



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월23일

(11) 등록번호 10-1539156

(24) 등록일자 2015년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07D 471/04* (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7018270

(22) 출원일자(국제) 2011년12월12일

심사청구일자 2014년10월01일

(85) 번역문제출일자 2013년07월12일

(65) 공개번호 10-2014-0040686

(43) 공개일자 2014년04월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/064360

(87) 국제공개번호 WO 2012/082593

국제공개일자 2012년06월21일

(30) 우선권주장

61/423,372 2010년12월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

NEKRASOV S V ET AL: " Polynuclear 1 , 7-azaaromatic Compounds" , RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol . 7 , no. 1 , 1 January 1971, pages 186-195\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시  
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

도그라, 칼린디

미국 19808 엘라웨어주 월밍تون 챔피온스 드라이브  
3250

페니모어, 아담

미국 19808 엘라웨어주 월밍تون 아베이 로드 704  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 16 항

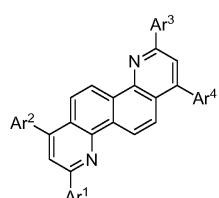
심사관 : 신영신

(54) 발명의 명칭 전기활성 1,7- 및 4,10-다이아자크라이센 유도체 및 그러한 재료로 제조된 소자

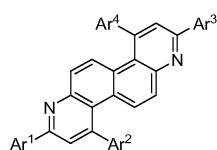
**(57) 요약**

하기 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물이 제공된다:

[화학식 I]



[화학식 II]

(여기서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며 H, D, 또는 아릴임).

(72) 발명자

울더, 크리스티나, 엠.

미국 19808 브라운우드 월밍تون 버치 서클 4809

이킨, 로버트, 에이.

미국 19711 브라운우드 월밍تون 버치 서클 4809

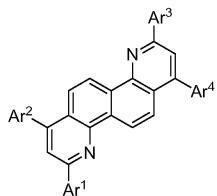
## 명세서

### 청구범위

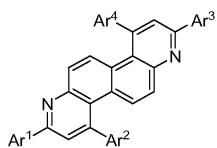
#### 청구항 1

하기 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물:

[화학식 I]



[화학식 II]



(여기서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며, 탄화수소 아릴, N-헵테로사이클, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고, 여기서 탄화수소 아릴은 수소 원자 및 탄소 원자로 이루어진 아릴 기를 의미함).

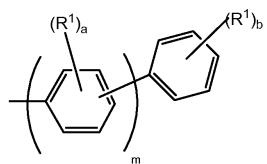
#### 청구항 2

제1항에 있어서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 알킬, 아릴, 실릴, 다이아릴아민, 카르바졸, 또는 이들의 중수소화된 유사체인 치환체를 갖는 화합물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 하기 화학식 a를 갖는 화합물:

[화학식 a]



(여기서,

R<sup>1</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 아릴, 알킬, 실릴, 다이아릴아미노, 카르바졸릴, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고;

a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수이고;

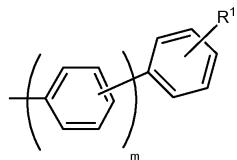
b는 0 내지 5의 정수이고;

m은 1 내지 5의 정수임).

**청구항 4**

제1항에 있어서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 하기 화학식 b 또는 이의 중수소화된 유사체를 갖는 화합물:

[화학식 b]



(여기서,

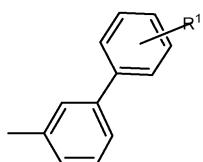
R<sup>1</sup>은 H, D, 아릴, 알킬, 실릴, 다이아릴아미노, 카르바졸릴, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고,

m은 1 내지 5의 정수임).

**청구항 5**

제1항에 있어서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 하기 화학식 c 또는 이의 중수소화된 유사체를 갖는 화합물:

[화학식 c]



(여기서, R<sup>1</sup>은 H, D, 아릴, 알킬, 실릴, 다이아릴아미노, 카르바졸릴, 또는 이들의 중수소화된 유사체임).

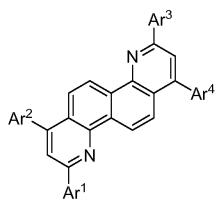
**청구항 6**

제1항에 있어서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup> 중 하나 이상은 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 피리딘, 피리미딘, 트라이아진, 또는 이들의 중수소화된 유사체인 화합물.

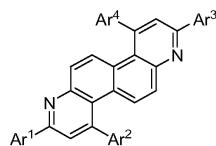
**청구항 7**

하기 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물:

[화학식 I]



[화학식 II]

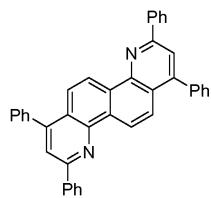


(여기서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며, 탄화수소 아릴, N-헵테로사이클, 또는 이들의 중수소화된 유사체이고; Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup> 중 하나 이상은 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 피리дин, 피리미딘, 트라이아진, 또는 이들의 중수소화된 유사체이며; Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 다이아릴아미노, 카르바졸, 또는 이들의 중수소화된 유사체로 치환되고; 여기서 탄화수소 아릴은 수소 원자 및 탄소 원자로 이루어진 아릴 기를 의미함).

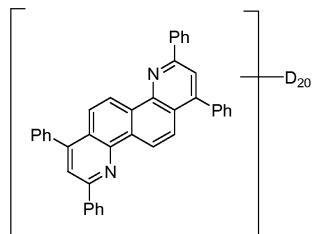
### 청구항 8

제1항에 있어서, 하기 화합물 1 내지 화합물 8로부터 선택되는 화합물:

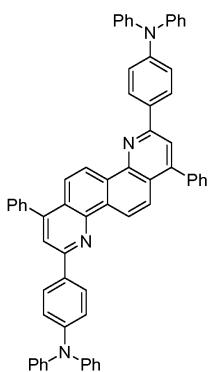
#### 화합물 1



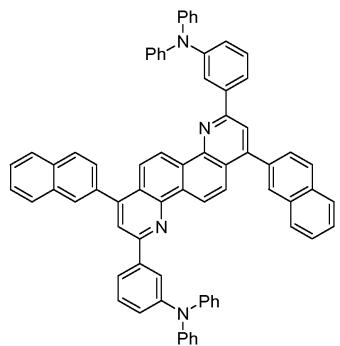
#### 화합물 2



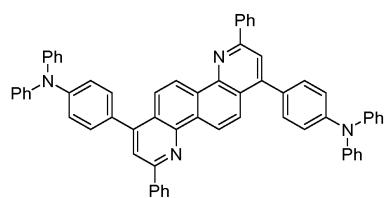
#### 화합물 3



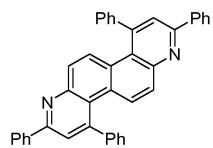
화합물 4



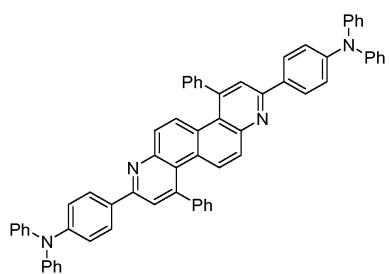
화합물 5

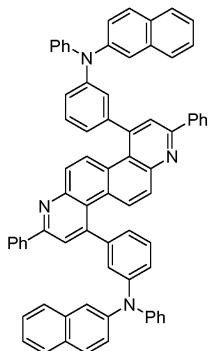


화합물 6



화합물 7



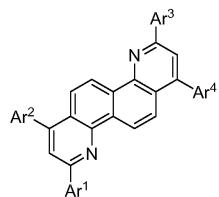
화합물 8

(여기서, "Ph"는 페닐 기를 나타냄).

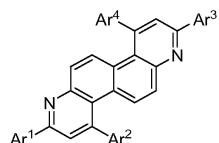
**청구항 9**

하기 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 화합물을 포함하는 전자 소자용 조성물:

[화학식 I]



[화학식 II]

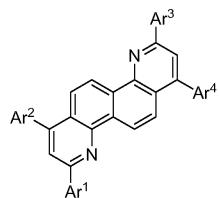


(여기서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며, H, D, 또는 아릴임).

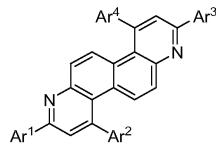
**청구항 10**

하기 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층을 갖는 전자 소자:

[화학식 I]



## [화학식 II]



(여기서,  $\text{Ar}^1$  내지  $\text{Ar}^4$ 는 동일하거나 상이하며, H, D, 또는 아릴임).

## 청구항 11

제10항에 있어서,

기재;

절연층;

게이트 전극;

소스 전극;

드레인 전극; 및

화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물을 포함하는 유기 반도체 층을 포함하며;

절연층, 게이트 전극, 반도체 층, 소스 전극 및 드레인 전극은, 게이트 전극과 반도체 층 둘 모두가 절연층과 접촉하고 소스 전극과 드레인 전극 둘 모두가 반도체 층과 접촉하고 상기 전극들은 서로 접촉하지 않는다면, 임의의 순서로 배열될 수 있는 유기 박막 트랜지스터인 전자 소자.

## 청구항 12

제10항에 있어서, 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 적어도 하나의 활성 층을 포함하며, 소자의 적어도 하나의 활성층은 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물을 포함하는 전자 소자.

## 청구항 13

제12항에 있어서, 애노드, 정공 주입 층, 광활성 층, 전자 수송 층, 및 캐소드를 포함하며, 광활성 층 및 전자 수송 층 중 적어도 하나는 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물을 포함하는 전자 소자.

## 청구항 14

제13항에 있어서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, 및 (b) 유기금속 전계발광 도 편트를 포함하는 전자 소자.

## 청구항 15

제14항에 있어서, 정공 주입 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함하는 전자 소자.

