자의 일례를 나타내는 도면.

<도 3>

도 3은 유기 발광 소자의 다른 예를 나타내는 도면.

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 돕기 위해 다른 대상에 비해 과장될 수도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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.

[0019] 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 다루며, 전기활성 재료, 합성, 소자에 대해 이어지고, 마지막으로 실시예가 이어진다.

[0020] 1. 용어의 정의 및 해설

[0021] 이하에서 기술되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 일부 용어를 정의하거나 해설하기로 한다.

[0022] 용어 "알콕시"는, 산소를 통해 부착되는, 화학식 -OR (여기서, R은 알킬임)을 갖는 기를 의미하고자 하는 것이다.

[0023] 용어 "알킬"은 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것으로, 선형, 분지형 또는 환형 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

[0024] 용어 "방향족 화합물"은 비편재된 pi 전자를 갖는 적어도 하나의 불포화 환형 기를 포함하는 유기 화합물을 의미하고자 하는 것이다.

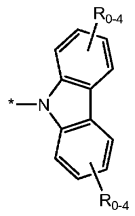
[0025] 용어 "아릴"은 하나의 부착 지점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 이 용어는 단일 고리를 갖는 기, 및 단일 결합에 의해 연결될 수 있거나 또는 함께 융합될 수 있는 다중 고리를 갖는 기를 포함한다. 이 용어는 헤테로아릴을 포함하고자 하는 것이다. 용어 "아릴렌"은 2개의 부착 지점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는다.

[0026] 용어 "아릴옥시"는, 산소를 통해 부착되는, 화학식 -OAr (여기서, Ar은 아릴임)을 갖는 기를 의미하고자 하는 것이다.

[0027] 용어 "바이나프틸"은 단일 결합에 의해 연결된 2개의 나프탈렌 유닛을 갖는 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 바이나프틸 기는 1,1-바이나프틸이고, 이는 3-, 4-, 또는 5-위치에서 부착되며; 일부 실시 형태에서는 1,2-바이나프틸이고, 이는 1-나프틸 부분 상의 3-, 4- 또는 5-위치에서 또는 2-나프틸 부분(moiety) 상의 4- 또는 5-위치에서 부착되며; 다른 실시 형태에서는 2,2-바이나프틸이고, 이는 4- 또는 5-위치에서 부착된다.

[0028] 용어 "바이페닐"은 단일 결합에 의해 연결된 2개의 페닐 유닛을 갖는 기를 의미하고자 하는 것이다. 이 기는 2-, 3- 또는 4-위치에서 부착될 수 있다.

[0029] 용어 "카르바졸릴"은 치환 기

[0030] 

[0031] (여기서, R은 D, 알킬, 또는 아릴이고, 별표(asterisk)는 부착 지점을 나타냄)를 지칭한다.

[0032] 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 수송 층, 재료, 부재 또는 구조체"는 주요 기능이 발광인 층, 재료, 부재 또는 구조체를 포함하는 것을 의도하지 않는다.

[0033] 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.

[0034] 용어 "도펀트"는, 호스트 재료를 포함하는 층 내부에서, 그러한 재료의 부재 하에서의 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선(radiation)의 방출, 수용, 또는 여과의 파장(들)과 비교하여 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선의 방출, 수용, 또는 여과의 목표 파장(들)을 변경시키는 재료를 의미하고자 한다.

[0035] 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(planarization) 재료, 절연 재료, 및 환경 장벽 재료가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0036] 용어 "전자 공여"(electron-donating)는, 치환기를 지칭할 때, 방향족 고리의 전자 밀도를 증가시키는 기를 의미하고자 하는 것이다.

[0037] 용어 "전자 흡인"(electron-withdrawing)은, 치환기를 지칭할 때, 방향족 고리의 전자 밀도를 감소시키는 기를 의미하고자 하는 것이다.

[0038] 접두사 "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자로 대체되었음을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 상이한 원자는 N, O 또는 S이다.

[0039] 용어 "호스트 재료"는 도펀트가 첨가될 수 있는, 보통 층 형태인, 재료를 의미하고자 한다. 호스트 재료는 전자적 특성(들) 또는 방사선을 방출, 수용 또는 여과하는 능력을 갖거나 갖지 않을 수 있다.

[0040] 용어 "발광 재료" 및 "이미터"(emitter)는 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화될 때 광을 방출하는 재료를 의미하고자 하는 것이다. 용어 "청색 발광 재료"는 대략 400 내지 500 nm 범위의 파장에서 방출 최대값을 갖는 방사선을 방출할 수 있는 재료를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 청색 광은 C.I.E. 색도 스케일(Commision Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 색좌표가 x = 0.1 내지 0.2 및 y = 0.01 내지 0.3이다.

[0041] 용어 "층"은 용어 "필름"과 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 서브픽셀(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착, 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 포함한, 임의의 종래의 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 연속 침착 기술은 스핀 코팅, 그라비어 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 스프레이 코팅, 및 연속 노즐 코팅 또는 인쇄를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 불연속 침착 기술은 잉크젯 인쇄, 그라비어 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0042] 용어 "유기 전자 소자" 또는 때때로 단지 "전자 소자"는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 하는 것이다.

[0043] 용어 "광활성"은 (발광 다이오드 또는 화학 전지에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화될 때 광을 방출하거나 또는 방사 에너지에 응답하고 (광검출기 또는 광전지에서와 같이) 인가된 바이어스 전압의 존재 또는 부재 하에 신호를 발생시키는 재료 또는 층을 지칭한다.

[0044] 용어 "실록산"은 R_3SiO- 기를 지칭하며, 여기서, R은 H, D, C1-20 알킬, 플루오로알킬, 또는 아릴이다. 일부 실시 형태에서, R 알킬 기 내의 하나 이상의 탄소가 Si로 대체된다.

[0045] 용어 "실릴"은 R_3Si- 기를 지칭하며, 여기서, R은 H, D, C1-20 알킬, 플루오로알킬, 또는 아릴이다. 일부 실시 형태에서, R 알킬 기 내의 하나 이상의 탄소가 Si로 대체된다.

[0046] 모든 기는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 할라이드, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 실릴, 실록산, 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0047] 에너지 준위가 도 1a 내지 도 1c에 나타나 있다. 용어 "HOMO"는 최고 점유 분자 궤도함수(highest occupied molecular orbital)를 지칭한다. 도 1a에 설명되는 바와 같이, HOMO 에너지 준위는 진공 준위에 대하여 측정된다. 통상적으로, HOMO는 음의 값으로 주어지며, 즉, 진공 준위가 0으로서 설정되고, 결합된 전자 에너지 준위는 이것보다 더 깊다. 용어 "LUMO"는 최저 비점유 분자 궤도함수(lowest unoccupied molecular orbital)를 지칭한다. 도 1a에 설명되는 바와 같이, LUMO 에너지 준위는 진공 준위에 대하여 eV 단위로 측정된다. 통상적으로, LUMO는 음의 값으로 주어지며, 즉, 진공 준위가 0으로서 설정되고, 결합된 전자 에너지 준위는 이것보다 더 깊다. "더 얕은"은 에너지 준위가 진공 준위에 더 가까움을 의미한다. 이는 도 1b에 나타나 있는데, 여기서, HOMO B는 HOMO A보다 더 얕다. "더 깊은"은 에너지 준위가 진공 준위로부터 더 멀리 떨어져 있음을 의미한다. 이는 도 1b에 나타나 있는데, 여기서 LUMO B는 LUMO A보다 더 깊다. 용어 "밴드 갭"은, 도 1c에 나타나 있는 바와 같이, 재료의 HOMO 준위와 LUMO 준위 사이의 에너지 차이를 말한다. 밴드 갭은 eV 단위의 양수로서 보고된다.

[0048] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 더욱이, 달리 표현되어 언급되지 않는 한, "또는"은 포함적인 의미이고 제한적인 의미가 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 B 모두가 참(또는 존재함).

[0049] 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.

[0050] 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.

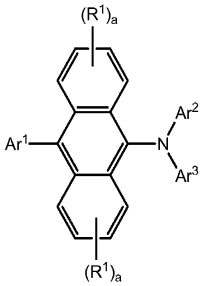
[0051] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체적으로 참고로 본 명세서에 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯하여 본 명세서가 좌우할 것이다. 게다가, 재료, 방법 및 예는 단지 예시적인 것이며, 한정하고자 하는 것이 아니다.

[0052] 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.

[0053] 2. 전기활성 재료

[0054] 본 명세서에 기재된 신규한 전기활성 재료는 하기 화학식 I:

[0055] [화학식 I]



[0056]

[0057] (여기서,

[0058] Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3은 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

[0059] R^1은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 또는 아릴이고;

[0060] a는 0 내지 4의 정수임)을 가지며;

[0061] 추가로, 화합물은 LUMO 준위가 -2.3 eV보다 더 깊으며 밴드 갭이 2.9 eV 이상이다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물은 전자-포획(electron-trapping) 재료로서 유용하다. 청색 서브픽셀 스택에서의 전자 흐름을 감소시키기 위한 시도로 전자 포획제 재료가 표준 청색 방출 시스템에 첨가되어 왔다. 이들 재료는, 음전하를 가두고 스택을 통한 전자 흐름을 지연시키는, 깊게 자리하는 LUMO 위치를 갖는다. 이는 전하 균형이 다시 조정되게 하며 소자의 수명을 유의하게 개선한다. 그러나, 종래의 그러한 재료들 (예를 들어, C60)은 모두, 허용불가능한 양자 효율의 강하를 야기하는, 청색 여기자(exciton)의 강력한 소광(quenching)을 겪어 왔다. 넓은 갭 (재료가 청색 광자에 대한 소광제(quencher)가 아니도록 하는 여기자 에너지)과 함께 깊은 LUMO (강력한 전자 포획)를 갖는 재료가 바람직하다.

