



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0004558  
(43) 공개일자 2013년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C07C 211/61 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7002683  
(22) 출원일자(국제) 2010년06월30일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년01월31일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/040578  
(87) 국제공개번호 WO 2011/002870  
국제공개일자 2011년01월06일  
(30) 우선권주장  
61/222,244 2009년07월01일 미국(US)

(71) 출원인  
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 테라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시  
마아켓트 스트리이트 1007  
(72) 발명자  
가오, 웨잉  
미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 체인케이트 서  
클 223  
혜론, 노면  
미국 19711 엘라웨이주 뉴어크 애플 로드 408  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 양영준, 양영환

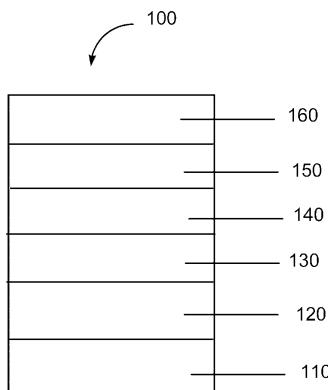
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 발광 응용을 위한 크라이센 화합물

### (57) 요 약

본 발명은 전계발광 응용에 유용한 크라이센 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성 층에 이러한 크라이센 화합물이 포함되는 전자 소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

멜로, 제프리, 에이.

미국 19810 멜라웨어주 월밍تون 크레이톤 드라이브

6

로스토브트세브, 브세블로드

미국 19081 펜실베니아주 스워스모어 케년 애비뉴

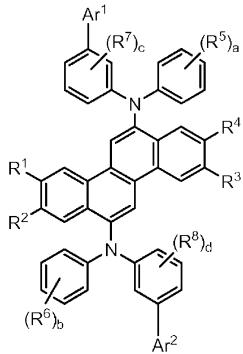
243

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 I을 갖는 화합물:

[화학식 I]



(여기서,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 및 실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^1$  및  $R^2$  기 또는  $R^3$  및  $R^4$  기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

$R^5$  및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 실릴, 페닐, 나프틸, N-카르바졸릴, 및 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되고;

$R^7$  및  $R^8$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$  기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있고;

$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

a 및 b는 동일하거나 상이하며 1 내지 5의 정수이고;

c 및 d는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수임).

### 청구항 2

제1항에 있어서,  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$  기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있는 화합물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,  $R^1$ 은 아이소프로필, 2-부틸, t-부틸 및 2-(2-메틸)-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 분자형 탄화수소 알킬 기이고,  $R^2$  내지  $R^4$ 는 H인 화합물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 함께 취해진  $R^1$  및  $R^2$ 는 사이클로펜틸 및 사이클로헥실로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 고리를 형성하고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 H인 화합물.

## 청구항 5

제1항에 있어서,  $R^1$  내지  $R^4$ 의 각각은 H인 화합물.

## 청구항 6

제1항에 있어서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기인 화합물.

## 청구항 7

제1항에 있어서,  $a = b = 1$  또는 2인 화합물.

## 청구항 8

제1항에 있어서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 o-페닐, m-페닐, m-N-카르바졸릴, 및 2-플루오레닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 기인 화합물.

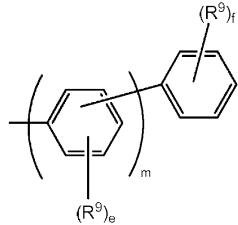
## 청구항 9

제1항에 있어서,  $R^7$  및  $R^8$ 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물.

## 청구항 10

제1항에 있어서,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 페닐, 나프틸, N-카르바졸릴, N-카르바졸릴페닐, 및 하기 화학식 II를 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물:

[화학식 II]



(여기서,

$R^9$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

e는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수이고;

f는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 5의 정수이고;

m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 6의 정수임).

## 청구항 11

(없음)

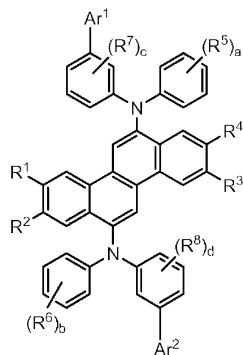
## 청구항 12

E1 내지 E7로부터 선택되는 화합물.

## 청구항 13

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

## [화학식 I]



(여기서,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 및 실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^1$  및  $R^2$  기 또는  $R^3$  및  $R^4$ 기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

$R^5$  및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 실릴, 페닐, 나프틸, N-카르바졸릴, 및 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되고;

$R^7$  및  $R^8$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$ 기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있고;

$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

a 및 b는 동일하거나 상이하며 1 내지 5의 정수이고;

c 및 d는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수임).

## 청구항 14

제13항에 있어서,  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$ 기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있는 소자.

## 청구항 15

제13항에 있어서,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 H인 소자.

## 청구항 16

제13항에 있어서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기인 소자.

## 청구항 17

제13항에 있어서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 o-페닐, m-페닐, m-N-카르바졸릴, 및 2-플루오레닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 기인 소자.

## 청구항 18

제13항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 E1 내지 E7로부터 선택되는 소자.

## 청구항 19

제13항에 있어서, 활성 층은 광활성 층이고, 호스트 물질을 추가로 포함하는 소자.

### 청구항 20

제19항에 있어서, 제1 전기 접촉 층과 활성 층 사이에 완충 층을 추가로 포함하는 소자.

### 청구항 21

제 20항에 있어서, 완충 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함하는 소자.

## 명세서

### 기술 분야

#### [0001] 관련 출원

본 출원은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함되는 2009년 7월 1일자로 출원된 미국 특허 출원 제61/222,244 호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

본 발명은 전계발광 크라이센 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성 층에 이러한 크라이센 화합물이 포함되는 전자 소자에 관한 것이다.

### 배경 기술

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

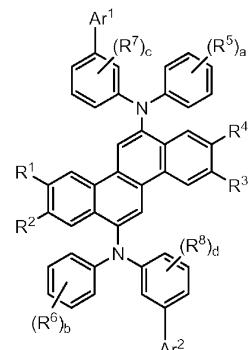
[0005] 발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 안트라센, 티아다이아졸 유도체 및 쿠마린 유도체와 같은 단순한 유기 분자가 전계발광을 나타내는 것으로 알려져 있다. 반도체 공액 중합체(semiconductive conjugated polymer)는, 예를 들어, 미국 특허 제 5,247,190 호, 미국 특허 제 5,408,109 호, 및 유럽 특허출원 공개 제 443 861 호에 개시된 바와 같이 전계발광 화합물로서 또한 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 전계발광 화합물, 특히 청색을 방출하는 화합물이 계속 요구되고 있다.