## 청구항 16

제13항에 있어서, 전자 수송 층은 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물을 포함하는 전자 소자.

## 청구항 17

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

### 관련 출원 데이터

[0002] 본 출원은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된, 2010년 12월 15일자로 출원된 미국 출원 제61/423,372호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 전기활성 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전기활성 화합물을 갖는 적어도 하나의 층을 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0004] 유기 발광 다이오드("OLED") 디스플레이를 구성하는 OLED와 같은 유기 광활성 전자 소자에서, 유기 활성 층은 OLED 디스플레이 내의 2개의 전기 접촉 층 사이에 개재된다. OLED에서, 유기 광활성 층은 전기 접촉 층을 가로질러 전압을 적용할 때 광투과성 전기 접촉 층을 통해 광을 방출한다.

[0005] 발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 단순한 유기 분자, 공액 중합체, 및 유기금속 착물이 사용되어 왔다.

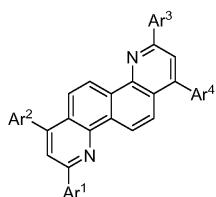
[0006] 광활성 재료를 사용하는 소자는 종종 광활성(예를 들어, 발광) 층과 접촉 층(정공-주입 접촉 층) 사이에 위치하는 하나 이상의 전하 수송 층을 포함한다. 소자는 2개 이상의 접촉 층을 포함할 수 있다. 정공 수송 층은 광활성 층과 정공-주입 접촉 층 사이에 위치할 수 있다. 정공-주입 접촉 층은 또한 애노드(anode)로 불릴 수 있다. 전자 수송 층은 광활성 층과 전자-주입 접촉 층 사이에 위치할 수 있다. 전자-주입 접촉 층은 또한 캐소드(cathod)로 불릴 수 있다. 전하 수송 재료는 또한 광활성 재료와 조합하여 호스트로서 사용될 수 있다.

[0007] 전자 소자를 위한 신규 재료의 필요성이 지속적으로 존재한다.

## 발명의 내용

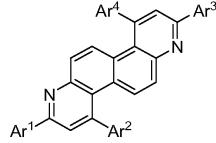
[0008] 하기 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물이 제공된다:

### [화학식 I]



[0010]

### [화학식 II]



[0012]

[0013] 여기서,

[0014] Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며 H, D, 또는 아릴이다.

[0015] (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 화합물, 및 (b) 380 nm 내지 750 nm 사이에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 도편트를 포함하는 조성물이 또한 제공된다.

[0016] 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 소자가 또한 제공된다.

[0017] 기재;

- [0018] 절연층;
- [0019] 게이트 전극;
- [0020] 소스 전극;
- [0021] 드레인 전극; 및
- [0022] 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물을 포함하는 유기 반도체 층을 포함하며;
- [0023] 절연층, 게이트 전극, 반도체 층, 소스 전극 및 드레인 전극은, 게이트 전극과 반도체 층 둘 모두가 절연층과 접촉하고, 소스 전극과 드레인 전극 둘 모두가 반도체 층과 접촉하고 상기 전극들은 서로 접촉하지 않는다면, 임의의 순서로 배열될 수 있는 박막 트랜지스터가 또한 제공된다.
- [0024] 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 적어도 하나의 활성 층을 포함하는 전자 소자로서, 소자의 적어도 하나의 활성 층은 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물을 포함하는 전자 소자가 또한 제공된다.
- [0025] 애노드, 정공 주입 층, 광활성 층, 전자 수송 층, 및 캐소드를 포함하며, 광활성 층 및 전자 수송 층 중 적어도 하나는 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물을 포함하는 유기 전자 소자가 또한 제공된다.
- [0026] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 특허청구범위에서 한정되는 본 발명을 제한하지 않는다.

### 도면의 간단한 설명

[0027] 실시 형태들은, 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 돋기 위해 수반되는 도면에서 설명된다.

<도 1a>

도 1a는 하부 접촉 방식(bottom contact mode)의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OTFT)의 개략도.

<도 1b>

도 1b는 상부 접촉 방식(top contact mode)의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 OTFT의 개략도.

<도 1c>

도 1c는 게이트를 상부에 갖는 하부 접촉 방식의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OTFT)의 개략도.

<도 1d>

도 1d는 게이트를 상부에 갖는 상부 접촉 방식의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OTFT)의 개략도.

<도 2>

도 2는 유기 전자 소자의 다른 예의 개략도.

<도 3>

도 3은 유기 전자 소자의 다른 예의 개략도.

당업자는 도면의 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 인식한다. 예를 들어, 도면 내의 대상들 중 일부의 치수는 실시 형태의 이해를 증진시키는 것을 돋기 위해 다른 대상에 비해 과장될 수도 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 많은 태양 및 실시 형태가 위에서 설명되었으며, 이는 단지 예시적이며 제한하지 않는다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

[0029] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 기타 특징 및 이익이 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 특허청 구별위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설, 이어서 신규 화합물, 전기활성 조성

물, 전자 소자, 및 마지막으로 실시예를 다룬다.

### 1. 용어의 정의 및 해설

[0030] 이하에서 기술되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 일부 용어를 정의하거나 해설하기로 한다.

[0032] 용어 "알킬"은 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다.

[0033] 용어 "아릴"은 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 용어 "방향족 화합물"은 비편재된 pi 전자를 갖는 적어도 하나의 불포화 환형 기를 포함하는 유기 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 이 용어는 탄소 및 수소 원자만을 갖는 방향족 화합물, 및 환형 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 헤테로방향족 화합물 양자 모두를 포괄하고자 하는 것이다.

[0034] 층, 재료, 부재, 또는 구조와 관련하여 용어 "전하 수송"은, 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조가, 상대적 효율 및 전하의 적은 손실을 가지면서 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조의 두께를 통과하여 이러한 전하의 이동을 촉진함을 의미하고자 하는 것이다. 정공 수송 재료는 양전하를 촉진하며; 전자 수송 재료는 음전하를 촉진한다. 광활성 재료가 또한 일부 전하 수송 특성을 가질 수 있지만, 용어 "전하 수송 층, 재료, 부재 또는 구조"는 주요 기능이 발광 또는 수광인 층, 재료, 부재 또는 구조를 포함하는 것을 의도하지 않는다.

[0035] 용어 "도편트"는, 호스트 재료를 포함하는 층 내부에서, 그러한 재료의 부재 하에서의 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선(radiation)의 방출, 수용, 또는 여과의 과장(들)과 비교하여 층의 전자적 특성(들) 또는 방사선의 방출, 수용, 또는 여과의 목표 과장(들)을 변경시키는 재료를 의미하고자 한다.

[0036] 용어 "호스트 재료"는 보통 층 형태의 재료를 의미하고자 하며, 여기에 도편트를 첨가할 수 있거나 첨가하지 않을 수 있다. 호스트 재료는 전자적 특성(들) 또는 방사선을 방출, 수용 또는 여과하는 능력을 갖거나 갖지 않을 수 있다.

[0037] 용어 "탄화수소 아릴"은 오직 수소 원자 및 탄소 원자만을 함유하는 아릴 기를 의미하고자 하는 것이다.

[0038] "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호 교환 가능하게 사용되고, 원하는 영역을 덮는 코팅을 말한다. 이 용어는 크기에 의해 제한되지 않는다. 상기 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 시각 디스플레이와 같은 특정 기능 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 중착, 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 포함한, 임의의 종래의 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스픬 코팅 (spin coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅(spray coating) 및 연속식 노즐 코팅(continuous nozzle coating)을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비어 인쇄 (gravure printing) 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0039] 용어 "N-헤테로사이클"은 방향족 고리 내에 적어도 하나의 질소를 갖는 헤테로방향족 기를 의미하고자 하는 것이다.

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

[0041] 용어 "광활성"은 (발광 다이오드 또는 화학 전지에서와 같이) 적용된 전압에 의해 활성화될 때 광을 방출하거나 방사 에너지에 응답하여 (광검출기에서와 같이) 적용된 바이어스 전압의 존재 또는 부재 하에 신호를 발생시키는 재료 또는 층을 의미하고자 하는 것이다.

[0042] 달리 표시되지 않는다면, 모든 기는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 모든 기는 선형, 분지형 또는 환형(가능한 경우)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 알킬, 알콕시, 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0043] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 본 명세서에 개시된 요지의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 설명되는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 실시 형태 내에 존재하지 않는다. 본 명세서의 기재된 요지의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로

서 설명되는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 크지 않은 변형에서는 구체적으로 기술되거나 설명된 특징부 또는 요소만이 존재한다. 더욱이, 달리 표현되어 언급되지 않는 한, "또는"은 포함적인 의미이고 제한적인 의미가 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B가 모두가 참 (또는 존재함).

[0044] 또한, 부정관사( "a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.

[0045] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition (2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기"(New Notation) 규정을 사용한다.

[0046] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등 가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특히 출원, 특히, 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체적으로 참고로 본 명세서에 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯하여 본 명세서가 좌우할 것이다. 게다가, 재료, 방법 및 실시에는 단지 예시적인 것이며, 한정하고자 하는 것이 아니다.

[0047] 본 명세서에 기술되지 않는 범위까지, 구체적인 재료, 가공 행위 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 관용적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광전지 및 반도체 부재 기술 분야의 교재 및 기타 출처에서 확인할 수 있다.

## 2. 신규 화합물

[0049] 전자 수송 재료는 광활성 층 및 전자 수송 층에 호스트 재료로서 사용되어 왔다. 퀴놀린 리간드의 금속 착물(예를 들어 Al, Ga, 또는 Zr과의) 기재의 전자 수송 재료가 이를 응용에 사용되어 왔다. 그러나, 몇 가지 난점이 존재한다. 호스트로서 사용되는 경우, 착물은 대기중 안정성이 불량할 수 있다. 이러한 금속 착물을 채용하여 제작된 부품은 플라즈마 세척(plasma clean)이 어렵다. 낮은 삼중향 에너지(triplet energy)는 >2.0 eV 에너지의 인광 방출의 소광(quenching)을 유발한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 신규 화합물은 더 큰 삼중향 에너지를 갖는다.