[0063] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물은 LUMO 준위가 -2.4 eV보다 더 깊고; 일부 실시 형태에서 -2.5 eV보다 더 깊다. 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물은 밴드 갭이 3.0 eV이상이고; 일부 실시 형태에서, 3.1 eV 이상이다.

[0064] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물은 방출 재료로서 유용하다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 청색 방출 재료이다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 호스트 재료 내에 도펀트로서 사용될 수 있다.

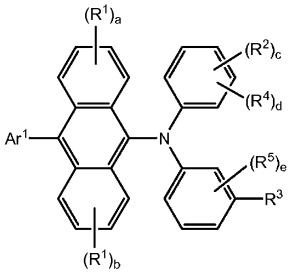
[0065] 일부 실시 형태에서, 화학식 I을 갖는 화합물은 중수소화된다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 10% 이상 중수소화된다. "% 중수소화된" 또는 "% 중수소화"란, 수소+중수소의 총합에 대한 중수소의 비를 의미하며, 백분율로 표시된다. 중수소는 동일하거나 상이한 기 상에 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 20% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 30% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 50% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 70% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서, 90% 이상 중수소화되고, 일부 실시 형태에서, 100% 중수소화된다.

[0066] 일부 실시 형태에서, Ar^1은 페닐, 바이페닐, 나프틸, 바이나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 이들의 치환된 유도체, 또는 이들의 중수소화된 유사체이다. 일부 실시 형태에서, 치환된 유도체는 D, 알킬, 아릴, 이들의 중수소화된 유사체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환체를 갖는다. Ar^1은 아미노 기로 치환되지 않는다.

[0067] 일부 실시 형태에서, Ar^2 및 Ar^3은 페닐, 바이페닐, 나프틸, 바이나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 카르바졸릴페닐, 다이아릴아미노페닐, 이들의 치환된 유도체, 또는 이들의 중수소화된 유사체이며, 여기서, 적어도 하나의 치환체는 전자 흡인 기("EWG")이다. 일부 실시 형태에서, EWG는 플루오로, 시아노, 니트로, $-SO_2R$이고, 여기서, R은 알킬 또는 퍼플루오로알킬, 또는 이들의 중수소화된 유사체이다.

[0068] 일부 실시 형태에서, 화학식 I의 화합물은 화학식 II에 의해 추가로 설명될 수 있다:

[0069] [화학식 II]

[0070] 

[0071] 여기서,

[0072] Ar^1은 아릴 기이고;

[0073] R^1은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬 또는 아릴이고;

[0074] R^2는 전자 흡인 기이고;

[0075] R^3은 H, D, 카르바졸릴, 다이아릴아미노, 전자 흡인 기, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고;

[0076] R^4는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 전자 흡인 기, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고;

[0077] R^5는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 전자 흡인 기, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고;

[0078] a는 0 내지 4의 정수이고;

[0079] b는 0 내지 4의 정수이고;

[0080] c는 1 내지 5의 정수이고;

[0081] d는 0 내지 4의 정수이되, $c + d \leq 5$이고;

[0082] e는 0 내지 4의 정수이다.

[0083] 화학식 II의 화합물은 LUMO 준위가 -2.3 eV보다 더 깊고 밴드 갭이 2.9 eV 이상이다.

[0084] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, Ar^1은 페닐, 바이페닐, 나프틸, 바이나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 이들의 치환된 유도체, 또는 이들의 중수소화된 유사체이다. 일부 실시 형태에서, 치환된 유도체는 D, 알킬, 아릴, 이들의 중수소화된 유사체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환체를 갖는다. Ar^1은 아미노 기로 치환되지 않는다.

[0085] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, R^1은 D이고 a 및 b는 둘 모두 0보다 크다. 일부 실시 형태에서, R^1은 D이고 $a = b = 4$이다. 일부 실시 형태에서, $a = b = 0$이다.

[0086] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, R^2는 시아노, 니트로, 또는 $-SO_2R$이고, 여기서, R은 알킬이다.

[0087] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, R^3은 카르바졸릴, 다이페닐아미노, 또는 이들의 중수소화된 유사체이다.

[0088] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, $d > 0$이고 R^4는 EWG이다. 일부 실시 형태에서, R^4는 시아노, 니트로, 또는 $-SO_2R$이고, 여기서, R은 알킬이다. 일부 실시 형태에서, $d = 0$이다.

[0089] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, $e = 0$이다.

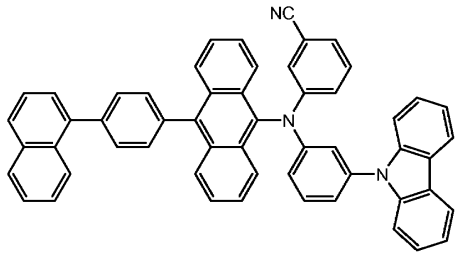
[0090] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, d = 1이고 R^2 = R^4 = CN이다.

[0091] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, 하기한 것들의 임의의 조합이 존재할 수 있다: (i) Ar^1은 페닐, 바이페닐, 나프틸, 바이나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 이들의 치환된 유도체, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고, 여기서, Ar^1은 아미노 치환체를 갖지 않음; (ii) R^1은 D이고 a 및 b는 둘 모두 0보다 큼; (iii) R^2는 시아노, 니트로, 또는 $-SO_2R$이고, 여기서, R은 알킬임; (iv) R^3은 카르바졸릴, 다이페닐아미노, 또는 이들의 중수소화된 유사체임; (v) d > 0이고 R^4는 EWG임; 및 (vi) e = 0임. 일부 실시 형태에서, R^4는 시아노, 니트로, 또는 $-SO_2R$이고, 여기서, R은 알킬이다.

[0092] 화학식 II의 일부 실시 형태에서, d = 0이고, 추가로, 하기한 것들의 임의의 조합이 존재할 수 있다: (i) Ar^1은 페닐, 바이페닐, 나프틸, 바이나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 이들의 치환된 유도체, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고, 여기서, Ar^1은 아미노 치환체를 갖지 않음; (ii) R^1은 D이고 a 및 b는 둘 모두 0보다 큼; (iii) R^2는 시아노, 니트로, 또는 $-SO_2R$이고, 여기서, R은 알킬임; (iv) R^3은 카르바졸릴, 다이페닐아미노, 또는 이들의 중수소화된 유사체임; (v) d > 0이고 R^4는 EWG임; 및 (vi) e = 0임.

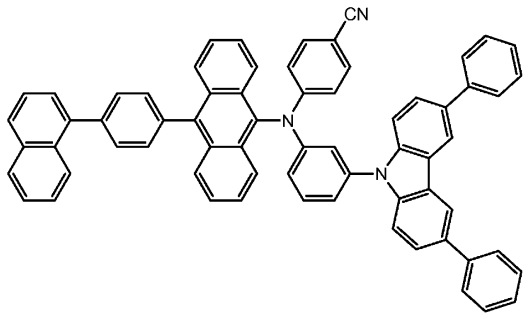
[0093] 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 재료의 예에는, 하기에 나타낸 화합물 B1 내지 화합물 B11이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 열거된 LUMO 및 밴드 갭 값을 계산하였다. 모든 계산은 가우시안(Gaussian) 03 연관 프로그램(suite of programs)(*가우시안 03*, 개정판 D.01; 미국 코네티컷주 월링포드 소재의 가우시안 인크.(Gaussian, Inc.), 2004) 내의 밀도 범함수 이론(DFT: density functional theory) 방법으로 수행하였다. 먼저 BP86/6-31G+IrMWB60 수준에서 분자 구조를 최적화한 후, 이들 구조가 확실히 평형 구조였음을 보장하기 위하여 이러한 동일 계산 수준에서 후속의 분석 진동 주파수 계산에 사용하였다. 여기-상태 계산을 위해서는, B3LYP/6-31G+IrMWB60 수준에서의 시간-의존성 DFT(TDDFT)가 최초 7개의 단일항 및 삼중항 에너지 전이의 계산에 있어서 만족스럽다는 것이 선험적으로 입증되어 있다. 이들 분자에 대한 HOMO 및 LUMO 값을 얻기 위하여, B3LYP/6-31+G(d)+IrMWB60 수준을 사용하였다.