### 발명의 내용

[0007] 하기 화학식 I을 갖는 화합물이 제공된다:

[화학식 I]



[0009]

[0010] (여기서,

[0011] R¹, R², R³ 및 R⁴는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 및 실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, R¹ 및 R² 기

또는  $R^3$  및  $R^4$  기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

[0012]  $R^5$  및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 실릴, 페닐, 나프틸, N-카르바졸릴, 및 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0013]  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$  기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있고;

[0014]  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

[0015] a 및 b는 동일하거나 상이하며 1 내지 5의 정수이고;

[0016] c 및 d는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수임).

[0017] 화학식 I (여기서,  $R^7$  및  $R^8$ 은 D, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$  기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있음)의 화합물이 또한 제공된다.

[0018] 화학식 I의 화합물을 포함하는 활성 층을 포함하는 전자 소자가 또한 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 실시 형태들은 본원에 제시되는 개념의 이해를 돋기 위해 수반되는 도면에서 예시된다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 하나의 예의 도시를 포함한다.

당업자는 도면의 대상이 단순함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 이해한다. 예를 들어, 실시 형태의 이해 증진을 돋기 위해 도면 상의 일부 물체의 치수가 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 많은 측면 및 실시 형태가 본원에 개시되며 이들은 예시적이며 제한적인 것은 아니다. 본 명세서를 읽은 후에, 당업자는 다른 측면 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

[0021] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 실시 형태의 다른 특색 및 이점은 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설에 대해 검토하며, 크라이센 화합물, 전자 소자에 대해 이어지고, 마지막으로 실시예가 이어진다.

#### 1. 용어의 정의 및 해설

[0023] 하기에서 기술되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.

[0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "지방족 고리"는 비편재화된 pi 전자(delocalized pi electron)를 갖지 않는 환형 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 지방족 고리는 불포화를 전혀 갖지 않는다. 일부 실시 형태에서, 고리는 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는다.

[0025] 용어 "알킬"은 하나의 부착점을 갖는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것으로, 선형, 분지형 또는 환형 기를 포함한다. 이 용어는 헤테로알킬을 포함하고자 하는 것이다. 용어 "탄화수소 알킬"은 헤테로원자를 갖지 않는 알킬 기를 말한다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

[0026] 용어 "아릴"은 하나의 부착점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도되는 기를 의미하고자 한다. 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 부착점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도되는 기를 의미하고자 한다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는다.

[0027] 용어 "분지화된 알킬"은 적어도 하나의 2차 또는 3차 탄소를 갖는 알킬 기를 말한다. 용어 "2차 알킬"은 2차

탄소 원자를 갖는 분지화된 알킬 기를 말한다. 용어 "3차 알킬"은 3차 탄소 원자를 갖는 분지화된 알킬 기를 말한다. 일부 실시 형태에서, 분지화된 알킬 기는 2차 또는 3차 탄소를 통해 부착된다.

[0028] 용어 "화합물"은 분자로 이루어진 전기적으로 하전되지 않은 물질을 의미하고자 하는 것으로, 분자는 추가로 원자로 구성되고, 여기서 원자는 물리적 수단으로 분리할 수 없다. 어구 "인접한"은, 소자 내의 층을 지칭하기 위해 사용될 때, 한 층이 다른 층의 바로 옆에 있는 것을 반드시 의미하지는 않는다. 한편, 구 "인접한 R 기"는 화학식에서 서로 옆에 있는 R 기(즉, 결합에 의해 결합되는 원자 상에 존재하는 R 기)를 말하는데 사용된다. 접두사 "플루오로"는 하나 이상의 탄소 원자가 불소로 대체되었음을 나타낸다.

[0029] 접두사 "헵테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 상이한 원자로 대체된 것을 지시한다. 일부 실시 형태에서, 상이한 원자는 N, O 또는 S이다.

[0030] 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 말한다. 이 용어는 크기에 의해 제한되지 않는다. 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 시각 디스플레이(visual display)와 같은 특정 기능 영역만큼 작거나, 단일 서브-픽셀(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 침착 기술, 예를 들어 증착(vapor deposition), 액체 침착(liquid deposition)(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사(thermal transfer)에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스핀 코팅(spin coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅(spray coating) 및 연속식 노즐 코팅(continuous nozzle coating)을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비어 인쇄(gravure printing) 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0031] 용어 "유기 전자 소자" 또는 때때로 단지 "전자 소자"는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 물질을 포함하는 소자를 의미하고자 한다.

[0032] 용어 "광활성"은 전계발광 및/또는 감광성을 나타내는 임의의 물질을 말한다.

[0033] 용어 "실록산"은  $(RO)_3Si-$  기를 지칭하며, 여기서 R은 H, D, C1-20 알킬 또는 플루오로알킬이다.

[0034] 용어 "실릴"은 기  $R_3Si-$ 를 말하며, 여기서 R은 H, D, C1-20 알킬, 플루오로알킬, 또는 아릴이다. 일부 실시 형태에서는, R 알킬 기 내의 하나 이상의 탄소가 Si로 치환된다. 일부 실시 형태에서, 실릴 기는  $(\text{헥실})_2Si(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  및

[0035]  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)-$ 이다.

[0036] 모든 기는 달리 지시되지 않는 한, 치환 또는 비치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D, 할라이드, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 아릴, 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된다. 모든 기는 부분적으로 또는 완전히 중수소화될 수 있다.

[0037] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 기술되는 것과 유사하거나 균등한 방법 및 물질이 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 물질은 하기에 기술된다. 본원에서 언급되는 모든 간행물, 특히 출원, 특히 및 다른 참고 문헌은 그 전체가 참조로서 삽입된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯하여 본 명세서가 좌우할 것이다. 게다가, 물질, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

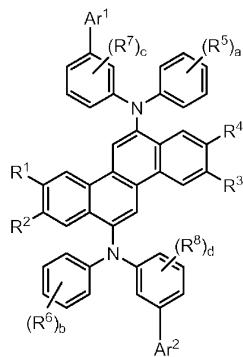
[0038] 전체적으로 IUPAC 번호 체계를 사용하며, 여기서 주기율표의 측은 좌에서 우로 1 내지 18로 번호가 매겨진다 (문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition, 2000]).