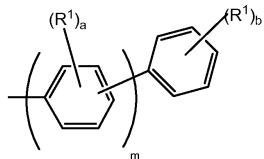
[0050] 일부 실시 형태에서 신규 화합물은, OLED 소자를 위한 용액 가공성 전자 주도형 호스트(electron dominated host)로서, 또는 두꺼운 전자 수송 층을 갖는 OLED 소자에서의 n-도핑에 적합한 전자 수송 재료로서 유용하다. 일부 실시 형태에서, 신규 화합물로 제조된 소자는 더 낮은 작동 전압, 더 높은 효율 및 더 긴 수명을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 재료는 광전지 및 TFT를 포함하는 임의의 인쇄 전자 응용에 있어서 유용하다.

[0051] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 화합물은 중수소화된다. 용어 "중수소화된"은 적어도 하나의 수소(H)가 중수소(D)로 대체되었음을 의미하고자 하는 것이다. 용어 "중수소화된 유사체"는, 하나 이상의 이용가능한 수소가 중수소로 대체된 화합물 또는 기의 구조적 유사체를 지칭한다. 중수소화된 화합물 또는 중수소화된 유사체에서, 중수소는 자연 존재비 수준의 적어도 100 배로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 10% 이상 중수소화된다. "중수소화된 %" 또는 "중수소화 '%'란, 양성자+중수소의 합에 대한 중수소의 비를 의미하며, 백분율로서 표현된다. 일부 실시 형태에서, 화합물은 20%이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 30% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 40% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 50% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 60% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 70% 이상 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 80% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 90% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 100% 중수소화된다.

[0052] 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며 탄화수소 아릴, N-헵테로사이클, 및 이들의 중수소화된 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 치환된다. 그러한 기를 위해 적합한 치환체에는, 알킬, 아릴, 실릴, 다이아릴아민, 카르바졸, 또는 이들의 중수소화된 유사체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 아릴 치환체는 헵테로아릴이다.

[0053] 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며 모두가 하기 화학식 a를 갖는다:

[0054] [화학식 a]



[0055]

여기서,

[0057] R<sup>1</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 D, 아릴, 알킬, 실릴, 다이아릴아미노, 카르바졸릴, 또는 이들의 중수 소화된 유사체이고;

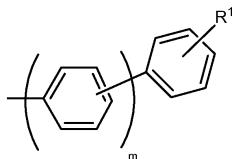
[0058] a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

[0059] b는 0 내지 5의 정수이고;

[0060] m은 1 내지 5의 정수이다.

[0061] 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며 모두가 하기 화학식 b를 갖는다:

[0062] [화학식 b]



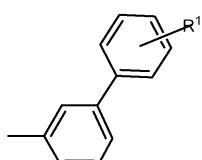
[0063]

여기서, R<sup>1</sup> 및 m은 상기에 정의된 바와 같다. 화학식 b를 갖는 기는 또한 중수소화될 수 있다.

[0065] 화학식 a 및 화학식 b의 일부 실시 형태에서, m은 1 내지 2이다.

[0066] 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며 모두가 하기 화학식 c를 갖는다:

[0067] [화학식 c]



[0068]

여기서, R<sup>1</sup>은 상기에 정의된 바와 같다. 화학식 c를 갖는 기는 또한 중수소화될 수 있다.

[0070] 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며, 상기에 정의된 바와 같은, 화학식 a, 화학식 b, 및 화학식 c로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 갖는다.

[0071]

일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup> 중 하나 이상은 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 피리딘, 피리미딘, 트라이아진, 또는 이들의 중수소화된 유사체이다. 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 다이아릴아미노, 카르바졸, 또는 이들의 중수소화된 유사체로 치환된다.

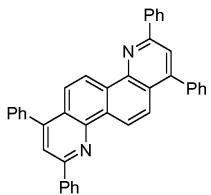
[0072]

일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> = Ar<sup>3</sup>이며, 이것은 Ar<sup>2</sup> = Ar<sup>4</sup>와 상이하다. 일부 실시 형태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 모두 동

일하다.

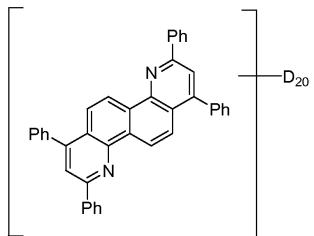
[0073] 화학식 I을 갖는 화합물의 일부 예가 하기에 나타나있다.

[0074] 화합물 1



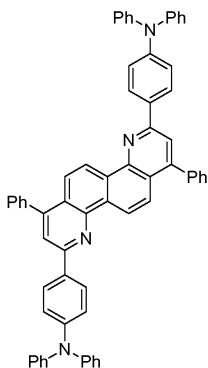
[0075]

[0076] 화합물 2



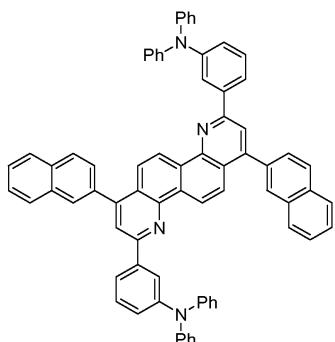
[0077]

[0078] 화합물 3



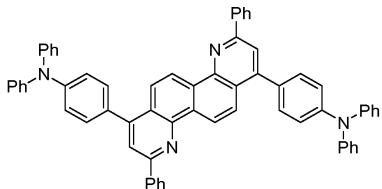
[0079]

[0080] 화합물 4



[0081]

[0082]

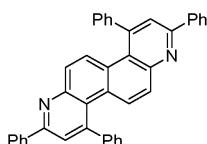
화합물 5

[0083]

[0084]

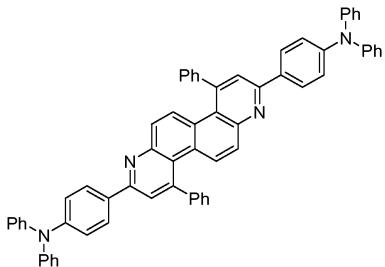
화학식 I을 갖는 화합물의 일부 예가 하기와 나타나있다.

[0085]

화합물 6

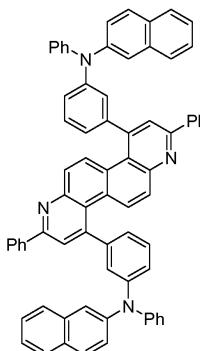
[0086]

[0087]

화합물 7

[0088]

[0089]

화합물 8

[0090]

[0091]

상기 구조식에서, "Ph"는 폐닐 기를 나타낸다.

[0092]

화학식 I 및 화학식 II를 갖는 신규 화합물은 공지의 합성 기술에 의해 제조될 수 있다. 코어 테트라사이클릭 다이아자크라이센 구조는, 1,5- 및 2,6-다이아미노나프탈렌의 엔아민 유도체의 산-매개 고리화를 통해 용이하게 제조된다. 염소화 (할로겐화) 및 후속하는 금속-촉매된 교차-커플링 반응 (metal-catalyzed cross-coupling reaction)은 매우 다양한 잠재적인 구조들을 야기한다. 다이아미노나프탈렌에서의 이중 스크라우프 반응 (double Skraup reaction)을 통해 이러한 부류의 화합물들을 생성하는 것이 또한 가능하다. 이러한 코어 구조를 얻는 다른 경로는 당업자에 의해 용이하게 고안될 수 있다. 이는 실시예에서 추가로 설명한다.

[0093] 이어서, 중수소화된 전구체 재료를 사용하는 유사한 방식으로, 또는 더욱 일반적으로는, 루이스 산 H/D 교환 촉매, 예를 들어, 알루미늄 트라이클로라이드 또는 에틸 알루미늄 클로라이드, 또는 산, 예를 들어,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ , DCI 등의 존재 하에 d6-벤젠과 같은 중수소화된 용매로 비-중수소화된 화합물을 처리함으로써, 중수소화된 유사체 화합물을 제조할 수 있다. 중수소화 반응은 또한 공히 계류 중인 출원 [UC0917]에 기재되어 있다.

### 3. 전기활성 조성물

[0095] (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 화합물, 및 (b) 380 nm 내지 750 nm 사이에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 도편트를 포함하는 조성물이 또한 제공된다. 화학식 I 및 화학식 II의 신규 화합물은 광활성 재료를 위한 호스트 재료로서 유용하다. 화합물은 단독으로, 또는 다른 호스트 재료와 조합하여 사용될 수 있다. 화학식 I 및 화학식 II의 화합물은 임의의 방출색을 갖는 도편트를 위한 호스트로서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이 화합물은 유기금속 전계발광 재료를 위한 호스트로서 사용된다.

[0096] 일부 실시 형태에서, 조성물은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 화합물, 및 (b) 380 nm 내지 750 nm 사이에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 광활성 도편트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 화합물, 및 (b) 380 nm 내지 750 nm 사이에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 광활성 도편트로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 화합물, (b) 380 nm 내지 750 nm 사이에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 광활성 도편트, 및 (c) 제2 호스트 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 화합물, (b) 380 nm 내지 750 nm 사이에서 방출 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 광활성 도편트, 및 (c) 제2 호스트 재료를 포함한다.

[0097] 조성물에 존재하는 도편트의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 일반적으로 3 내지 20 중량%, 일부 실시 형태에서, 5 내지 15 중량%의 범위이다. 제2 호스트가 존재하는 경우, 화학식 I을 갖는 제1 호스트 대 제2 호스트의 비는 일반적으로 1:20 내지 20:1, 일부 실시 형태에서, 5:15 내지 15:5의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 I을 갖는 제1 호스트 재료는 전체 호스트 재료의 50 중량% 이상, 일부 실시 형태에서, 70 중량% 이상이다.