[0094] 화합물 B1: LUMO = -2.45 eV; 밴드 갭 = 3.13 eV



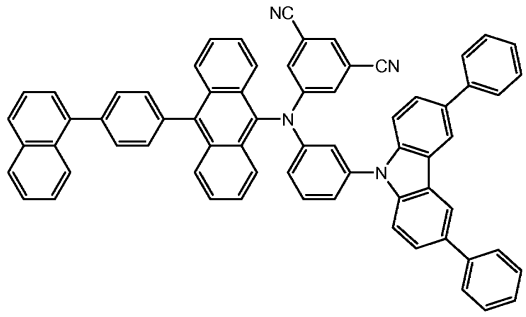
[0095]

[0096] 화합물 B2: LUMO = -2.52 eV; 밴드 갭 = 3.12 eV



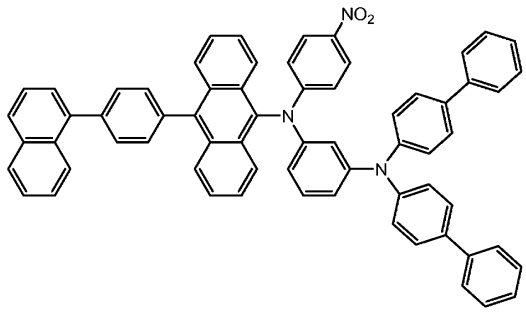
[0097]

[0098] 화합물 B3: LUMO = -2.64 eV; 밴드 갭 = 3.11 eV



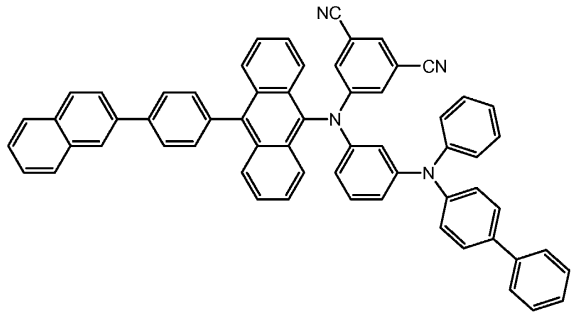
[0099]

[0100] 화합물 B4



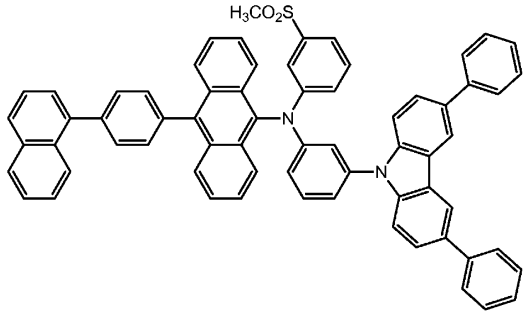
[0101]

[0102] 화합물 B5



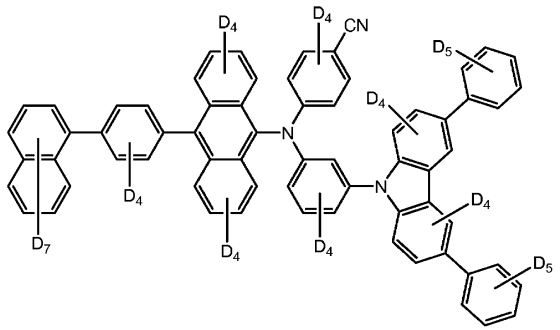
[0103]

[0104] 화합물 B6



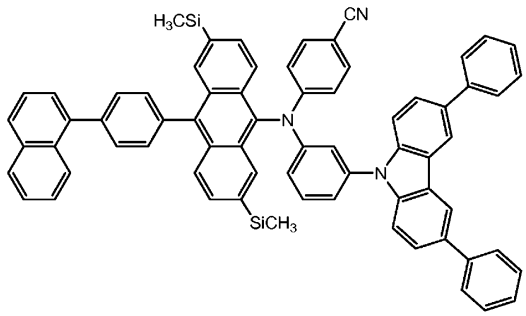
[0105]

[0106] 화합물 B7



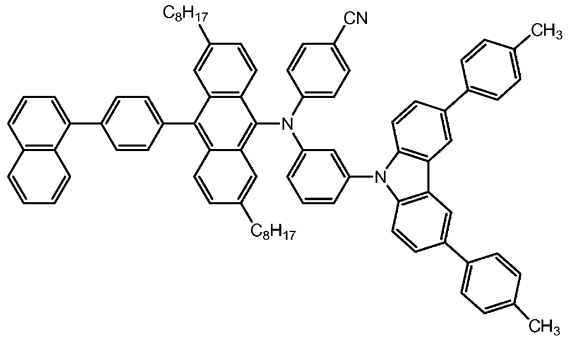
[0107]

[0108] 화합물 B8



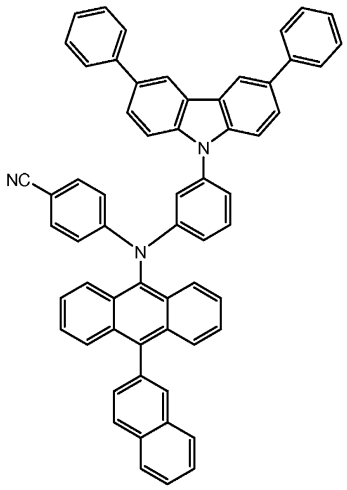
[0109]

[0110] 화합물 B9



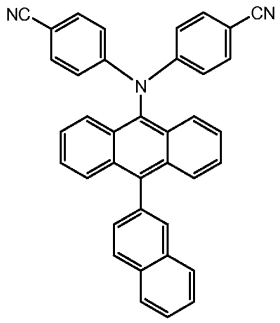
[0111]

[0112] 화합물 B10: LUMO = -2.54 eV; 밴드 갭 = 2.99 eV



[0113]

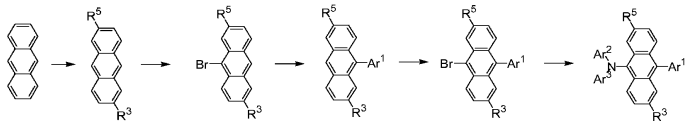
[0114] 화합물 B11: LUMO = -2.68 eV; 밴드 갭 = 3.18 eV



[0115]

[0116] 3. 합성

[0117] 본 명세서에 기재된 전기활성 재료는 일반적으로 하기 도식(scheme)에 따라 제조된다:



[0118]

[0119] R^3이 R^5와 동일한 경우, 제1 단계는 적절한 알코올, 예를 들어, t-부탄올, 1-아다만탄올 또는 1-메틸사이클로헥산올을 사용하여 프리델 크라프츠 화학반응(Friedel Crafts chemistry)을 이용하여 안트라센을 알킬화하는 것을 포함한다. 이는 일반적으로 가열하면서 순수한 트라이플루오로아세트산과 같은 용매 중에서 실시할 수 있으며, 분리 및 크로마토그래피 정제가 이어진다. 일부 화합물의 경우, 치환된 안트라센, 예를 들어, 2-t-부틸안트라센은 구매가능하다.

[0120] 이어서, 치환된 안트라센을, 예를 들어, CCl_4 중 N-브로모석신아미드를 사용하여, 모노브롬화시킬 수 있다.

[0121] 이어서, 브롬화된 생성물을, Pd 촉매를 사용하여 스즈키(Suzuki) 유형 반응으로, 적절한 아릴 보론산과 반응시킨다.

[0122] 이어서, 생성물을, CCl_4 중 Br_2를 사용하여 다시 브롬화시킨다.

[0123] 이어서, 브롬화된 생성물은 Pd 촉매를 사용하여 적절한 아민과 반응시킨다. Pd 촉매 아미노화(Pd catalyzed amination)에 의해서 아민 자체를 또한 제조할 수 있다.

[0124] R^3이 R^5와 동일하며 이들이 알콕시 기인 경우에, 2,6-다이하이드록시안트라퀴논의 에테르화, 이어서 수소화물 환원에 의해서 치환된 안트라센 중간체를 제조할 수 있다.

[0125] 4. 소자

[0126] 본 명세서에 기재된 전기활성 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, 조명 장치, 조명 기기(luminaire), 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)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0127] 유기 전자 소자 구조의 일례를 도 2에 도시한다. 소자(100)는 제1 전기 접촉 층인 애노드 층(110)과 제2 전기 접촉 층인 캐소드 층(160), 및 그 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.

[0128] 층(120 내지 150)을 개별적으로 그리고 집합적으로 활성 층이라고 지칭한다.

[0129] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 도 3에 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.

[0130] 일 실시 형태에서, 다양한 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 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이며; 정공 수송 층(120)은 50 내지 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이며; 광활성 층(130)은 10 내지 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이며; 층(140)은 50 내지 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이며; 캐소드(150)는 200 내지 10000 Å이고 일 실시 형태에서는 300 내지 5000 Å이다. 소자 내의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)의 위치, 즉 소자의 발광 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

[0131] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물은 청색 방출 색을 갖는, 광활성 층(140) 내의 방출 재료로서 유용하다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 호스트 재료 내에 도펀트로서 사용될 수 있다.

[0132] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물은 광활성 층(140)에서 전자-포획 재료로서 유용하다.

