

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0086043 (43) 공개일자 2011년07월27일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-7010902 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월15일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2011년05월13일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/063519 (87) 국제공개번호 WO 2010/043693 국제공개일자 2010년04월22일 (30) 우선권주장 08170151.8 2008년11월27일 유럽특허청(EPO)(EP) 61/105,838 2008년10월16일 미국(US)	(71) 출원인 솔베이(소시에떼아노님) 벨기에왕국 브뤼셀스 비-1050 뤼 두 프린스 알버트 33 (72) 발명자 마르틴, 롤란트 벨기에 베-1932 신트-슈테벤스-블루베 핑켄베르크 33 마티유, 베로니크 벨기에 베-1300 와브르 7 버넬 데 로리에 (뒷면에 계속) (74) 대리인 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발광다이오드용 호스트 물질

(57) 요약

본 발명은 청색발광 OLED에 적합한 2종의 카바졸 모이어티가 함유된 화합물을 포함하는 호스트 물질에 관한 것이다. 놀랍게도, 적합한 치환기가 카바졸 구조에 존재하면, OLED의 성능에 부정적인 영향을 끼치지 않으면서 화합물의 용해도가 향상될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 본 발명은 또한 상기 호스트 물질의 용도, 그리고 상기 호스트 물질을 포함한 유기발광소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

소로킨, 빅터

미국 오하이오주 45249 신시내티 마를렛 드라이브
11109

바차왈라, 프라빈

미국 오하이오주 45220 신시내티 비숍 스트리트
#05 3245

마주르, 위슬로 아담

미국 오하이오주 45040 메존 에머리 레이크 레인
3680

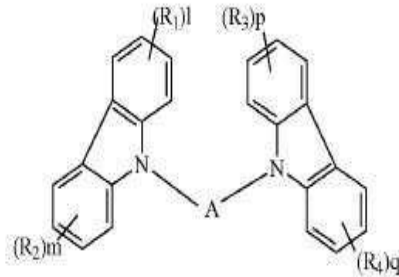
모누리, 조나단

벨기에 베-1030 브뤼셀 루이 베르트랑 103

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물.



화학식(I)

(식 중:

A는 5-원 또는 6-원의 아릴 또는 헤테로아릴 고리 및 축합고리로 이루어진 군에서 선택된 구조 단위를 하나 이상 포함하는 2가 라디칼이고;

각 경우에 서로 동일하거나 상이한 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 비공액 치환기로서,

트리틸;

할로겐;

니트로;

시아노;

-COOR₅;

1 내지 20개의 탄소 원자를 가진 알콕시 또는 디알킬아미노기 (하나 이상의 이웃하지 않는 -CH₂-기는 -O-, -S-, -NR₆-, -CONR₇- 또는 -COO-로 대체가능하고, 1개이상의 수소 원자는 할로겐으로 대체가능함); 및

-SiR₈R₉R₁₀ (여기서, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하고, -H, 할로겐, 니트로, 시아노, 직선 또는 분지형의 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클릭 알킬, 직선 또는 분지형의 C₁₋₂₀ 알콕시, C₁₋₂₀ 디알킬아미노, C₄₋₁₄ 아릴, C₄₋₁₄ 아릴옥시, 및 1종 이상의 비방향족 라디칼로 치환가능한 C₄₋₁₄ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되며, 복수의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R₈, R₉ 및 R₁₀은 결과적으로, 임의적으로는 방향족인, 모노- 또는 폴리사이클릭 고리를 형성할 수 있음)으로 이루어진 군에서 선택되고;

l, m, p 및 q는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하하며, l+m+p+q > 0가 성립되는 0 내지 4의 정수를 나타냄)

청구항 2

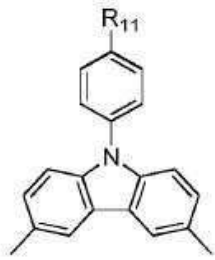
제1항에 있어서, A는 하기 화학식 II의 2가 라디칼인 것인 화합물.



화학식(II)

청구항 3

제1항에 있어서, A는 하기 화학식 III의 2가 라디칼인 것인 화합물.



화학식(III)

(식 중, R_{11} 은 *tert*-알킬, 불소화 알킬, 트리틸, 알콕시 또는 할로젠 기임)

청구항 4

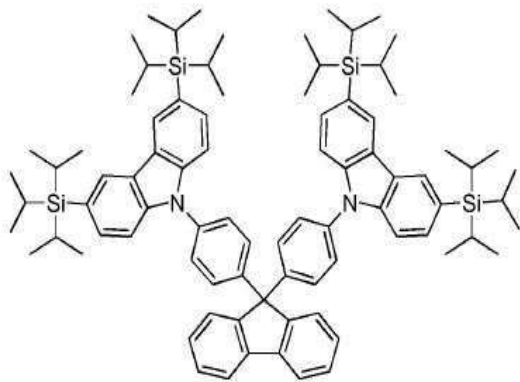
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 $-\text{SiR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}$ 이고, 이때 R_8 , R_9 및 R_{10} 은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되는 것인 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 각각의 R_8 , R_9 및 R_{10} 은 이소프로필기이고, 각각의 l , m , p 및 q 는 1인 화합물.

청구항 6

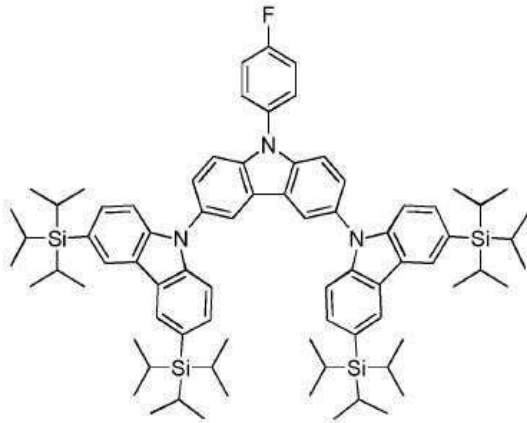
제5항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식IV를 갖는 화합물.



화학식(IV)

청구항 7

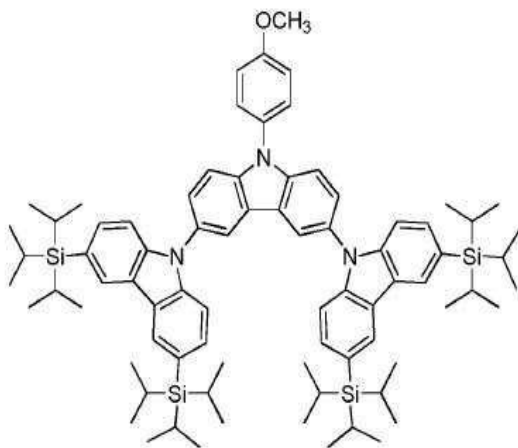
제5항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 V를 갖는 화합물.



화학식(V)

청구항 8

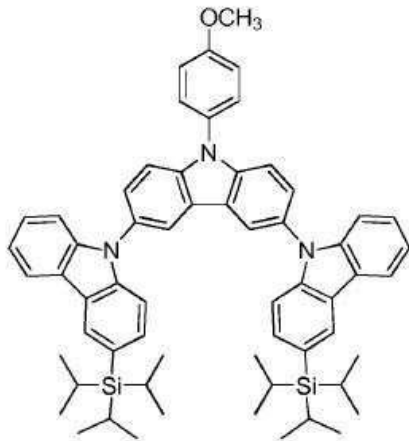
제5항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 VI을 갖는 화합물.



화학식(VI)

청구항 9

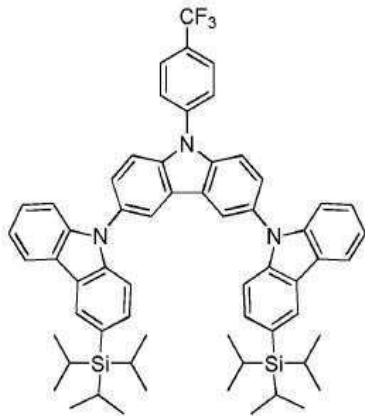
제4항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 VII을 갖는 화합물.