## 2. 그라비어 화합물

[0040] 본 발명의 일 실시 형태는 하기 화학식 I의 조성물이다:

[0041]

[화학식 I]



[0042]

[0043]

(여기서,

[0044]

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 및 실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R^1$  및  $R^2$  기 또는  $R^3$  및  $R^4$ 기는 함께 연결되어 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성할 수 있고;

[0045]

$R^5$  및  $R^6$ 은 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 실릴, 페닐, 나프틸, 카르바졸릴, 및 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0046]

$R^7$  및  $R^8$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$  기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있고;

[0047]

$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 동일하거나 상이하며 아릴 기이고;

[0048]

a 및 b는 동일하거나 상이하며 1 내지 5의 정수이고;

[0049]

c 및 d는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수임).

[0050]

i) 화합물은 청색을 발광할 수 있다.

[0051]

본 명세서에 기재된 크라이센 화합물은 아미노 질소 상에 메타-치환된 페닐 고리를 갖는데, 메타 치환체는 아릴 기이다. 화합물은 전자 소자에서 양호한 수명을 나타내며 청색 광을 방출한다. 색상은 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de l'Eclairage, 1931)에 따른 x- 및 y-좌표로서 결정된다. 청색은 전계발광의 색좌표가  $x \leq 0.145$  및  $y \leq 0.14$ 를 갖는 것을 의미한다.

[0052]

일부 실시 형태에서,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 탄화수소 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서,  $R^1$ 은 분지형 탄화수소 알킬 기이고  $R^2$  내지  $R^4$ 는 H이다. 일부 실시 형태에서, 분지형 탄화수소 알킬 기는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 분지형 탄화수소 알킬 기는 아이소프로필 및 2-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 2차 알킬이다. 일부 실시 형태에서, 분지형 탄화수소 알킬 기는 t-부틸 및 2-(2-메틸)-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 3차 알킬이다.

[0053]

일부 실시 형태에서, 함께 취해진  $R^1$ 과  $R^2$  및 함께 취해진  $R^3$ 과  $R^4$ 는 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성한다. 일부 실시 형태에서, 지방족 고리는 사이클로헥실 및 사이클로펜틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 지방족 고리는 하나 이상의 알킬 치환체를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 함께 취해진  $R^1$ 과  $R^2$ 는 5-원 또는 6-원 지방족 고리를 형성하고  $R^3$  및  $R^4$ 는 H이다.

[0054]

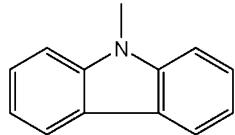
일부 실시 형태에서,  $R^1$  내지  $R^4$ 의 각각은 H이다.

[0055]

일부 실시 형태에서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 직쇄 또는 분지형 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 직쇄 또는 분지형 탄화수소 알킬 기이다. 일부 실시 형태에서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬

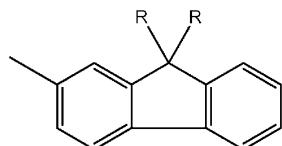
기이다. 일부 실시 형태에서,  $c = d = 1$ 이고,  $R^5$  및  $R^6$ 은 4-위치에 있다. 용어 "4-위치"는 질소를 갖는 탄소에 대해 파라(para)인 탄소를 지칭한다. 일부 실시 형태에서,  $c = d = 2$ 이고,  $R^5$  및  $R^6$ 은 2-위치 및 4-위치에 있다. 용어 "2-위치"는 질소를 갖는 탄소에 대해 오르소(ortho)인 탄소를 지칭한다.

[0056] 일부 실시 형태에서,  $R^5$  및  $R^6$ 은 o-페닐, m-페닐, p-페닐, m-N-카르바졸릴, p-N-카르바졸릴, 및 2-플루오레닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 기이다. m-N-카르바졸릴은 목표 분자의 페닐 고리의 3 위치에 부착되는 하기 기를 의미한다:



[0057]

[0058] p-N-카르바졸릴은 목표 분자의 페닐 고리의 4 위치에 부착되는 상기 기를 의미한다. 2-플루오레닐은 하기 기를 의미한다:



[0059]

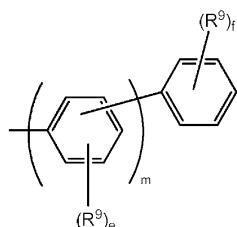
[0060] (여기서, R은 H 또는 알킬임). 2-플루오레닐 기는 질소를 갖는 탄소에 대해 메타 또는 파라일 수 있다. 방향족 기는 D, 알킬, 실릴, 또는 페닐 기로 추가로 치환될 수 있다.

[0061] 일부 실시 형태에서,  $R^7$  및  $R^8$ 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 알킬 기로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, a 및 b는 1이고  $R^7$  및  $R^8$ 은 질소를 갖는 탄소에 대해 파라이다. 일부 실시 형태에서, a 및 b는 2이고 2개의  $R^7$  및  $R^8$  기는 질소를 갖는 탄소에 대해 파라 및 오르소이다.

[0062] 일부 실시 형태에서,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 페닐, 나프틸, N-카르바졸릴, N-카르바졸릴페닐, 및 하기 화학식 II를 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0063]

[화학식 II]



[0064]

[0065] (여기서,

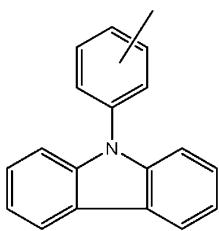
[0066]  $R^9$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0067] e는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수이고;

[0068] f는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 5의 정수이고;

[0069] m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 6의 정수임).

[0070] "N-카르바졸릴페닐"은 하기 기를 의미한다:

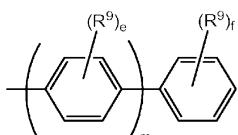


[0071]

[0072] 카르바졸릴페닐 기는 질소를 갖는 탄소에 대해 메타 또는 파라일 수 있다. 이러한 기는 D, 알킬, 실릴, 또는 페닐 기로 추가로 치환될 수 있다.

[0073] 일부 실시 형태에서,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 하기 화학식 IIa를 갖는다:

[0074] [화학식 IIa]



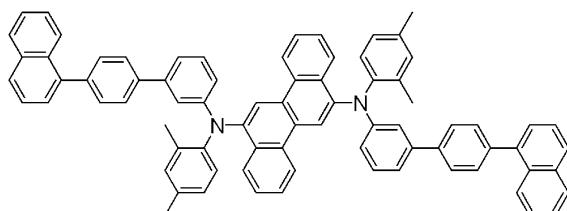
[0075]

[0076] (여기서,  $R^9$ , e, f 및 m은 상기에 정의된 바와 같음).