[0133] a. 광활성 층

[0134] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 호스트 재료, 및 도펀트로서의 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 호스트 재료가 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 호스트 재료, 및 도펀트로서의 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 제1 호스트 재료, 제2 호스트 재료, 및 도펀트로서의 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물로 본질적으로 이루어진다. 도펀트 대 총 호스트 재료의 중량 비는 5:95 내지 70:30의 범위이고; 일부 실시 형태에서, 90:10 내지 80:20의 범위이다.

[0135] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 청색 발광 화합물, 호스트 재료, 및 전자-포획 재료로서의 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 청색 발광 화합물, 호스트 재료, 및 전자-포획 재료로서의 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물로 본질적으로 이루어진다. 화학식 I 또는 화학식 II의 전자-포획 재료는, 층의 총 중량을 기준으로, 1 내지 10 중량%의 양으로; 일부 실시 형태에서,

2 내지 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 호스트는 비스-축합 환형 방향족 화합물이다.

[0137] 일부 실시 형태에서, 호스트는 안트라센 유도체 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 하기 화학식을 갖는다:

[0138] An - L- An

[0139] 여기서,

[0140] An은 안트라센 부분이고;

[0141] L은 2가 연결기이다.

[0142] 이 화학식의 일부 실시 형태에서, L은 단일 결합, -O-, -S-, -N(R)-, 또는 방향족 기이다. 일부 실시 형태에서, An은 모노- 또는 다이페닐안트릴 부분이다.

[0143] 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:

[0144] A - An - A

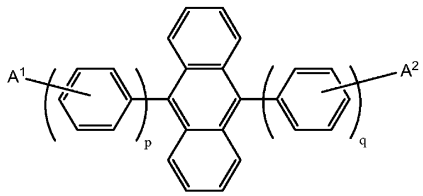
[0145] 여기서,

[0146] An은 안트라센 부분이고;

[0147] A는 방향족 기이다.

[0148] 일부 실시 형태에서, 호스트는 다이아릴안트라센이다. 일부 실시 형태에서는 화합물이 대칭이고 일부 실시 형태에서는 화합물이 비대칭이다.

[0149] 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:

[0150] 

[0151] 여기서,

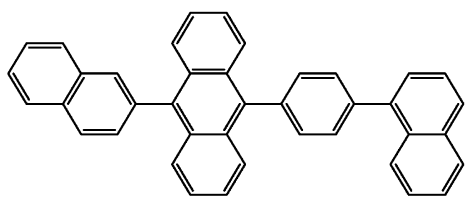
[0152] A^1 및 A^2는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 H, 방향족 기, 및 알케닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 A는 하나 이상의 융합 방향족 고리를 나타낼 수 있고;

[0153] p 및 q는 동일하거나 상이하며 1 내지 3의 정수이다.

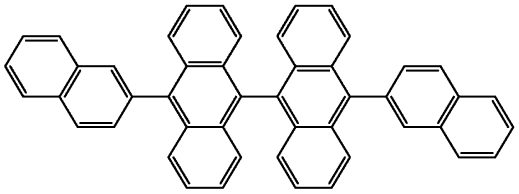
[0154] 일부 실시 형태에서, 안트라센 유도체는 비대칭이다. 일부 실시 형태에서, p = 2이고 q = 1이다. 일부 실시 형태에서, A^1 및 A^2 중 적어도 하나는 나프틸 기이다.

[0155] 일부 실시 형태에서, 호스트는

[0156] H1

[0157] 
,

[0158] H2

[0159] 
,

[0160] 이들의 중소소화된 유도체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0161] 다른 청색 발광 재료의 예에는 다이아릴안트라센, 다이아미노크라이센, 다이아미노피렌, 및 폴리플루오렌 중합체가 포함되나, 이로 한정되지 않는다. 청색 발광 재료는, 예를 들어 미국 특허 제6,875,524호 및 미국 특허 출원 공개 제2007-0292713호 및 제2007-0063638호에 기재되어 있다.

[0162] b. 기타 소자 층

[0163] 소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 만들어질 수 있다.

[0164] 애노드(110)는 양전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 이는, 예를 들어 금속, 혼합된 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합된-금속 산화물을 함유하는 재료로 만들어질 수 있고, 또는 전도성 중합체 및 이의 혼합물일 수 있다. 적합한 금속에는 11족 금속, 4족, 5족 및 6족의 금속 및 8족 내지 10족 전이 금속이 포함된다. 애노드가 광투과성이라면, 12족, 13족 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물이 일반적으로 사용된다. 애노드는 또한 문헌[Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer, Nature vol. 357, pp 477 479 (11 June 1992)]에 기재된 바와 같이 유기 재료, 예컨대 폴리아닐린을 포함할 수 있다. 발생된 광의 관찰이 가능하도록, 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 적어도 부분적으로 투명해야 한다.

[0165] 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 이로 한정되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 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.

[0166] 정공 주입 층은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아풀발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은, 전하 전달 화합물 등을 포함할 수 있다.

[0167] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함한다.

[0168] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 콜로이드-형성 중합체 산으로 도핑된 전기 전도성 중합체의 수성 분산액으로부터 제조된다. 그러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 제2005/0205860호, 및 국제특허 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0169] 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), 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-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. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 정공 수송 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 중합체는 다이스티릴아릴 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 아센이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어

"아센"은 둘 이상의 오르토-융합된 벤젠 고리를 직선형 배열로 함유하는 탄화수소 부모 성분을 지칭한다. 다른 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (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 가교결합가능하다.

[0170] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도펀트를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도펀트로 도핑된다. p-도펀트의 예는, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이메탄(F4-TCNQ: tetrafluorotetracyanoquinodimethane) 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드(PTCDA: perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride)를 포함하나 이로 한정되지 않는다.

[0171] 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 (BAlq), 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토)하프늄 (HfQ) 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토) 지르코늄 (ZrQ)을 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물; 아졸 화합물, 예를 들어, 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; 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. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 층은 n-도펀트를 추가로 포함한다. N-도펀트 재료는 잘 알려져 있다. n-도펀트에는, 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속 염, 예를 들어 LiF, CsF, 및 Cs_2CO_3; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예를 들어, Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도펀트, 예를 들어, 류코 염료(leuco dye), 금속 착물, 예를 들어, $W_2(hpp)_4$(여기서 hpp는 1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도-[1,2-a]-피리미딘임) 및 코발토센, 테트라티아나프타센, 비스(에틸렌다이티오)테트라티아풀발렌, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼, 및 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼의 이량체, 올리고머, 중합체, 다이스피로 화합물 및 폴리사이클이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0172] 캐소드(160)는 전자 또는 음전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일 함수를 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 그의 조합을 사용할 수 있다.

[0173] 알칼리 금속-함유 무기 화합물, 예를 들어, LiF, CsF, Cs_2O 및 Li_2O, 또는 Li-함유 유기금속 화합물을 또한 유기 층(150)과 캐소드 층(160) 사이에 침착시켜 작동 전압을 낮출 수 있다. 이러한 층(도시하지 않음)을 전자 주입 층이라고 부를 수 있다.

[0174] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 주입되는 양전하의 양을 제어하고/하거나 층의 밴드 갭 매칭(band-gap matching)을 제공하거나, 보호층으로서 작용하는 층(도시되지 않음)이 애노드(110)와 정공 주입 층(120) 사이에 존재할 수 있다. 본 기술 분야에 알려져 있는 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 규소 옥시-나이트라이드, 플루오로카본, 실란, 또는 Pt와 같은 금속의 초박층(ultra-thin layer)이 사용될 수 있다. 대안적으로, 애노드 층(110), 활성 층(120, 130, 140, 및 150), 또는 캐소드 층(160)의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 담체 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층의 재료의 선택은 바람직하게는, 이미터 층 내의 양전하 및 음전하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정된다.

[0175] 각각의 기능 층은 하나 초과의 층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.

[0176] c. 소자 제작

[0177] 소자 층들은 증착, 액체 침착, 및 열전사를 포함하는 임의의 침착 기술 또는 기술들의 조합에 의해 형성될 수 있다.

[0178] 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.

[0179] 정공 주입 층은 그가 용해 또는 분산되어 있는 임의의 액체 매질로부터 침착될 수 있는데, 정공 주입 층은 상기 액체 매질로부터 필름을 형성할 것이다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 하나 이상의 유기 용매로 본질적으로

이루어진다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 물 또는 물과 유기 용매로 본질적으로 이루어진다. 정공 주입 재료는 액체 매질 중에 0.5 내지 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 정공 주입 층은 임의의 연속 또는 불연속 액체 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 정공 주입 층은 스핀 코팅에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 주입 층은 잉크젯 인쇄에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 주입 층은 연속 노즐 인쇄에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 주입 층은 슬롯-다이 코팅에 의해 적용된다. 액체 침착 후에, 액체 매질을 공기 중에서, 불활성 분위기에서, 또는 진공에 의해, 실온에서 또는 가열에 의해 제거할 수 있다.