화학식(VII)

청구항 10

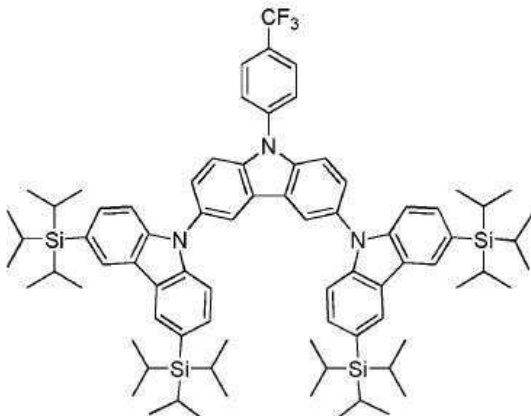
제4항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 X을 갖는 화합물.



화학식(X)

청구항 11

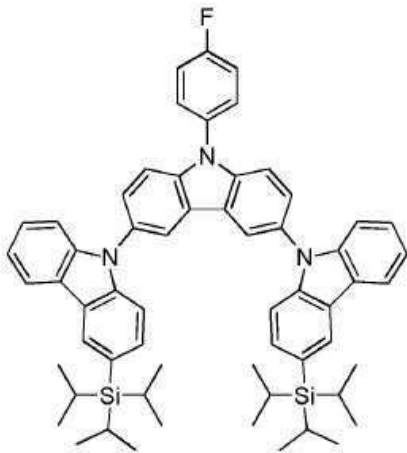
제5항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 XI을 갖는 화합물.



화학식(XI)

청구항 12

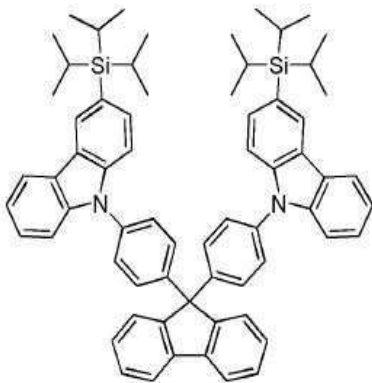
제4항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 VIII을 갖는 화합물.



화학식(VIII)

청구항 13

제4항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 IX를 갖는 화합물.



화학식(IX)

청구항 14

유기발광소자의 청색 발광층에서의 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2008년 10월 16일자로 출원된 미국 가출원 61/105838 및 2008년 11월 27일자로 출원된 유럽 특허 출원 08170151.8의 우선권을 주장하며, 이들 모두는 본원에 참조로써 통합되었다.

[0002] 본 발명은 발광다이오드용 호스트 물질, 이러한 호스트 물질의 용도, 그리고 전기 에너지를 빛으로 전환할 수 있는 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 최근에는 특히 유기물질로부터의 전계발광(EL)에 바탕을 둔 각종 표시소자와 조명 장치가 활발히 연구 및 개발

되고 있다.

- [0004] 많은 유기물질이 단일항 여기자에서 형광성(즉, 대칭허용(symmetry-allowed) 과정을 통한 발광)을 나타낸다. 이러한 과정은 동일한 대칭 상태 사이에서 발생하기 때문에 매우 효율적일 수 있다. 이와는 반대로, 여기자의 대칭이 기저 상태(ground state)의 대칭과 상이한 경우에는, 여기자의 방사성 완화가 허용되지 않으며, 발광은 느리고 비효율적일 수 있다. 기저 상태는 보통 비대칭(anti-symmetric)이기 때문에, 삼중항에서의 잔광(decay)은 대칭을 파괴한다. 따라서, 이러한 과정은 허용되지 않으며 전계발광(EL)의 효율은 매우 낮다. 그러므로, 삼중항 상태에 포함되어 있던 에너지는 대부분 소진된다.
- [0005] 대칭-불허용 과정으로부터의 발광은 인광(phosphorescence)으로 공지되어 있다. 특성상, 빠른 잔광을 보이는 형광과는 달리, 인광은 낮은 전이 가능성으로 인해 여기 후에도 수 초까지 지속될 수 있다. 인광 물질이 단일항 여기자 및 삼중항 여기자 모두를 동시에 수확할 수 있도록 하기 때문에 상기 인광성 물질을 사용하는 것은 전계 발광 효율성을 높이는 데 있어서 주요한 돌파구가 되어 왔다. Phosphorophore 도펀트에 적합한 호스트 물질을 선택하는 일은 여전히 인광을 기초로 한(phosphorescence-based) OLED 분야에서 중대한 사항으로 남아있다. 호스트 물질이 중요한 이유는 호스트 물질에서 도펀트 phosphorophore으로 발열 에너지를 효율적으로 전송하는 것이, 호스트의 삼중항-상태 에너지가 도펀트의 그것보다 큰지의 여부에 달려있기 때문이다.
- [0006] 게스트-호스트 시스템용으로 잘 알려진 호스트 물질에는 정공-수송 4,4'-N,N'-디카바졸-바이페닐(CBP) 및 전자-수송 알루미늄 8-하이드록시퀴놀린(AlQ₃)이 포함되고, 양쪽 모두 OLED에 사용되고 있다. 그러나, 이들 공지된 호스트 물질이 모든 인광 게스트에 적절한 것은 아니다. 예를 들어, 인광 에미터(emitter)용 호스트 화합물은, 호스트의 삼중항 에너지가 인광 에미터의 삼중항 에너지보다 높아야 한다는 중요한 조건을 반드시 충족시켜야 한다. 인광 에미터에서 인광을 효율적으로 제공하기 위해서는, 호스트의 최저 여기된 삼중항 상태가 인광 에미터의 최저 발광 상태보다 더 높은 에너지를 가져야 한다. 인광 에미터에서의 방출이 바람직하기 때문에, 최저 여기된 상태는, 호스트 화합물이 아닌, 인광 에미터에서 비롯되어야 한다. 그러므로, 당해 기술분야에서는 광 스펙트럼에서, 예를 들면 스펙트럼의 청색 영역에서, 짧은 방출 파장을 가지는 게스트에 대해 적절한 호스트 물질에 대한 지속적인 요구가 있다.
- [0007] 몇몇 호스트 물질이 보다 양호한 인광 방출 특성을 가지는 것으로 보고되었다. 카바졸계 화합물의 전하 전도 능력(charge conducting ability), 광물리적 특성과 산화환원 특성, 충분히 높은 삼중항 에너지 및 캐리어-수송(carrier-transport) 특성으로 인해, 이들 카바졸계 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0008] 예를 들어, 캐논 KK사에 양도된 미국 특허출원 공개번호 US 2003/205696에서는 유기발광소자에 사용하기에 적합한 게스트-호스트 방출 시스템(emissive system)에 대해 개시하고 있으며, 여기서 호스트 물질은, 질소에 결합된 전자-공여종을 갖는 하나의 카바졸 코어와, 1개 이상의 탄소 원자에 결합된 방향족 아민기 또는 카바졸기를 포함하는 화합물로 이루어지며, 상기 화합물은 높은 밴드갭 전위 및 고에너지 삼중항 여기 상태를 가진다. 이러한 물질은 관련 게스트 물질에 의한 단파장 인광 발광을 허용하고, 상기 물질과 발광성 인광 유기금속 화합물(예를 들어, 백금 착체)의 조합물은 유기발광소자의 제조에 유용하다.
- [0009] Li et al.의 "Novel fluorene/carbazole hybrids with steric bulk as host materials for blue organic electrophosphorescent devices," Tetrahedron, 63(41):10161-10168 (2007)은 유기 전계인광 소자에서 자체소광(self-quenching)의 문제점을 방지하거나 감소시키는 인광 도펀트에 있어서 입체장애 스페이서의 용도를 개시하고 있다. *tert*-부틸 치환기를 갖는 신규의 플루오렌/카바졸 혼성물, 즉 9,9-비스[4-(3,6-디-*tert*-부틸카바졸-9-일)페닐]플루오렌(TBCPF) 및 9,9-비스[4-(카바졸-9-일)페닐]-2,7-디-*tert*-부틸플루오렌(CPTBF)은 높은 삼중항 에너지(> 2.8 eV) 뿐만 아니라 높은 유리전이온도(Tg) (> 160°C) 및 열적 안정성을 나타내는 것으로 보고되었다.
- [0010] 또한, Wu et al.의 "The Quest for High-Performance Host Materials for Electrophosphorescent Blue Dopants," Adv. Funct. Mater., 17: 1887-1895 (2007)에는 3,5-디(N-카바졸릴)테트라페닐실란(SimCP) 및 N,N'-디카바졸릴-3,5-벤젠(mCP)을 청색 인광 도펀트용 호스트물질로 개시하고 있는 한편, Thoms et al.의 "Improved host material design for phosphorescent guest-host systems," Thin Solid Films 436: 264-268 (2003)은 이리듐 인광계 게스트-호스트 유기 발광 다이오드에서 호스트 물질로서의 일련의 카바졸계 화합물, 그리고 그 반경험적(semi-empirical) 산출 결과를 개시하고 있다.
- [0011] 그러나, 상기 개시된 물질들의 어느 하나도 OLED 적용에 필요한 모든 요구사항들(예컨대, 적절한 에너지 준위, 전하 수송 능력, 용액으로부터 균일막을 형성하는 가공성, 비정질상을 형성하는 능력, 양호한 도펀트 분산