[0098] 도편트로서 사용될 수 있는 전계발광("EL") 재료에는 소분자 유기 발광 화합물(small molecule organic luminescent compound), 발광 금속 착물(luminescent metal complex), 공액 중합체(conjugated polymer), 및 그 혼합물이 포함되나 이로 한정되지 않는다. 소분자 발광 유기 화합물의 예에는 크라이센, 피렌, 페릴렌, 투브렌, 쿠마린, 안트라센, 티아다이아졸, 그 유도체, 및 그 혼합물이 포함되나 이로 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는 금속 칼레이트 옥시노이드(metal chelated oxinoid) 화합물, 및 이리듐 및 백금과 같은 금속의 고리금속화 착물(cyclometallated complex)이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 그 공중합체, 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0099] 적색 발광 재료의 예에는, 페닐퀴놀린 또는 페닐아이소퀴놀린 리간드를 갖는 Ir의 착물, 폐리플란텐, 플루오란텐 및 페릴렌이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적색 발광 재료는, 예를 들어 미국 특허 제6,875,524호 및 미국 특허 출원 공개 제2005-0158577호에 기재되어 있다.

[0100] 녹색 발광 재료의 예에는, 페닐피리딘 리간드를 갖는 Ir의 착물, 비스(다이아릴아미노)안트라센 및 폴리페닐렌 비닐렌 중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 녹색 발광 재료는, 예를 들어 국제특허 공개 WO 2007/021117호에 개시되어 있다.

[0101] 청색 발광 재료의 예에는, 페닐피리딘 또는 페닐이미다졸 리간드를 갖는 Ir의 착물, 다이아릴안트라센, 다이아미노크라이센, 다이아미노피렌, 및 폴리플루오렌 중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 청색 발광 재료는, 예를 들어 미국 특허 제6,875,524호 및 미국 특허 출원 공개 제2007-0292713호 및 제2007-0063638호에 기재되어 있다.

[0102] 일부 실시 형태에서, 도편트는 유기금속 착물이다. 일부 실시 형태에서, 유기금속 착물은 고리금속화된다. "고리금속화"란 착물이 적어도 두 지점에서 금속에 결합된 적어도 하나의 리간드를 함유하여 적어도 하나의 탄소-금속 결합을 갖는 적어도 하나의 5- 또는 6-원의 고리를 형성하는 것을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 금속은 이리듐 또는 백금이다. 일부 실시 형태에서, 유기금속 착물은 전기적으로 중성이며, 화학식  $\text{IrL}_3$ 을 갖는 이리듐의 트리스-고리금속화 착물, 또는 화학식  $\text{IrL}_2\text{Y}$ 를 갖는 이리듐의 비스-고리금속화 착물이다. 일부 실시 형태에서, L은 탄소 원자 및 질소 원자를 통해 배위된 1가 음이온성(monoanionic) 2좌 배위(bidentate) 고리금속

화 리간드이다. 일부 실시 형태에서, L은 아릴 N-헵테로사이클이며, 여기서, 아릴은 페닐 또는 나프틸이고, N-헵테로사이클은 피리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 다이아진, 피롤, 피라졸 또는 이미다졸이다. 일부 실시 형태에서, Y는 1가 음이온성 2좌 배위 리간드이다. 일부 실시 형태에서, L은 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐아이소퀴놀린이다. 일부 실시 형태에서, Y는  $\beta$ -다이엔올레이트, 다이케티민, 피콜리네이트, 또는 N-알콕시피라졸이다. 리간드는 비치환되거나 또는 F, D, 알킬, 펠루오로알킬, 알콕실, 알킬아미노, 아릴아미노, CN, 실릴, 펠루오로알콕실 또는 아릴 기로 치환될 수 있다.

[0103] 일부 실시 형태에서, 도편트는 이리듐 또는 백금의 고리금속화 착물이다. 이러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 제6,670,645호 및 국제특허 공개 WO 03/063555호, WO 2004/016710호 및 WO 03/040257호에 개시되어 있다.

[0104] 일부 실시 형태에서, 도편트는 화학식  $\text{Ir}(\text{L1})_a(\text{L2})_b(\text{L3})_c$ 를 갖는 착물이다; 여기서,

[0105] L1은 탄소 및 질소를 통해 배위된 1가 음이온성 2좌 배위 고리금속화 리간드이며;

[0106] L2는 탄소를 통해 배위되지 않은 1가 음이온성 2좌 배위 리간드이고;

[0107] L3은 단좌 배위 리간드이며;

[0108] a는 1 내지 3이고;

[0109] b 및 c는 독립적으로 0 내지 2이며;

[0110] a, b, 및 c는 이리듐이 6좌 배위되고 착물이 전기적으로 중성이 되도록 선택된다.

[0111] 화학식의 몇몇 예에는  $\text{Ir}(\text{L1})_3$ ;  $\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{L2})$ ; 및  $\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{L3})(\text{L3}')$ 이 포함되지만 이로 한정되지 않으며, 여기서 L3은 음이온성이고 L3'은 비이온성이다.

[0112] L1 리간드의 예에는 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 페닐피라졸, 티에닐피리딘, 티에닐퀴놀린, 및 티에닐피리미딘이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "퀴놀린"은 달리 명시되지 않는다면 "아이소퀴놀린"을 포함한다. 펠루오르화 유도체는 하나 이상의 불소 치환기를 가질 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 리간드의 비-질소 고리 상에 1 내지 3개의 불소 치환기가 있다.

[0113] 1가 음이온성 2좌 배위 리간드 L2는 금속 배위 화학 분야에 주지되어 있다. 일반적으로, 이들 리간드는 배위 원자로서 N, O, P, 또는 S를 가지며, 이리듐에 배위될 때 5- 또는 6-원 고리를 형성한다. 적합한 배위 기는 아미노, 이미노, 아미도, 알콕사이드, 카르복실레이트, 포스피노, 티올레이트 등을 포함한다. 이들 리간드를 위한 적합한 모 화합물의 예에는,  $\beta$ -다이카르보닐( $\beta$ -에놀레이트 리간드), 및 그의 N 및 S 유사체; 아미노 카르복실산(아미노카르복실레이트 리간드); 피리딘 카르복실산(이미노카르복실레이트 리간드); 살리실산 유도체(살리실레이트 리간드); 하이드록시퀴놀린(하이드록시퀴놀리네이트 리간드) 및 그의 S 유사체; 및 포스피노알칸(포스피노알콕사이드 리간드)이 포함된다.

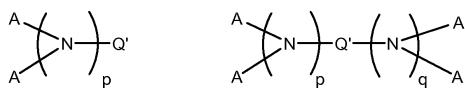
[0114] 단좌 배위 리간드 L3은 음이온성이거나 비이온성일 수 있다. 음이온성 리간드에는 H-(“하이드라이드”), 및 배위 원소로서 C, O 또는 S를 갖는 리간드가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 배위 기에는 알콕사이드, 카르복실레이트, 티오카르복실레이트, 다이티오카르복실레이트, 설포네이트, 티올레이트, 카르바메이트, 다이티오카르바메이트, 티오카르바존 음이온, 설폰아미드 음이온 등이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 일부 경우에는,  $\beta$ -에놀레이트 및 포스피노알콕사이드와 같이 L2로서 상기 열거된 리간드가 단좌 배위 리간드로서 작용할 수 있다. 단좌 배위 리간드는 또한 할라이드, 시아나이드, 아이소시아나이드, 니트레이트, 설페이트, 혼화할로안티모네이트 등과 같은 배위 음이온일 수 있다. 이들 리간드는 일반적으로 구매 가능하다.

[0115] 단좌 배위 L3 리간드는 또한 CO 또는 단좌 배위 포스핀 리간드와 같은 비-이온성 리간드일 수 있다.

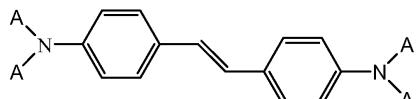
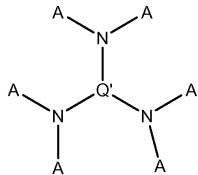
[0116] 일부 실시 형태에서는, 하나 이상의 리간드가 F 및 펠루오르화 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환체를 갖는다. 예를 들어 미국 특허 제6,670,645호에 기재된 바와 같은 표준 합성 기술을 사용하여 이리듐 착물 도편트를 제조할 수 있다.

[0117] 일부 실시 형태에서, 도편트는 작은 유기 발광 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 도편트는 비-중합체성 스피로비아플루오렌 화합물 및 펠루오란텐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0118] 일부 실시 형태에서, 도편트는 아릴 아민기를 갖는 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 광활성 도편트는 하기 화학식으로부터 선택된다:



[0119]



[0120]

여기서,

A는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이고;

Q'은 단일 결합 또는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이며;

p 및 q는 독립적으로 1 내지 6의 정수이다.

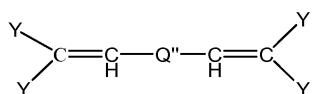
상기 화학식의 일부 실시 형태에서, 각각의 화학식 내의 A 및 Q' 중 적어도 하나는 적어도 3개의 축합 고리를 갖는다. 일부 실시 형태에서, p 및 q는 1과 동일하다.

일부 실시 형태에서, Q'은 스티릴 또는 스티릴페닐 기이다.