[0180] 정공 수송 층은 그가 용해 또는 분산되어 있는 임의의 액체 매질로부터 침착될 수 있는데, 정공 수송 층은 상기 액체 매질로부터 필름을 형성할 것이다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 하나 이상의 유기 용매로 본질적으로 이루어진다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 물 또는 물과 유기 용매로 본질적으로 이루어진다. 일 실시 형태에서 유기 용매는 방향족 용매이다. 일 실시 형태에서, 유기 액체는 클로로포름, 다이클로로메탄, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 아니솔 및 그 혼합물로부터 선택된다. 정공 수송 재료는 0.2 내지 2 중량%의 농도로 액체 매질 중에 존재할 수 있다. 정공 수송 층은 임의의 연속 또는 불연속 액체 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 스핀 코팅에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 잉크젯 인쇄에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 연속 노즐 인쇄에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 슬롯-다이 코팅에 의해 적용된다. 액체 침착 후에, 액체 매질을 공기 중에서, 불활성 분위기에서, 또는 진공에 의해, 실온에서 또는 가열에 의해 제거할 수 있다.

[0181] 광활성 층은 그가 용해 또는 분산되어 있는 임의의 액체 매질로부터 침착될 수 있는데, 광활성 층은 상기 액체 매질로부터 필름을 형성할 것이다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 하나 이상의 유기 용매로 본질적으로 이루어진다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 물 또는 물과 유기 용매로 본질적으로 이루어진다. 일 실시 형태에서 유기 용매는 방향족 용매이다. 일 실시 형태에서, 유기 용매는 클로로포름, 다이클로로메탄, 톨루엔, 아니솔, 2-부탄온, 3-펜탄온, 부틸 아세테이트, 아세톤, 자일렌, 메시틸렌, 클로로벤젠, 테트라하이드로푸란, 다이에틸 에테르, 트라이플루오로톨루엔 및 그 혼합물로부터 선택된다. 광활성 재료는 0.2 내지 2 중량%의 농도로 액체 매질 중에 존재할 수 있다. 액체 매질에 따라 다른 중량 백분율의 광활성 재료를 사용할 수 있다. 광활성 층은 임의의 연속 또는 불연속 액체 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 광활성 층은 스핀 코팅에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 광활성 층은 잉크젯 인쇄에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 광활성 층은 연속 노즐 인쇄에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 광활성 층은 슬롯-다이 코팅에 의해 적용된다. 액체 침착 후에, 액체 매질을 공기 중에서, 불활성 분위기에서, 또는 진공에 의해, 실온에서 또는 가열에 의해 제거할 수 있다.

[0182] 전자 수송 층은 임의의 증착법에 의해 침착될 수 있다. 일 실시 형태에서, 이 층은 진공 하에 열증발에 의해 침착된다.

[0183] 전자 주입 층은 임의의 증착법에 의해 침착될 수 있다. 일 실시 형태에서, 이 층은 진공 하에 열증발에 의해 침착된다.

[0184] 캐소드는 임의의 증착법에 의해 침착될 수 있다. 일 실시 형태에서, 이 층은 진공 하에 열증발에 의해 침착된다.

[0185] 실시예

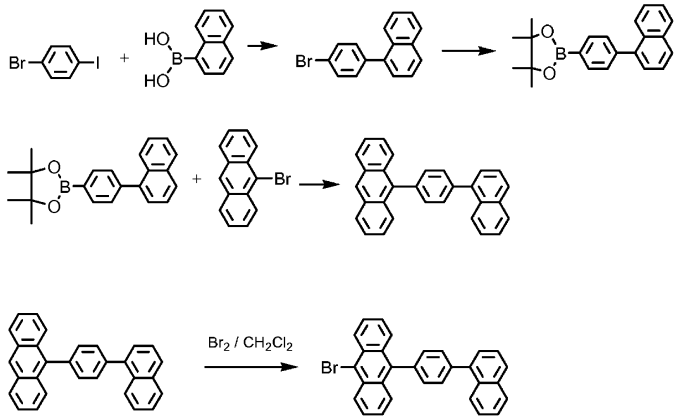
[0186] 본 명세서에 기재된 개념을 하기 실시예에서 추가로 설명할 것인데, 하기 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

[0187] 실시예 1.

[0188] 본 실시예는 화합물 B1의 제조를 예시한다.

[0189] (1a) 9-브로모-10-(4-(1-나프틸)페닐)-안트라센의 제조

[0190] 이 중간체는 하기 도식에 따라 제조할 수 있다:



[0191]

[0192] 질소-충전된 글러브 박스 내에서, 교반 막대가 있는 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 나프탈렌-1-일-1-보론산(14.2 g, 82.6 mmol), 1-브로모-2-요오도벤젠(25.8 g, 91.2 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀) 팔라듐(0)(1.2 g, 1.4 mmol), 탄산나트륨(25.4 g, 240 mmol), 및 톨루엔(120 mL)을 첨가하였다. 드라이 박스에서 꺼낸 후에, 반응 혼합물을 질소로 퍼지하고, 탈기된 물(120 mL)을 주사기에 의해 첨가하였다. 이어서, 반응 플라스크에 응축기를 갖추고, 반응물을 15시간 동안 환류시켰다. 반응을 TLC에 의해 모니터링하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 유기층을 분리하고, 수성층을 DCM으로 추출하였다. 유기 분획을 합하고, 용매를 감압 하에 제거하여 황색 오일을 수득하였다. 실리카 겔을 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 하여, 13.6 g의 투명한 오일(58%)을 수득하였다.

[0193] 자석 교반 막대, 질소 라인에 연결된 환류 응축기 및 오일 조가 장착된 1-리터 플라스크에 4-브로모페닐-1-나프탈렌(28.4 g, 10.0 mmol), 비스(피나콜레이트) 다이보론(40.8 g, 16.0 mmol), $Pd(dppf)_2Cl_2$(1.64 g, 2.0 mmol), 포타슘 아세테이트(19.7 g, 200 mmol), 및 DMSO(350 mL)를 첨가하였다. 혼합물을 15분 동안 질소로 버블링한 후, $Pd(dppf)_2Cl_2$(1.64 g, 0.002 mol)를 첨가하였다. 가공 동안에 혼합물은 암갈색(dark brown) 색상으로 점차 변하였다. 반응 혼합물을 질소 하에 18시간 동안 120℃ (오일조)에서 교반하였다. 냉각 후에, 혼합물을 얼음물에 붓고, 클로로포름 (3x)으로 추출하였다. 유기층을 물 (3x) 및 포화 염수 (1x)로 세척하고 MgSO4로 건조하였다. 여과 및 용매 제거 후에, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 상의 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물 함유 분획들을 합하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 생성된 백색 고체를 헥산/클로로포름으로부터 결정화하고 진공 오븐 내에 40℃에서 건조시켜 생성물을 백색 결정질 박편(45% 수율로 15.0 g)으로서 수득하였다. 1H 및 13C-NMR 스펙트럼은 예상 구조와 일치한다.

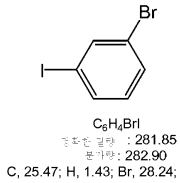
[0194] 보론산 에스테르를 톨루엔 중 9-브로모안트라센에 첨가한다. 여기에 Na_2CO_3, H_2O (120 mL), 및 4차 암모늄 화합물을 첨가한다. 혼합물을 질소로 버블링하고 Pd(PPh3)4를 첨가한다. 혼합물을 질소 분위기 하에 12시간 동안 환류시킨다. 냉각 후에, 반응 혼합물을 분리하고, 유기층을 물로 세척하고 분리하고, 건조하고 농축하고 MeOH에 부었다. 고체를 여과하여 황색 조 생성물을 수득하고, 이를 $CHCl_3$에 재용해시키고, MgSO4로 건조하고, 여과한다. 여과액을, 용리액으로서 단지 헥산을 사용하여 실리카 겔 상에서 정제하여, 백색 생성물을 수득한다.

[0195] CH2Cl2 중 9-(4-나프탈렌-1-일)페닐안트라센의 얼음조 냉각된 용액에, CH2Cl2에 용해된 브롬을 천천히 첨가한다. 반응이 즉시 일어나며 색상이 밝은 황색으로 변한다. Na2S2O3의 용액을 첨가하고 15분 동안 교반한다. 유기상을 분리하고, Na2CO3, 및 물로 세척한다. 유기상을 분리하고, 건조하고, 증발시키고, 메탄올에 붓고, 여과하여 9-브로모-10-(4-(1-나프틸)페닐)-안트라센을 수득한다.

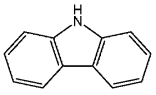
[0196] (1b) 3-(9-카르바졸릴)-페닐 브로마이드의 제조

[0197] 글로브 박스에서, 0.4 g의 Pd2DBA3 (DBA = 다이벤질리덴아세톤) 및 0.4 g의 DPPF (DPPF = 1,1 -비스(다이페닐포스피노)페로센) 및 4.3 g의 소듐 t-부톡사이드를 함께 혼합하고 200 mL 자일렌에 용해시켰다. 15분 동안 교반한 다음 25 g의 3-요오도-브로모벤젠을 첨가하였다. 15분 동안 교반한 다음 5 g의 카르바졸을 첨가하고 혼합물을 환류시켰다. 글로브 박스에서 공기 응축기를 사용하여 하룻밤 환류시켰다. 용액은 즉시는 어두운 자주색/갈색(dark purple/brown)이나 약 80℃에 도달 시에는 어두운 적갈색(dark reddish brown)이고 혼탁하다. 하

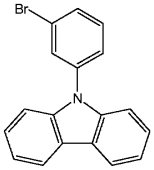
롯밤 환류에 가깝게 가열한 후, 용액은 어두운 갈색이며 투명하다. 글로브 박스 밖에서 회전식 증발기에서 증발시킨 다음, DCM에 용해시키고, DCM을 사용하여 (속슬렛에 적층된) 실리카 및 염기성 알루미나의 베드를 통해 (속슬렛) 추출하였다. 어두운 주황색(dark orange) 용액을 수집하고 건조될 때까지 증발시켰다. 어두운 주황색 오일이 남는다. 메탄올로 세척한 다음 에테르에 용해시키고 메탄올로 재침전시켰다 - 이 생성물은 메탄올에 다소 가용성이다.