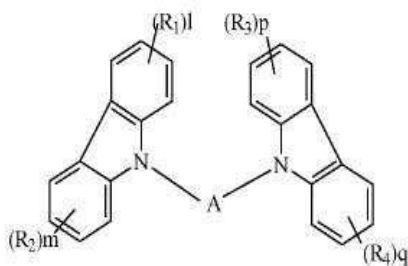
능력, 형태적 안정성(높은 T_g), 장치의 작동조건하에서의 열적 및 전기화학적 안정성)을 만족시키지 못한다. 따라서, 상기 언급된 모든 요구사항들을 만족시킬 수 있는 새로운 호스트 물질을 개발하고자 하는 요구가 지속적으로 있어 왔다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 유기발광소자를 포함하는 디스플레이 소자의 횡단면도를 나타낸다.
- 도 2는 화학식 VI, VII 및 VIII로 표시되는 화합물들의 자외선-가시광선 흡광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 3은 화학식 VI, VII 및 VIII로 표시되는 화합물들의 형광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4는 화학식 VI, VII 및 VIII로 표시되는 화합물들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 5는 화학식 IV 및 IX로 표시되는 화합물들의 순환 전압전류 그래프를 나타낸다.
- 도 6은 화학식 VI 및 VII로 표시되는 화합물들의 순환 전압전류 그래프를 나타낸다.
- 도 7은 화학식 VIII 및 V로 표시되는 화합물들의 순환 전압전류 그래프를 나타낸다.
- 도 8은 호스트 분자 시험용 OLED 소자를 제조하는 데 사용된 일반 구조를 예시한다.
- 도 9는 화학식 VIII 및 V로 표시되는 화합물 대(versus) 기준 물질인 PVK(폴리비닐카바졸)을 함유한 세 OLED 소자들의 전류의 세기-전압-휘도(IVL) 그래프를 나타낸다.
- 도 10은 화학식 VIII 및 V로 표시되는 화합물 대(versus) 기준 물질인 PVK(폴리비닐카바졸)을 함유한 세 OLED 소자들의 발광 효율 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 일 양상은 하기에 기술되는 바와 같이 카바졸계 화합물을 포함하는 호스트 물질에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 양상은 발광층에서의 상기 호스트 물질의 용도, 그리고 호스트 물질을 함유하는 유기발광소자에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명은 하기 화학식 I:



화학식(I)

(식 중:

A는 유기 2가 라디칼이고;

각 경우에 서로 동일하거나 상이한 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 비공액 치환기로서,

트리틸(trityl);

할로젠;

니트로;

시아노;

$-COOR_5$;

[0026] 1 내지 20개의 탄소 원자를 가진 알콕시 또는 디알킬아미노기 (하나 이상의 이웃하지 않는 $-\text{CH}_2-$ 기는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-\text{CONR}_7-$ 또는 $-\text{COO}-$ 로 대체가능하고, 1개이상의 수소 원자는 할로겐으로 대체가능함); 및

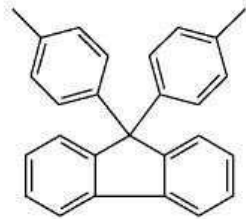
[0027] $-\text{SiR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}$ (여기서, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하고, $-\text{H}$, 할로겐, 니트로, 시아노, 직선 또는 분지형의 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클릭 알킬, 직선 또는 분지형의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 디알킬아미노, C_{4-14} 아릴, C_{4-14} 아릴옥시, 및 1종 이상의 비방향족 라디칼로 치환가능한 C_{4-14} 헤테로아릴로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되며, 복수의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 결과적으로, 임의적으로는 방향족인, 모노- 또는 폴리사이클릭 고리를 형성할 수 있음)으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0028] l , m , p 및 q 는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, $l+m+p+q > 0$ 가 성립되는 0 내지 4의 정수를 나타냄)의 화합물을 포함하는 호스트 물질을 제공한다.

[0029] 본 발명의 일부 구현예에서, A는 5-원 또는 6-원의 아릴 또는 헤테로아릴 고리 및 축합고리로 이루어진 군에서 선택된 구조 단위를 하나 이상 포함하는 2가 라디칼이다. 구체적으로, A는 나프틸, 안트릴, 페난트릴, 벤즈아미다졸릴, 카바졸릴, 플루오레닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 벤조티오펜닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 벤즈이미다졸릴, 벤즈옥사졸릴 및 페난트리디닐로 이루어진 군에서 선택된 2가 라디칼이다.

[0030] 놀랍게도, 트리알킬실릴기 같은 적합한 치환기를 본 발명에 의한 화합물의 카바졸 구조에 도입하면, 기타 특성들(예컨대, 색상, 효율성 등)에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 화합물의 용해도 및 가공성이 향상될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0031] 본 발명의 다른 구현예에서, A는 하기 화학식 II:

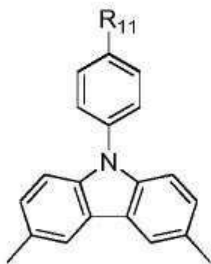


[0032]

[0033] 화학식(II)

[0034] 의 2가 라디칼이다.

[0035] 본 발명의 또 다른 구현예에서, A는 하기 화학식 III:



[0036]

[0037] 화학식(III)

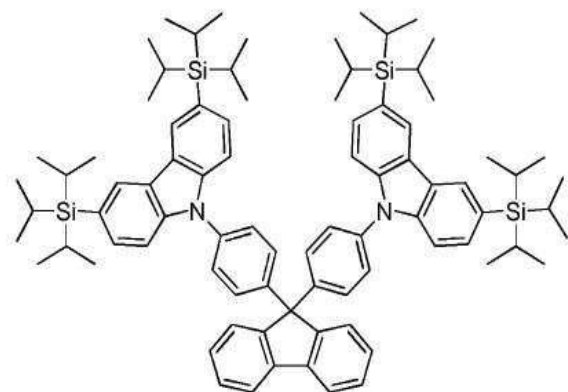
[0038] (식 중, R_{11} 은 *tert*-알킬, 불소화 알킬, 트리틸, 알콕시 또는 할로겐 기임)

[0039] 의 2가 라디칼이다.

[0040] 본 발명의 일부 구현예에 의하면, 각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 $-\text{SiR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}$ 이고, 이때 R_8 , R_9 및 R_{10} 은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다.

