



등록특허 10-2373810



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월14일  
(11) 등록번호 10-2373810  
(24) 등록일자 2022년03월08일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *C07D 333/76* (2006.01)  
*C07D 409/10* (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09K 11/06* (2022.01)  
*C07D 333/76* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0139729  
(22) 출원일자 2015년10월05일  
심사청구일자 2020년04월03일
- (65) 공개번호 10-2016-0041014  
(43) 공개일자 2016년04월15일
- (30) 우선권주장  
62/060,192 2014년10월06일 미국(US)  
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2011199174 A\*  
KR1020130073023 A  
JP2010059265 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
유니버셜 디스플레이 코포레이션  
미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 불바르 375
- (72) 발명자  
정 리창  
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 불바르 375 유  
니버셜 디스플레이 코포레이션 내  
시아 추안준  
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 불바르 375 유  
니버셜 디스플레이 코포레이션 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

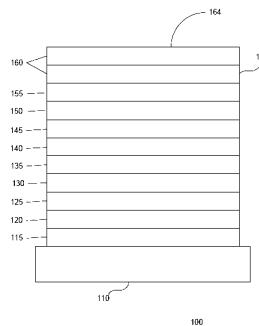
전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 정현석

## (54) 발명의 명칭 유기 전계발광 물질 및 소자

**(57) 요 약**

본 개시내용은 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물로 이루어지는 조성물로서, 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가지는 조성물을 제공한다. 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이다. 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유한다. 제1 화합물은 증발 온도 T1을 갖고 제2 화합물은 증발 온도 T2를 가지며 T1 및 T2 둘 모두는 100°C 내지 400°C이며 T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이다. 제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고, 상기 혼합물을  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에 2Å/s의 증착 속도로 증발시킴으로써 형성된 필름에서 농도 C2를 가지며, (C1-C2)/C1의 절댓값은 5% 미만이다.

**대 표 도**

(52) CPC특허분류

*C07D 409/10* (2013.01)

*H01L 51/0062* (2013.01)

*H01L 51/0068* (2013.01)

*C09K 2211/1018* (2013.01)

(72) 발명자

**조셉 스코트**

미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375 유니  
버셜 디스플레이 코포레이션 내

**예거 월터**

미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375 유니  
버셜 디스플레이 코포레이션 내

**수 맹주안**

미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375 유니  
버셜 디스플레이 코포레이션 내

**왕 텅-치호**

미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375 유니  
버셜 디스플레이 코포레이션 내

(30) 우선권주장

62/075,333 2014년11월05일 미국(US)

14/863,887 2015년09월24일 미국(US)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을 포함하는 조성물로서,  
 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가지고;  
 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이며;  
 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유하고;  
 제1 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T1을 갖고;  
 제2 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T2를 갖고;  
 T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이고;

제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고, 상기 혼합물을  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에 2Å /s의 증착 속도로 증발시킴으로써 형성된 필름에서 농도 C2를 가지며;  
 $(C1-C2)/C1$ 의 절댓값은 5% 미만이고,

제1 화합물은 정공 수송 화합물이고, 제2 화합물은 전자 수송 화합물인 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 제1 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T1을 갖고 제2 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T2를 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 제1 화합물은 200°C 내지 350°C의 증발 온도 T1을 갖고 제2 화합물은 200°C 내지 350°C의 증발 온도 T2를 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  $(C1-C2)/C1$ 의 절댓값은 3% 미만인 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 제1 화합물은 1 atm 및 T1에서 증기압 P1을 가지고, 제2 화합물은 1 atm 및 T2에서 증기압 P2를 가지며; P1/P2의 비는 0.90 내지 1.10의 범위 내인 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 제1 화합물과 제2 화합물 중 하나만이 하나 이상의 안정한, 존재비가 낮은 동위원소 원자를 함유하는 것인 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 제1 화합물과 제2 화합물 둘 모두가 각각 하나 이상의 안정한, 존재비가 낮은 동위원소 원자를 함유하는 것인 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 안정한, 존재비가 낮은 동위원소 원자는 중수소인 조성물.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 안정한, 존재비가 낮은 동위원소 원자는  $^{13}\text{C}$ 인 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 안정한, 존재비가 낮은 동위원소 원자는 중수소이고; 중수소 원자를 갖는 제1 화합물 또는 제2 화합물 내의 임의의 탄소 원자는 비공액 탄소인 조성물.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 트리페닐렌, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 디벤조셀레노펜, 아자-트리페닐렌, 아자-카르바졸, 아자-디벤조티오펜, 아자-디벤조퓨란, 및 아자-디벤조셀레노펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학 작용기를 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 제1 화합물 및 제2 화합물은 각각 독립적으로 트리페닐렌, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 디벤조셀레노펜, 아자-트리페닐렌, 아자-카르바졸, 아자-디벤조티오펜, 아자-디벤조퓨란, 및 아자-디벤조셀레노펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학 작용기를 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 13

삭제

### 청구항 14

제1항에 있어서, 제1 화합물은 3,3'-비카르바졸을 포함하고, 제2 화합물은 트리아진을 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 15

제1항에 있어서, 제1 화합물 및 제2 화합물은 각각 독립적으로 디벤조티오펜 또는 디벤조퓨란을 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 16

삭제

### 청구항 17

제1항에 있어서, 제1 화합물 및 제2 화합물은 각각 고압 액체 크로마토그래피에 의해 측정될 때 99% 초과의 순도를 갖는 것인 조성물.

### 청구항 18

제1항에 있어서, 조성물은 추가로 제3 화합물을 포함하며, 상기 제3 화합물은 제1 화합물 및 제2 화합물과 상이한 화학 구조를 가지며, 제3 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T3를 갖고, T1-T3의 절댓값은 20°C 미만인 조성물.

### 청구항 19

제1 유기 발광 소자를 포함하는 제1 소자로서, 제1 유기 발광 소자는

애노드;

캐소드; 및

제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을 포함하는 제1 조성물을 포함하는, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 유기층

을 포함하고, 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가지고;

제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이며;

제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유하고;

제1 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T1을 갖고;

제2 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T2를 갖고;

T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이며;

제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고, 상기 혼합물을  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에 2Å/s의 증착 속도로 증발시킴으로써 형성된 필름에서 농도 C2를 가지며,

(C1-C2)/C1의 절댓값은 5% 미만이고,

제1 화합물은 정공 수송 화합물이고, 제2 화합물은 전자 수송 화합물인 제1 소자.

## 청구항 20

유기 발광 소자를 제작하는 방법으로서, 상기 방법은

제1 전극이 그 위에 배치된 기판을 제공하는 단계;

제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을,  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어진 표면 위치 상에 2Å/s의 증착 속도로 증발시킴으로써 제1 전극 위에 제1 유기층을 증착하는 단계; 및

제1 유기층 위에 제2 전극을 증착하는 단계

를 포함하며,

제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가지고;

제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이며;

제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유하고;

제1 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T1을 갖고;

제2 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T2를 갖고;

T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이고;

제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고 제1 유기층에서의 농도 C2를 가지며;

(C1-C2)/C1의 절댓값은 5% 미만이고,

제1 화합물은 정공 수송 화합물이고, 제2 화합물은 전자 수송 화합물인 유기 발광 소자를 제작하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

#### 관련 출원에 대한 교차 참조

본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에 2014년 11월 5일자로 출원된 미국 특허 출원 제62/075,333호, 및 2014년 10월 6일자로 출원된 제62/060,192호의 우선권을 주장하고, 상기 출원의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

#### 공동 연구 협약에 대한 당사자

특히 청구된 본 발명은 공동 산학 연구 협약에 따라 하기 당사자 중 하나 이상에 의해, 하기 당사자 중 하나 이상을 위해, 및/또는 하기 당사자 중 하나 이상과 연계에 의해 이루어졌다: 리젠크 오브 더 유니버시티 오브 미시간, 프린스턴 유니버시티, 유니버시티 오브 서던 캘리포니아 및 유니버셜 디스플레이 코포레이션. 이 협약은 특히 청구한 발명이 이루어진 당일 및 그 전부터 유효하고, 특히 청구된 발명은 상기 협약의 범주에서 수행된

활동 결과로서 이루어진 것이다.

#### [0005] 발명의 분야

본 발명은 유기 발광 소자(OLED), 보다 구체적으로 이러한 소자에 사용되는 유기 물질에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 인광 유기 발광 소자(PHOLED) 중의 다양한 층의 제작에서 2종의 유기 화합물의 안정한 동시 증발을 가능하게 하는 2종의 유기 화합물의 혼합물을 포함하는 신규한 증발원에 관한 것이다.

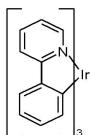
#### **배경 기술**

유기 물질을 사용하는 광전자 소자는 여러 이유로 인하여 점차로 중요해지고 있다. 이와 같은 소자를 제조하는 데 사용되는 다수의 물질은 비교적 저렴하기 때문에, 유기 광전자 소자는 무기 소자에 비하여 가격적 잇점면에서 잠재성을 갖는다. 또한, 유기 물질의 고유한 특성, 예컨대 이의 가요성은 그 유기 물질이 가요성 기판상에서의 제작과 같은 특정 적용예에 매우 적합하게 할 수 있다. 유기 광전자 소자의 예로는 유기 발광 소자(OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 광전지 및 유기 광검출기를 들 수 있다. OLED의 경우, 유기 물질은 통상의 물질에 비하여 성능면에서의 잇점을 가질 수 있다. 예를 들면, 유기 방출층이 광을 방출하는 파장은 일반적으로 적절한 펜트로 용이하게 조절될 수 있다.

OLED는 소자에 전압을 인가시 광을 방출하는 유기 박막(필름)을 사용한다. OLED는 평판 패널 디스플레이, 조명 및 백라이팅(backlighting)과 같은 적용예에 사용하기 위한 점차로 중요해지는 기술이다. 여러가지의 OLED 물질 및 구성은 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

인광 방출 분자에 대한 하나의 적용예는 풀 컬러 디스플레이이다. 이러한 디스플레이에 대한 산업적 기준은 "포화" 색상으로 지칭되는 특정 색상을 방출하도록 조정된 픽셀을 필요로 한다. 특히, 이러한 기준은 포화 적색, 녹색 및 청색 픽셀을 필요로 한다. 색상은 당업계에 주지된 CIE 좌표를 사용하여 측정될 수 있다.

녹색 방출 분자의 한 예는,  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 으로 표기되는, 하기 화학식을 갖는 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐이다:



[0011]

본원에서의 이와 같은 화학식 및 하기의 화학식에서, 본 출원인은 질소로부터 금속(여기에서는 Ir)에의 배위 결합을 직선으로 도시한다.

본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "유기"는 유기 광전자 소자를 제작하는데 사용될 수 있는 중합체 물질뿐 아니라, 소분자 유기 물질을 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 지칭하며, "소분자"는 실제로 꽤 클 수도 있다. 소분자는 일부의 상황에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들면, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하는 것은 "소분자" 유형으로부터 분자를 제외시키지 않는다. 소분자는 또한 예를 들면 중합체 주체상에서의 펜던트 기로서 또는 주체의 일부로서 중합체에 혼입될 수 있다. 소분자는 또한 코어 모이어티 상에 생성된 일련의 화학적 셀로 이루어진 텐드리머의 코어 모이어티로서 작용할 수 있다. 텐드리머의 코어 모이어티는 형광 또는 인광 소분자 이미터일 수 있다. 텐드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야에서 통상적으로 사용되는 모든 텐드리머는 소분자인 것으로 밝혀졌다.

본원에서 사용한 바와 같이, "상단부"는 기판으로부터 가장 멀리 떨어졌다는 것을 의미하며, "하단부"는 기판에 가장 근접하다는 것을 의미한다. 제1층이 제2층"의 상부에 배치되는" 것으로 기재될 경우, 제1층은 기판으로부터 멀리 떨어져 배치된다. 제1층이 제2층과 "접촉되어 있는" 것으로 명시되지 않는다면 제1층과 제2층 사이에는 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들면, 캐소드와 애노드의 사이에 다양한 유기층이 존재한다고 해도, 캐소드는 애노드"의 상부에 배치되는" 것으로 기재될 수 있다.

본원에서 사용한 바와 같이, "용액 가공성"은 용액 또는 혼탁액 형태로 액체 매체에 용해, 분산 또는 수송될 수 있고/있거나 액체 매체로부터 증착될 수 있다는 것을 의미한다.

리간드가 방출 물질의 광활성 특성에 직접적으로 기여하는 것으로 밝혀질 경우, 리간드는 "광활성"으로서 지칭될 수 있다. 보조적 리간드가 광활성 리간드의 특성을 변경시킬 수 있을지라도, 리간드가 방출 물질의 광활성

특성에 기여하지 않는 것으로 밝혀질 경우, 리간드는 "보조적"인 것으로 지칭될 수 있다.

[0017] 본원에서 사용한 바와 같이, 그리고 일반적으로 당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 더 근접하는 경우, 제1 "최고 점유 분자 궤도"(HOMO) 또는 "최저 비점유 분자 궤도"(LUMO) 에너지 준위는 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 이온화 전위(IP)가 진공 준위에 대하여 음의 에너지로서 측정되므로, 더 높은 HOMO 에너지 준위는 더 작은 절댓값을 갖는 IP(더 적게 음성인 IP)에 해당한다. 마찬가지로, 더 높은 LUMO 에너지 준위는 절댓값이 더 작은 전자 친화도(EA)(더 적게 음성인 EA)에 해당한다. 상단부에서 진공 준위를 갖는 통상의 에너지 준위 다이아그램에서, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일한 물질의 HOMO 에너지 준위보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 상기 다이아그램의 상단부에 더 근접하게 나타난다.