C_6H_4BrI
정확한 질량 : 281.85
분자량: 282.90
C, 25.47; H, 1.43; Br, 28.24; I, 44.86



$C_{12}H_9N$
정확한 질량 : 167.07
분자량: 167.21
C, 86.20; H, 5.43; N, 8.38



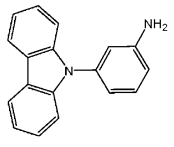
[0198]

[0199] 주황 갈색(orange brown) 오일을 취하고 에테르 중에서 적은 부피로 증발시키고 이어서 약간의 아세톤/메탄올을 첨가하여 오프-화이트(off-white) 고체를 침전시켰고, 수득량은 약 3.2 g이었다. 여과에 의해 수집하고 약간의 아세톤으로 세척하고 흡인 건조하였다. 구조를 1-H nmr 분광법에 의해 확인하였다.

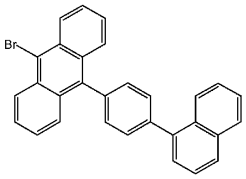
[0200] (1c) 3-(9-카르바졸릴)-아닐린의 제조

[0201] 상기 단계 (1b)로부터의 8.5 g의 9-(3-브로모페닐)-카르바졸, 0.12 g의 Pd2DBA3, 0.11 g의 다이사이클로헥실포스핀바이페닐, 및 50 mL의 다이옥산을 글로브 박스 (N2) 내에서 교반하였다. 9.2 g의 LiN[Si(Me)3]2 및 추가로 10 mL의 다이옥산을 첨가하고 반응물을 하룻밤 환류시켰다. 반응물을 냉각하고 글로브 박스에서 꺼내고 물을 천천히 첨가하였다. 카르보네이트를 사용하여 수성층의 pH를 9로 만들고 이어서 혼합물을 DCM으로 추출하였다. DCM 층을 분리하고 황산마그네슘으로 건조한 다음, 1:1 에틸아세테이트:헥산으로 용리하여 실리카 상에서 크로마토그래피하였다. 생성물은 황갈색(tan) 용액으로 용리되었고, 이는 증발 및 메탄올의 첨가 시에, 약 90%의 수율로 황갈색 색상의 결정질 고체를 생성하였다. 1-H nmr은 이것이 원하는 아닐린 생성물임을 나타낸다.

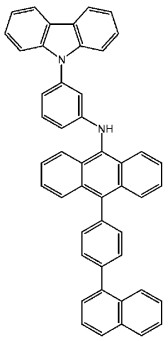
[0202] (1d) 3-(9-카르바졸릴)-페닐,9-안트라세닐 아민의 제조



$C_{18}H_{14}N_2$
정확한 질량 : 258.12
분자량 : 258.32
C, 83.69; H, 5.46; N, 10.84



$C_{26}H_{19}Br$
정확한 질량 : 458.07
분자량 : 459.38
C, 78.44; H, 4.17; Br, 17.39

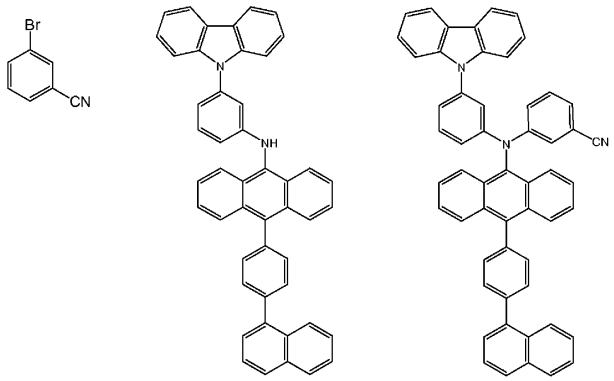


$C_{48}H_{32}N_2$
정확한 질량 : 636.26
분자량: 636.78
C, 90.54; H, 5.07; N, 4.40

[0203]

[0204] 글로브 박스에서 상기 단계 (1c)로부터의 1.3 g의 카르바졸 (0.005 M)을 취하고, 상기 단계 (a)로부터의 2.3 g의 안트라센 (0.005 M)을 첨가하였다. 0.05 g의 Pd2DBA3 (0.05 mM), 0.022 g의 P(t-Bu)3 (0.11 mM) 및 0.55 g의 t-BuONa를 첨가하고 모두를 25 mL 톨루엔에 용해시켰다. 촉매 재료의 첨가 시에, 약간의 발열이 있다. 글로브 박스 내에서 맨틀에서 어두운 갈색 용액 (진함)으로서 질소 하에 2시간 동안 80℃에서 가열하였다. 냉각하고, DCM으로 용리하는 염기성 알루미나 크로마토그래피에 의해 워크업(work up)하고, 빛나는 자주색/청색(bright purple/blue) PL을 갖는 어두운 황색 용액을 수집하였다. 증발시켜 매우 어두운 오일성 고체를 얻었다. 메탄올로 세척하여 좋은 분말형 황색 고체를 수득하였다. 회수된 고체를 메탄올로 헹구어서 약 1.8 g의 황색 고체를 수득하였다. 구조를 1-H nmr 분광법에 의해 확인하였다.

[0205] (1e) 화합물 B1의 제조



[0206]

[0207] 글로브 박스에서 (상기 단계 (1d)로부터의) 0.64 g의 카르바졸안트라센 (0.001 M)을 취하고 0.36 g의 브로모페닐니트릴 (0.002 M)을 첨가하였다. 0.1 g의 Pd2DBA3 (0.1 mM), 0.045 g의 P(t-Bu)3 (0.22 mM) 및 0.25 g의 t-BuONa를 첨가하고 모두를 25 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 촉매 재료의 첨가 시에, 약간의 발열이 있다. 글로브 박스 내에서 맨틀에서 어두운 갈색 용액으로서 질소 하에 2시간 동안 80℃에서 가열한 다음 80℃에서 하룻밤 질소 하에 유지하였다. 냉각하고, DCM/메탄올 (메탄올 공용리액 없이는 재료가 몹시 달라붙음)로 용리하는 B-알루미나 크로마토그래피에 의해 워크업하고 빛나는 자주색/청색 PL을 갖는 황색 용액을 수집하였다. 증발시켜 매우 어두운 오일성 고체를 얻었다. 메탄올로 세척하여 분말형 황갈 황색(tan yellow) 고체를 수득하였다. 회수된 고체를 메탄올로 헹구어 약 0.3 g의 황색 고체를 수득한 다음, 이를 클로로포름으로 용리하는 실리카 상에서 크로마토그래피하여 청색 PL을 갖는 빛나는 황색 밴드를 얻었다. 수집하고 증발시키고 이어서 메탄올을 첨가하여 0.25 g의 옅은 황색(pale yellow) 고체를 산출하였다. 구조를 1-H nmr 분광법에 의해 확인하였다.

[0208] 실시예 2

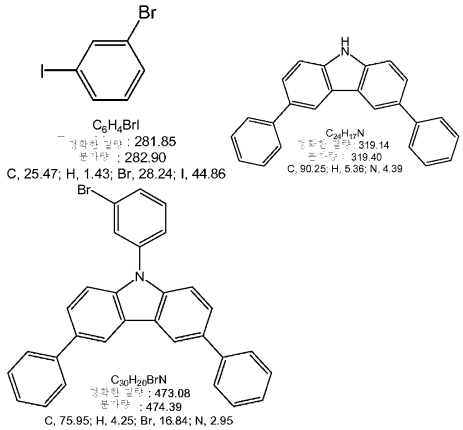
[0209] 본 실시예는 화합물 B2의 제조를 예시한다.

[0210] (2a) 3,6-다이페닐카르바졸의 제조

[0211] 글로브 박스에서 25 g의 3,6-다이브로모카르바졸 및 20.5 g의 페닐보론산을 150 mL의 물 및 300 mL의 다이옥산 중에서 혼합하였다. 격렬하게 교반하고 45 g의 탄산나트륨을 첨가하였다. 마지막으로, 3 g의 Pd2DBA3 및 1.5 g의 트라이-t-부틸포스핀을 첨가하였다. 하룻밤 교반하고 환류시킨 다음 냉각하고 글로브 박스로부터 꺼내었다. 물을 첨가하여 백색 고체를 침전시킨 다음 여과하고 수집하였다. 다이클로로메탄에 용해시키고 DCM:헥산 1:2로 용리하는 실리카 상에서 크로마토그래피하여 생성물을 무색 용액으로 용리시켰고, 증발 및 헥산으로 세척 시에 원하는 생성물을 약 80%의 수율의 솜털같은(fluffy) 백색 고체로서 수득하였다.