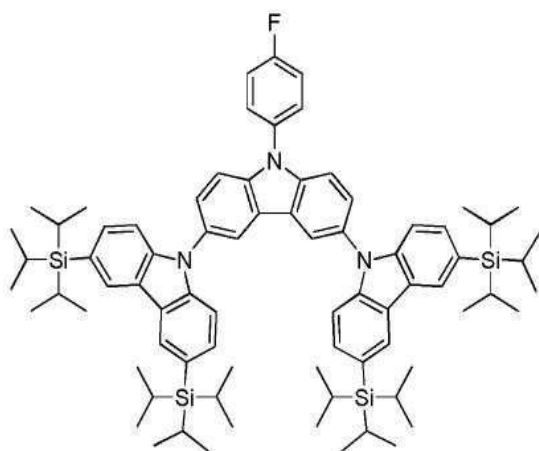
[0041] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 각각의 R_8 , R_9 및 R_{10} 은 이소프로필기이고, 각각의 l , m , p 및 q 는 1이다.

[0042] 구체적으로, 본 발명의 일부 구현에는 화학식 IV 내지 XI로 표시되는 하기 화합물을 포함한다:



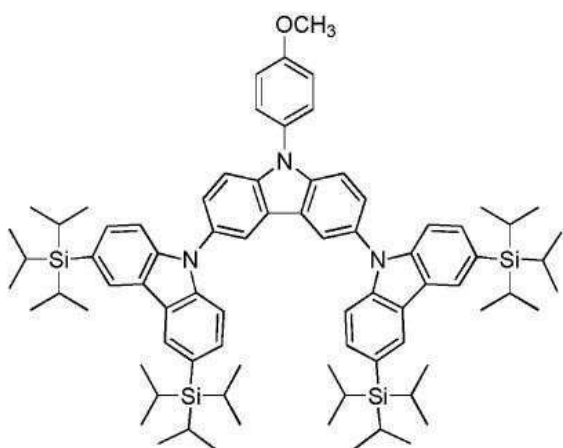
[0043]

[0044] 화학식(IV),



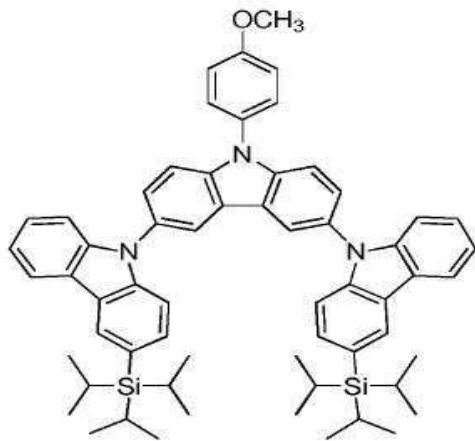
[0045]

[0046] 화학식(V),



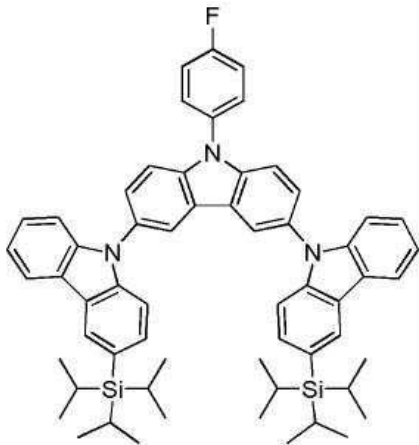
[0047]

[0048] 화학식(VI),



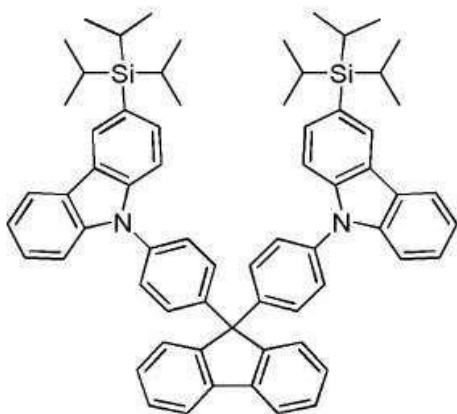
[0049]

[0050] 화학식(VII),



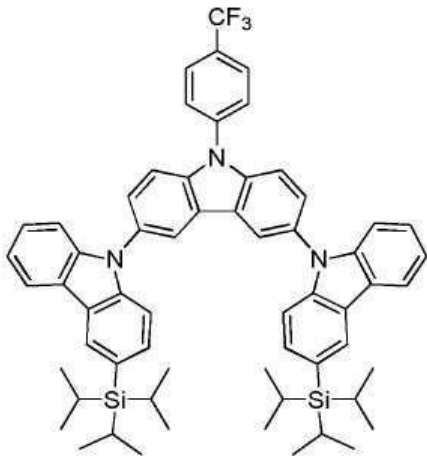
[0051]

[0052] 화학식(VIII),



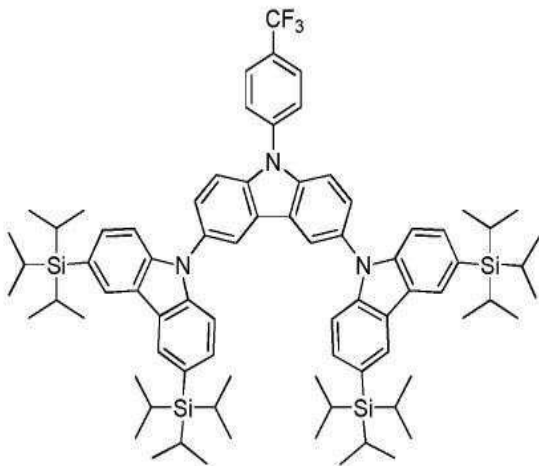
[0053]

[0054] 화학식(IX),



[0055]

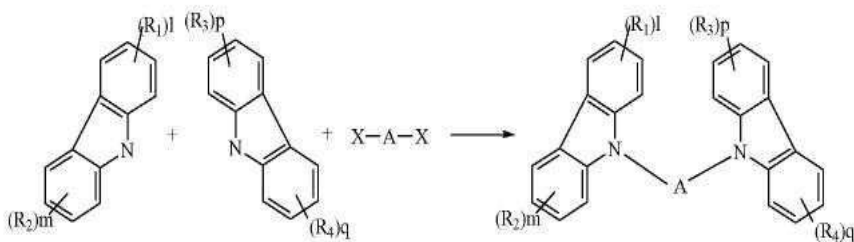
[0056] 화학식(X), 및



[0057]

[0058] 화학식(XI).

[0059] 일반적으로, 본 발명의 구현예들에 따르면, 화학식 I의 화합물을 하기의 반응식에 의해, 즉 디할로젠화 유기 화합물과 해당 카바졸 유도체와의 Ullman C-N 커플링 반응을 통해 제조할 수 있다.



[0060]

[0061] 화학식(I)

[0062] 일부 구현예에서는, 구리/18-크라운-6을 촉매로, 탄산칼륨을 염기로 사용한다.

[0063] 치환기 R_1 내지 R_4 를 카바졸 고리에 도입하기 위해, 당해 기술분야에 공지된 임의의 방법을 사용할 수 있다. 본 발명의 일부 구현예에서는, 디브롬화 카바졸의 자유 이미드 질소를 우선 벤질할라이드로 보호하고, n-부틸리튬의 존재 하에 트리알킬실릴트리플레이트와 반응시킨 후에 탈보호시켜, 트리알킬실릴-치환된 카바졸 유도체를 제공한다.

[0064] 본 발명은 또한 발광층 내 호스트 물질로서의 상기 화합물의 용도에 관한 것으로, 이들 화합물은 유기발광소자

의 발광층 내에서 발광 물질과 함께 기능을 한다.