[0077] 화학식 I의 일부 실시 형태에서,  $R^7$  및  $R^8$ 은 D, 페닐, 바이페닐, 및 N-카르바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 2개의 인접한  $R^7$  기 또는 2개의 인접한  $R^8$  기가 함께 연결되어 나프틸 기를 형성할 수 있다. 놀랍게도 그리고 예상외로, 이러한  $R^7$  기 및  $R^8$  기를 갖는 화합물은 진청색(deep blue) 광을 방출하는 것으로 나타났다. 색상은 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de l'Eclairage, 1931)에 따른 x- 및 y-좌표로서 결정된다. "진청색"은 전계발광의 색좌표가  $x \leq 0.145$  및  $y \leq 0.128$ 를 갖는 것을 의미한다. 진청색 이미터는 원하는 다수의 디스플레이 응용을 위한 색역(color gamut)을 달성하기 위해 필요하다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 크라이센 화합물은 하기 화합물 E1 내지 화합물 E7로부터 선택된다:

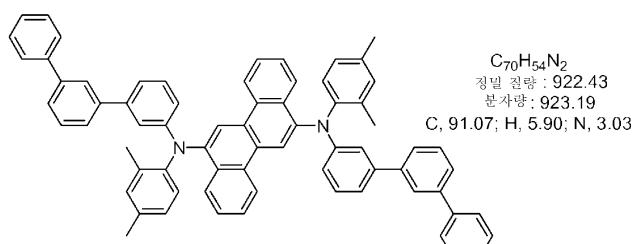
[0079] E1:



$C_{78}H_{58}N_2$   
정밀 질량: 1022.46  
분자량: 1023.31  
C, 91.55; H, 5.71; N, 2.74

[0080]

[0081] E2:

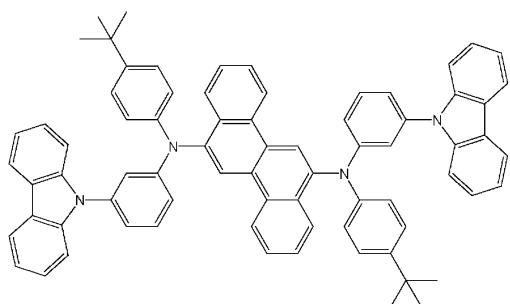


$C_{70}H_{54}N_2$   
정밀 질량: 922.43  
분자량: 923.19  
C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

[0082]

[0083]

E3:

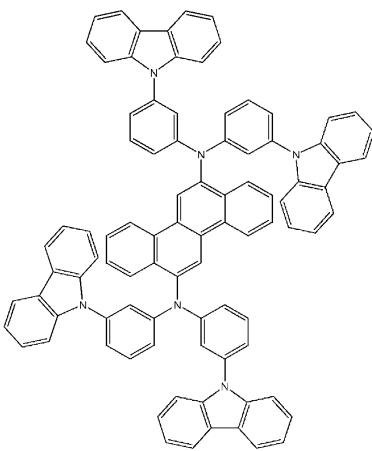


$C_{54}H_{64}N_2$   
질량: 1004.48  
분자량: 1005.50  
C, 88.41; H, 6.02; N, 5.57

[0084]

[0085]

E4:

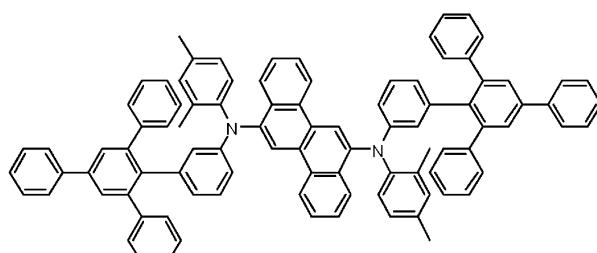


$C_{60}H_{68}N_2$   
질량: 1222.47  
분자량: 1223.46  
C, 88.35; H, 4.78; N, 6.87

[0086]

[0087]

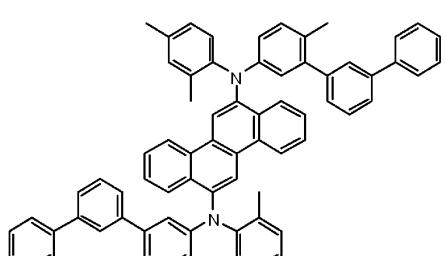
E5:



[0088]

[0089]

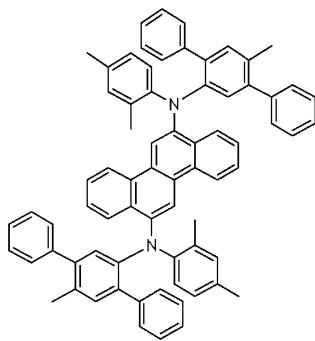
E6:



[0090]

[0091]

E7:



[0092]

[0093]

알려진 커플링 및 치환 반응에 의해서 새로운 크라이센을 제조할 수 있다 예시적인 제조 방법이 실시예에 주어진다.

[0094]

본 명세서에 기재된 크라이센 화합물은 액체 침착 기술을 사용하여 필름으로 형성될 수 있다. 호스트 매트릭스 중에 분산된 이들 물질의 얇은 필름은 양호한 내지 탁월한 광발광(photoluminescent) 성질 및 청색 발광을 나타낸다.

[0095]

### 3. 전자 소자

[0096]

본 명세서에 기술된 청색 발광 물질을 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 이익을 얻을 수 있는 유기 전자 소자는 (1) 전기 에너지를 방사로 변환하는 소자(예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적 공정을 통해 신호를 검출하는 소자(예를 들어, 광검출기, 광전도성 전자, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, IR 검출기), (3) 방사수를 전기 에너지로 변환하는 소자(예를 들어, 광기전 소자 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0097]

유기 전자 소자 구조의 일례를 도 1에 나타낸다. 소자(100)는 제1 전기 접촉 층인 애노드 층(110)과 제2 전기 접촉 층인 캐소드 층(160), 및 그 사이의 광활성 층(140)을 갖는다. 애노드에 인접하여 완충 층(120)이 존재한다. 완충 층에 인접하여, 정공 수송 물질을 포함하는 정공 수송 층(130)이 존재한다. 캐소드에 인접하여, 전자 수송 물질을 포함하는 전자 수송 층(150)이 있을 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.