일부 실시 형태에서, Q'은 적어도 2개의 축합 고리를 갖는 방향족 기이다. 일부 실시 형태에서, Q는 나프탈렌, 안트라센, 크라이센, 페렌, 테트라센, 잔텐, 페릴렌, 쿠마린, 로다민, 퀴나크리돈, 및 루브렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

일부 실시 형태에서, A는 페닐, 바이페닐, 톨일, 나프틸, 나프틸페닐, 및 안트라센일 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

일부 실시 형태에서, 도편트는 하기 화학식을 갖는다:



[0129]

여기서,

Y는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이고;

Q''은 방향족 기, 2가 트라이페닐아민 잔기, 또는 단일 결합이다.

일부 실시 형태에서, 도편트는 아릴 아센이다. 일부 실시 형태에서, 도편트는 비-대칭성 아릴 아센이다.

일부 실시 형태에서, 광활성 도편트는 크라이센 유도체이다. 용어 "크라이센"은 1,2-벤조페난트렌을 의미하고자 한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 도편트는 아릴 치환체를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 광활성 도편트는 아릴아미노 치환체를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 광활성 도편트는 2개의 상이한 아릴아미노 치환체를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 크라이센 유도체는 진청색(deep blue) 방출을 갖는다.

일부 실시 형태에서, 신규 화합물은 추가적인 호스트 재료와 함께 사용된다. 일부 실시 형태에서, 신규 화합물은 광활성 층에서 호스트로서 사용되지 않는다. 단독으로 또는 신규 화합물과 조합하여 사용될 수 있는 다른 유형의 호스트의 예에는, 인돌로카르바졸, 크라이센, 페난트렌, 트라이페닐렌, 페난트롤린, 트라이아진, 나프탈

렌, 안트라센, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 퀴녹살린, 페닐피리딘, 벤조다이푸란, 및 금속 퀴놀리네이트 착물, 및 이들의 중수소화된 유사체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

#### 4. 유기 전자 소자

본 명세서에 기재된 중수소화된 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 이익을 얻을 수 있는 유기 전자 소자는 (1) 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 소자(예컨대, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 발광 조명 기기(light-emitting luminaire), 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적 공정을 통해 신호를 검출하는 소자(예컨대, 광검출기, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, IR 검출기), (3) 방사선을 전기 에너지로 변환하는 소자(예컨대, 광기전 소자 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예컨대, 박막 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 화합물은 흔히 생물검정(bioassay)에서의 산소 감응 지시약 및 발광 지시약과 같은 응용에 유용할 수 있다.

일 실시 형태에서, 유기 전자 소자는 상기에 논의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함한다.

#### a. 제1 예시적인 소자

특히 유용한 유형의 트랜지스터인, 박막 트랜지스터 (TFT)는, 일반적으로 게이트 전극, 게이트 전극 상의 게이트 유전체, 게이트 유전체에 인접한 소스 전극 및 드레인 전극, 및 게이트 유전체에 인접하며 소스 및 드레인 전극에 인접한 반도체 층을 포함한다 (예를 들어, 문헌[S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, page 492] 참조). 이들 구성요소는 다양한 구성으로 조립될 수 있다. 유기 박막 트랜지스터 (OTFT)는 유기 반도체 층을 갖는 것을 특징으로 한다.

일 실시 형태에서, OTFT는:

기재;

절연층;

게이트 전극;

소스 전극;

드레인 전극; 및

화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전기활성 화합물을 포함하는 유기 반도체 층을 포함하며;

절연층, 게이트 전극, 반도체 층, 소스 전극 및 드레인 전극은 임의의 순서로 배열될 수 되, 단, 게이트 전극과 반도체 층 둘 모두가 절연층과 접촉하고, 소스 전극과 드레인 전극 둘 모두가 반도체 층과 접촉하고, 전극들은 서로 접촉하지 않는다.

도 1a에서는, "하부 접촉 방식"의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OTFT)가 개략적으로 나타나있다 ("하부 접촉 방식"의 OTFT에서는, 드레인 및 소스 전극이 게이트 유전체 층 상에 침착된 후에, 활성 유기 반도체 층이 소스 및 드레인 전극 및 임의의 나머지 노출된 게이트 유전체 층 상에 침착된다.) 기재(112)는 게이트 전극(102) 및 절연층(104)과 접촉하며, 그 위에는 소스 전극(106) 및 드레인 전극(108)이 침착된다. 소스 전극과 드레인 전극 위에 그리고 그 사이에, 화학식 I 또는 화학식 II의 전기활성 화합물을 포함하는 유기 반도체 층(110)이 있다.

도 1b는 상부 접촉 방식의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 OTFT의 개략도이다. ("상부 접촉 방식"에서는, OTFT의 드레인 및 소스 전극이 활성 유기 반도체 층 상에 침착된다.)

도 1c는 게이트를 상부에 갖는 하부 접촉 방식의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 OTFT의 개략도이다.

도 1d는 게이트를 상부에 갖는 상부 접촉 방식의 소자의 활성 층의 상대적인 위치를 나타내는 OTFT의 개략도이다.

기재는 무기 유리, 세라믹 포일, 중합체 재료 (예를 들어, 아크릴, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리케톤, 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카르보닐-1,4-페닐렌) (때때로 폴리(에테르 에테르

케톤) 또는 PEEK로 지칭됨), 폴리노르보르넨, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리(에틸렌 나프탈렌다이카르복실레이트) (PEN), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리(페닐렌 설파이트) (PPS)), 충전된 중합체 재료 (예를 들어, 섬유-강화 플라스틱 (FRP)), 및/또는 코팅된 금속 포일을 포함할 수 있다. 기재의 두께는 약 10 마이크로미터 내지 10 밀리미터 초과일 수 있으며; 예를 들어, 가요성 플라스틱 기재의 경우 약 50 내지 약 100 마이크로미터일 수 있고; 유리 또는 규소와 같은 경질 기재의 경우 약 1 내지 약 10 밀리미터일 수 있다. 전형적으로, 기재는 제조, 시험, 및/또는 사용 동안 OTFT를 지지한다. 선택적으로, 기재는 소스, 드레인, 및 OTFT용 전극 및 회로에 대한 버스 라인 접속과 같은 전기적 기능을 제공할 수 있다.

[0155]

게이트 전극은 얇은 금속 필름, 전도성 중합체 필름, 전도성 잉크 또는 페이스트로부터 제조된 전도성 필름, 또는 기재 그 자체, 예를 들어, 다량 도핑된 규소(heavily doped silicon)일 수 있다. 적합한 게이트 전극 재료의 예에는 알루미늄, 금, 크롬, 인듐 주석 산화물, 전도성 중합체, 예를 들어, 폴리스티렌 설포네이트-도핑된 폴리(3,4-에틸랜다이옥시티오펜) (PSS-PEDOT), 카본 블랙/흑연으로 구성된 전도성 잉크/페이스트 또는 중합체 결합제 중 콜로이드성 은 분산액이 포함된다. 일부 OTFT에서, 동일한 재료가 게이트 전극 기능을 제공하고 또한 기재의 지지체 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 도핑된 규소는 게이트 전극으로서 기능할 수 있으며 OTFT를 지지할 수 있다.

[0156]

게이트 전극은 진공 증발, 금속 또는 전도성 금속 산화물의 스퍼터링, 스판 코팅에 의한 전도성 중합체 용액 또는 전도성 잉크로부터의 코팅, 캐스팅 또는 인쇄에 의해 제조될 수 있다. 게이트 전극의 두께는, 예를 들어, 금속 필름의 경우 약 10 내지 약 200 나노미터, 그리고 중합체 도체의 경우 약 1 내지 약 10 마이크로미터일 수 있다.

[0157]

소스 및 드레인 전극은 반도체 층에 대해 낮은 저항의 옴 접촉을 제공하여 반도체 층과 소스 및 드레인 전극 사이의 접촉의 저항이 반도체 층의 저항보다 더 낮게 하는 재료로부터 제작될 수 있다. 채널 저항은 반도체 층의 전도도이다. 전형적으로, 저항은 채널 저항보다 더 낮아야만 한다. 소스 및 드레인 전극으로서 사용하기에 적합한 전형적인 재료에는 알루미늄, 바륨, 칼슘, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 티타늄, 및 이들의 합금; 탄소 나노튜브; 전도성 중합체, 예를 들어, 폴리아닐린 및 폴리(3,4-에틸랜다이옥시티오펜)/폴리-(스티렌 설포네이트) (PEDOT:PSS); 전도성 중합체 중 탄소 나노튜브의 분산액; 전도성 중합체 중 금속의 분산액; 및 이들의 다층이 포함된다. 당업자에 공지된 바와 같이, 이들 재료 중 일부는 n형 반도체 재료와 함께 사용하기에 적합하며 다른 것들은 p형 반도체 재료와 함께 사용하기에 적합하다. 소스 및 드레인 전극의 전형적인 두께는, 예를 들어, 약 40 나노미터 내지 약 1 마이크로미터이다. 일부 실시 형태에서, 두께는 약 100 내지 약 400 나노미터이다.

[0158]

절연층은 무기 재료 필름 또는 유기 중합체 필름을 포함한다. 절연층으로서 적합한 무기 재료의 예시적인 예에는 산화알루미늄, 산화규소, 산화탄탈륨, 산화티타늄, 질화규소, 바륨 티타네이트, 바륨 스트론튬 티타네이트, 바륨 지르코네이트 티타네이트, 셀렌화아연, 및 황화아연이 포함된다. 추가로, 전술한 재료들의 합금, 조합, 및 다층이 절연층을 위해 사용될 수 있다. 절연층의 유기 중합체의 예시적인 예에는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리(비닐 폐놀), 폴리이미드, 폴리스티렌, 폴리(메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 에폭시 수지 및 이들의 블렌드 및 다층이 포함된다. 절연층의 두께는, 사용되는 유전체 재료의 유전 상수에 따라, 예를 들어, 약 10 나노미터 내지 약 500 나노미터이다. 예를 들어, 절연층의 두께는 약 100 나노미터 내지 약 500 나노미터일 수 있다. 절연층은 전도도가, 예를 들어, 약  $10^{-12}$  S/cm 미만일 수 있다 (여기서, S = 지멘스 = 1/ohm).