[0065] 당해 기술분야에 공지되어 차후에 개발된 것들 중에서 적합한 게스트 발광(도펀트) 물질을 선택할 수 있으며, 비제한적으로, 스펙트럼의 청색 영역에서 인광발광을 나타내는 비스(2-페닐피리딘)이리듐 착물을 포함한다. 특정 구현예들에 의하면, 게스트는 스펙트럼의 순수 청색 영역에서 인광발광을 나타낸다.

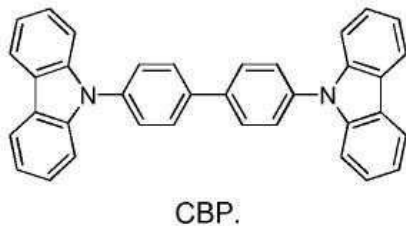
[0066] 본 발명의 화합물이 함유된 호스트층에서 발광물질을 도펀트로 사용하는 경우에는, 상기 발광물질을 호스트 및 도펀트의 총 중량에 대해 일반적으로 1 중량% 이상, 구체적으로는 3 중량% 이상, 더 구체적으로는 5 중량% 이상의 함량으로 사용한다. 또한, 상기 발광물질을 일반적으로 25 중량% 이하, 구체적으로는 20 중량% 이하, 더 구체적으로는 15 중량% 이하의 함량으로 사용한다.

[0067] 본 발명은 또한 발광층을 포함한 유기발광소자(OLED)에 관한 것으로, 상기 발광층은 전술된 호스트 물질을 함유한다. 또한 OLED는 (발광물질이 도펀트로 존재할 때는) 발광물질을 포함할 수 있는데, 이때 발광물질은 전압이 소자에 인가되면 발광하도록 구성된다.

[0068] 일반적으로 OLED는: 유리 기판; 일반적으로 투명한 양극, 예컨대 산화인듐주석(ITO) 양극; 정공수송층(HTL); 발광층(EML); 전자수송층(ETL); 및 일반적으로 금속성 음극, 예컨대 Al층을 포함한다.

[0069] 정공 도전 발광층을 위해, 발광층과 전자수송층 사이에 여기자 차단층, 그 중에서도 정공차단층(HBL)이 존재할 수 있다. 전자 도전 발광층을 위해, 발광층과 정공수송층 사이에 여기자 차단층, 그 중에서도 전자차단층(EBL)이 존재할 수 있다.

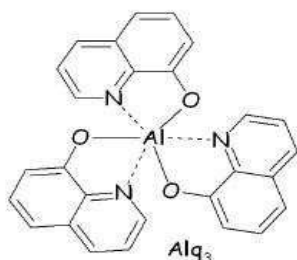
[0070] 발광층은, 전술된 발광 물질이 게스트로 존재하는 본 발명의 화합물을 포함한 호스트 물질로 형성된다. 발광층은 금속 퀴노옥솔레이트(예컨대, 알루미늄 퀴놀레이트(Alq_3), 리튬 퀴놀레이트(Liq)), 옥사디아졸 및 트리아졸로 이루어진 군에서 선택되는 전자수송 물질을 더 포함할 수 있다. 호스트 물질로 적합한 예로는, 비제한적으로, 하기의 화학식을 가진 4,4'-N,N'-디카바졸-바이페닐["CBP"]이 있다:



[0071]

[0072] 선택적으로, 발광층은, 상기 호스트 물질에서 도펀트로서 존재하는 분극화 분자를 또한 함유할 수 있으며, 도펀트로 사용된 상기 발광 물질이 발광할 때 방출되는 빛의 파장에 일반적으로 영향을 미치는 쌍극자 모멘트를 가진다.

[0073] 전자수송 물질로 형성된 층은, 전자들을 전술된 발광 물질 및 임의의 호스트 물질이 함유된 발광층 내로 수송시키는 데 사용된다. 전자수송 물질은 금속 퀴노옥솔레이트(예컨대, Alq_3 및 Liq), 옥사디아졸 및 트리아졸로 이루어진 군에서 선택되는 전자수송 기재(matrix)일 수 있다. 전자수송 물질로 적합한 예로는, 비제한적으로, 하기 화학식의 트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄[" Alq_3 "]이 있다:



[0074]

[0075] 정공수송 물질로 형성된 층은, 전술된 발광 물질 및 임의의 호스트 물질이 함유된 발광층 내부로 정공들을 수송시키는 데 사용된다. 정공수송 물질의 적합한 예로는, 비제한적으로, 하기 화학식의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-

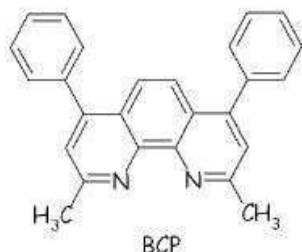
페닐아미노]바이페닐[" α -NPD"]이 있다:



[0076]

[0077]

여기자를 발광층("발광 영역") 내로 가두기 위해 여기자 차폐층("차단층")을 사용하는 것이 유리하다. 정공수송 호스트를 위해, 차폐층이 발광층과 전자수송층 사이에 위치될 수 있다. 이러한 차단층으로 사용되는 적합한 물질의 예로는, 비제한적으로, 하기 화학식을 가진 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(이른바, 바토큐프로인 또는 "BCP"라고도 불림)이다:



[0078]

[0079]

본 발명에 따른 OLED는 도 1에 도시된 바와 같이, 일부 구현예에서, 다층구조를 가질 수 있으며, 도면에서 (1)은 유리기판; (2)는 ITO층; (3)은 α -NPD를 포함하는 HTL층; (4)는 호스트 물질을 포함하고 발광 물질을 도펀트로 포함하되, 도펀트의 양은 호스트 및 도펀트 총 중량에 대해 약 8 중량%로 포함되어 있는 EML; (5)는 BCP를 포함하는 HBL; (6)은 Alq_3 을 포함하는 ETL; (7)은 Al층 양극이다.

[0080]

실시예

[0081]

이하, 본 발명을 실시예들 및 비교예들을 참조로 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 어떤 의미로든 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 또한, 달리 명시되지 않는 한 단위들은 중량으로 표현된다.

[0082]

모든 원료는 Aldrich (미국), AlfaAesar(미국) 또는 TCI(일본)에서 구입하였다. 드림 용액(예컨대, EtOAc, hexan, THF, 아세토니트릴, DMF, 디클로로메탄)을 본원에서 사용하였으며, 이들은 Mallinckrodt(미국) 및 Tedia에서 구입하였다. (LiAlH_4 상에서) 새로 증류된 테트라하이드로퓨란을 금속화 반응용 용매로 사용하였다. 모든 반응물들을 측정한 후 질소 하에서 글로브 박스에서 혼합하였다.

[0083]

CDCl_3 또는 $\text{DMSO}-d_6$ 용액에 대해, 모든 ^1H , ^{13}C 및 ^{19}F NMR 스펙트럼을 각각 400MHz, 100MHz 및 376 MHz에서 Bruker Advance III 400 NMR 분광기에 기록하였다. 모든 공정중 HPLC 분석은 Hitachi Elite LaChrome 기기를 이용하여 수행하였다. 245 nm 및 220 nm을 기준 파장으로 이용하였다. LC/MS 데이터는 Varian 1200L LC/MS에 기록한 반면 GC/MS 데이터는 Agilent 6890 GC 시스템에 기록하였다. 중간생성물과 최종 화합물의 단리 및 정제용으로 CombiFlash Companion을 사용하였다. 2.5 x 7.5 cm Merck 60 F-254 플레이트를 이용하여 박막크로마토그래피를 수행하였으며, 이때의 용리액은 hexan, EtOAc/hexan 혼합물, 및 hexan/디클로로메탄 혼합물이었다. TLC 플레이트들을 자외선, 요오드, 및 포스포몰리브덴산의 20% 에탄올 용액으로 시각화한 후에 열판 위에서 가열하였다. 모든 실험은 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 수행되었다.