[0098]

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

[0099]

일 실시 형태에서, 상이한 층들은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드 (110)는 500 내지 5000 Å이고 일 실시 형태에서는 1000 내지 2000 Å이며; 완충 층 (120)은 50 내지 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이며; 정공 수송 층 (130)은 50 내지 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이며; 광활성 층 (140)은 10 내지 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이며; 층 (150)은 50 내지 2000 Å이고 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이며; 캐소드 (160)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 요구되는 비는 사용된 물질의 정확한 성질에 좌우될 것이다.

[0100]

소자(100)의 응용에 따라, 광활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전자 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화된 발광층, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 물질의 층일 수 있다. 광검출기의 예에는 광전도성 전자, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터 및 광전관, 및 광기전력 전지가 포함되며, 이를 용어는 문헌[Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다.

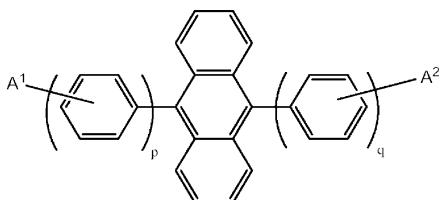
[0101]

### a. 광활성 층

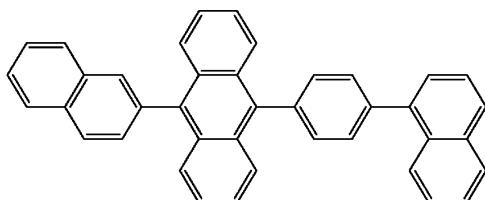
[0102]

화학식 I의 크라이센 화합물은 층(140)에서 광활성 물질로서 유용하다. 화합물은 단독으로, 또는 호스트 물질과 조합하여 사용될 수 있다.

- [0103] 일부 실시 형태에서, 호스트는 비스-축합 환형 방향족 화합물이다.
- [0104] 일부 실시 형태에서, 호스트는 안트라센 유도체 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 하기 화학식을 갖는다:
- [0105]  $An - L - An$
- [0106] (여기서,
- [0107]  $An$ 은 안트라센 부분이고;
- [0108]  $L$ 은 2가 연결기임).
- [0109] 이 화학식의 일부 실시 형태에서,  $L$ 은 단일 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ , 또는 방향족 기이다. 일부 실시 형태에서,  $An$ 은 모노- 또는 다이페닐안트릴 부분이다.
- [0110] 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:
- [0111]  $A - An - A$
- [0112] (여기서,
- [0113]  $An$ 은 안트라센 또는 중수소화된 안트라센 부분이고;
- [0114]  $A$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 방향족 기임).
- [0115] 일부 실시 형태에서,  $A$ 기는 안트라센 부분의 9- 및 10-위치에 부착된다. 일부 실시 형태에서,  $A$ 는 나프틸, 나프틸페닐렌, 나프틸나프틸렌, 및 이들의 중수소화된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서는 화합물이 대칭이고 일부 실시 형태에서는 화합물이 비대칭이다.
- [0116] 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:

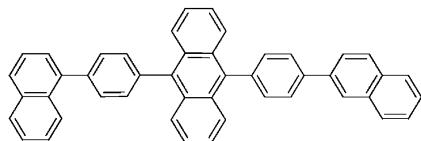


- [0117]
- [0118] (여기서,
- [0119]  $A^1$  및  $A^2$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, D, 방향족 기, 알케닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는  $A$ 는 하나 이상의 융합된 방향족 고리를 나타낼 수 있고;
- [0120]  $p$  및  $q$ 는 동일하거나 상이하며, 1 내지 3의 정수임).
- [0121] 일부 실시 형태에서, 안트라센 유도체는 비대칭이다. 일부 실시 형태에서,  $p = 2$ 이고  $q = 1$ 이다. 일부 실시 형태에서,  $A^1$  및  $A^2$  중 적어도 하나는 나프틸 기 또는 중수소화된 나프틸 기이다.
- [0122] 일부 실시 형태에서, 호스트는
- [0123] H1



- [0124]

[0125]

H2

[0126]

및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0127]

화학식 I의 크라이센 화합물은 광활성 층에서 발광 도펜트(emissive dopant)로서 유용한 것 외에도 광활성 층(140)의 다른 발광 도펜트를 위한 전하 전달 호스트(charge carrying host)로서 또한 작용할 수 있다. 크라이센 화합물은 유일한 호스트 물질로서 사용될 수 있거나 또는 하나 이상의 추가의 호스트 물질과 조합하여 사용될 수 있다.

[0129]

기타 소자 층

[0130]

소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 물질로 제조될 수 있다.

[0131]

애노드(110)는 양전하 담체를 주입하는데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 이것은 예를 들어, 금속, 혼합금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합-금속 산화물을 함유하는 물질로 제조될 수 있거나, 또는 이것은 전도성 중합체, 또는 그의 혼합물일 수 있다. 적합한 금속에는 제 11 족 금속, 제 4 족 내지 제 6 족의 금속 및 제 8 족 내지 제 10 족 전이 금속이 포함된다. 애노드가 광투과성이라면, 제 12, 13 및 14 족 금속의 혼합된-금속 산화물, 예컨대 인듐-주석-산화물이 일반적으로 사용된다. 애노드(110)는 문헌["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)에 기재된 바와 같이 폴리아닐린과 같은 유기 물질을 또한 포함할 수 있다. 발생된 광을 관찰할 수 있도록 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 바람직하게는 적어도 부분적으로 투명하다.

[0132]

완충 층(120)은 완충 물질을 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 면들을 포함하지만 이에 제한되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 완충 물질은 중합체, 울리고며, 또는 소분자일 수 있다. 완충 물질은 증착되거나, 또는 용액, 분산액, 혼탁액, 애밀전, 콜로이드 혼합물 또는 다른 조성물의 형태일 수 있는 액체로부터 침착될 수 있다.

[0133]

완충 층은 종종 양성자성 산으로 도핑되는 중합체 물질, 예컨대 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT)으로 형성될 수 있다. 양성자성 산은, 예를 들어 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등일 수 있다.

[0134]

완충 층은 전하 수송 화합물 등, 예컨대 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아풀발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)을 포함할 수 있다.

[0135]

일부 실시 형태에서, 완충 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함한다. 그러한 물질은 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제 2004-0102577 호, 제 2004-0127637 호, 및 제 2005/205860 호에 기술되어 있다.