[0159]

게이트 전극 및 반도체 층 둘 모두가 절연층과 접촉하고, 소스 전극 및 드레인 전극 둘 모두가 반도체 층과 접촉하기만 한다면, 절연층, 게이트 전극, 반도체 층, 소스 전극, 및 드레인 전극은 임의의 순서로 형성된다. 어구 "임의의 순서로"는 순차적 형성 및 동시 형성을 포함한다. 예를 들어, 소스 전극 및 드레인 전극은 동시에 또는 순차적으로 형성될 수 있다. 게이트 전극, 소스 전극, 및 드레인 전극은 물리 증착 (예를 들어, 열 증발 또는 스퍼터링) 또는 잉크젯 인쇄와 같은 공지의 방법을 사용하여 제공될 수 있다. 전극들의 패터닝은 셰도우 마스킹(shadow masking), 부가 포토리소그래피(additive photolithography), 차감 포토리소그래피(subtractive photolithography), 인쇄, 미세접촉 인쇄, 및 패턴 코팅과 같은 공지의 방법에 의해 달성될 수 있다.

[0160]

하부 접촉 방식 OTFT (도 1a)의 경우에, 각각 소스 및 드레인을 위한 채널을 형성하는 전극(106) 및 전극(108)은 포토리소그래피 공정을 사용하여 이산화규소 층 상에 형성될 수 있다. 이어서, 반도체 층(110)이 전극(106) 및 전극(108)과 층(104)의 표면 위에 침착된다.

[0161]

일 실시 형태에서, 반도체 층(110)은 화학식 I 또는 화학식 II로 나타내어지는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

반도체 층(110)은 본 기술 분야에 공지된 다양한 기술에 의해 침착될 수 있다. 이러한 기술에는 열 증발, 화학 증착, 열전사, 잉크젯 인쇄, 및 스크린 인쇄가 포함된다. 침착을 위한 분산 박막 코팅 기술에는 스핀 코팅, 탁터 블레이드 코팅, 드롭 캐스팅(drop casting), 및 기타 공지의 기술이 포함된다.

[0162] 상부 접촉 방식 OTFT (도 1b)의 경우에는, 층(110)이 전극(106) 및 전극(108)의 제작 전에 층(104) 상에 침착된다.

### b. 제2 예시적인 소자

[0164] 본 발명은 또한 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 적어도 하나의 활성 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것으로, 소자의 적어도 하나의 활성 층은 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 신규 화합물을 포함한다.

[0165] 유기 전자 소자의 다른 예가 도 2에 도시되어 있다. 소자(200)는 제1 전기 접촉 층인 애노드 층(210)과 제2 전기 접촉 층인 캐소드 층(260), 및 이들 층 사이의 광활성 층(240)을 갖는다. 애노드에 인접하여 정공 주입 층(220)이 존재할 수 있다. 정공 주입 층에 인접하여, 정공 수송 재료를 포함하는 정공 수송 층(230)이 존재할 수 있다. 캐소드에 인접하여, 전자 수송 재료를 포함하는 전자 수송 층(250)이 존재할 수 있다. 소자는 애노드(210) 옆의 하나 이상의 부가적인 정공 주입 또는 정공 수송 층(도시하지 않음) 및/또는 캐소드(260) 옆의 하나 이상의 부가적인 전자 주입 또는 전자 수송 층(도시하지 않음)을 사용할 수 있다.

[0166] 층들(220 내지 250)을 개별적으로 그리고 집합적으로 활성 층이라고 지칭한다.

[0167] 일부 실시 형태에서, 광활성 층(240)은 도 3에 도시된 바와 같이 꾹셀화된다. 층(240)은 층 전반에서 반복되는 꾹셀 또는 서브꺼셀 단위(241, 242, 및 243)로 나누어진다. 각각의 꾹셀 또는 서브꺼셀 단위는 상이한 색을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 서브꺼셀 단위는 적색, 녹색, 및 청색을 위한 것이다. 도면에는 3종의 서브꺼셀 단위가 도시되어 있지만, 2종의 또는 3종 초과의 단위가 사용될 수 있다.

[0168] 일 실시 형태에서, 상이한 층들은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드(210)는 500 내지 5000 Å이고, 일 실시 형태에서는 1000 내지 2000 Å이고; 정공 주입 층(220)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이고; 정공 수송 층(230)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시 형태에서는 200 내지 1000 Å이고; 전기활성 층(240)은 10 내지 2000 Å이고, 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이고; 층(250)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시 형태에서는 100 내지 1000 Å이고; 캐소드(260)는 200 내지 10000 Å이고, 일 실시 형태에서는 300 내지 5000 Å이다. 소자 내의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)의 위치, 및 따라서 소자의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 층 두께의 요구되는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다. 일부 실시 형태에서, 소자는 가공에 도움을 주거나 또는 기능성을 개선하기 위한 추가적인 층을 갖는다.

[0169] 소자(200)의 응용에 따라, 광활성 층(240)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광층, 또는 (광검출기 내에서와 같이) 방사 에너지에 응답하여 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 광검출기의 예는 광전도성 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터 및 광진관, 및 광진지를 포함하며, 이를 용어는 문헌 [Markus, John, *Electronics and Nucleonics Dictionary*, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다. 발광 층을 갖는 소자는 디스플레이를 형성하는 데에 또는 조명 용도, 예를 들어, 백색광 조명기구를 위해 사용될 수 있다.

[0170] 본 명세서에 기재된 하나 이상의 신규 전기활성 화합물이 소자의 하나 이상의 활성 층에 존재할 수 있다.

[0171] 일부 실시 형태에서, 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 신규 전기활성 화합물은 광활성 층(240)에서 광활성 도편트 재료를 위한 호스트 재료로서 유용하다. 이들 화합물은 그 자체만으로 또는 다른 공-호스트(cohost)와 조합하여 사용되는 경우에, OLED 소자에서 개선된 효율 및 수명을 제공할 수 있는 것으로 나타났다. 이들 화합물은 높은 삼중향 에너지를 가지며 HOMO 및 LUMO 준위가 전하 수송에 적합하여, 유기금속 이mitter(emitter)를 위한 탁월한 호스트 재료인 것으로 밝혀졌다.

[0172] 일부 실시 형태에서, 신규 전기활성 화합물은 층(250)에서 전자 수송 재료로서 유용하다.

### 광활성 층

[0174] 일부 실시 형태에서, 광활성 층(240)은 상기에 기재된 전기활성 조성물을 포함한다.

[0175] 일부 실시 형태에서, 도편트는 유기금속 재료이다. 일부 실시 형태에서, 유기금속 재료는 Ir 또는 Pt의 착물이

다. 일부 실시 형태에서, 유기금속 재료는 Ir의 고리금속화 착물이다.

[0176] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, 및 (b) 하나 이상의 도편트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, 및 (b) 유기금속 전계발광 도편트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, (b) 광활성 도편트, 및 (c) 제2 호스트 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, (b) Ir 또는 Pt의 유기금속 착물, 및 (c) 제2 호스트 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, (b) Ir의 고리금속화 착물, 및 (c) 제2 호스트 재료를 포함한다.

[0177] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, 및 (b) 하나 이상의 도편트로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, 및 (b) 유기금속 전계발광 도편트로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, (b) 광활성 도편트, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, (b) Ir 또는 Pt의 유기금속 착물, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료, (b) Ir의 고리금속화 착물, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다.

[0178] 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료 - 여기서, 화합물은 중수소화됨 -, 및 (b) 하나 이상의 도편트로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료 - 여기서, 화합물은 중수소화됨 -, 및 (b) 유기금속 전계발광 도편트로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료 - 여기서, 화합물은 중수소화됨 -, (b) 광활성 도편트, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료 - 여기서, 화합물은 중수소화됨 -, (b) Ir 또는 Pt의 유기금속 착물, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료 - 여기서, 화합물은 중수소화됨 -, (b) Ir의 고리금속화 착물, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 (a) 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 호스트 재료 - 여기서, 화합물은 중수소화됨 -, (b) Ir의 고리금속화 착물, 및 (c) 제2 호스트 재료로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 제2 호스트 재료는 중수소화된다. 일부 실시 형태에서, 제2 호스트 재료는 10% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 50% 이상 중수소화된다. 일부 실시 형태에서, 제2 호스트 재료는 10% 이상 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 50% 이상 중수소화된다.

#### 전자 수송 층

[0180] 화학식 I 및 화학식 II의 신규 화합물은 층(250)에서 전자 수송 재료로서 유용하다. 화합물은 단독으로, 또는 다른 전자 수송 재료와 조합하여 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 층은 화학식 I 또는 화학식 II의 신규 화합물로 본질적으로 이루어진다.

[0181] 단독으로 또는 신규 화합물과 조합하여 사용될 수 있는 다른 전자 수송 재료의 예에는, 금속 퀴놀레이트 유도체, 예를 들어, 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄 (AlQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(p-페닐페놀라토)알루미늄 (BA1q), 테트라카스-(8-하이드록시퀴놀라토)하프늄 (HfQ) 및 테트라카스-(8-하이드록시퀴놀라토)지르코늄 (ZrQ)을 포함하는 금속 칼레이트 옥시노이드 화합물; 및 아졸 화합물, 예를 들어, 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸 (PBD), 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트라이아졸 (TAZ) 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 폐난트롤린, 예를 들어, 4,7-다이페닐-1,10-폐난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-폐난트롤린 (DDPA) 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 재료는 금속 퀴놀레이트와 폐난트롤린 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 층은 n-도편트를 추가로 포함한다. N-도편트 재료는 주지되어 있다. n-도편트는, 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속 염, 예를 들어 LiF, CsF, 및 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예를 들어 Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도편트, 예를 들어 류코 염료(Leuco dye), 금속 착물, 예를 들어 W<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub>(여기서 hpp는 1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-페리미도-[1,2-a]-페리미딘임) 및 코발토센, 테트라티아나프타센, 비스(에틸렌다이티오)테트라티아풀발렌, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼, 및 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼의 이랑체, 올리고머, 중합체, 다이스페로 화합물 및 폴리사이클이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0182] 기타 소자 층

[0183] 소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.