[0212] (2b) 3-(3,6-다이페닐-9-카르바졸릴)-브로모벤젠의 제조

[0213] 글로브 박스에서, 0.4 g의 Pd2DBA3 및 0.4 g의 DPPF 및 4.3 g의 소듐 t-부톡사이드를 함께 혼합하고 200 mL 자일렌에 용해시켰다. 15분 동안 교반한 다음 25 g의 3-요오도-브로모벤젠을 첨가하였다. 15분 동안 교반한 다음 10 g의 카르바졸을 첨가하고 혼합물을 환류시켰다. 공기 응축기를 사용하여 하룻밤 환류시켰다. 용액은 즉시는 어두운 자주색/갈색이나 약 80℃에 도달 시에는 어두운 적갈색이고 혼탁하다. 하룻밤 환류에 가깝게 가열한 후, 용액은 어두운 갈색이며 투명하다. 글로브 박스 밖에서 회전식 증발기에서 증발시킨 다음, DCM에 용해시키고, DCM을 사용하여 (속슬렛에 적층된) 실리카 및 염기성 알루미나의 베드를 통해 (속슬렛) 추출하였다. 어두운 주황색 용액을 수집하고 건조될 때까지 증발시켰다. 어두운 주황색 오일이 남는다. 메탄올로 세척한 다음 에테르에 용해시키고 메탄올로 재침전시켰다.



[0214]

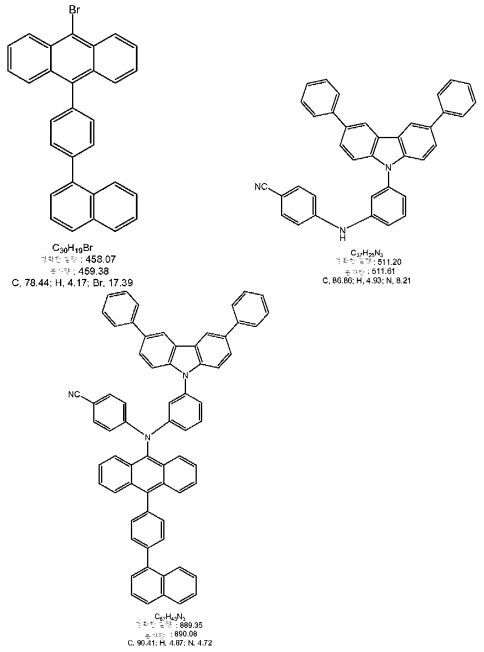
[0215] 주황 갈색 오일을 취하고 에테르 중에서 적은 부피로 증발시키고 이어서 약간의 아세톤/메탄올을 첨가하여 오프-화이트 고체를 침전시켰고, 수득량은 약 6.4 g이었다. 여과에 의해 수집하고 약간의 아세톤으로 세척하고 흡인 건조하였다. 구조를 1-H nmr 분광법에 의해 확인하였다.

[0216] (2c) 4-시아노페닐, 3-(3,6-다이페닐-9-카르바졸릴)페닐아닐린의 제조

[0217] 질소 충전된 글로브 박스에서, 9.0 g의 상기 단계 (2b)로부터의 카르바졸 및 2.23 g의 4-아미노벤조니트릴을 60 mL 톨루엔 중에서 혼합하였다. 0.4 g의 Pd2DBA3 및 0.18 g의 트라이-t-부틸포스핀을 첨가한 후에 1.81 g의 t-BuONa를 신속히 첨가하였다. 혼합물을 잠시 가열하여 환류시킨 다음, 격렬히 교반하면서 글로브 박스에서 하룻밤 80℃에서 유지하였다. 냉각 후에, DCM:헥산의 구배 (1:4 내지 4:1)를 사용하여 실리카 상에서 반응물을 크로마토그래피하여 생성물을 용리시켰고, 농축 및 헥산의 첨가 시에, 1-H nmr 분광법에 의해 확인된 구조를 갖는 원하는 생성물이 약 80%의 수율 (약 6.5 g)로 침전하였다.

[0218] (2d) 화합물 B2의 제조

[0219] 글로브 박스에서 (상기 실시예 1의 단계 (1a)로부터의) 0.45 g의 모노브로모안트라센 (0.5 mM)을 취하고 (Pt 2.3으로부터의) 0.52 g (0.5 mM)의 2차 아민 및 0.1 g의 t-BuONa (1 mM)를 10 mL 톨루엔과 함께 첨가하였다. 톨루엔에 용해된 0.1 g의 Pd2DBA3 (0.1 mM), 0.05 g의 P(t-Bu)3 (0.2 mM)을 첨가하였다. 글로브 박스 내에서 질소 하에 1시간 동안 80℃ 맨틀에서 혼합 및 가열하였다. 용액은 즉시는 어두운 자주색이나 약 80℃에 도달 시에는 어두운 적갈색이다. 글로브 박스에서 교반하면서 80℃에서 하룻밤 가온하였다. 글로브 박스로부터 꺼내어 냉각 및 워크업하고 톨루엔을 사용해 용리하여 산성 알루미나 플러그를 통해 여과하였다. 생성물은 옅은 황색/주황색이고 녹색빛 청색 PL 밴드로서 아주 가용성이다. 실리카/플로리실(florisil) 상에서 톨루엔 용리액을 사용하여 재크로마토그래피하였다. 약간의 PL을 갖는 주황색 밴드가 먼저 용리된 후에 빛나는 청색 PL을 갖는 황색 밴드가 용리된다. 이러한 두번째 분획을 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가하여 청색 PL을 갖는 황색 고체를 침전시켰고 수득량이 약 0.45 g이었다. 물질을 여과에 의해 수집하고 헵탄으로 세척하고 흡인 건조하였다. 물질은 톨루엔에 가용성이다. 구조를 1-H nmr 분광법에 의해 확인하였다.



[0220]

[0221] 실시예 3

[0222] 본 실시예는 화합물 B3의 제조를 예시한다.

[0223] (3a) 3,5-다이시아노페닐, 3-(3,6-다이페닐-9-카르바졸릴)페닐아닐린의 제조

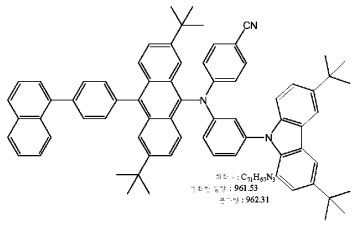
[0224] 질소 충전된 글로브 박스에서, 상기 실시예 2의 단계 (2b)로부터의 9.0 g의 카르바졸 및 2.7 g의 5-아미노아이소프탈로니트릴을 50 mL 톨루엔 중에서 혼합하였다. 0.2 g의 Pd2DBA3 및 0.09 g의 트라이-t-부틸포스핀을 첨가한 후에 1.81 g의 t-BuONa를 신속히 첨가하였다. 혼합물을 잠시 가열하여 환류시킨 다음, 격렬히 교반하면서 글로브 박스에서 하룻밤 80℃에서 유지하였다. 냉각 후에, DCM:헥산의 구배 (1:4 내지 4:1)를 사용하여 실리카 상에서 반응물을 크로마토그래피하여 생성물을 용리시켰고, 농축 및 헥산의 첨가 시에, 1-H nmr 분광법에 의해 확인된 구조를 갖는 원하는 생성물이 약 50 %의 수율 (약 4 g)로 침전하였다.

[0225] (3b) 화합물 B3의 제조

[0226] 글로브 박스에서, (상기 실시예 1의 단계 (1a)로부터의) 1.5 g의 모노브로모안트라센 (1.5 mM)을 취하고 (상기 단계 (3a)로부터의) 2.03 g (약 1.8 mM)의 2차 아민 및 0.3 g의 t-BuONa (3 mM)를 10 mL 톨루엔과 함께 첨가하였다. 톨루엔에 용해된 0.3 g의 Pd2DBA3 (0.3 mM), 0.15 g의 P(t-Bu)3 (0.6 mM)을 첨가하였다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 80℃에서 혼합 및 가열하였다. 용액은 즉시는 어두운 자주색이나 약 80℃에 도달 시에는 어두운 적갈색이다. 하룻밤 격렬히 교반하면서 80℃에서 질소 하에 유지하였다. 글로브 박스로부터 꺼내어 냉각 및 워크업하고 톨루엔을 사용해 용리하여 염기성 알루미나 플러그를 통해 여과하였다. 생성물은 옅은 황색/주황색이고 녹색빛 청색 PL 밴드로서 아주 가용성이다. 실리카/플로리실 상에서 톨루엔 용리액을 사용하여 재크로마토그래피하였다. 약간의 PL을 갖는 주황색 밴드가 먼저 용리된 후에 빛나는 청색 PL을 갖는 황색 밴드가 용리되었고, 이를 적은 부피로 증발시키고 메탄올을 첨가하여 청색 PL을 갖는 황색 고체를 침전시켰고 수득량이 약 0.45 g이었다. 여과하고, 수집하고, 헵탄으로 세척한 후에 흡인 건조하였다. 물질은 톨루엔에 가용성이다. 구조를 1-H nmr 분광법에 의해 확인하였다. 물질을 ISCO 플래시 크로마토그래피 시스템에서 추가로 정제하고 재결정화하여 250 mg을 수득하였다. 톨루엔 용액 중 빛나는 청색 PL을 갖는 옅은 레몬 황색(pale lemon yellow) 분말로서, 톨루엔/에탄올 및 이어서 톨루엔/헵탄으로부터 다시 재결정화하였다.