[0084]

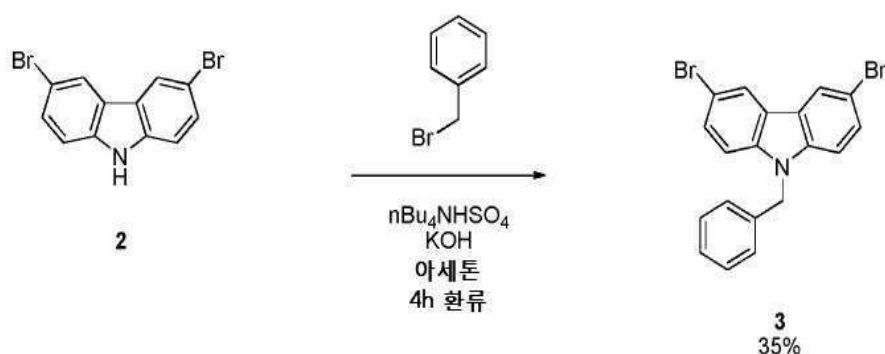
실시예 1: 9'-(4-메톡시-페닐)-3,6,3',6'-테트라키스-트리이소프로필실란일-9'-H-[9,3'-6'-9']터카바졸 (화합물 VI)의 합성



[0085]

[0086]

2 L의 건조된 환저 플라스크에 카바졸 1(90.7 g, 0.543 몰)과 1 L의 건조 아세토니트릴을 채우고 질소 하에 1 시간 동안 실온에서 교반하여, 카바졸의 대부분을 용해시켰다. 이렇게 얻은 현탁액에 N-브로모숙신이미드(193.1 g, 1.084 몰)를 일정 분량으로 나누어 첨가시켰으며, 이때의 반응은 발열성이었다. 첨가 단계에 이어 즉시 혼합물을 얼음수조에서 냉각시켰다. 혼합물을 밤새 실온에서 교반하였다. 생성된 백색 침전물을 여과하고, 아세토니트릴로 세척한 후 건조시켜 112.0 g(63%)의 3,6-디브로모카바졸 2를 얻었다.



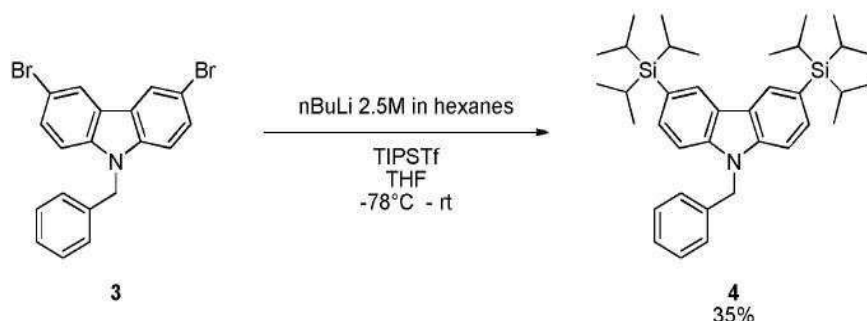
[0087]

[0088]

3,6-디브로모카바졸 2(112.0 g, 0.344 몰), 벤질브로마이드(41 ml, 0.344 몰) 및 nBu₄NHSO₄를 200 ml의 아세톤 중에 혼합하고, 용해될 때까지 질소 하에 실온에서 교반하였다. 상기 투명 용액에 KOH(19.3 g, 0.344 몰)를 첨가하여 얻은 혼합물을 4 시간 동안 환류시켰을 때, 백색 침전물이 관찰되었다.

[0089]

고온 혼합물을 농축시켜 아세톤의 대부분을 제거하였다. 냉각시, 백색 침전물이 추가로 나타났다. 침전물을 여과하고, 메틸 *t*-부틸 에테르 중에 용해시키고, 물로 세척한 후 Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 농축시켜 다량의 순수한 N-벤질-3,6-디브로모카바졸 3을 얻었다. 또한 여과물을 물로 세척하고 메틸-*t*-부틸 에테르로 추출하고 나서, Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 농축시키고, 120 g의 SiO₂ 상에서 헥산 및 헥산: 에틸아세테이트(95:5) 용리액으로 정제하여 소량의 순수한 N-벤질-3,6-디브로모카바졸 3을 얻었다. 결정화 단계 및 크로마토그래피로부터 49 g(35%)의 N-벤질-3,6-디브로모카바졸 3을 조합으로 얻었다.

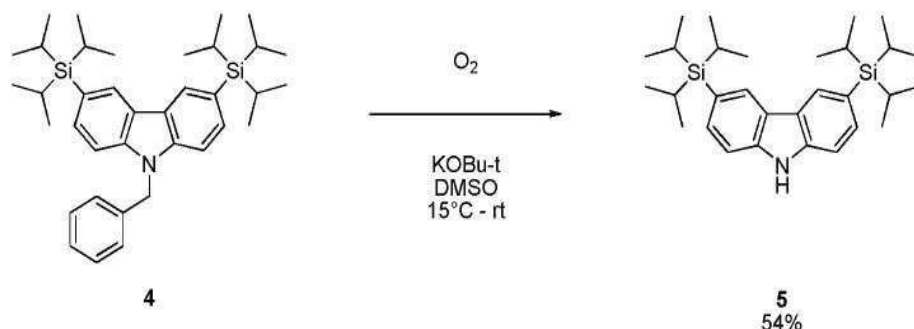


[0090]

[0091]

2 L의 건조된 환저 플라스크에 N-벤질-3,6-디브로모카바졸 3(49 g, 0.118 몰)을 채우고 여기에 1 L의 건조 THF를 첨가하였다. N-벤질-3,6-디브로모카바졸 3이 용해될 때까지 혼합물을 교반하였다. 그런 후에는 혼합물을 -78 °C까지 냉각시키고, 헥산 중의 2.5M n-BuLi(104 ml, 0.26 몰)를 적가하였다. 이렇게 얻은 혼합물을 15분 간 -78 °C에서 교반하고, 트리이소프로필실릴-트리플루오로메틸 설퍼네이트(66 ml, 0.26 몰)를 첨가하였다. 혼합물을

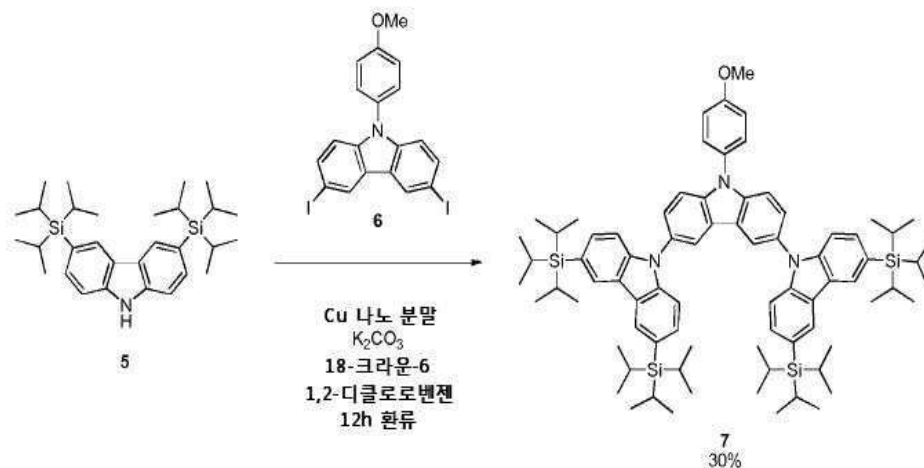
밤새 방치하여 실온까지 끌어올렸다. 다음으로는 혼합물을 포화 NH_4Cl 로 급냉시키고, 메틸-*t*-부틸 에테르로 추출하고, Na_2SO_4 상에서 전조시키고, 여과하고, 농축시킨 후, 330 g의 SiO_2 컬럼 상에서 정제시켜 23.0 g(35%)의 9-벤질-3,6-비스-트리이소프로필실란일-9*H*-카바졸 **4**를 투명한 오일 형태로 얻었다.