[0018] 본원에서 사용한 바와 같이, 그리고 일반적으로 당업자가 이해하는 바와 같이, 제1의 일함수의 절댓값이 더 클 경우, 제1의 일함수는 제2의 일함수보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 일함수는 일반적으로 진공 준위에 대하여 음의 수로서 측정되므로, 이는 "더 높은" 일함수가 더 음성임을 의미한다. 상단부에서 진공 준위를 갖는 통상의 에너지 준위 다이아그램에서, "더 높은" 일함수는 진공 준위로부터 아래 방향으로 더 면 것으로서 도시된다. 따라서, HOMO 및 LUMO 에너지 준위의 정의는 일함수와는 상이한 관례를 따른다.

[0019] OLED에 대한 더욱 상세한 내용, 및 전술한 정의는, 미국 특허 제7,279,704호에서 찾을 수 있으며, 이의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

### 발명의 내용

[0020] 본 개시내용은 안정한 동시 증발원으로서 유용한 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을 포함하는 신규한 조성물을 제공한다. 상기 혼합물에서, 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가진다. 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이다. 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유한다. 제1 화합물은 증발 온도 T1을 갖고 제2 화합물은 증발 온도 T2를 가지며 T1 및 T2 둘 모두는 100°C 내지 400°C이며 T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이다. 제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고, 상기 혼합물을  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에 2Å/s의 증착 속도로 증발시킴으로써 형성된 필름에서 농도 C2를 가지며, (C1-C2)/C1의 절댓값은 5% 미만이다.

[0021] 한 실시양태에 따라, 제1 유기 발광 소자를 포함하는 제1 소자가 개시된다. 제1 유기 발광 소자는 애노드, 캐소드, 및 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을 포함하는 제1 유기 조성물을 포함하는, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 유기층을 포함한다. 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가진다. 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이다. 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유한다. 제1 화합물은 증발 온도 T1을 갖고, 제2 화합물은 증발 온도 T2를 가지며, T1 및 T2 둘 모두는 100°C 내지 400°C이며, T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이다. 제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고, 상기 혼합물을  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에 2Å/s의 증착 속도로 증발시킴으로써 형성된 필름에서 농도 C2를 가지며, (C1-C2)/C1의 절댓값은 5% 미만이다.

[0022] 본 개시내용의 한 실시양태에 따라, 유기 발광 소자를 제작하는 방법이 개시된다. 상기 방법은, 제1 전극이 그 위에 배치된 기판을 제공하는 단계; 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을,  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에 2Å/s의 증착 속도로 증발시킴으로써 제1 전극 위에 제1 유기층을 증착하는 단계; 및 제1 유기층 위에 제2 전극을 증착하는 단계를 포함하며,

[0023] 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가지고,

[0024] 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이며, 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유하고,

[0025] 제1 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T1을 갖고,

[0026] 제2 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T2를 갖고,

[0027] T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이고,

[0028] 제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고 제1 유기층에서의 농도 C2를 가지며; (C1-C2)/C1의 절댓값은 5% 미만이다.

### 도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본원에 개시된 본 발명의 호스트 물질을 포함할 수 있는 유기 발광 소자를 나타낸다.

도 2는 본원에 개시된 본 발명의 호스트 물질을 포함할 수 있는 역전된 유기 발광 소자를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되어 이에 전기 접속되는 하나 이상의 유기층을 포함한다. 전류가 인가되면, 애노드는 정공을 유기층(들)에 주입하고, 캐소드는 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자는 각각 반대로 하전된 전극을 향하여 이동한다. 전자 및 정공이 동일한 문자상에 편재화될 경우, 여기된 에너지 상태를 갖는 편재화된 전자-정공쌍인 "엑시톤"이 형성된다. 엑시톤이 광방출 메카니즘에 의하여 이완될 경우 광이 방출된다. 일부의 경우에서, 엑시톤은 엑시머 또는 엑시플렉스 상에 편재화될 수 있다. 비-방사 메카니즘, 예컨대 열 이완도 또한 발생할 수 있으나, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 간주된다.

[0031] 초기 OLED는 예를 들면 미국 특허 제4,769,292호에 개시된 바와 같은 단일항 상태로부터 광("형광")을 방출하는 방출 문자를 사용하였으며, 상기 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 형광 방출은 일반적으로 10나노초 미만의 시간 프레임으로 발생한다.

[0032] 보다 최근에는, 삼중항 상태로부터의 광("인광")을 방출하는 방출 물질을 갖는 OLED가 제시되었다. 문헌[Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," Nature, vol. 395, 151-154, 1998; ("Baldo-I")] 및 문헌[Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) ("Baldo-II")]을 참조하며, 이들 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 인광은 참고로 포함되는 미국 특허 제7,279,704호의 컬럼 5-6에 보다 구체적으로 기재되어 있다.

[0033] 도 1은 유기 발광 소자를 나타낸다. 도면은 반드시 축척에 의하여 도시하지는 않았다. 소자(100)는 기판(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 방출층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155), 캐소드(160) 및 배리어층(170)을 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도층(162) 및 제2 전도층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 소자(100)는 기재된 순서로 층을 증착시켜 제작될 수 있다. 이들 다양한 층뿐 아니라, 예시 물질의 특성 및 기능은 참고로 포함되는 US 제7,279,704호의 컬럼 6-10에 보다 구체적으로 기재되어 있다.

[0034] 이들 층 각각에 대한 더 많은 예도 이용 가능하다. 예를 들면 가요성이고 투명한 기판-애노드 조합은 미국 특허 제5,844,363호에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. p-도핑된 정공 수송층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 50:1의 몰비로 F<sub>4</sub>-TCNQ로 도핑된 m-MTADATA이며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 방출 및 호스트 물질의 예는 미국 특허 제6,303,238호 (Thompson 등)에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 1:1의 몰비로 Li로 도핑된 BPhen이고, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 그 전문이 참고로 포함되는 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에는 적층된 투명, 전기전도성 스퍼터-증착된 ITO 층을 갖는 Mg:Ag와 같은 금속의 박층을 갖는 화합물 캐소드를 비롯한 캐소드의 예가 개시되어 있다. 차단층의 이론 및 용도는 미국 특허 제6,097,147호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 보다 구체적으로 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 주입층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에 제공되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 보호층의 설명은 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에서 찾아볼 수 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다.

[0035] 도 2는 역전된 OLED(200)를 나타낸다. 소자는 기판(210), 캐소드(215), 방출층(220), 정공 수송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 소자(200)는 기재된 순서로 층을 증착시켜 제작될 수 있다. 가장 흔한 OLED 구성이 애노드의 위에 캐소드가 배치되어 있고 소자(200)가 애노드(230)의 아래에 배치된 캐소드(215)를 갖는 것이기 때문에, 소자(200)는 "역전된" OLED로 지칭될 수 있다. 소자(100)에 관하여 기재된 것과 유사한 물질이 소자(200)의

해당 층에 사용될 수 있다. 도 2는 소자(100)의 구조로부터 일부 층이 어떻게 생략될 수 있는지의 일례를 제공한다.

[0036] 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조는 비제한적인 예로서 제공하며, 본 발명의 실시양태는 다양한 기타의 구조와 관련하여 사용될 수 있는 것으로 이해하여야 한다. 기재된 특정한 물질 및 구조는 사실상 예시를 위한 것이며, 기타의 물질 및 구조도 사용될 수 있다. 작용성 OLED는 기재된 다양한 층을 상이한 방식으로 조합하여 달성될 수 있거나 또는 층은 디자인, 성능 및 비용 요인에 기초하여 전적으로 생략할 수 있다. 구체적으로 기재되지 않은 기타의 층도 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 기재된 물질과 다른 물질을 사용할 수 있다. 본원에 제공된 다수의 예가 단일 물질을 포함하는 것으로서 다양한 층을 기재하기는 하나, 물질, 예컨대 호스트 및 도 편트의 혼합물, 또는 보다 일반적으로 혼합물을 사용할 수 있는 것으로 이해된다. 또한, 층은 다양한 하부층을 가질 수 있다. 본원에서 다양한 층에 제시된 명칭은 엄격하게 제한하고자 하는 것은 아니다. 예를 들면, 소자(200)에서, 정공 수송층(225)은 정공을 수송하고 정공을 방출층(220)에 주입하며, 정공 수송층 또는 정공 주입 층으로서 기재될 수 있다. 한 실시양태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 "유기층"을 갖는 것으로 기재될 수 있다. 이러한 유기층은 단일층을 포함할 수 있거나, 또는 예를 들면 도 1 및 도 2와 관련하여 기재된 바와 같은 상이한 유기 물질의 복수의 층을 더 포함할 수 있다.

[0037] 구체적으로 기재하지 않은 구조 및 물질, 예컨대 미국 특허 제5,247,190호(Friend 등)에 개시된 바와 같은 중합체 물질을 포함하는 OLED(PLED)를 사용할 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 추가의 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED를 사용할 수 있다. OLED는 예를 들면 미국 특허 제5,707,745호(Forrest 등)에 기재된 바와 같이 적층될 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. OLED 구조는 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들면, 기판은 미국 특허 제6,091,195호(Forrest 등)에 기재된 바와 같은 메사형(mesa) 구조 및/또는 미국 특허 제5,834,893호(Bulovic 등)에 기재된 피트형(pit) 구조와 같은 아웃-커플링(out-coupling)을 개선시키기 위한 각진 반사면을 포함할 수 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다.

[0038] 반대의 의미로 명시하지 않는 한, 다양한 실시양태의 임의의 층은 임의의 적합한 방법에 의하여 증착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법으로는 미국 특허 제6,013,982호 및 제6,087,196호(이 특허 문헌들은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 열 증발, 잉크-제트, 미국 특허 제6,337,102호(Forrest 등)(이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 증기상 증착(OVPD), 미국 특허 제7,431,968호(이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 증기 제트 프린팅(OVJP)에 의한 증착을 들 수 있다. 기타의 적합한 증착 방법은 스픬 코팅 및 기타의 용액계 공정을 포함한다. 용액계 공정은 질소 또는 불활성 분위기 중에서 실시되는 것이 바람직하다. 기타의 층의 경우, 바람직한 방법은 열 증발을 포함한다. 바람직한 패턴 형성 방법은 마스크를 통한 증착, 미국 특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호(이 특허 문헌들은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 냉간 용접, 및 잉크-제트 및 OVJP와 같은 일부 증착 방법과 관련된 패턴 형성을 포함한다. 다른 방법들도 또한 사용될 수 있다. 증착시키고자 하는 물질은 특정한 증착 방법과 상용성을 갖도록 변형될 수 있다. 예를 들면, 분지형 또는 비분지형, 바람직하게는 3개 이상의 탄소를 포함하는 알킬 및 아릴 기와 같은 치환기는 소분자에 사용되어 이의 용액 가공 처리 능력을 향상시킬 수 있다. 20개 이상의 탄소를 갖는 치환기를 사용할 수 있으며, 3 내지 20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 물질은 더 낮은 재결정화 경향성을 가질 수 있기 때문에, 비대칭 구조를 갖는 물질은 대칭 구조를 갖는 물질보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있다. 텐드리며 치환기를 사용하여 소분자의 용액 가공 처리 능력을 향상시킬 수 있다.

[0039] 본 발명의 실시양태에 따라 제작된 소자는 배리어층을 추가로 임의로 포함할 수 있다. 배리어층의 한 목적은 전극 및 유기층이 수분, 증기 및/또는 기체 등을 포함하는 환경에서 유해한 종에 대한 노출로 인하여 손상되지 않도록 보호하는 것이다. 배리어층은 기판의 위에서, 기판의 아래에서 또는 기판의 옆에서, 전극 또는, 엣지를 포함하는 소자의 임의의 기타 부분의 위에서 증착될 수 있다. 배리어층은 단일층 또는 다중층을 포함할 수 있다. 배리어층은 다양한 공자의 화학적 증착 기법에 의하여 형성될 수 있으며 복수의 상을 갖는 조성물뿐 아니라 단일 상을 갖는 조성물을 포함할 수 있다. 임의의 적합한 물질 또는 물질의 조합을 배리어층에 사용할 수 있다. 배리어층은 무기 또는 유기 화합물 또는 둘 다를 포함할 수 있다. 바람직한 배리어층은 미국 특허 제7,968,146호, PCT 특허 출원 번호 PCT/US2007/023098 및 PCT/US2009/042829에 기재된 바와 같은 중합체 물질 및 비-중합체 물질의 혼합물을 포함하며, 이들 문헌의 개시내용은 본원에 그 전문이 참고로 포함된다. "혼합물"로 간주되기 위해, 배리어층을 포함하는 전술한 중합체 및 비-중합체 물질은 동일한 반응 조건 하에서 및/또는 동일한 시간에서 증착되어야만 한다. 중합체 대 비-중합체 물질의 중량비는 95:5 내지 5:95 범위 내일 수 있다. 중합체 및 비-중합체 물질은 동일한 전구체 물질로부터 생성될 수 있다. 한 예에서, 중합체 및 비-중합체 물질의 혼합

물은 본질적으로 중합체 규소 및 무기 규소로 이루어진다.