[0184] 애노드(210)는 양전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 이는, 예를 들어 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합-금속 산화물을 포함하는 재료로 제조되거나, 전도성 중합체, 또는 그의 혼합물일 수 있다. 적합한 금속은 11족 금속, 4 내지 6족 내의 금속, 및 8 내지 10족 전이 금속을 포함한다. 애노드가 광투과성이어야 한다면, 12, 13 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물이 일반적으로 사용된다. 애노드(210)는 또한, 문헌 ["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," *Nature* vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에서 기재된 바와 같이 폴리아닐린과 같은 유기 재료를 포함할 수 있다. 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 바람직하게는, 발생되는 광이 관찰되게 할 정도로 적어도 부분적으로 투명하다.

[0185] 정공 주입 층(220)은 정공 주입 재료를 포함하며, 유기 전자 소자에서 하부 층의 평탄화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 소자의 성능을 증진 또는 개선하는 다른 측면들을 포함하지만 이로 한정되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 정공 주입 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있다. 정공 주입 재료는 증착되거나, 또는 용액, 분산액, 혼탁액, 애밀전, 콜로이드 혼합물 또는 다른 조성물의 형태일 수 있는 액체로부터 침착될 수 있다.

[0186] 정공 주입 층은 양성자성 산(protonic acid)으로 종종 도핑되는, 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT)과 같은 중합체성 재료로 형성될 수 있다. 양성자성 산은 예를 들어 폴리(스티レン설�onium), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설�onium) 등일 수 있다.

[0187] 정공 주입 층은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아풀발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은, 전하 전달 화합물 등을 포함할 수 있다.

[0188] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화 산 중합체로 도핑된 전기 전도성 중합체를 포함한다. 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 제2005/0205860호 및 국제특허 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0189] 층(230)을 위한 정공 수송 재료의 예는 예를 들어, 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 둘 모두가 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는, N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민 (TPD), 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민 (ETPD), 테트라카이스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌 (TPS), p-(다이에틸아미노)벤즈알데하이드 다이페닐하이드라존 (DEH), 트라이페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라카이스(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. 전술된 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 또한 얻을 수 있다. 일부 경우에는, 트라이아릴아민 중합체, 특히 트라이아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도편트를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도편트로 도핑된다. p-도편트의 예는, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이메탄(F4-TCNQ: tetrafluorotetracyanoquinodimethane) 및 페닐렌-3,4,9,10-테트라카르복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드(PTCDA: perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0190] 캐소드(260)는 전자 또는 음전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Cs), 2족(알칼리 토류) 금속, 12족 금속(회토류 원소 및 란탄족 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그의 조합을 사용할 수 있다. Li- 또는 Cs-함유 유기금속 화합물, LiF, CsF, 및 Li<sub>2</sub>O는 또한, 유기층 및 캐소드층 간에 침착되어, 작동 전압

을 저하시킬 수 있다.

[0191] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 주입되는 양전하의 양을 제어하고/하거나 층의 벤드 갭 매칭(band-gap matching)을 제공하거나, 보호층으로서 작용하는 층(도시되지 않음)이 애노드(210)와 정공 주입 층(220) 사이에 존재할 수 있다. 본 기술 분야에 알려져 있는 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 규소 옥시-나이트라이드, 플루오로카본, 실란, 또는 Pt와 같은 금속의 초박층(ultra-thin layer)이 사용될 수 있다. 대안적으로, 애노드 층(210), 활성 층(220, 230, 240, 및 250), 또는 캐소드 층(260)의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 담체 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층의 재료의 선정은 바람직하게는, 이미터 층 내의 양전하 및 음전하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정한다.

[0192] 각각의 기능 층은 하나 초과의 층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.

[0193] 소자는 적합한 기재 상에 개별 층을 순차적으로 증착하는 것을 포함하는 다양한 기술에 의해 제조될 수 있다. 유리, 플라스틱 및 금속과 같은 기재가 사용될 수 있다. 열 증발, 화학 증착 등과 같은 종래의 증착 기술이 사용될 수 있다. 대안적으로, 스펀 코팅, 딥 코팅, 롤-투-롤 기술, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비어 인쇄 등을 포함하나 이에 한정되지 않는 관용적인 코팅 또는 인쇄 기술을 사용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 유기 층을 적용할 수 있다.

[0194] 일부 실시 형태에서, 소자는 완충제 층, 정공 수송 층 및 광활성 층의 액체 침착, 및 애노드, 전자 수송 층, 전자 주입 층 및 캐소드의 증착에 의해서 제작된다.

[0195] 고효율 LED를 달성하기 위해, 정공 수송 재료의 HOMO(최고 접유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 애노드의 일 함수와 정렬되며, 전자 수송 재료의 LUMO(최저 비접유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 캐소드의 일 함수와 정렬된다. 재료들의 화학적 상용성 및 승화 온도가 또한 전자 및 정공 수송 재료를 선택하는 데 있어서 고려사항일 수 있다.

[0196] 본 명세서에 기재된 신규 화합물로 제조된 소자의 효율은 소자 내의 다른 층들을 최적화함으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더 효율적인 캐소드가 사용될 수 있다. 작동 전압의 감소로 이어지거나 또는 양자 효율을 증가시키는 형상화된 기재 및 신규 정공 수송 재료가 또한 적용가능하다. 추가층이 또한 부가되어 다양한 층의 에너지 레벨을 맞추고 전계발광을 용이하게 할 수 있다.

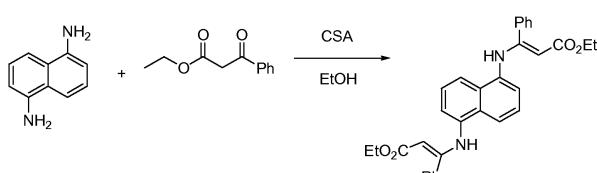
#### 실시예

[0198] 본 명세서에 기재된 개념을 하기 실시예에 추가로 설명할 것인데, 하기 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

#### 합성예 1

[0200] 본 실시예는 화합물 1,2,4,8,10-테트라페닐-퀴노[8,7-h]퀴놀린의 합성을 예시한다.

#### 단계 1:

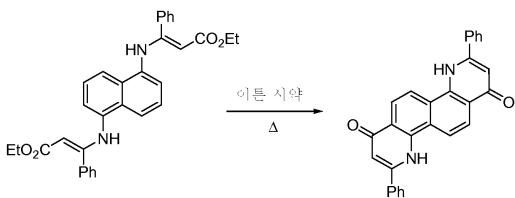


[0202]

[0203] 1,5-다이아미노나프탈렌 (10.0 g, 63.1 mmol), 에틸 벤조일아세테이트 22.8 mL, 133 mmol), 및 캄포르-10-설폰산 (2.94 g, 12.6 mmol) 및 400 mL 무수 에탄올을 조합하였다. 반응 플라스크에서 90°C에서 혼합물을 가열하고 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩을 사용하여 100 mL의 용매 중류액을 5시간의 기간에 걸쳐 배수시켰다. 반응물을 추가로 24시간 동안 가열하였다. 그 후에, 냉각된 반응 혼합물에 400 mL의 물을 첨가한 후, 침전물을 여과하고, 고형물을 메탄올로 헹구었다. 이어서 생성물을 뜨거운 톨루엔 (1 L)으로부터 재결정화하고 진공에 의해 건조하여 23.9 g (74.5%)의 백색 결정을 얻었다.

[0204]

단계 2:



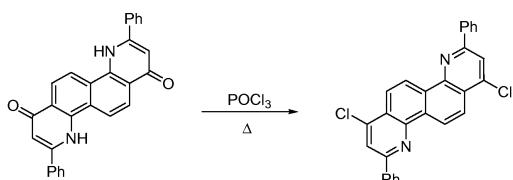
[0205]

[0206]

반응 전에 이튼 시약(Eaton's Reagent; 210 mL, 메탄설휘산 중 7.7 w %  $P_2O_5$ )을 새로 제조하였다. 질소 하에 반응 플라스크에서 오산화인 (24.06 g) 및 195 mL의 메탄설휘산 (288.44g)을 조합하고 70°C에서 1시간 동안 가열한 후에 실온으로 냉각하였다. 1,5-비스(에틸 벤조일아세트아닐리드)나프탈렌 (23.5 g, 43.6 mmol)을 용액에 첨가하고 혼합물을 질소 하에 34시간 동안 50°C로 가열한 후에 주위 온도로 냉각하였다. 물 (400 mL)을 천천히 첨가하고, 이어서, 생성된 혼합물을, 50% NaOH 용액을 사용하여 중화시켰다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후에 여과하고, 수집된 침전물을 메탄올로 헹구 후에 진공 하에 건조하여 18.55 g (96.5% 수율)의 오프-화이트(off-white) 분말을 수득하였다.