[0136]

층(130)을 위한 정공 수송 물질의 예는, 예를 들어, 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 둘 모두가 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민 (TPD), 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민 (ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌 (TPS), p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존 (DEH), 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 (a-NPB), 및 포르피린계 화합물, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌이다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)-폴리실란, 및 폴리아닐린이다. 상기 언급한 것들과 같은 정

공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다. 일부 경우, 트라이아릴아민 중합체, 특히 트라이아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우, 중합체 및 공중합체는 가교결합가능하다.

[0137] 층(150)에 사용할 수 있는 추가의 전자 수송 물질의 예는 금속 킬레이트된 옥시노이드 화합물, 예를 들어, 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄 (Alq3); 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)알루미늄(III) (BAIQ); 및 아졸 화합물, 예를 들어, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸 (PBD) 및 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트라이아졸 (TAZ), 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어, 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 페난트롤린 유도체, 예를 들어, 9,10-다이페닐페난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA); 및 이들의 혼합물을 포함한다. 층(150)은 전자 수송을 용이하게 할 뿐만 아니라 또한 완충 층, 또는 층 계면에서의 여기 급락 (quenching of the exciton)을 방지하는 격납층(confinement layer)의 역할을 하는 둘 모두의 기능을 할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 촉진하고 여기 급락을 감소시킨다.

[0138] 캐소드(160)는 전자 또는 음전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 물질은 제 1 족의 알칼리 금속 (예, Li, Cs), 제 2 족 (알칼리 토) 금속, 제 12 족 금속 (희토류 원소 및 란탄족 및 악티늄족 포함)으로부터 선택할 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 물질 및 또한 이의 조합을 사용할 수 있다. Li-포함 유기금속 화합물, LiF 및 Li<sub>2</sub>O를 또한 유기 층과 캐소드층 사이에 침착시켜 작동 전압을 낮출 수 있다.

[0139] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 주입되는 양전하의 양을 조절하고/하거나 층의 밴드갭 매칭(band-gap matching)을 제공하거나 또는 보호층으로서 작용하는 층(도시되지 않음)이 애노드(110)와 완충 층(120) 사이에 있을 수 있다. 본 기술 분야에 알려져 있는 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 실리콘 옥시-니트라이드, 플루오로카본, 실란, 또는 Pt와 같은 금속의 초박층을 사용할 수 있다. 대안적으로, 애노드 층(110), 활성 층(120, 130, 140, 및 150), 또는 캐소드층(160)의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 담체 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분층의 물질의 선택은 바람직하게는, 이미터(emitter) 층 내의 양전하 및 음전하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정된다.

[0140] 각각의 기능층은 하나 초과의 층을 구성할 수 있는 것으로 이해된다.

[0141] 소자는 적합한 기판 상에 개별 층을 순차적으로 증착하는 것을 포함하는 다양한 기술에 의해 제조될 수 있다. 유리, 플라스틱 및 금속과 같은 기판을 사용할 수 있다. 열증발, 화학 증착 등과 같은 종래의 증착 기술을 사용할 수 있다. 대안적으로, 유기층은 스핀 코팅, 딥 코팅, 롤-투-롤 기술, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비어 인쇄 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는 종래의 코팅 또는 인쇄 기술을 이용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 적용할 수 있다.

[0142] 본 발명은 또한 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 적어도 하나의 활성 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것으로, 소자의 적어도 하나의 활성 층은 화학식 I의 크라이센 화합물을 포함한다. 소자는 흔히 추가적인 정공 수송 및 전자 수송 층을 갖는다.

[0143] 고효율 LED를 성취하기 위하여, 정공 수송 물질의 HOMO (최고 점유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 애노드의 일함수와 정렬되며, 전자 수송 물질의 LUMO (최저 비점유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 캐소드의 일함수와 정렬된다. 물질들의 화학적 용화가능성 및 승화 온도가 또한 전자 및 정공 수송 물질을 선택하는데 있어서 중요한 고려사항이다.

[0144] 본 명세서에 기재된 크라이센 화합물로 제조된 소자의 효율은 소자 내의 다른 층을 최적화함으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더 효율적인 캐소드를 사용할 수 있다. 작동 전압의 감소로 이어지거나 또는 양자 효율을 증가시키는 형상화된 기판 및 신규 정공 수송 물질이 또한 적용 가능하다. 추가층을 또한 부가하여 다양한 층의 에너지 레벨을 맞추고 전계발광을 용이하게 할 수 있다.

[0145] 본 발명의 크라이센 화합물은 흔히 형광성 및 광발광성이며, OLED 이외의 용도, 예를 들어, 생물검정(bioassay)에서의 산소 감응 지시약 및 형광 지시약에 유용할 수 있다.

#### 실시예

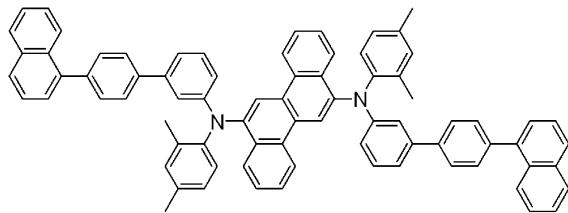
[0147] 하기 실시예는 본 발명의 소정 특징 및 이점을 설명한다. 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 것이지 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 표시되지 않는 한 모든 백분율은 중량 기준이다.

[0148]

실시예 1

[0149]

본 실시예는 화합물 E1, N6,N12-비스(2,4-다이메틸페닐)-N6,N12-비스(4'-(나프탈렌-1-일)바이페닐-4-일)크라이센-6,12-다이아민의 제조를 예시한다.



$C_{78}H_{68}N_2$   
정밀 질량 : 1022.46  
분자량 : 1023.31

C, 91.55; H, 5.71; N, 2.74

[0150]

[0151]

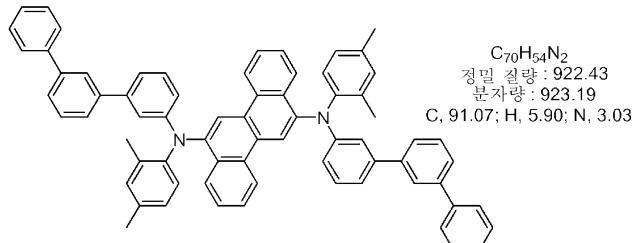
드라이박스 내에서, 6,12-다이브로모크라이센 (0.27 g, 0.69 mmol), N-(2,4-다이메틸페닐)-N-(4'-(나프탈렌-1-일)바이페닐-4-일)아민 (0.60 g, 1.41 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.042 g, 0.21 mmol) 및 트리스(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐(0) (0.094 g, 0.103 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에서 합하고 20 mL의 건조 톨루엔에 용해하였다. 용액을 1분 동안 교반한 다음 소듐 tert-부톡사이드 (0.145 g, 1.51 mmol) 및 10 mL의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 60°C로 18시간 동안 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톤루엔 (500 mL)으로 세척하면서 1 인치의 셀리트(celite) 및 실리카 젤의 1인치 플러그를 통해 여과하였다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거하여 황색 고체를 수득하였다. 헥산 중의 클로로포름의 구배 (0% 내지 20%)를 사용하여 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피에 의해서 조 생성물을 추가로 정제하였다. DCM 및 아세토니트릴로부터 재결정하여 0.400 g (60%)의 생성물을 황색 고체로서 수득하였다.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )은 구조식과 일치하였다.