- [0040] 본 발명의 실시양태에 따라 제작된 소자는 광범위하게 다양한 소비자 제품에 포함될 수 있으며, 이는 평판 패널 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 의료용 모니터, 텔레비전, 광고판, 실내 또는 실외 조명 및/또는 신호용 라이트, 헤즈업 디스플레이(heads-up display), 완전 투명 디스플레이, 플렉시블 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대전화, 개인용 정보 단말기(PDA), 태블릿 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로 디스플레이, 3-D 디스플레이, 자동차, 대면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린 또는 간판을 포함한다. 패시브 매트릭스 및 액티브 매트릭스를 비롯한 다양한 조절 메카니즘을 사용하여 본 발명에 따라 제작된 소자를 조절할 수 있다. 다수의 소자는 사람에게 안락감을 주는 온도 범위, 예컨대 18°C 내지 30°C, 더욱 바람직하게는 실온(20°C 내지 25°C)에서 사용하도록 의도되지만, 상기 온도 범위 밖의 온도, 예컨대 -40°C 내지 +80°C에서도 사용될 수 있다.
- [0041] 본원에 기재된 물질 및 구조는 OLED를 제외한 소자에서의 적용예를 가질 수 있다. 예를 들면, 기타의 광전자 소자, 예컨대 유기 태양 전지 및 유기 광검출기는 상기 물질 및 구조를 사용할 수 있다. 보다 일반적으로, 유기 소자, 예컨대 유기 트랜지스터는 상기 물질 및 구조를 사용할 수 있다.
- [0042] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다.
- [0043] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "알킬"은 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼을 모두 고려한다. 바람직한 알킬기는 1~15 개의 탄소 원자를 함유하는 것으로서, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸 등을 포함한다. 추가로, 알킬기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0044] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "시클로알킬"은 시클릭 알킬 라디칼을 고려한다. 바람직한 시클로알킬기는 3~7 개의 탄소 원자를 함유하는 것으로서, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함한다. 추가로, 시클로알킬기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0045] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "알케닐"은 직쇄 및 분지쇄 알켄 라디칼을 모두 고려한다. 바람직한 알케닐기는 2~15 개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 추가로, 알케닐기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0046] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "알키닐"은 직쇄 및 분지쇄 알킨 라디칼을 모두 고려한다. 바람직한 알키닐기는 2~15 개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 추가로, 알키닐기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0047] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "아르알킬" 또는 "아릴알킬"은 교환적으로 사용되며 치환기로서 방향족 기를 갖는 알킬기를 고려한다. 추가로, 아르알킬기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0048] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "헤테로시클릭 기"는 방향족 및 비방향족 시클릭 라디칼을 고려한다. 헤테로 방향족 시클릭 라디칼은 또한 헤테로아릴을 지칭한다. 바람직한 헤테로비방향족 시클릭 기는, 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 3 내지 7개의 고리 원자를 함유하는 것들이며, 모르폴리노, 피페리디노, 피롤리디노 등과 같은 시클릭 아민 및 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등과 같은 시클릭 에테르를 포함한다. 추가로, 헤테로시클릭 기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0049] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "아릴" 또는 "방향족 기"는 단일 고리 기 및 폴리시클릭 고리계를 고려한다. 폴리시클릭 고리는 2개의 탄소가 두 인접 고리에 공통인(이들 고리는 "융합됨") 2개 이상의 고리를 가질 수 있으며, 고리를 중 하나 이상은 방향족이고, 예를 들면 다른 고리들은 시클로알킬, 시클로알케닐, 아릴, 헤테로사이클 및/또는 헤테로아릴일 수 있다. 추가로, 아릴 기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0050] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "헤테로아릴"은, 예컨대, 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 트리아졸, 피라졸, 피리딘, 피라진 및 피리미딘 등과 같이 1~3 개의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 단일 고리 헤테로방향족 기를 고려한다. 용어 헤테로아릴은 또한 2개의 원자가 두 인접 고리에 공통인(이들 고리는 "융합됨") 2 이상의 고리를 갖는 폴리시클릭 헤테로방향족계를 포함하며, 여기서, 고리를 중 하나 이상은 헤테로아릴이고, 예를 들면 다른 고리들은 시클로알킬, 시클로알케닐, 아릴, 헤테로사이클 및/또는 헤테로아릴일 수 있다. 추가로, 헤테로아릴 기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0051] 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아르알킬, 헤테로시클릭 기, 아릴, 및 헤테로아릴은 수소, 중수소, 할로겐, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 시클릭 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르보닐, 카르복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 설파닐, 설피닐, 설포닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환될 수 있다.

- [0052] 본원에서 사용한 바와 같이, "치환된"은 H 이외의 치환기가 관련된 위치, 예컨대 탄소에 결합함을 나타낸다. 따라서, 예를 들어,  $R^1$ 이 단일 치환되는 경우, 하나의  $R^1$ 은 H 이외의 것이어야 한다. 마찬가지로,  $R^1$ 이 이치환된 경우,  $R^1$ 중 2개는 H 이외의 것이어야 한다. 마찬가지로,  $R^1$ 이 비치환된 경우,  $R^1$ 은 모든 가능한 위치에 대하여 수소이다.
- [0053] 본원에 기재된 분절(fragment), 즉 아자-디벤조푸란, 아자-디벤조티오펜 등에서 "아자" 표기는 각각의 분절에서의 C-H 기 중 하나 이상이 질소 원자로 치환될 수 있다는 것을 의미하며, 예를 들면(이에 한정되지 않음) 아자트리페닐렌은 디벤조[*f,h*]퀴녹살린 및 디벤조[*f,h*]퀴놀린 모두를 포함한다. 당업자는 전술된 아자-유도체의 기타 질소 유사체를 용이하게 고려할 수 있으며, 상기 모든 유사체는 본원에 기술된 용어들을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0054] 분자 분절이 치환기인 것으로 기재되거나 그렇지 않은 경우 또 다른 모이어티에 결합되는 것으로 기술되는 경우, 이의 명칭은 분절(예를 들어, 나프틸, 디벤조푸릴)인 것처럼 또는 전체 분자(예를 들어, 나프탈렌, 디벤조푸란)인 것처럼 기재될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 본원에서 사용한 바와 같이, 이러한 치환기 또는 결합된 분절의 상이한 표기 방식은 동등한 것으로 간주된다.
- [0055] 종종, 우수한 수명 및 효율을 나타내는 OLED 소자의 방출층(EML)은 2가지 초과의 성분(예를 들어, 3 또는 4가지 성분)을 필요로 한다. 이 목적을 위하여, 3 또는 4가지 원료 물질이 이러한 EML을 제작하는 데 요구되며, 이는 오직 2가지 원료를 필요로 하는 단일 호스트와 이미터를 갖는 표준적인 2성분 EML에 비해 매우 복잡하고 비용이 많이 듈다. 종래에는, 2가지 이상의 성분을 필요로 하는 이러한 EML을 제작하기 위해서는, 각 성분의 개별 증발 원이 요구되었다. EML의 성분들의 상대적 농도가 소자 성능에 중요하기 때문에, 각 성분의 증착 속도는 상대적 농도를 모니터링하기 위해 증착 중에 개별적으로 측정된다. 이것은 제작 공정을 복잡하고 비용이 많이 들게 한다. 따라서, 제작 공장의 복잡도를 감소시키기 위해 2 이상의 성분을 위한 물질들을 예비혼합하고 이들을 단일 원료로부터 증발시키는 것이 바람직하다.
- [0056] 그러나, 상기 동시 증발은 안정해야 하며, 즉 증발된 필름의 조성은 제조 공정 동안 일정하게 유지되어야 한다. 임의 조성 변화는 소자 성능에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 진공 하에 화합물들의 혼합물로부터 안정한 동시 증발을 얻기 위해, 물질들이 동일한 조건 하에 동일한 증발 온도를 가져야 하는 것으로 추정할 수 있다.
- [0057] 그러나, 이것이 고려되어야 할 매개변수로서 유일한 것이 아닐 수 있다. 2가지 화합물이 서로 혼합될 때, 이들은 서로와 상호작용할 수 있고 이들의 증발 특성은 화합물들의 개별 특성과는 상이할 수 있다. 다른 한편으로는, 약간 다른 증발 온도를 갖는 물질들은 안정한 동시 증발 혼합물을 형성할 수 있다. 따라서, 안정한 동시 증발 혼합물을 달성하는 것은 극히 어렵다. 물질의 "증발 온도"는,  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 물질의 증발원이 증발되는 곳, 예를 들어 VTE 기구 중의 승화 도가니로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에  $2\text{\AA/s}$ 의 증착 속도로 측정된다. 본원에 개시된 온도, 압력, 증착 속도 등과 같은 다양한 측정된 값은, 당업자에게 이해되는 바와 같이 이러한 정량적인 값을 생성하는 측정에서의 기대되는 오차로 인해, 명목 편차(nominal variation)를 가질 것으로 예상된다.
- [0058] 본 개시내용은 진공 증착 공정에서 안정한 동시 증발원으로서 사용될 수 있는 2 이상의 유기 화합물의 혼합물을 포함하는 신규한 조성물을 기술하며 개시한다. 온도 외의 많은 인자들, 예컨대 상이한 물질들의 혼화성, 상이한 상 전이가 증발에 기여할 수 있다. 본 발명자들은 2 이상의 물질이 비슷한 증발 온도 및 비슷한 질량 감소율(mass loss rate) 또는 비슷한 증기압을 갖는 경우, 2 이상의 물질은 지속적으로 동시 증발될 수 있음을 밝혔다. 질량 감소율은 시간(분)당 감소된 질량의 백분율로 정의되고, 조성물이 정상 증발 상태에 도달한 후 각 화합물에 대해 주어진 동일한 일정 온도에서 동일한 실험 조건 하에 열중량 분석(thermal gravity analysis, TGA)에 의해 측정된 바와 같이 질량의 최초 10%가 감소되기까지 걸린 시간을 측정함으로써 결정된다. 주어진 일정 온도는 질량 감소율의 값이 약 0.05 내지 0.50 백분율/분이 되도록 선택된 하나의 온도점이다. 당업자는 두 매개변수를 비교하기 위해 실험 조건이 일정해야 한다는 점을 이해할 것이다. 질량 감소율 및 증기압을 측정하는 방법은 당업계에 주지되어 있으며, 예를 들어 문헌[Bull. et al. Mater. Sci. 2011, 34, 7]에서 찾을 수 있다.
- [0059] 안정한 단일-공급원 동시 증발을 위한 고성능 혼합물의 탐색은 지루한 과정일 수 있다. 안정한 혼합물에 대한 탐색 과정은 유사한 증발 온도를 갖는 화합물들을 동정하는 것과 증발된 혼합물의 조성을 모니터링하는 것을 포함할 것이다. 증발이 진행됨에 따라 두 물질이 약간의 분리를 나타내는 일은 흔하다. 화학 구조를 변화시킴으로써 증발 온도를 조정하는 것은 종종, 불행히도, 화학적, 전기적 및/또는 광학적 특성에서의 변화로 인해 훨씬 감소된 소자 성능을 야기한다. 화학 구조 변경은 또한 필요한 것보다 훨씬 더 현저히 증발 온도에 영향을 미쳐,

불안정한 혼합물을 야기한다. 본 개시내용은 화합물에서 1 이상의 원자를 이의 동위원소로 치환함으로써 화합물 증발 온도를 조절하는 신규 방안을 기술한다. 동위원소 중 일부는, 예를 들어, 수소 원자의  $^2\text{H}$ (중수소, D), 탄소 원자의  $^{13}\text{C}$  등이 있다. 화합물 증발 특성에 대한 동위원소의 영향은 강하다. 예를 들어,  $\text{D}_2\text{O}$ 의 비점은  $\text{H}_2\text{O}$ 가 100°C인 것에 비해 101°C이며, 한편 벤젠- $\alpha\delta$ 의 비점은 벤젠의 80°C에 비해 79°C이다. 이러한 화합물 중 동위원소의 농도에 따라, 이의 증발 온도는 상이한 정도로 조정될 수 있다. 중수소와 같은 동위원소는 유기 전자 재료에 도입되어 더 강력한 화학 결합으로 인해 소자 성능을 향상시켰다. 중동위원소의 도입은 소자에 악영향을 미치지 않을 것으로 예상된다. 따라서, 이 방안은 소자 성능을 유지하거나 향상시키면서 안정한 단일-공급원 동시 증발을 위한 증발 온도를 미세 조정할 것으로 예상된다.

[0060] 한 실시양태에서, 2가지 이상의 성분의 안정한 단일-공급원 동시 증발 혼합물은 방출층의 증발 증착을 위해 사용되며, 예를 들어, 2가지 이상의 호스트 물질의 혼합물, 호스트 물질과 도편트 물질의 혼합물, 2가지 이상의 호스트 물질과 도편트 물질의 혼합물, 2가지 이상의 호스트 물질과 2가지 이상의 도편트 물질의 혼합물, 및 2가지 이상의 도편트 물질의 혼합물일 수 있다. 물질 중 1가지 이상은 안정한, 존재비가 낮은 동위원소를 함유할 수 있다.