[0207]

단계 3:



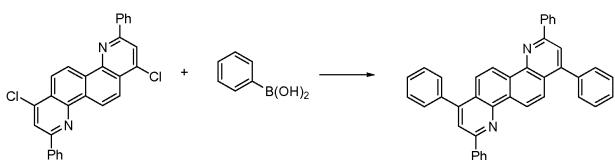
[0208]

[0209]

질소 하에 반응 플라스크에서 옥시염화인(V) (165 mL) 및 기재 (18.5 g, 44.7 mmol)를 조합하고 7시간 동안 환류 온도로 가온한 후에 다시 실온으로 냉각하였다. 혼합물을 천천히 4 L의 차가운 물에 첨가하고 추가로 30분 동안 교반하였다. 이어서, 50% NaOH 용액을 사용하여 혼합물을 중화시켰다. 침전물을 여과하고 1 L의 물, 이어서 500 mL의 메탄올로 헹구었다. 수집된 고체를 진공 하에 건조하여 19.1 g의 조 생성물을 수득하였다. 이어서, 이러한 물질을 톨루엔에 혼탁시키고 슬러리 혼합물을 교반하면서 환류 온도로 가온하였다. 뜨거운 톨루엔에 고형물이 완전히 용해되지는 않았다. 4시간 동안 환류 가열한 후에 혼합물을 다시 실온으로 돌아가게 하였다. 이어서, 고체를 여과하고 톨루엔 (500 mL) 및 헥산 (500 mL)으로 헹구고 진공 하에 건조하여 18.3 g (90.8% 수율)을 수득하였다. 80°C에서 클로로벤젠- $d_5$ 를 사용하여  $^1H$  NMR에 의해 구조를 확인하였다.

[0210]

단계 4:



[0211]

[0212]

페닐보론산 (3.38 g, 27.7 mmol), 1,7-다이클로로-4,10-다이아자크라이센 (2.50 g, 5.50 mmol), 70 mL 물에 용해된 탄산칼륨 (19.1 g, 138 mmol), 및 1,4-다이옥산 (70 mL)을 플라스크에서 조합하고 45분 동안 질소로 스帕징하였다. 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (0.142 g, 0.140 mmol) 및 트라이사이클로포스핀 (0.112 g, 0.550 mmol)을 질소 분위기 하에 조합하고 이 용액을 반응 혼합물에 신속히 첨가하였다. 반응 혼합물을 90°C에서 20시간 동안 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 생성물을 클로로포름으로 추출하고 용액을 황산마그네슘으로 건조한 후에 감압 하에 농축하였다. 이어서, 조 생성물을, 실리카 젤 및 용리액으로서의 100% 클로로포름을 사용하여, 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물 분획을 수집하고 감압 하에 농축하여 오프-화이트 고체를 수득하였다. 이어서, 이러한 잔류물을 뜨거운 톨루엔 (약 400 mL)으로부터 재결정화하여 1.82g (61.6% 수율)을 수득하였다. 최종 정제 단계로서 생성물을 증기 승화(vapor sublimation)시

켰다. 80°C에서 클로로벤젠- $d_5$ 를 사용하여  $^1\text{H}$  NMR에 의해 구조를 확인하였다.

[0213] 소자 실시예 1

[0214] 본 실시예는 OLED 소자의 전자 수송 층에 있어서 신규 화합물의 사용을 설명한다.

[0215] (a) 소자 재료 및 구조

[0216] 애노드 = 인듐 주석 산화물(ITO: Indium Tin Oxide), 50 nm

[0217] 정공 주입 층 = HIJ-1, 50 nm. HIJ-1은 전기 전도성 중합체 및 중합체성 플루오르화 설폰산의 수성 분산액이다. 이러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 제2005/0205860호, 및 국제특허 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0218] 정공 수송 층 = HT-1 (20 nm). HT-1은 트라이아릴아민 중합체인 정공 수송 재료이다. 그러한 재료는, 예를 들어, 국제특허 공개 WO 2009/067419호에 기재되어 있다. 정공 수송 층 (HTL) = N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤자린 (NPB); 25 nm

[0219] 광활성 층 = 1:13 중량비의 호스트 H1과 도펀트 E1, 40 nm. H1은 중수소화된 다이아릴안트라센이다. 그러한 재료의 비-중수소화된 유사체는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2007-0088185호 (이데미츠(Idemitsu))에 청색 호스트 재료로서 이미 개시되어 있다. E1은 비스(다이아릴아미노)크라이센이다. 그러한 재료는 국제특허 공개 WO2010035364호에 기재되어 있다.

[0220] 전자 수송 층 = 하기에 주어진 화합물, 10 nm

[0221] 전자 주입 층/캐소드 = CsF/AI, 1 nm/100 nm

[0222] 비교예 A의 경우, 전자 수송 층은 테트라키스 (8-하이드록시퀴놀린)지르코늄 ("ZrQ4")이었다.

[0223] 실시예 1의 경우, 전자 수송 층은 화합물 1이었다.

[0224] (b) 소자 제작

[0225] 용액 가공 및 열 증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 씬 필름 디바이시즈, 임크(Thin Film Devices, Inc)로부터의 패턴화된 인듐 주석 산화물(ITO) 코팅 유리 기재를 사용하였다. 이들 ITO 기재는 시트 저항이 30 옴/스퀘어(ohm/square)이고 광투과율이 80%인 ITO로 코팅된 코닝(Corning) 1737 유리를 기반으로 한다. 패턴화된 ITO 기재를 수성 세제 용액 내에서 초음파로 세정하였고 증류수로 헹구었다. 그 후, 패턴화된 ITO를 아세톤 중에서 초음파로 세정하고, 아이소프로판올로 헹구어 질소 스트림에서 건조시켰다.

[0226] 소자 제작 직전에, 세정되고 패턴화된 ITO 기재를 UV 오존으로 10분 동안 처리하였다. 냉각 직후에, HIJ-1의 수성 분산액을 ITO 표면 위에 스픈 코팅하고 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후에, 이어서 기재를 HT-1의 톨루엔 용액으로 스픈 코팅한 다음, 가열하여 용매를 제거하였다. 기재를 마스킹하고, 진공 챔버에 넣었다. 냉각 후에 기재를 호스트 및 도펀트의 메틸 벤조에이트 용액으로 스픈 코팅하고, 가열하여 용매를 제거하였다. 기재를 마스킹하고, 진공 챔버에 넣었다. 열 증발에 의해 전자 수송 재료의 층을 침착한 후에, CsF의 층을 침착시켰다. 이어서, 진공 상태에서 마스크를 바꾸고 열 증발에 의해 AI의 층을 침착시켰다. 챔버를 배기시키고, 유리 덮개, 건조제, 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다.

[0227] (c) 소자 특성화

[0228] OLED 샘플을 그의 (1) 전류-전압 (I-V) 곡선, (2) 전계발광 방사회도(electroluminescence radiance) 대 전압, 및 (3) 전계발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 특성화하였다. 3 가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 제어하였다. 소정 전압에서의 소자의 전류 효율(current efficiency)은, 소자를 작동시키는 데 필요한 전류 밀도(current density)로 LED의 전계발광 방사회도를 나눔으로써 결정한다. 단위는 cd/A이다. 미놀타(Minolta) CS-100 측정기 또는 포토리서치(Photoresearch) PR-705 측정기 중 어느 하나를 사용하여 색좌표를 결정하였다.

[0229] 결과를 표 1에 제공한다.

표 1

## 소자 결과

예	CIE (x,y)	전압 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	P.E. (lm/W)	예상 수명 T50
비교 예 A-1	0.136, 0.131	4.8	5.8	5.4	3.8	19188
비교 예 A-2	0.135, 0.133	4.8	6.0	5.6	3.9	23138
실시 예 1-1	0.136, 0.127	4.7	6.0	5.8	4.0	22392
실시 예 1-2	0.136, 0.128	4.6	6.3	6.0	4.3	24989

모든 데이터는 1000 니트(nit)에서의 데이터이고, CE는 전류 효율이며; CIE<sub>x</sub> 및 CIE<sub>y</sub>는 C.I.E. 색도스케일(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색좌표이다. 예상 T50은 소자가 1000 니트에서 초기 휘도(luminance)의 1/2에 도달하는 시간(시간 단위)이며, 1.7의 가속 인자를 사용하여 계산한다.

[0230]

[0231] 화합물 1을 갖는 소자는 ZrQ4를 갖는 소자에 비해 동등하거나 탁월한 성능을 가졌음을 알 수 있다.

[0232] 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.

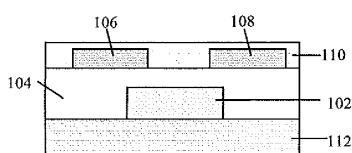
[0233] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 이하의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0234] 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.

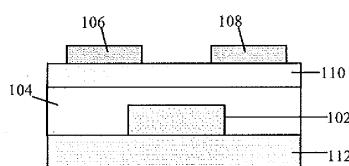
[0235] 소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 아울러, 범위로 기재된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

## 도면

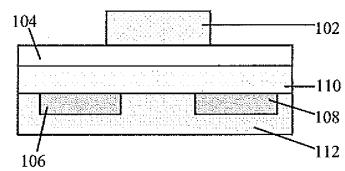
## 도면1a



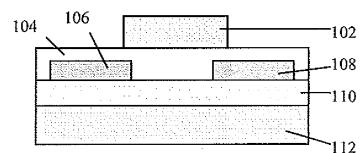
## 도면1b



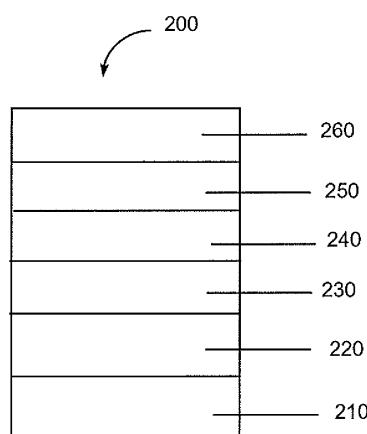
도면1c



도면1d



도면2



도면3