[0152]

실시예 2

[0153]

본 실시예는 화합물 E2, N6,N12-비스(4-(바이페닐-3-일)페닐-2-일)-N6,N12-비스(2,4-다이메틸페닐)크라이센-6,12-다이아민의 제조를 예시한다.



$C_{70}H_{54}N_2$   
정밀 질량: 922.43  
분자량: 923.19

C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

[0154]

[0155]

드라이박스 내에서, 6,12-다이브로모크라이센 (0.68 g, 1.75 mmol), N-(2,4-다이메틸페닐)-N-(4-(바이페닐-3-일)페닐-2-일)아민 (1.35 g, 3.67 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 (0.035 g, 0.175 mmol) 및 트리스(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐(0) (0.080 g, 0.087 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에서 합하고 15 mL의 건조 톤루엔에 용해하였다. 용액을 1분 동안 교반한 다음 소듐 tert-부톡사이드 (0.37 g, 3.84 mmol) 및 5 mL의 건조 톤루엔을 첨가하였다. 가열 맨틀을 부가하고 반응물을 60°C로 3일 동안 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톤루엔 (500 mL)으로 세척하면서 1 인치의 셀리트 및 실리카 젤의 1인치 플러그를 통해 여과하였다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거하여 황색 고체를 수득하였다. 헥산 중의 클로로포름의 구배 (0% 내지 40%)를 사용하여 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피에 의해서 조 생성물을 추가로 정제하였다. DCM 및 아세토니트릴로부터 재결정하여 0.900 g (59%)의 생성물을 황색 고체로서 수득하였다.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )은 구조식과 일치하였다.

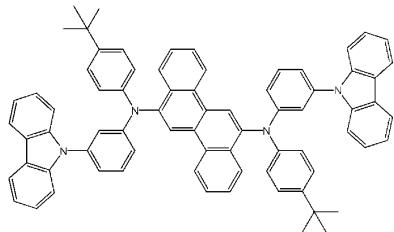
[0156]

실시예 3

[0157]

본 실시예는 화합물 E3, N6,N12-비스(3-(9-카르바졸릴)페닐)-N6,N12-비스(4-t-부틸페닐)크라이센-6,12-다이아-

민의 제조를 예시한다.



[0158]

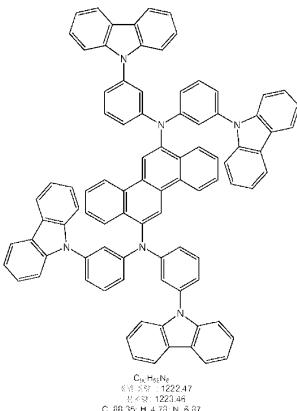
[0159] 질소 충전된 글로브 박스에서 0.39 g의 다이브로모크라이센 (1 mM)을 취하고 0.80 g (2.1mM)의 적절한 2차 아민 (9-(3-브로모페닐)-카르바졸 및 4-t-부틸아닐린으로부터 상기에 기재된 바와 같이 제조됨) 및 0.22 g의 t-BuONa (2.2mM)과 10ml 자일렌을 첨가한다. 2ml 자일렌에 용해된, 0.15g의 Pd<sub>2</sub>DBA<sub>3</sub> (0.15mM), 0.06g의 P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.30mM)을 첨가한다. 글로브 박스 내에 110°C 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 황갈색이 된다. 약 80°C로 냉각하고 하룻밤 계속 교반한다. 냉각하고, 글로브 박스에서 꺼내어 DCM/톨루엔 1/1로 용리하여 염기성-알루미나/실리카/플로리실 플러그를 통해 여과함으로써 워크업(work up)한다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 다이에틸에테르를 첨가해 침전시켜 청색 PL을 갖는 옅은 황색 고체 약 1.0 g을 수득한다. 실리카 젤 상의 TLC는 톨루엔/헥산에서 단일 청색 스팟을 나타낸다. 물질은 톨루엔에 적당히 가용성이며 구조는 1-H nmr 분광법으로 확인한다.

[0160]

실시예 4

[0161]

본 실시예는 화합물 E4, N<sub>6</sub>,N<sub>12</sub>-테트라(3-(9-카르바졸릴)페닐)-크라이센-6,12-다이아민의 제조를 예시한다.

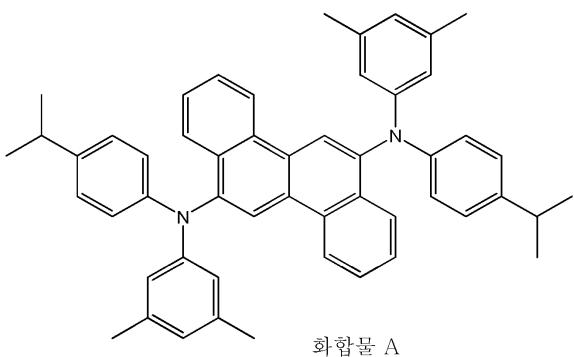


[0162]

[0163] 질소 충전된 글로브 박스에서 0.39 g의 다이브로모크라이센 (1 mM)을 취하고 1.0 g (2.1mM)의 적절한 2차 아민 (9-(3-아미노페닐)카르바졸 및 9-(3-브로모페닐)카르바졸로부터 상기에 기재된 바와 같이 제조됨) 및 0.22 g의 t-BuONa (2.2mM)과 10 ml 자일렌을 첨가한다. 2 ml 자일렌에 용해된, 0.15 g의 Pd<sub>2</sub>DBA<sub>3</sub> (0.15mM), 0.06 g의 P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.30mM)을 첨가한다. 글로브 박스 내에 110°C 맨틀에서 질소 하에 1시간 동안 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, 약 80°C에 달하면 뚜렷한 청색 발광을 동반하는 어두운 황갈색이 된다. 약 80°C로 냉각하고 하룻밤 계속 교반한다. 실온으로 냉각하고, 글로브 박스에서 꺼내어 DCM/톨루엔 1/1로 용리하여 염기성-알루미나/실리카/플로리실 플러그를 통해 여과함으로써 워크업한다. 청색 발광 물질이 컬럼으로부터 옅은 황색 용액으로서 용리한다. 적은 부피로 증발시키고 다이에틸에테르를 첨가해 침전시켜 청색 PL을 갖는 옅은 황색 고체 약 1.0 g을 수득한다. 실리카 젤 상의 TLC는 톨루엔/헥산에서 단일 청색 스팟을 나타낸다. 물질은 톨루엔에 상당히 가용성이며 구조는 1-H nmr 분광법으로 확인한다.