[0061] 다른 실시양태에서, 2가지 이상의 성분의 안정한 단일-공급원 동시 증발 혼합물이 전하 수송층 또는 차단층을 증발 증착하는 데 사용된다.

[0062] 본 개시내용의 한 실시양태에 따라, 안정한 동시 증발 혼합물인 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을 포함하는 신규한 2성분 조성물이 개시된다. 상기 혼합물에서, 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가진다. 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이다. 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유한다. 원소의 존재비가 낮은 안정한 동위원소(들)는 양성자보다 1개 또는 2개 더 많은 중성자를 가지고, 따라서 이러한 원소의 존재비가 높은 안정한 동위원소보다 무겁다. 불안정한 방사성 동위원소와는 달리, 안정한 동위원소는 다른 원소로 붕괴하지 않는다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "유기 화합물"은 분자가 하나 이상의 탄소-탄소 결합 또는 탄소-수소 결합을 함유하는 것인 화합물을 지칭한다. 그러나 본 출원에서는, 상기 용어는 무기 배위 화합물과 같은 금속 원자를 함유하는 임의 화합물을 배제한다.

[0063] 제1 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T1을 가질 수 있다. 제2 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T2를 가질 수 있다. 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을 포함하는 본 발명의 화합물을 형성하기 위하여, T1-T2의 절댓값, 즉 T1과 T2의 차는 20°C 미만이어야 한다. 바람직하게는, T1-T2의 절댓값은 10°C 미만이며 보다 바람직하게는 5°C 미만이다.

[0064] 더 나아가, 제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고, 제1 화합물은  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구, 예컨대 VTE 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 멀어져 위치한 표면 상에 2Å/s의 증착 속도로 혼합물을 증발시킴으로써 형성된 필름에서 농도 C2를 가지며; (C1-C2)/C1의 절댓값은 5% 미만이다. 농도 C1 및 C2는 제1 화합물의 상대적 농도이다. 따라서, 상기 기술된 혼합물을 형성하는 두 화합물에 대한 종래의 요건은 증착된 대로의 필름 중 제1 화합물의 상대적 농도(C2)가 증발원 혼합물 중 제1 화합물의 원래의 상대적 농도(C1)와 가능한 한 가까워야한다는 것을 의미한다. 당업자는 각 성분의 농도가 상대적 백분율로 표현된다는 것을 이해할 것이다. 혼합물 중 각 성분의 농도는 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 및 핵 자기 공명 분광법(NMR)과 같은 적합한 분석 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0065] 본 발명자들은 HPLC를 사용하였으며 각 성분의 HPLC 트레이스 하의 적분 면적을 총 적분 면적으로 나누어 백분율을 계산하였다. HPLC는 상이한 검출기들, 예컨대 UV-vis, 포토 다이오드 어레이 검출기, 굴절률 검출기, 형광 검출기, 및 광 산란 검출기를 사용할 수 있다. 상이한 물질 특성으로 인해, 혼합물 중의 각 성분은 상이하게 반응할 수 있다. 따라서, 측정된 농도는 혼합물 중 이의 실제 농도와 다를 수 있지만, (C1-C2)/C1의 상대적 비율 값은 실험 조건이 일정하게 계산되는 한, 예를 들어 모든 농도가 각 성분에 대한 정확히 동일한 HPLC 매개변수 하에 유지되어야 한다는 조건 하에 상기의 변수들로부터 독립적이다. 계산된 농도가 실제 농도에 가깝도록 측정 조건을 선택하는 것이 때때로 바람직하다. 그러나, 이는 필수적이지 않다. 각 성분을 정확하게 검출하는 조건을 선택하는 것이 중요하다. 예를 들어, 형광 검출기는 성분 중 하나가 형광이지 않은 경우 사용해서는 안 된다.

[0066] 본원에 개시된 조성의 또 다른 실시양태에서, 제1 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T1을 갖고 제2 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T2를 가진다. 또 다른 실시양태에서, 제1 화합물은 200°C 내지 350°C의 증

발 온도 T1을 갖고 제2 화합물은 200°C 내지 350°C의 증발 온도 T2를 가진다.

[0067] 바람직하게는, (C1-C2)/C1의 절댓값은 3% 미만이다.

[0068] 본 조성물의 한 실시양태에서, 제1 화합물은 1 atm 및 T1에서 증기압 P1을 가지고, 제2 화합물은 1 atm 및 T2에서 증기압 P2를 가지고, P1/P2의 비는 0.90 내지 1.10의 범위 내이다.

[0069] 본 조성물의 한 실시양태에 있어서, 제1 화합물과 제2 화합물 중 하나만이 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유한다. 일부 실시양태에서, 제1 화합물과 제2 화합물 둘 모두가 각각 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유한다. 일부 실시양태에서, 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자는 중수소이다. 일부 실시양태에서, 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자는  $^{13}\text{C}$ 이다. 일부 실시양태에서, 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자는 중수소이고, 중수소 원자를 갖는 제1 화합물 또는 제2 화합물 내의 임의의 탄소 원자는 비공액 탄소이다.

[0070] 일부 실시양태에서, 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 트리페닐렌, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 디벤조셀레노펜, 아자-트리페닐렌, 아자-카르바졸, 아자-디벤조티오펜, 아자-디벤조퓨란, 및 아자-디벤조셀레노펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학 작용기를 포함한다.

[0071] 일부 실시양태에서, 제1 화합물 및 제2 화합물은 각각 독립적으로 트리페닐렌, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 디벤조셀레노펜, 아자-트리페닐렌, 아자-카르바졸, 아자-디벤조티오펜, 아자-디벤조퓨란, 및 아자-디벤조셀레노펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학 작용기를 포함한다.

[0072] 일부 실시양태에서, 제1 화합물은 정공 수송 화합물이고, 제2 화합물은 전자 수송 화합물이다.

[0073] 일부 실시양태에서, 제1 화합물은 3,3'-비카르바졸을 포함하고, 제2 화합물은 트리아진을 포함한다.

[0074] 일부 실시양태에서, 제1 화합물 및 제2 화합물은 각각 독립적으로 디벤조티오펜 또는 디벤조퓨란을 포함한다.

[0075] 일부 실시양태에서, 제1 화합물은 호스트 화합물이고, 제2 화합물을 형광 또는 지연 형광 이미터이다.

[0076] 바람직하게는, 제1 화합물 및 제2 화합물은 각각 고압 액체 크로마토그래피에 의해 측정될 때 99% 초과의 순도를 가진다.

[0077] 한 실시양태에 있어서, 조성물은 추가로 제3 화합물을 포함하며, 상기 제3 화합물은 제1 화합물 및 제2 화합물과 상이한 화학 구조를 가지며, 제3 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T3를 갖고, T1-T3의 절댓값은 20°C 미만이다.

[0078] 한 실시양태에 있어서, 조성물은 T1 및 T2보다 낮은 온도에서 액체 형태이다. 다시 말해서, T1과 T2가 동일하지 않은 경우, 조성물은 T1과 T2 중 더 낮은 쪽보다 낮은 온도에서 액체 형태이다.

[0079] (C1-C2)/C1의 절댓값은, 조성물 중 모든 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자가 상응하는 존재비가 높은 안정한 동위원소 원자로 치환되는 경우 동일한 조성으로부터 얻어지는 것보다 작다.

[0080] 본 개시내용의 또 다른 양태에 따라, 유기 발광 소자의 제작 방법이 개시된다. 상기 방법은: 제1 전극이 그 위에 배치된 기판을 제공하는 단계; 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을,  $1\times 10^{-6}$  Torr 내지  $1\times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어져 위치한 표면 상에  $2\text{\AA/s}$ 의 증착 속도로 증발시킴으로써 제1 전극 위에 제1 유기층을 증착하는 단계; 및 제1 유기층 위에 제2 전극을 증착하는 단계를 포함하며,

[0081] 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가지고;

[0082] 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이며;

[0083] 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 안정하고 존재비가 낮은 동위원소 원자를 함유하고;

[0084] 제1 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T1을 갖고;

[0085] 제2 화합물은 150°C 내지 350°C의 증발 온도 T2를 갖고;

[0086] T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이고;

[0087] 제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고 제1 유기층에서의 농도 C2를 가지며;

[0088]  $(C1-C2)/C1$ 의 절댓값은 5% 미만이다.

[0089] 본 방법의 한 실시양태에서, 조성물은  $1 \times 10^{-8}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-12}$  Torr 범위 내의 압력 수준을 갖는 고진공 열 증발 시스템에서 증착된다. 한 실시양태에서, 조성물은 제1 전극 위로 조성물의 증착 중에 조성물이 고갈된 후 진공 열 증발 시스템의 승화 도가니에 조성물의 원래 충전량의 5 wt% 미만에 상응하는 잔류물을 남긴다.

[0090] 본 개시내용의 또 다른 양태에 따라, 인광 유기 발광 소자를 포함하는 제1 소자가 개시된다. 인광 유기 발광 소자는: 애노드; 캐소드; 및 제1 화합물과 제2 화합물의 혼합물을 포함하는 제1 유기 조성물을 포함하는, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 유기층을 포함하며, 제1 화합물은 제2 화합물과는 상이한 화학 구조를 가지고;

[0091] 제1 화합물과 제2 화합물은 둘 다 유기 화합물이며;

[0092] 제1 화합물 및 제2 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 존재비가 낮은 안정한 동위원소 원자를 함유하고;

[0093] 제1 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T1을 갖고;

[0094] 제2 화합물은 100°C 내지 400°C의 증발 온도 T2를 갖고;

[0095] T1-T2의 절댓값은 20°C 미만이며;

[0096] 제1 화합물은 상기 혼합물에서 농도 C1을 갖고, 제1 화합물은 상기 혼합물을  $1 \times 10^{-6}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-9}$  Torr의 챔버 기저 압력을 갖는 고진공 증착 기구 중에서, 혼합물의 증발원이 증발되는 곳으로부터 정해진 거리로 떨어진 표면 상에 2Å/s의 증착 속도로 증발시킴으로써 형성된 필름에서 농도 C2를 가지며,  $(C1-C2)/C1$ 의 절댓값은 5% 미만이다.

[0097] 제1 소자의 한 실시양태에서, 유기층은 방출 층이다. 제1 소자의 또 다른 실시양태에서, 유기층은 비방출층이다.

[0098] 제1 소자의 한 실시양태에서, 유기층은 추가로 인광 방출 물질을 포함한다.

[0099] 제1 소자의 한 실시양태에서, 제1 유기 조성물은 실온에서 호스트 물질로서 기능한다.

[0100] 제1 소자의 한 실시양태에서, 제1 소자는 제1 유기 발광 소자와는 별도로 제2 유기 발광 소자를 추가로 포함한다.

[0101] 제1 소자의 한 실시양태에서, 제1 유기 발광 소자는 제1 방출층 및 제2 방출층을 포함하며, 제1 방출층은 제1 유기 조성물을 포함한다.

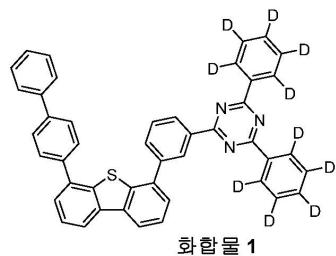
[0102] 제1 소자의 한 실시양태에서, 유기층은 정공 수송층이다.

[0103] 제1 소자의 한 실시양태에서, 유기층은 차단층이고 제1 유기 조성물은 유기층 중 차단 물질이다. 또 다른 실시양태에서, 유기층은 전자 수송층이고 제1 유기 조성물은 유기층 중 전자 수송 물질이다.

[0104] 제1 소자의 한 실시양태에서, 제1 소자는 소비자 제품이다. 또 다른 실시양태에서, 제1 소자는 유기 발광 소자이다. 또 다른 실시양태에서, 제1 소자는 조명 패널을 포함할 수 있다.

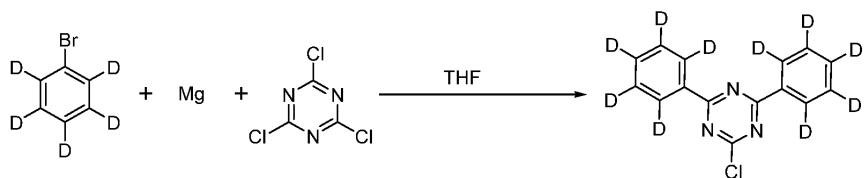
## 합성

### 화합물 1의 합성



[0107]

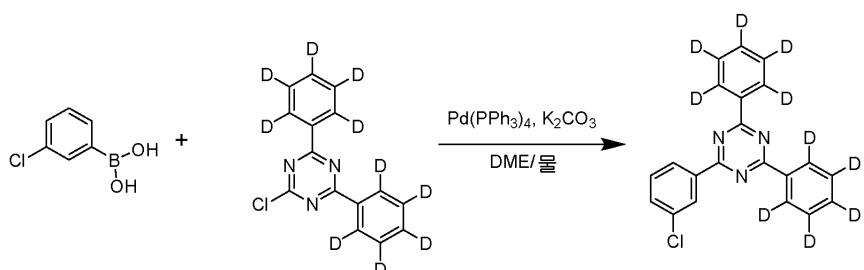
(A)



[0108]

THF(93 ml) 중 브로모벤젠- $d_5$ (9.75 ml, 93 mmol)을 Mg(2.36 g, 97 mmol)와 함께 환류시킴으로써 제조된 그리너리 시약을 0°C에서 THF(60 ml) 중 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진(5.63 g, 30.5 mmol)의 용액에 드롭 방식으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 점진적으로 가온하고, 16시간 동안 교반한 후, 톨루엔으로 희석하고 차가운 12% HCl 수용액 내로 부었다. 유기층을 단리하고, 염수(brine)로 세척한 후  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  위에서 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 디클로로메탄에 용해시키고 실리카 겔의 쇼트 플러그로 통과시켰다. 미정제 생성물을 햅탄으로부터 재결정하여 백색 고형물로서 2-클로로-4,6-비스(페닐- $d_5$ )-1,3,5-트리아진(4.1 g, 49%)을 수득하였다.