[0227] 실시예 4

[0228] 본 실시예는 화합물 B4의 제조를 예시한다.



[0229]

[0230] 이 분자는, 2,6-다이-t-부틸-9-브로모안트라센을 9-브로모안트라센 대신에, 그리고 3,6-다이-t-부틸카르바졸을 3,6-다이페닐카르바졸 대신에 사용하여, 실시예 2에 대해 상기에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 구조를 1-H nmr 분광법에 의해 확인하였다.

[0231] 소자 실시예

[0232] 이들 실시예는 OLED 소자의 제작 및 성능을 보여준다.

[0233] (1) 재료

[0234] HIJ-1은 중합체성 플루오르화된 설폰산으로 도핑된 전기 전도성 중합체이다. 이러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 제2005/0205860호, 및 국제특허 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0235] HT-1은 트라이아릴아민-함유 공중합체이다. 그러한 재료는, 예를 들어, 국제특허 공개 WO 2009/067419호에 기재되어 있다.

[0236] 호스트-1은 국제특허 공개 WO 2010-099534호, 화합물 H1에 기재된 바와 같은, 중수소화된 아릴 안트라센이다.

[0237] 도펀트-1은 국제특허 공개 WO 2010-135403호, 화합물 E17에 기재된 바와 같은, 비스(다이아릴아미노)크라이센 화합물이다.

[0238] ET-1은 페난트롤린 유도체이다.

[0239] 소자는 유리 기재 상에 하기 구조를 가졌다.

[0240] 애노드 = 인듐 주석 산화물(ITO: Indium Tin Oxide), 50 nm

[0241] 정공 주입 층 = HIJ-1(50 nm)

[0242] 정공 수송 층 = HT-1(20 nm)

[0243] 하기에 논의된 광활성 층(40 nm);

[0244] 전자 수송 층 = ET-1 (10 nm)

[0245] 전자 주입 층/캐소드 = CsF/Al (0.7/100 nm)

[0246] (2) 소자 제작

[0247] 용액 가공 및 열증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 씬 필름 디바이시즈, 인코포레이티드(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 증류수로 헹구었다. 그 후, 패턴화된 ITO를 아세톤 중에서 초음파로 세정하고, 아이소프로판올로 헹구어 질소 스트림에서 건조시켰다.

[0248] 소자 제작 직전에, 세정되고 패턴화된 ITO 기재를 UV 오존으로 10분 동안 처리하였다. 냉각 직후에, HIJ-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 후에 기재를 메틸 벤조에이트 중 광활성 층 재료의 용액으로 스핀 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 경화

성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다.

[0249] (3) 소자 특성화

[0250] OLED 샘플을 그의 (1) 전류-전압 (I-V) 곡선, (2) 전계발광 방사휘도(electroluminescence radiance) 대 전압, 및 (3) 전계발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 특성화하였다. 3 가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 제어하였다. 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. 미놀타(Minolta) CS-100 측정기 또는 포토리서치(Photoresearch) PR-705 측정기 중 어느 하나를 사용하여 색좌표를 결정하였다.

[0251] 실시예 1 및 비교예 A

[0252] 본 실시예는 정공 포획제(hole trapper)로서의 화학식 I을 갖는 화합물의 사용을 나타낸다.

[0253] 실시예 1에서, 광활성 층은 호스트-1:도펀트-1의 중량비가 13:1이고, 1 중량%의 화합물 B2를 전자 포획제로서 갖는다.

[0254] 비교예 A에서, 광활성 층은 호스트-1:도펀트-1의 중량비가 13:1이고 전자 포획제를 갖지 않는다.

[0255] 결과는 하기의 표 1에 주어진다.

표 1

소자 결과

예	CIE (x,y)	전압 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	예상 수명 T50 @1000 니트
비교예 A	0.136, 0.134	3.6	6.6	6.1	10907
실시예 1	0.136, 0.134	3.7	6.4	5.9	26309

모든 데이터는 1000 니트(nit)에서의 데이터이고, CE 는 전류 효율이며; CIEx 및 CIEy 는 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색좌표이다. 예상 T50 은 소자가 1000 니트에서 초기 휘도(luminance)의 1/2 에 도달하는 시간 (시간 단위)이며, 1.8 의 가속 인자를 사용하여 계산한다.

[0256]

[0257] 화학식 I을 갖는 화합물이 정공 포획제로서 존재하는 경우에 수명이 크게 증가됨을 표 1로부터 알 수 있다.

[0258] 실시예 2 및 비교예 B

[0259] 본 실시예는 방출 재료로서의 화학식 I을 갖는 화합물의 사용을 나타낸다.

[0260] 실시예 1에서, 광활성 층은 호스트-1:화합물 B2의 중량비가 13:1이다.

[0261] 비교예 B에서, 광활성 층은 호스트-1:도펀트-1의 중량비가 13:1이다.

[0262] 결과가 하기의 표 2에 주어진다.

표 2

소자 결과

예	CIE (x,y)	전압 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	예상 수명 T50 @1000 니트
비교예 B	0.135, 0.142	3.6	7.1	6.3	12211
실시예 2	0.138, 0.143	4.2	4.8	4.2	27138

모든 데이터는 1000 니트에서의 데이터이고, CE는 전류 효율이며; CIEx 및 CIEy는 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색좌표이다. 예상 T50은 소자가 1000 니트에서 초기 휘도의 1/2에 도달하는 시간 (시간 단위)이며, 1.8의 가속 인자를 사용하여 계산한다.

[0263]

[0264] 화학식 I을 갖는 화합물이 방출 재료로서 존재하는 경우에 수명이 크게 증가됨을 표 2로부터 알 수 있다.

[0265] 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.

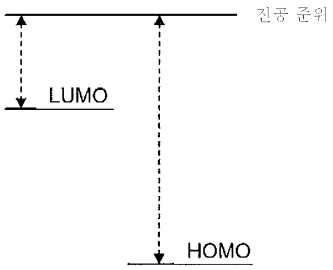
[0266] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 이하의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0267] 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.

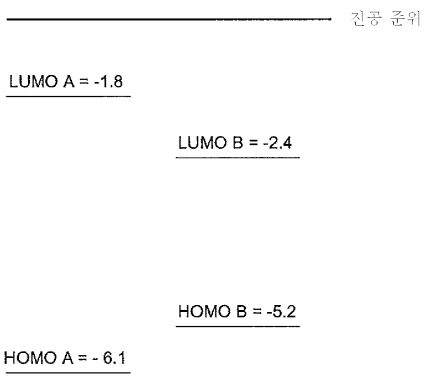
[0268] 소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 아울러, 범위로 기재된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

도면

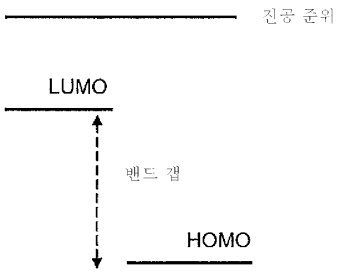
도면1a



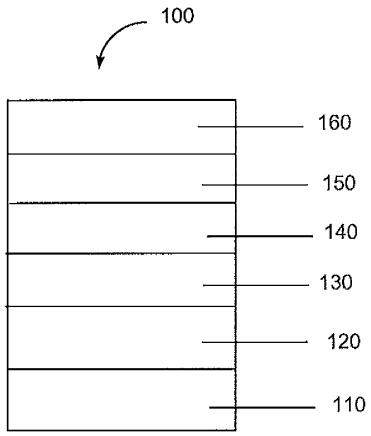
도면1b



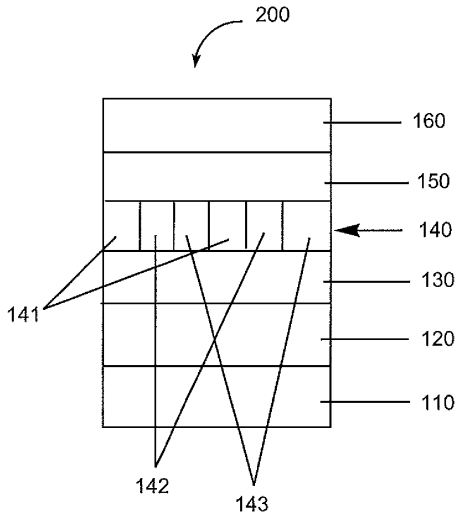
도면1c


진공 준위
LUMO
밴드 갭
HOMO

도면2


100
160
150
140
130
120
110

도면3


200
160
150
140
130
120
110
141
142
143