[0164]

하기의, 화합물 E5 내지 화합물 E7 및 비교 화합물 A를 상기에 기재된 것과 유사한 합성 기술을 사용하여 제조하였다.



[0165]

실시예 5

[0166] 이 실시예는 진청색을 발광하는 소자의 제작 및 성능을 나타낸다. 하기 물질을 사용하였다:

[0167] 애노드 = 인듐 주석 산화물 (50 nm)

[0168] 완충 층 = 전기 전도성 중합체 및 중합체성 플루오르화 셀론산의 수성 분산물인, 완충제 1 (50 nm) 이러한 물질은, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 및 제2005/0205860호에 기술되어 있다.

[0169] 정공 수송 층 = HT-1, 바이-나프탈렌 중합체 (20 nm)

[0170] 광활성 층 = 13:1 중량비의 호스트 H1:도편트 (60 nm). 도편트는 하기 표에 주어진다.

[0171] 전자 수송 층 = 금속 퀴놀레이트 유도체(10 nm)

[0172] 캐소드 = CsF/A1(0.7/100 nm)

[0173] 용액 처리 및 열증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 씬 필름 디바이시즈, 인코포레이티드 (Thin Film Devices, Inc)로부터의 패턴화된 인듐 주석 산화물(ITO) 코팅된 유리 기판을 사용하였다. 이러한 ITO 기판은 시트 저항이 30 ohm/square이고 광투과율이 80%인 ITO로 코팅된 코닝(Corning) 1737 유리를 기반으로 한다. 패턴화된 ITO 기판을 수성 세제 용액 중에서 초음파로 세정하였고 중류수로 헹구었다. 그 후, 패턴화된 ITO를 아세톤 중에서 초음파로 세정하였고, 아이소프로판올로 헹구었고, 질소 스트림에서 건조시켰다.

[0174] 소자 제작 직전에, 세정되고 패턴화된 ITO 기판을 UV 오존으로 10분 동안 처리하였다. 냉각 직후에, 완충제 1의 수성 분산물을 ITO 표면 위에 스펀 코팅하였고 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후, 그런 다음, 기판을 정공 수송 물질의 용액으로 스펀 코팅한 다음, 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후, 발광층 용액으로 기판을 스펀 코팅하고, 가열하여 용매를 제거하였다. 기판을 마스킹하고, 진공 챔버에 넣었다. 열증발에 의해 전자 수송 층에 이어서 CsF의 층을 침착시켰다. 그 다음, 진공에서 마스크를 바꾸고 열적 증발에 의해서 A1의 층을 침착하였다. 챔버를 통기시키고, 유리 덮개, 건조제, 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다.

[0175] 발광 색좌표를 분광복사기(spectroradiometer)를 사용하여 결정하였다. 결과를 표 1에 제공한다.

[0176] [표 1]

소자 개요		색상	
예	도편트	x - 좌표	y - 좌표
비교 예 A	화합물 A	0.135	0.132
실시 예 5	E 3	0.143	0.109

x 및 y 색좌표는 C.I.E. 색도 스케일 (Commission Internationale de l'Eclairage, 1931)에 따른다.

[0177]

실시예 6

[0178] 이 실시예는 진청색을 발광하는 소자의 제작 및 성능을 나타낸다.

[0179] 애노드의 두께가 180 nm인 점을 제외하고는, 실시예 5에 기재된 바와 같이 소자를 제조하였다. 결과는 표 2에

주어진다.

[0182]

[표 2]

소자 개요

예	도편트	색상	
		x-좌표	y-좌표
비교예 B	화합물 A	0.133	0.131
실시예 6	E 4	0.143	0.119

x 및 y 색좌표는 C.I.E. 색도스케일 (Commission Internationale de l'Eclairage, 1931)에 따른다.

[0183]

실시예 7 내지 실시예 9

이들 실시예는 진청색을 발광하는 소자의 제작 및 성능을 나타낸다.

[0186]

완충 층의 두께가 25 nm이고 광활성 층의 두께가 48 nm인 점을 제외하고는, 실시예 5에 기재된 바와 같이 소자를 제조하였다. 결과는 표 3에 주어진다.

[0187]

[표 3]

소자 개요

예	도편트	색상	
		x-좌표	y-좌표
비교예 C	화합물 A	0.138	0.135
실시예 7	E 1	0.142	0.119
실시예 8	E 2	0.143	0.110
실시예 9	E 5	0.142	0.122

x 및 y 색좌표는 C.I.E. 색도스케일 (Commission Internationale de l'Eclairage, 1931)에 따른다.

[0188]

실시예 10 내지 실시예 13

[0190]

이들 실시예는 청색 또는 진청색을 발광하는 소자의 제작 및 성능을 나타낸다.

[0191]

HT-2를 정공 수송 층을 위해 사용하고 광활성 층의 두께가 40 nm인 점을 제외하고는, 실시예 5에 기재된 바와 같이 소자를 제조하였다. HT-2는 상이한 바이-나프탈렌 중합체이다. 결과는 표 4에 주어진다.

[0192]

[표 4]

소자 개요

예	도편트	색상	
		x-좌표	y-좌표
비교예 D	화합물 A	0.136	0.113
실시예 10	E 2	0.139	0.097
실시예 11	E 6	0.134	0.131
실시예 12	E 7	0.138	0.118

x 및 y 색좌표는 C.I.E. 색도스케일 (Commission Internationale de l'Eclairage, 1931)에 따른다.

[0193]

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.

[0195]

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

[0196]

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

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

[0197]

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

## 도면

### 도면1