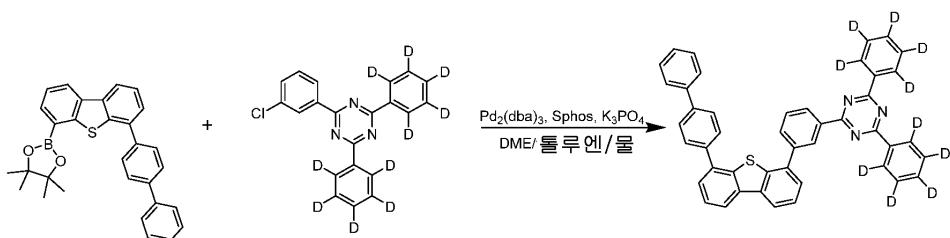
(B)



[0110]

DME(127 ml) 및 물(16.94 ml) 중 (3-클로로페닐)보론산(2.36 g, 15.12 mmol), 2-클로로-4,6-비스(페닐- $d_5$ )-1,3,5-트리아진(4.0 g, 14.40 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.50 g, 0.43 mmol) 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (5.96 g, 43.2 mmol)의 용액을 16시간 동안 질소 하에 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 백색 고형물을 여과에 의해 수집하고, 에탄올로 세척한 후, 용리액으로 햅탄/DCM(9/1, v/v)을 사용하는 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 2-(3-클로로페닐)-4,6-비스(페닐- $d_5$ )-1,3,5-트리아진(2.35 g, 47%)의 백색 고형물을 수득하였다.

(C)

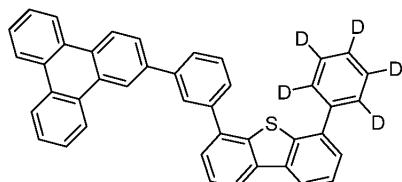


[0112]

DME(40 ml), 톨루엔(13 ml) 및 물(13.28 ml) 중 2-(6-([1,1'-비페닐]-4-일)디벤조[*b,d*]티오펜-4-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2.92 g, 6.31 mmol), 2-(3-클로로페닐)-4,6-비스(페닐- $d_5$ )-1,3,5-트리아진(2.35 g, 6.64 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.152 g, 0.166 mmol), SPhos(0.273 g, 0.664 mmol),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ (4.23 g, 19.92 mmol)의 용액을 16시간 동안 질소 하에 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 물로 희석하였다. 고형물을 여과에 의해 수집하고, 물 및 에탄올로 세척한 후, 끓는 톨루엔에 용해시키고 실리카 겔의 쇼트 플러그로 통과시켰다. 여과액을 농축시키고 톨루엔으로부터 재결정하여 백색 고형물로서 화합물1(3.2 g, 74%)을 얻었다.

[0114]

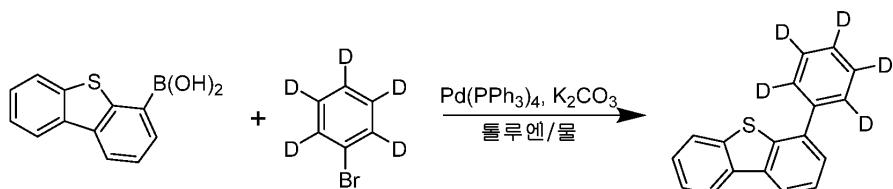
화합물 2의 합성



화합물 2

[0115]

(A)

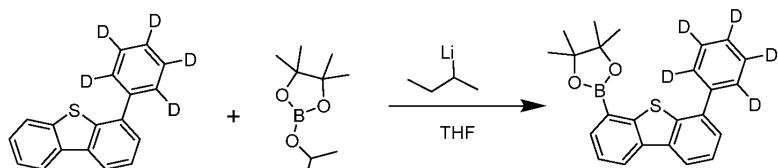


[0116]

[0117]

톨루엔(300 ml) 및 물(50 ml) 중 디벤조[*b,d*]티오펜-4-일보론산(22.17 g, 97 mmol), 브로모벤젠-*d*<sub>5</sub>(15 g, 93 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.14 g, 1.85 mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(29.4 g, 278 mmol)의 용액을 16시간 동안 질소 하에 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 유기층을 단리하고, MgSO<sub>4</sub> 위에서 건조한 후 용리액으로 헵탄/DCM(95/5 내지 70/30, v/v)을 사용하는 실리카 젤 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고형물로서 4-(페닐-*d*<sub>5</sub>) 디벤조[*b,d*]티오펜(22 g, 90%)을 수득하였다.

(B)

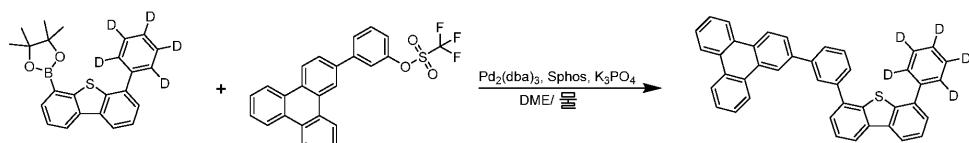


[0118]

[0119]

시클로헥산 중 sec-BuLi의 용액(40 ml, 56 mmol)을 -78°C에서 THF(200 ml) 중 4-(페닐-*d*<sub>5</sub>) 디벤조[*b,d*]티오펜(9.0 g, 33.9 mmol)의 용액 내에 드롭 방식으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보릴란(12.83 ml, 62.7 mmol)으로 켄칭하기 전에 4시간 동안 상기 온도에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 점진적으로 가온하고, 16시간 동안 교반한 후 NH<sub>4</sub>Cl 수용액으로 켄칭하였다. 유기층을 단리하고, MgSO<sub>4</sub> 위에서 건조한 후 용매를 증발시켰다. 미정제 생성물을 톨루엔에 용해시키고, 실리카 젤의 쇼트 플러그로 여과시킨 후 헵탄으로부터 재결정하여 백색 고형물로서 2-(6-(페닐-*d*<sub>5</sub>)디벤조[*b,d*]티오펜-4-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보릴란(6.5 g, 49%)을 수득하였다.

(C)



[0120]

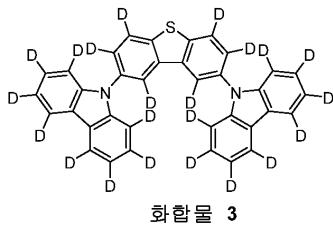
[0121]

DME(250 ml) 및 물(30 ml) 중 2-(6-(페닐-*d*<sub>5</sub>)디벤조[*b,d*]티오펜-4-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보릴란(4 g, 10.22 mmol), 3-(트리페닐렌-2-일)페닐 트리플루오로메탄설포네이트(4.95 g, 10.94 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.28 g, 0.31 mmol), SPhos(0.50 g, 1.23 mmol) 및 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(7.05 g, 30.7 mmol)의 수용액을 16시간 동안 질소 하에 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 이를 물로 희석한 후 고형물을 여과에 의해 수집하였다. 고형물

을 용리액으로 헵탄/톨루엔(4/1 내지 55/45, v/v)을 사용하는 실리카 젤 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하고 톨루엔으로부터 재결정하여 백색 결정으로서 화합물 2(3.2 g, 55%)를 수득하였다.

[0122]

### 화합물 3의 합성



[0123]

(A)

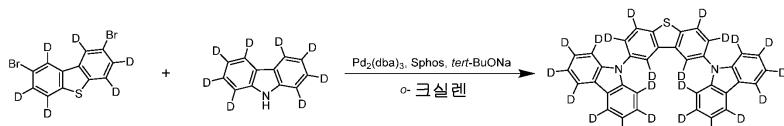


[0124]

[0125]

클로로포름(50 ml) 중 브롬(3.80 ml, 73.8 mmol)의 용액을 0°C에서 클로로포름(95 ml) 중 디벤조[b,d]티오펜-*d*<sub>8</sub>(5.4 g, 28.1 mmol)의 용액 내에 드롭 방식으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 점진적으로 가온하고 5 일 동안 교반하였다. 이를  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 포화 수용액으로 켄칭하였다. 유기층을 단리하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  위에서 건조한 후 용매를 진공에서 증발시켰다. 미정제 생성물을 에틸 아세테이트로부터의 재결정에 의해 정제하여 백색 고형물로서 2,8-디브로모디벤조[b,d]티오펜-*d*<sub>6</sub>(5.4 g, 57%)를 수득하였다.

(B)



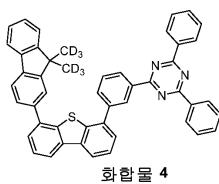
[0126]

[0127]

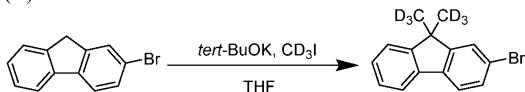
*o*-크실렌(100 ml) 중 2,8-디브로모디벤조[b,d]티오펜-*d*<sub>6</sub>(4 g, 11.49 mmol), 카르바졸-*d*<sub>8</sub>(4.43 g, 25.3 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.42 g, 0.46 mmol), SPhos(0.75 g, 1.84 mmol) 및 *tert*-BuONa(6.63 g, 68.9 mmol)의 용액을 17시간 동안 질소 하에 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 이를 에틸 아세테이트로 희석하였다. 유기층을 단리하고, 염수로 세척한 후  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  위에서 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 용리액으로 헵탄/톨루엔(7/3 내지 6/4, v/v)을 사용하는 실리카 젤 상의 컬럼 크로마토그래피 및 에틸 아세테이트로의 분말화로 정제하여 백색 고형물로서 화합물 3(3.69 g, 60%)을 수득하였다.

[0128]

### 화합물 4의 합성



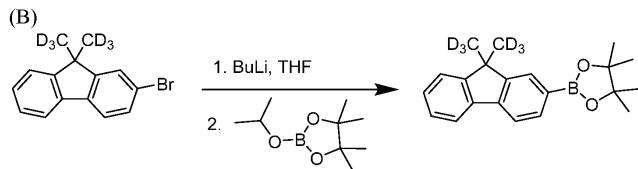
(A)



[0129]

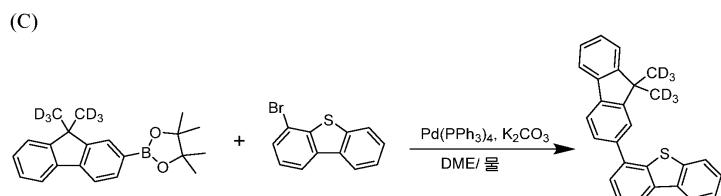
THF(20.40 ml) 및 2-브로모-9H-플루오렌(5.0 g, 20.40 mmol)의 용액 내로 0°C에서 *tert*-BuOK(5.04 g, 44.9

mmol)를 하나의 부분으로 첨가하였다. 이를 요오도메탄- $d_3$ (2.54 ml, 40.8 mmol)을 드롭 방식으로 첨가하기 전에 10분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 점진적으로 가온되도록 하고 16시간 동안 교반하였다. 침전물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 물 및 염수로 세척한 후,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  위에서 건조시키고 용매를 증발시켰다. 미정제 생성물을 용리액으로 햅탄/DCM(100/0 내지 95/5, v/v)을 사용하는 실리카 젤 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흐린 백색(hazy white) 오일로서 2-브로모-9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌(5.14 g, 90%)을 수득하였다.



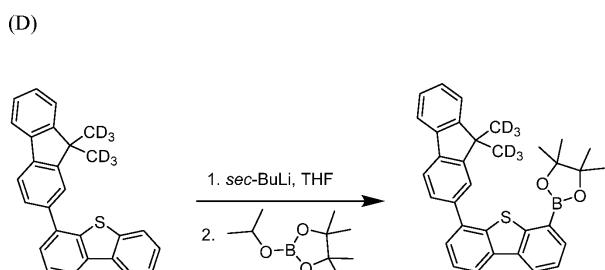
[0131]

THF(46 ml) 중 2-브로모-9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌(5.14 g, 18.41 mmol)의 용액 내로, 헥산(7.73 ml, 19.33 mmol) 중  $\text{BuLi}$ 의 2.5M 용액을  $-78^\circ\text{C}$ 에서 질소 하에 드롭 방식으로 첨가하였다. 이를 하나의 부분으로 첨가된 2-이소프로록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(5.63 ml, 27.6 mmol)로 켄칭하기 전에 1시간 동안 상기 온도에서 교반하였다. 반응 혼합물을 점진적으로 실온으로 가온하고 메탄올로 켄칭하기 전에 밤새 교반하였다. 용매를 진공에서 제거하고 미정제 생성물을 용리액으로 햅탄/에틸 아세테이트(99/1 내지 95/1, v/v)을 사용하는 실리카 젤 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 2-(9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(5.0 g, 83%)을 수득하였다.