[0092]

[0093]

500 ml의 건조된 환저 플라스크에 9-벤질-3,6-비스-트리이소프로필실란일-9*H*-카바졸 **4**(23.0 g, 0.04 몰)를 채우고, 오일은 100 ml DMSO 중에 현탁시켰다. 이렇게 얻은 현탁액을 얼음수조(약 15°C)에서 냉각시키고, 여기에 THF 중의 1M KOBu-*t*(240 ml, 0.24 몰)를 질소 하에서 주사기를 이용하여 주입하였다. 혼합물 전체에 걸쳐서 산소 거품이 발생되기 시작하였으며 질소 라인을 막아 억제하였다. 산소 거품이 생기는 동안에 혼합물을 방치하여 약 20°C까지 끌어올리고, 오로지 물만 이용하여 계속 냉각시켰다. 산소 거품 현상은 출발물질(TLC)이 사라질 때까지, 즉 약 30분이 지날 때까지 지속되었다. 이 혼합물에 물을 첨가하여 얻은 혼합물을 5 X 200 ml 에틸아세테이트로 추출하였다. 벤조산 유기층을 제거하기 위해 상기 혼합물을 포화 NaHCO_3 로 세척한 다음에는 염수(brine)로 세척하였다. 그런 후에는 유기층을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 여과하고, 농축시킨 후, 330 g의 SiO_2 컬럼 상에서 헥산 및 헥산:에틸아세테이트(96:5) 용리액으로 정제시켰다. 적절한 분획물을 수거하여 10.0 g(54%)의 3,6-비스-트리이소프로필실란일-카바졸 **5**를 백색 고형물 형태로 얻었다.



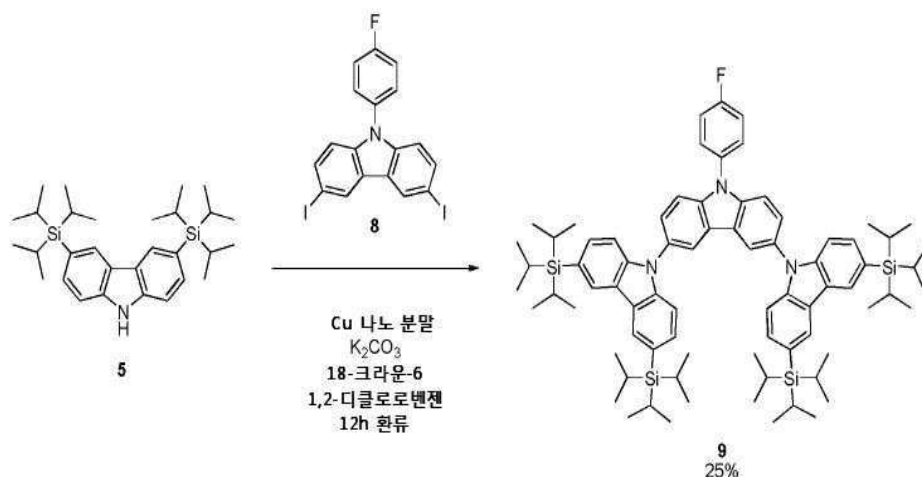
[0094]

[0095]

50 ml의 1,2-디클로로벤젠에 용해되어 있는 3,6-비스-트리이소프로필실란일-카바졸 **5**(5.0 g, 0.011 몰), 3,6-디요오드-9-(4-메톡시-페닐)-9*H*-카바졸 **6**(2.6 g, 0.005 몰), K_2CO_3 (2.9 g, 0.021 몰), Cu 나노 분말(0.6 g, 0.011 몰) 및 18-크라운-6(2.7 g, 0.011 몰)의 혼합물을 교반하면서 아르곤을 이용하여 탈가스 처리하였다. 이어서 반응 혼합물을 아르곤 하에 12 시간 동안 178°C에서 환류시켰다. 조 혼합물을 여과하고 잔류물을 CH_2Cl_2 로 세척하였다. 여과물을 조합하여 농축시키고 나서, 그 잔류물을 크로마토그래피법에 의해 20 ml/분의 유량(flow rate)으로 사이클로헥산 용리액을 이용하여 120 g의 SiO_2 컬럼 상에서 한 번 정제하고, 160 g의 Al_2O_3 컬럼 상에서 다섯 번 정제하였다. 적절한 순수 분획물을 수거하여 1.8 g(30%)의 9'-(4-메톡시-페닐)-3,6,3',6"-테트라키스-트리이소프로필실란일-9*H*-[9,3',6',9"]터카바졸 **7**을 백색 분말 형태로 얻었다.

[0096]

실시예 2: 9'-(4-플루오로-페닐)-3,6,3',6"-테트라키스-트리이소프로필실란일-9*H*-[9,3',6',9"]터카바졸 (화합물 V)의 합성



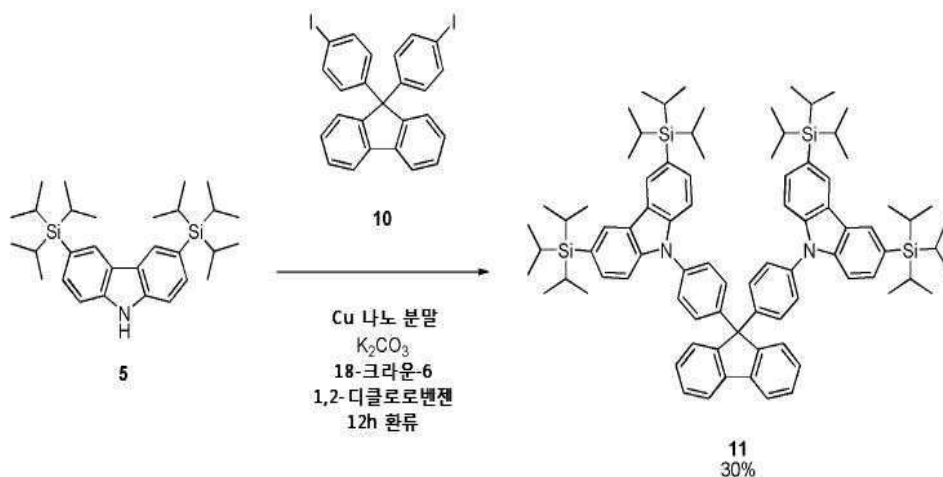
[0097]

[0098]

1,2-디클로로벤젠에 용해되어 있는 3,6-비스-트리이소프로필실란일-카바졸 **5**(10.0 g, 0.021 몰), 3,6-디요오드-9-(4-플루오로-페닐)-9H-카바졸 **8**(4.7 g, 0.01 몰), K_2CO_3 (5.8 g, 0.042 몰), Cu 나노 분말(1.3 g, 0.021 몰) 및 18-크라운-6(5.5 g, 0.021 몰)의 혼합물을 교반하면서 아르곤을 이용하여 탈가스 처리하였다. 이어서 반응 혼합물을 아르곤 하에 12 시간 동안 178℃에서 환류시켰다. 조 혼합물을 여과하고 잔류물을 CH_2Cl_2 로 세척하였다. 여과물을 조합하여 농축시키고 나서, 그 잔류물을 크로마토그래피법에 의해 사이클로헥산 용리액을 이용하여 120 g의 SiO_2 컬럼 상에서 다섯 번 정제시켰다. 적당한 순수 분획물을 수거하여 3.0 g(30%)의 9'-(4-플루오로-페닐)-3,6,3',6"-테트라키스-트리이소프로필실란일-9'H-[9,3',6',9'']터카바졸 **9**를 백색 분말 형태로 얻었다.