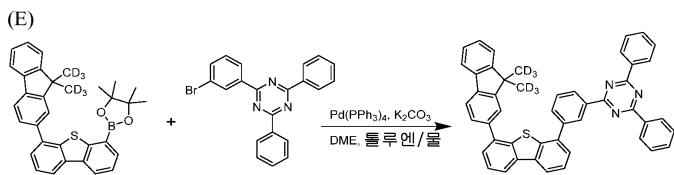
[0133]

DME(40 ml) 및 물(10 ml) 중 2-(9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(3.55 g, 10.87 mmol), 4-브로모디벤조[*b,d*]티오펜(2.6 g, 9.88 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.228 g, 0.198 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (4.10 g, 29.6 mmol)의 용액을 16시간 동안 질소 하에 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 톨루엔으로 추출하였다. 합한 추출물을 염수로 세척하고  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  위에서 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로 햅탄/DCM(9/1, v/v)을 사용하는 실리카 젤 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 점성이 있는 무색의 오일로서 4-(9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌-2-일)디벤조[*b,d*]티오펜(3.8 g, 100%)을 수득하였다.



[0135]

THF(62.1 ml) 중 4-(9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌-2-일)디벤조[*b,d*]티오펜(3.8 g, 9.93 mmol)의 용액 내로  $-78^\circ\text{C}$ 에서 질소 하에 sec-부틸리튬(9.58 ml, 13.41 mmol)의 1.4 M 용액을 드롭 방식으로 첨가하였다. 이를 2-이소프로록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(3.04 ml, 14.90 mmol)를 시린지를 통해 빠르게 첨가하기 전에 2시간 동안 상기 온도에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가온되도록 하고 메탄올로 켄칭하기 전에 16시간 동안 교반하였다. 용매를 증발시키고 잔류물을 용리액으로 햅탄/DCM(9/1 내지 0/1, v/v)을 사용하는 실리카 젤 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고형물로서 2-(6-(9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌-2-일)디벤조[*b,d*]티오펜-4-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2.54 g, 50%)을 수득하였다.



[0137]

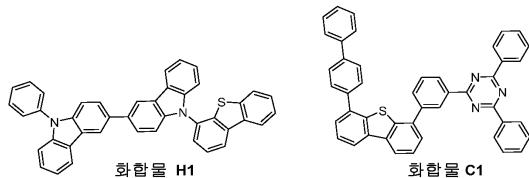
[0138] DME(28.6 ml), 툴루엔(9.53 ml) 및 물(9.53 ml) 중 2-(6-(9,9-비스(메틸- $d_3$ )-9H-플루오렌-2-일)디벤조[*b,d*]티오펜-4-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보를란(2.54 g, 5.00 mmol), 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(1.85 g, 4.76 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$ (0.165 g, 0.143 mmol),  $K_2CO_3$ (1.976 g, 14.29 mmol)의 용액을 16시간 동안 질소 하에 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 툴루엔으로 추출하였다. 합한 추출물을 염수로 세척하고,  $Na_2SO_4$  위에서 건조시킨 후 용매를 증발시켰다. 미정제 생성물을 용리액으로 헵탄/DCM(10/1 내지 4/1, v/v)을 사용하는 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고형물로서 화합물 4(2.1 g, 64%)을 수득하였다.

[0139]

원자를 이에 상응하는 존재비가 낮은 안정한 동위원소로 치환함으로써 물질 증발 특성을 조절하는 것의 실현 가능성을, 이 성분들을 함유하는 예비혼합물의 단일-공급원 동시 증발에 의해 제작된 필름의 조성 분석에 의해 입증하였다.

[0140]

**예비혼합물 비교예:** 화합물 H1 및 화합물 C1을 1:1의 중량비로 물리적으로 혼합하고 분쇄함으로써 2성분 예비혼합물(PM1)을 제조하고, 증발원 내에 로딩하였다. 예비혼합된 조성물을  $10^{-7}$  Torr 미만의 압력 하의 진공 챔버에서 2 Å/s의 속도로 열적으로 동시 증발시켜, 유리 기판 상에 증착시켰다. 증착과 공급원의 냉각을 중단하지 않으면서, 기판을 500 Å의 필름의 증착 후에 연속적으로 대체하였다. 필름의 조성을 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석하고 결과를 하기 표 1에 나타내었다.



[0141]

[표 1]

[0142]

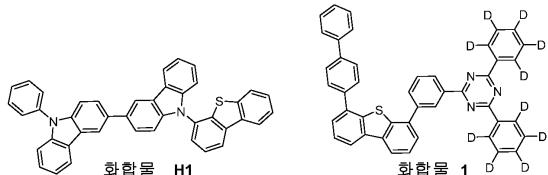
예비혼합물(PM1)로부터 순차적으로 증착된 필름의 HPLC 조성(%). HPLC 실험을 위해, C18 컬럼을 용리액으로 아세토니트릴과 함께 사용하고, 검출 파장은 254 nm였다. (상이한 흡수 계수로 인해, HPLC 조성은 중량비와 일치할 수도 일치하지 않을 수도 있음)

필름	화합물 H1	화합물 C1
플레이트 1	43.0	57.0
플레이트 2	41.6	58.4
플레이트 3	42.2	57.8
플레이트 4	43.1	56.9
플레이트 5	44.0	56.0
플레이트 6	45.1	54.9
플레이트 7	46.1	53.9
플레이트 8	47.4	52.6
플레이트 9	48.9	51.1

[0144]

**예비혼합물 실시예:** 화합물 H1 및 화합물 1을 1:1의 중량비로 물리적으로 혼합하고 분쇄함으로써 2성분 예비혼

합물(PM2)을 제조하고, 증발원 내에 로딩하였다. 예비혼합된 조성물을  $10^{-7}$  Torr 미만의 압력 하의 진공 챔버에서  $2 \text{ \AA/s}$ 의 속도로 열적으로 동시에 증발시켜, 유리 기판 상에 증착시켰다. 증착과 공급원의 냉각을 중단하지 않으면서, 기판을  $500 \text{ \AA}$ 의 필름의 증착 후에 연속적으로 대체하였다. 필름의 조성을 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석하고 결과를 하기 표 2에 나타내었다.



[0146]

[표 2]

[0148]

예비혼합물(PM2)로부터 순차적으로 증착된 필름의 HPLC 조성(%). HPLC 실험을 위해, C18 컬럼을 용리액으로 아세토니트릴과 함께 사용하고, 검출 파장은  $254 \text{ nm}$ 였다. (상이한 흡수 계수로 인해, HPLC 조성은 중량비와 일치할 수도 일치하지 않을 수도 있음)

필름	화합물 H1	화합물 1
플레이트 1	46.9	53.1
플레이트 2	45.2	54.8
플레이트 3	45.1	54.9
플레이트 4	44.9	55.1
플레이트 5	44.8	55.2
플레이트 6	45.2	54.8
플레이트 7	45.8	54.2
플레이트 8	46.4	53.6

[0149]

[0150]

표 1의 데이터는 순차적인 증발 동안 화합물 H1과 화합물 C1 사이의 약간의 조성 분리를 드러내며, 이는 화합물 C1가 화합물 H1보다 조금 더 빠르게 증발함을 암시할 수 있다. 표 2의 데이터는, 사소한 변동을 제외하면 화합물 H1 및 화합물 1에 대한 조성이 순차적인 증발 전체에 걸쳐 거의 일정하게 유지된다는 점을 나타낸다. 상기 데이터는, 부분 중수소화가 화합물 1이 화합물 C1보다 조금 더 느리게 증발하도록 하여 화합물 H1과 화합물 1 사이에 거의 완벽한 예비혼합이 가능하게 함을 나타낸다. 화합물 H1과 화합물 C1 사이의 조성 분리가 매우 사소하며, 유도체화 및 이성체화와 같은 대안적인 방법을 통해 상기 두 종류의 화합물 사이의 완벽한 예비혼합을 추구하는 것은 우연한 결과에 심하게 의존할 수 있다는 점은 주목할 가치가 있다. 반면, 본원에서 중수소화에 의해 입증된, 동위원소의 미세 조정 능력은, 완벽한 예비혼합을 추구하기에 우월한 선택지임이 입증된다.

[0151]

### 다른 물질과의 조합

[0152]

유기 발광 소자에서 특정 층에 대하여 유용한 것으로 본원에 기재된 물질은 소자에 존재하는 다양한 기타의 물질과의 조합에 사용될 수 있다. 예를 들면, 본원에 개시된 방출 도편트는 호스트, 수송층, 차단층, 주입층, 전극 및 존재할 수 있는 기타의 층과 결합되어 사용될 수 있다. 하기에 기재되거나 또는 지정된 물질은 본원에 개시된 화합물과의 조합에 유용할 수 있는 물질의 비제한적인 예시이며, 당업자는 조합에 유용할 수 있는 기타의 물질을 확인하는 문헌을 용이하게 참조할 수 있다.

[0153]

### HIL/HTL:

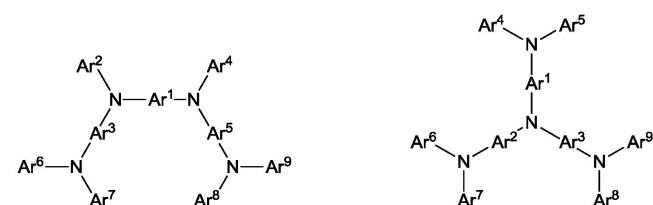
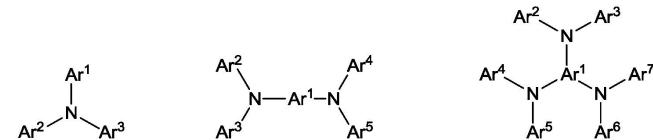
[0154]

본 발명에서 사용하고자 하는 정공 주입/수송 물질은 특정하게 한정되지 않으며, 화합물이 통상적으로 정공 주입/수송 물질로서 사용되는 한 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 물질의 비제한적인 예로는 프탈로시아닌 또는 포르피린 유도체; 방향족 아민 유도체; 인돌로카르바졸 유도체; 플루오로탄화수소를 포함하는 중합체; 전도성 도편트를 갖는 중합체; 전도성 중합체, 예컨대 PEDOT/PSS; 포스폰산 및 실란 유도체와 같은 화합물로부터 유도

된 자체조립 단량체; 금속 산화물 유도체, 예컨대  $\text{MoO}_x$ ; p-형 반도체 유기 화합물, 예컨대 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴; 금속 착물 및 가교성 화합물을 들 수 있다.

[0155]

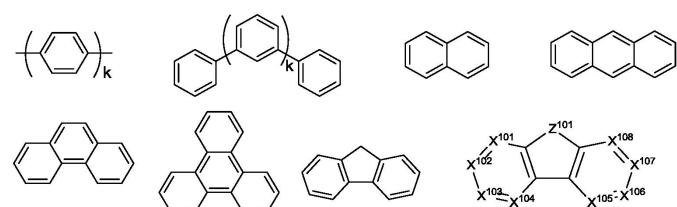
HIL 또는 HTL에 사용된 방향족 아민 유도체의 비제한적인 예로는 하기 구조식을 들 수 있다:



[0158] 각각의  $\text{Ar}^1$  내지  $\text{Ar}^9$ 는 벤젠, 비페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페닐렌, 페난트렌, 플루오렌, 페렌, 크리센, 페릴렌, 아줄렌과 같은 방향족 탄화수소 고리형 화합물로 이루어진 군; 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 푸란, 티오펜, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 페리딜인돌, 페롤로디페리딘, 페라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 페리딘, 페리다진, 페리미딘, 페라진, 트리아진, 옥사진, 옥사티아진, 옥사디아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 인독사진, 벤족사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 시놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 아크리딘, 페나진, 페노티아진, 펜옥사진, 벤조푸로페리딘, 푸로디페리딘, 벤조티에노페리딘, 티에노디페리딘, 벤조셀레노페노페리딘 및 셀레노페노디페리딘과 같은 방향족 헤테로시클릭 화합물로 이루어진 군; 및 방향족 탄화수소 고리형 기 및 방향족 헤테로시클릭 기로부터 선택된 동일한 유형 또는 상이한 유형의 군이며 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자, 봉소 원자, 쇠 구조 단위 및 지방족 고리형 기에 서로 직접 또는 이들 중 하나 이상을 통하여 결합되는 2 내지 10 개의 고리형 구조 단위로 이루어진 군으로부터 선택된다. 각각의 Ar은 수소, 중수소, 할라이드, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르보닐, 카르복실산, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 설파닐, 설피닐, 설포닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 추가로 치환된다.

[0159]

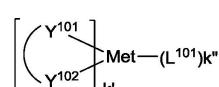
한 양태에서,  $\text{Ar}^1$  내지  $\text{Ar}^9$ 는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다:



[0161]  $k$ 는 1 내지 20의 정수이며;  $X^{101}$  내지  $X^{108}$ 은  $\text{C}(\text{CH}$  포함) 또는  $\text{N}$ 이고;  $Z^{101}$ 은  $\text{NAr}^1$ ,  $\text{O}$  또는  $\text{S}$ 이고;  $\text{Ar}^1$ 은 상기 정의된 바와 동일한 기를 갖는다.

[0162]

HIL 또는 HTL에 사용된 금속 착물의 비제한적인 예는 하기 화학식을 들 수 있다:



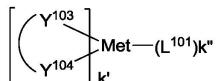
[0164] Met는 금속이며, 40 초과의 원자량을 가질 수 있고;  $(\text{Y}^{101}-\text{Y}^{102})$ 는 2좌 리간드이고,  $\text{Y}^{101}$  및  $\text{Y}^{102}$ 는 독립적으로 C, N, O, P 및 S로부터 선택되며;  $\text{L}^{101}$ 은 보조적 리간드이며;  $k''$ 는 1 내지 금속에 결합될 수 있는 리간드 최대수의 정수값이고;  $k''+k''$ 는 금속에 결합될 수 있는 리간드 최대수이다.

[0165] 한 양태에서, ( $Y^{101}-Y^{102}$ )는 2-페닐페리딘 유도체이다. 또 다른 양태에서, ( $Y^{101}-Y^{102}$ )는 카르벤 리간드이다. 또 다른 양태에서, Met는 Ir, Pt, Os, 및 Zn로부터 선택된다. 추가 양태에서, 금속 착물은 약 0.6 V 미만의 용액 중의 최소 산화 전위 대  $Fc^+/Fc$  커플을 갖는다.

[0166] **호스트:**

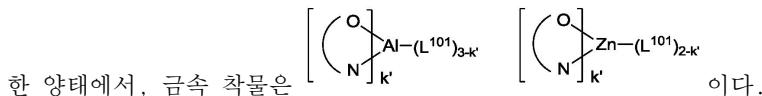
[0167] 본 발명의 유기 EL 소자의 발광층은 바람직하게는 발광 물질로서 적어도 금속 착물을 포함하며, 도편트 물질로서 금속 착물을 사용하는 호스트 물질을 포함할 수 있다. 호스트 물질의 예는 특정하여 한정되지 않으나, 임의의 금속 착물 또는 유기 화합물은 호스트의 삼중향 에너지가 도편트의 삼중향 에너지보다 더 크기만 하다면 사용될 수 있다. 하기 표는 다양한 색상을 방출하는 소자에 바람직한 것으로서 호스트 물질을 분류하지만, 삼중향 기준을 충족하는 한, 임의의 호스트 물질은 임의의 도편트와 함께 사용될 수 있다.

[0168] 호스트로서 사용된 금속 착물의 예는 하기 화학식을 갖는 것이 바람직하다:



[0169]

[0170] Met는 금속이고; ( $Y^{103}-Y^{104}$ )는 2좌 리간드이고,  $Y^{103}$  및  $Y^{104}$ 는 C, N, O, P 및 S로부터 독립적으로 선택되며;  $L^{101}$ 은 또 다른 리간드이며;  $k'$ 는 1 내지 금속이 결합될 수 있는 리간드 최대수의 정수값이고;  $k'+k''$ 는 금속에 결합될 수 있는 리간드 최대수이다.



[0171]

한 양태에서, 금속 착물은

[0172] ( $O-N$ )은 원자 O 및 N에 배위 결합된 금속을 갖는 2좌 리간드이다.

[0173]

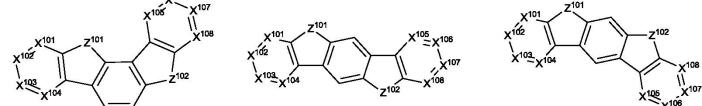
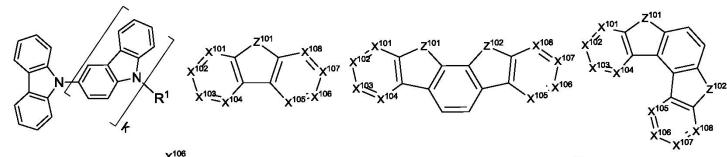
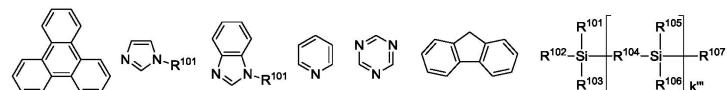
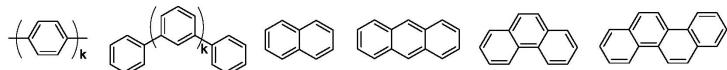
또 다른 양태에서, Met는 Ir 및 Pt로부터 선택된다. 추가의 양태에서, ( $Y^{103}-Y^{104}$ )는 카르벤 리간드이다.

[0174]

호스트로서 사용된 유기 화합물의 예는 방향족 탄화수소 고리형 화합물, 예컨대 벤젠, 비페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페닐렌, 페난트렌, 플루오렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 아줄렌으로 이루어진 군; 방향족 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 푸란, 티오펜, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 피리딜인돌, 피롤로디피리딘, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 옥사진, 옥사티아진, 옥사디아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 인독사진, 벤족사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 아크리딘, 페나진, 페노티아진, 웬옥사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘, 티에노디피리딘, 벤조셀레노페노피리딘 및 셀레노페노디피리딘으로 이루어진 군; 및 방향족 탄화수소 고리형 기 및 방향족 헤테로시클릭 기로부터 선택된 동일한 유형 또는 상이한 유형의 기이며 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자, 봉소 원자, 쇠 구조 단위 및 지방족 고리형 기에 서로 직접 또는 이들 중 하나 이상에 의하여 결합되는 2 내지 10개의 고리형 구조 단위로 이루어진 군으로부터 선택된다. 여기서 각각의 기는 수소, 중수소, 할라이드, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르보닐, 카르복실산, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 살파닐, 살피닐, 살포닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 추가로 치환된다.

[0175]

한 양태에서, 호스트 화합물은 분자에서 하기 화학식 중 하나 이상을 포함한다:



[0176]

[0177]

$R^{101}$  내지  $R^{107}$ 은 수소, 중수소, 할라이드, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르보닐, 카르복실산, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 설파닐, 설피닐, 설포닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 상기 기술한 Ar과 유사한 정의를 갖는다. k는 0 내지 20 또는 1 내지 20의 정수이며; k"는 0 내지 20의 정수이다.  $X^{101}$  내지  $X^{108}$ 은 C(CH 포함) 또는 N으로부터 선택된다.

[0178]

$Z^{101}$  및  $Z^{102}$ 는  $NR^{101}$ , 0 또는 S로부터 선택된다.

[0179]

HBL:

[0180]

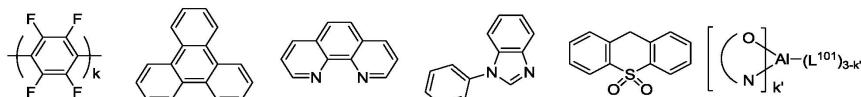
정공 차단층(HBL)은 방출층에서 배출되는 정공 및/또는 엑시톤의 수를 감소시키는데 사용될 수 있다. 소자에서의 이러한 차단층의 존재는 실질적으로 차단층이 결여된 유사한 소자에 비하여 더 높은 효율을 유도할 수 있다. 또한, 차단층은 OLED의 소정의 부위로 방출을 한정시키는데 사용될 수 있다.

[0181]

한 양태에서, HBL에 사용된 화합물은 전술한 호스트로서 사용된 동일한 작용기 또는 동일한 분자를 포함한다.

[0182]

또 다른 양태에서, HBL에 사용된 화합물은 분자에서 하기의 기 중 하나 이상을 포함한다:



[0183]

k는 1 내지 20의 정수이고;  $L^{101}$ 은 또 다른 리간드이고,  $k'$ 은 1 내지 3의 정수이다.

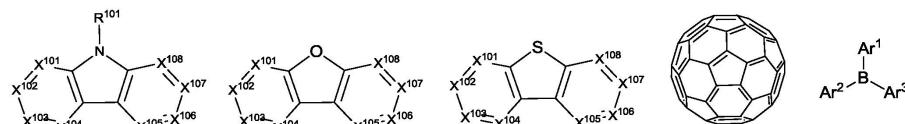
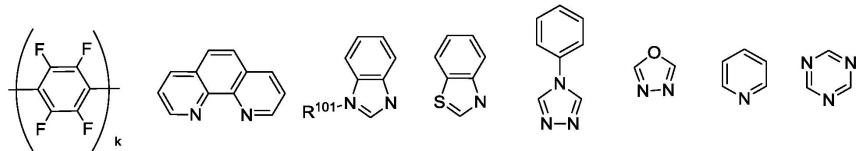
ETL:

[0186]

전자 수송층(ETL)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송층은 고유하거나(도핑되지 않음) 또는 도핑될 수 있다. 도핑은 전도율을 향상시키는데 사용될 수 있다. ETL 물질의 예는 특정하게 한정되지는 않았으며, 임의의 금속 캐탈 또는 유기 화합물은 이들이 통상적으로 전자를 수송하는데 사용되는 한 사용될 수 있다.

[0187]

한 양태에서, ETL에 사용되는 화합물은 분자에서 하기 기 중 하나 이상을 포함한다:

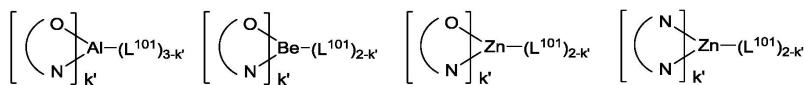


[0188]

$R^{101}$ 은 수소, 중수소, 할라이드, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르보닐, 카르복실산, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 설파닐, 설피닐, 설포닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 상기 기술한  $Ar$ 과 유사한 정의를 갖는다.  $Ar^1$  내지  $Ar^3$ 은 상기 기술한  $Ar$ 과 유사한 정의를 갖는다.  $k$ 는 1 내지 20의 정수이다.  $X^{101}$  내지  $X^{108}$ 은  $C(CH$  포함) 또는  $N$ 으로부터 선택된다.

[0189]

또 다른 양태에서, ETL에 사용된 금속 촉물은 하기 화학식을 포함하나, 이에 한정되지 않는다:



[0190]

(O-N) 또는 (N-N)는 원자 O 및 N 또는 N,N에 배위 결합된 금속을 갖는 2좌 리간드이며,  $L^{101}$ 은 또 다른 리간드이고,  $k'$ 은 1 내지 금속이 결합될 수 있는 리간드 최대수의 정수값이다.

[0191]

OLED 소자의 각 층에 사용된 임의의 전술한 화합물에서, 수소 원자는 부분 또는 완전 중수소화될 수 있다. 따라서, 메틸, 페닐, 피리딜 등의 임의의 구체적으로 제시된 치환기(이에 한정되지 않음)는 이의 비중수소화, 부분 중수소화 및 완전 중수소화 형을 포함한다. 마찬가지로, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 헤테로아릴 등의 치환기의 유형(이에 한정되지 않음)은 또한 비중수소화, 부분 중수소화 및 완전 중수소화 형을 포함한다.

[0192]

본원에 개시된 물질 이외에 및/또는 이와 조합하여, 다수의 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 호스트 물질, 도편트 물질, 엑시톤/정공 차단층 물질, 전자 수송 및 전자 주입 물질이 OLED에 사용될 수 있다. 본원에 개시된 물질과 조합하여 OLED에 사용될 수 있는 물질의 비제한적인 예는 하기 표 A에 제시되어 있다. 표 A는 물질의 비제한적인 유형, 각각의 유형에 대한 화합물의 비제한적인 예 및 물질을 개시하는 참고 문헌을 제시한다.

[0195]

[표 A]

물질	물질의 예	문헌
<b>정공 주입 물질</b>		
프탈로시아닌 및 포르피린 화합물		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
스타버스트 트리아릴아민		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF <sub>x</sub> 플루오로탄화수소 폴리머		Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
전도성 폴리머 (예: PEDOT:PSS, 폴리아닐린, 폴리티오펜)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
포스fon산 및 실란 SAM		US20030162053
전도성 도편트를 갖는 트리아릴아민 또는 폴리티오펜 폴리머		EP1725079A1

[0196]

물질	물질의 예	문헌
폴리브덴 및 텅스텐 산화물과 같은 전도성 무기 화합물과의 유기 화합물		US20050123751 SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009
n형 반도체 유기 작물		US20020158242
금속 유기금속 작물		US20060240279
가교성 화합물		US20080220265

[0197]

물질	물질의 예	문헌
폴리티오펜계 폴리머 및 코폴리머		WO 2011075644 EP2350216
<b>정공 주층 물질</b>		
트리아릴아민 (e.g., TPD, $\alpha$ -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)

[0198]

물질	물질의 예	문헌
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
스페로플루오렌 코어 상의 트리아릴아민		Synth. Met. 91, 209 (1997)
아릴아민 카르바졸 화합물		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572
(디)벤조티오펜/(디)벤조 퓨란과의 트리아릴아민		US20070278938, US20080106190 US20110163302
인돌로카르바졸		Synth. Met. 111, 421 (2000)
이소인돌 화합물		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)

[0199]

물질	물질의 예	문현
금속 카르벤 착물		US20080018221
인광 OLED 호스트 물질		
적색 호스트		
아릴카르바졸		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
금속 8-히드록시퀴놀레이트 (예: Alq3, BAlq)		Nature 395, 151 (1998) US20060202194 WO2005014551
금속 폐녹시벤조티아졸 화합물		WO2006072002
공액 올리고머 및 폴리머 (예: 폴리플루오レン)		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
방향족 융합 고리		WO2009066779, WO2009066778, WO2009063833, US20090045731, US20090045730, WO2009008311, US2009008605,

[0200]

물질	물질의 예	문현
아연 착물		US20090009065 WO2010056066
크리선계 화합물		
녹색 호스트		
아릴카르바졸		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001) US20030175553 WO2001039234
아릴트리페닐렌 화합물		US20060280965 US20060280965 WO2009021126

[0201]

물질	물질의 예	문헌
폴리 응합 헤테로아릴 화합물		US20090309488 US20090302743 US20100012931
도너 억셉터 태입 분자		WO2008056746
		WO2010107244
아자-카르바졸/DBT/DBF		JP2008074939
		US20100187984

[0202]

물질	물질의 예	문헌
폴리머(예: PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
스피로플루오렌 화합물		WO2004093207
금속 페녹시벤조록사졸 화합물		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
스피로플루오렌-카르바졸 화합물		JP2007254297
인돌로카르바졸		JP2007254297
		WO2007063796
		WO2007063754

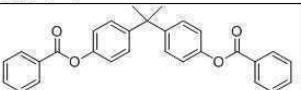
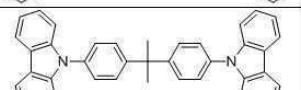
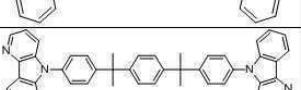
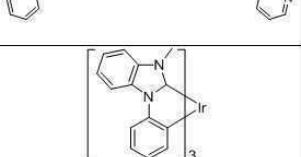
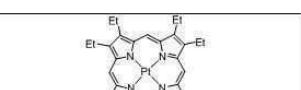
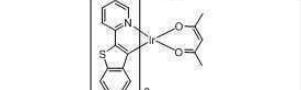
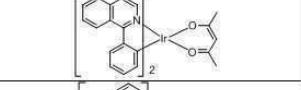
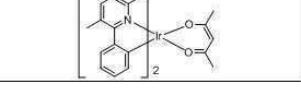
[0203]

물질	물질의 예	문헌
5-원 고리 전자 부족 헤테로사이클 (예: 트리아졸, 옥사디아졸)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
테트라페닐렌 착물		US20050112407
금속 페녹시피리딘 화합물		WO2005030900
금속 베위결합 착물 (예: N^N 리간드를 갖는 Zn, Al)		US20040137268, US20040137267
<b>정색 호스트</b>		
아릴카르바졸		Appl. Phys. Lett. 82, 2422 (2003)
		US20070190359
디벤조티오펜/디벤조퓨 란-카르바졸 화합물		WO2006114966, US20090167162

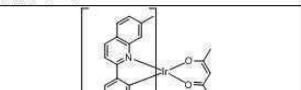
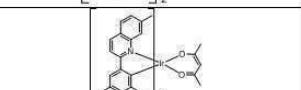
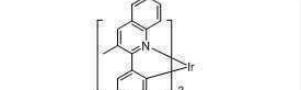
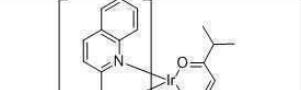
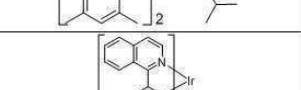
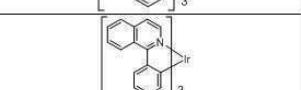
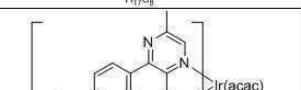
[0204]

물질	물질의 예	문헌
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202, US20090017330
		US20100084966
규소 아릴 화합물		US20050238919
		WO2009003898
규소/게로마늄 아릴 화합물		EP2034538A

[0205]

물질	물질의 예	문헌
아릴 벤조일 에스테르		WO2006100298
비-공액 기로 연결된 카르바졸		US20040115476
아자-카르바졸		US20060121308
고 삼중향 금속 유기금속 착물		US7154114
인광 도핀트		
적색 도핀트		
중금속 포르파린 (예: PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
이리듐(III) 유기금속 착물		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US20030072964
		US20030072964

[0206]

물질	물질의 예	문헌
		US20060202194
		US20060202194
		US20070087321
		US20080261076 US20100090591
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991

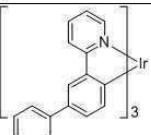
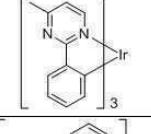
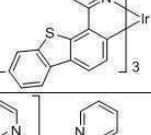
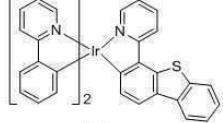
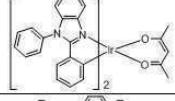
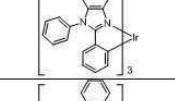
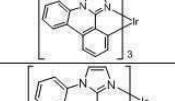
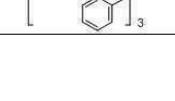
[0207]

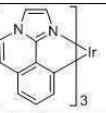
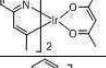
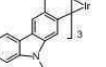
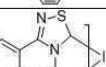
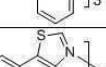
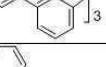
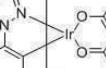
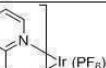
물질	물질의 예	문헌
		WO2008101842
		US7232618
비금(II) 유기금속 착물		WO2003040257
		US20070103060
オス뮴(III) 착물		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
루테늄(II) 착물		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
레늄 (I), (II), 및 (III) 착물		US20050244673
녹색 도핀트		

[0208]

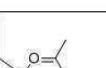
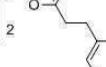
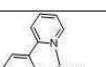
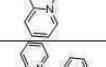
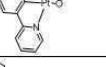
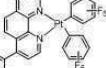
물질	물질의 예	문헌
이리듐(III) 유기금속 착물		Inorg. Chem. 40, 1704 (2001) 및 그의 유도체
		US20020034656
		US7332232
		US20090108737
		WO2010028151
		EP1841834B

[0209]

물질	물질의 예	문헌
		US20060127696
		US20090039776
		US6921915
		US20100244004
		US6687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 20060008670 JP2007123392

물질	물질의 예	문헌
		WO2010086089, WO2011044988
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
		US20010015432
		US20100295032

[0211]

물질	물질의 예	문헌
폴리머 금속 유기금속 화합물에 대한 모노머		US7250226, US7396598
다중 배위자 리간드를 포함하는 Pt(II) 유기금속 착물		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO2002015645
		US20060263635

[0212]

물질	물질의 예	문헌
		US20060182992 US20070103060
Cu 착물		WO2009000673
		US20070111026
금 착물		Chem. Commun. 2906 (2005)
리튬(III) 착물		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)

[0213]

물질	물질의 예	문헌
オス뮴(II) 착물		US7279704
중수소화 유기금속 착물		US20030138657
2 이상의 금속 중심을 갖는 유기금속 착물		US20030152802
정색 도편트		US7090928
이리듐(III) 유기금속 착물		WO2002002714
		WO2006009024

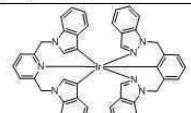
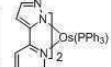
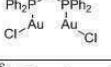
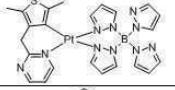
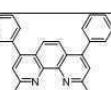
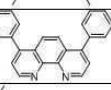
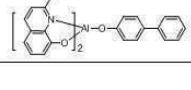
[0214]

물질	물질의 예	문현
		US20060251923 US20110057559 US20110204333
		US7393599, WO2006056418, US20050260441, WO2005019373
		US7534505
		WO2011051404
		US7445855
		US20070190359, US20080297033 US20100148663

[0215]

물질	물질의 예	문현
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 4542 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380

[0216]

물질	물질의 예	문헌
		WO2006082742
オス뮴(II) 착물		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
금 착물		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
백금(II) 착물		WO2006098120, WO2006103874
1 이상의 금속-카르ben 결합을 갖는 Pt 4 좌배위자 착물		US7655323
에시톤/정공 치단층 물질		
바토쿠프린 화합물 (예: BCP, BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
금-속 8-히드록시퀴놀레이트 (예: BAlq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)

[0217]

물질	물질의 예	문헌
5-원 고리 전자 부족 헤테로사이클, 예컨대 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
트리페닐렌 화합물		US20050025993
불소화 방향족 화합물		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
페노티아진-S-옥시드		WO2008132085
실릴화 5-원 질소, 산소, 황 또는 인 디벤조헤테로사이클		WO2010079051
아자-카르바졸		US20060121308
전자 수송 물질		

[0218]

물질	물질의 예	문헌
안트라센-벤조이미다졸 화합물		WO2003060956
		US20090179554
아자 트리페닐렌 유도체		US20090115316
안트라센-벤조티아졸 화합물		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
금속 8- 히드록시퀴놀레이트 (예: Alq3, Zrq4)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
금속 히드록시벤조퀴놀레이 트		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
바토쿠포린 화합물, 예컨대 BCP, BPhen 등		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)

[0219]

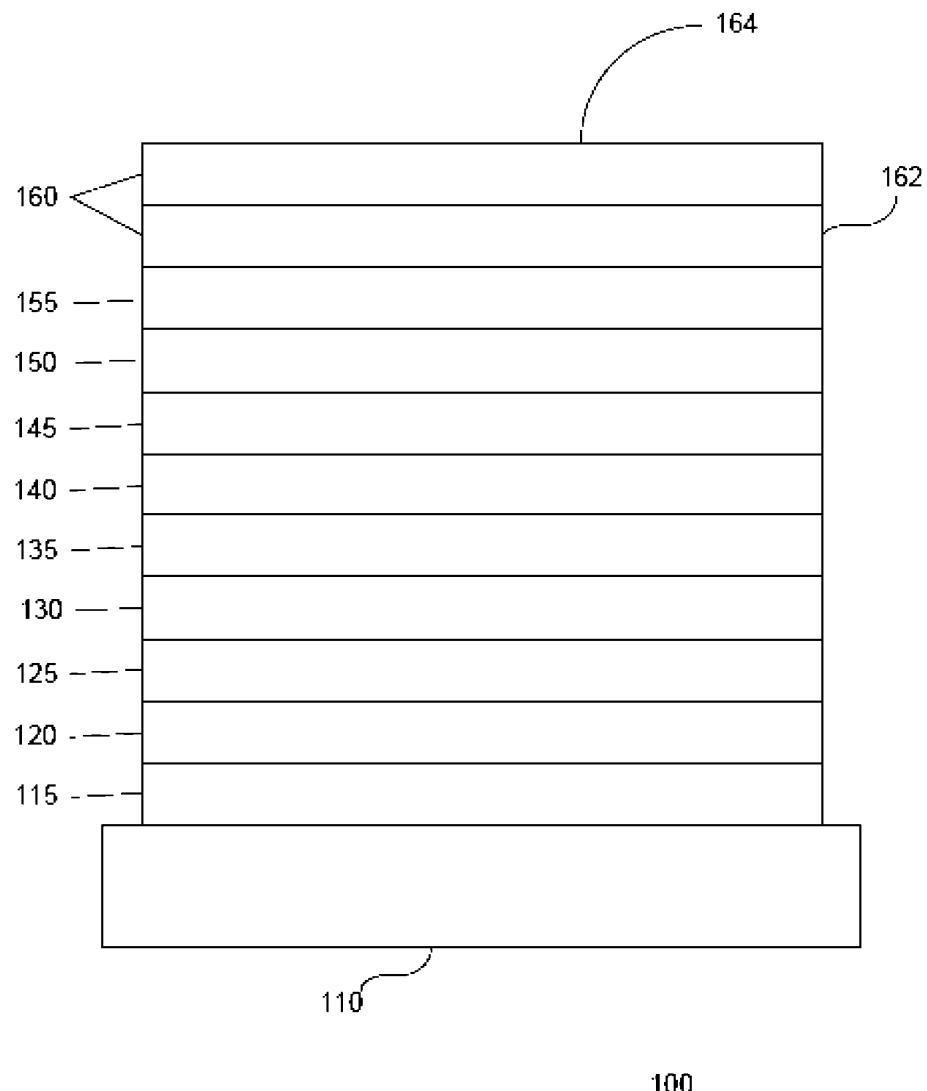
물질	물질의 예	문헌
5-원 고리 전자 부족 헤테로사이클 (예: 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Appl. Phys. 32, L917 (1993)
질물 화합물		Org. Electron. 4, 113 (2003)
아릴보란 화합물		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
불소화 방향족 화합물		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
풀리렌 (예: C60)		US20090101870
트리아진 작물		US20040036077
Zn (N^N) 작물		US6528187

[0220]

[0221] 본원에 기재된 다양한 실시양태는 단지 예시에 의한 것이며, 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아님을 이해하여야 한다. 예를 들면, 본원에 기재된 물질 및 구조의 대다수는 본 발명의 취지로부터 벗어나는 일 없이 다른 물질 및 구조로 대체될 수 있다. 특히 청구된 본 발명은 이에 따라 당업자에게 명백한 바와 같이 본원에 기재된 특정 예시 및 바람직한 실시양태로부터의 변형예를 포함할 수 있다. 본 발명에 어떻게 작동하는지에 대한 다양한 이론들은 제한되지 않도록 의도된 것으로 이해될 것이다.

도면

도면1



도면2