[0099]

실시예 3: 9,9-비스-(4-페닐-3,6,3',6"-테트라키스-트리이소프로필실란일-9'H-카바졸)-9H-플루오렌 (화합물 I V)의 합성

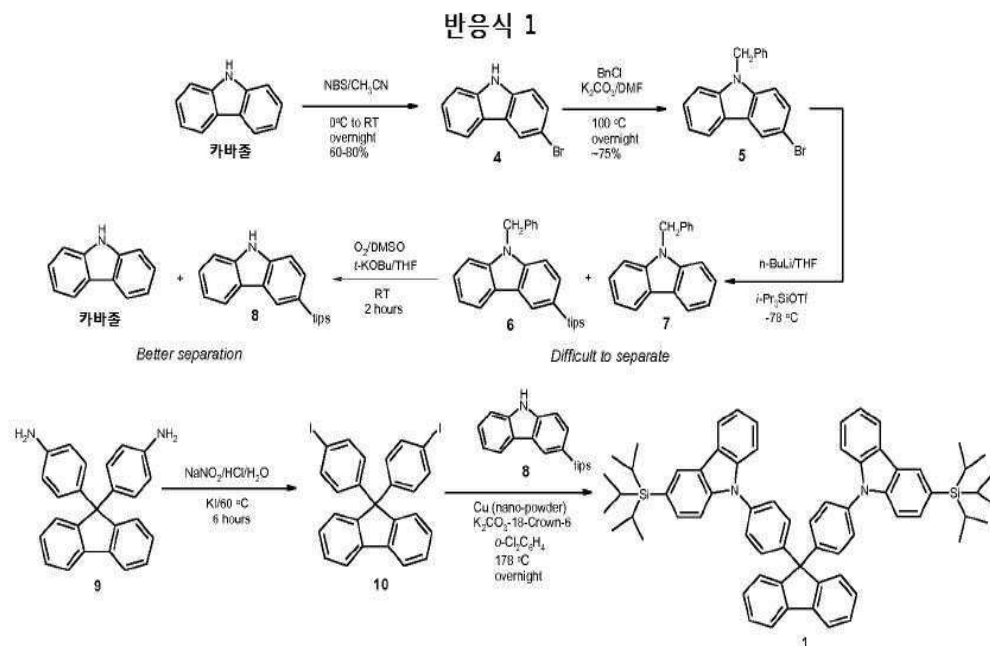


[0100]

[0101]

50 ml의 1,2-디클로로벤젠에 용해되어 있는 3,6-비스-트리이소프로필실란일-카바졸 **5**(5.0 g, 0.011 몰), 9,9-비스-(4-요오드-페닐)-9H-플루오렌 **10**(2.8 g, 0.005 몰), K_2CO_3 (5.8 g, 0.021 몰), Cu 나노 분말(0.65 g, 0.021 몰) 및 18-크라운-6(2.7 g, 0.011 몰)의 혼합물을 교반하면서 아르곤을 이용하여 탈가스 처리하였다. 이어서 반응 혼합물을 아르곤 하에 12 시간 동안 178℃에서 환류시켰다. 조 혼합물을 여과하고 잔류물을 CH_2Cl_2 로 세척하였다. 여과물을 조합하여 농축시키고 나서, 그 잔류물을 크로마토그래피법에 의해 20 ml/분의 유량으로 사이클로헥산 용리액을 이용하여 120 g의 SiO_2 컬럼 상에서 다섯 번 정제시켜, 1.9 g(30%)의 9,9-비스-(4-페닐-3,6,3',6"-테트라키스-트리이소프로필실란일-9'H-카바졸)-9H-플루오렌 **11**을 백색 분말 형태로 얻었다.

[0102] 실시예 4: 9,9-비스-[4-(3-트리이소프로필실릴카바졸)-페닐]-플루오렌 (화합물 IX)의 합성



[0103]

[0104] 3-브로모카바졸의 합성

[0105] 0℃에서 100 mL의 HPLC 등급 아세토니트릴 중 9.153 g(54.7 mmol)의 카바졸로 이루어진 현탁액에, 10.433 g(58.6 mmol)의 N-브로모숙신이미드(NBS)를 고속 교반 하에 천천히 첨가하였다. NBS를 첨가한 후, 플라스크 내의 내용물을 천천히 실온까지 끌어올리고 밤새 교반하였다. 덩어리 형태의 백색 침전물을 여과하고, 차가운 아세토니트릴(2 X 30 mL) 및 헥산(2 X 50 mL)으로 세척시키고, 중량이 일정해질 때까지 진공 하에서 건조시켜 7.95 g(수율 59%)의 3-브로모카바졸 4를 플러피 상태의 백색 고형물로 얻었다. 여과물로부터 추가 생성물을 분리할 수 있다(EtOAc/헥산 = 85: 15에서, 카바졸의 경우 R_f = 0.26, 3-브로모카바졸 4의 경우 R_f = 0.16임)

[0106] 9-N-벤질-3-브로모카바졸의 합성

[0107] 350 mL의 무수물 DMF에 34.6 g(0.141 mol)의 3-브로모카바졸 4를 용해시켜 얻은 용액에, 34.4 g(0.248 mol, 1.77 eq.)의 분말 형태의 무수탄산칼륨(K_2CO_3)을 첨가하고, 후속으로는 2.05 g(7.75 mmol, 약 5.5 mol%)의 18-크라운-6 및 18.96 g(0.149 mol)의 벤질 클로라이드를 실온에서 첨가하였다. 이렇게 얻은 혼합물의 온도를 100℃에 유지한 상태로 23 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 가열원으로부터 옮기고 상온까지 냉각시킨 후, 고 진공 하에 회전식 증발기 상에 두어 혼합물로부터 용매를 제거하였다. 잔류물에 약 1 L의 냉수를 첨가하고, 이렇게 얻은 생성물을 디클로로메탄(2 X 0.5 L)로 추출하였다. 유기 추출물을 1 L의 물로 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시킨 후, 회전식 증발기 상에서 농축시켜 50 g의 백색 고형물을 얻었다. 일부 미반응된 3-브로모카바졸 4를 함유한 조 생성물(CH_2Cl_2 /헥산 = 2: 8에서, 화합물 5 경우 R_f = 0.44, 화합물 4의 경우 R_f = 0.16임)을 CombiFlash (2번 시행, 330 g 컬럼, 헥산/디클로로메탄) 상에서 정제시켜 39.4 g(수율 83%)의 순수한 9-N-벤질-3-브로모카바졸 5를 백색 고형물의 형태로 얻었다.

[0108] 9-N-벤질-3-트리이소프로필실릴-카바졸의 합성

[0109] 70 mL의 무수 THF 중에 3.854 g(11.46 mmol)의 9-N-벤질-3-브로모카바졸 5를 용해시켜 얻은 용액을 -78℃까지 냉각시키고, 여기에 5.0 mL의 n-BuLi (2.5 M/헥산, 12.5 mmol, 1.1 eq.)를 첨가하되, 온도가 -74℃ 미만에 유지되도록 적합한 속도로 주사기를 사용하여 서서히 주입하였다. 이렇게 얻은 황색 용액을 -78℃에서 40분간 교반하고, 이어서 순수한 트리이소프로필실릴 트리플레이트(TIPS-트리플레이트)를 상기 반응 혼합물에 주사기를 사용하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분간 교반한 후, 2 시간 동안 두어 실온까지 서서히 승온되도록 하였다. 반응 혼합물을 얼음물로 급냉시키고, 에틸아세테이트(3 X 50 mL)로 추출하여 얻은 유기층을 Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 회전식 증발기 상에서 농축한 후, 무색의 오일을 CombiFlash (120 g 컬럼, 헥산)에서 정제시켜 2.55 g의 투명한 오일을 생성하였다. 비록 이 물질은 TLC 상에 하나의 스폿트(spot)를 만들지만, 헥산 중에 환원된 물

질 7(화합물 6의 경우 $R_f = 0.27$, 화합물 7의 경우 $R_f = 0.19$)와 관련된 제2의 스폿트를 볼 수 있다. HPLC 결과가 가리킨 바에 의하면 상기 오일에는 생성물 9-N-벤질-3-트리이소프로필실릴-카바졸 6의 약 60%가 함유되어 있다. 이 물질을 다음 탈보호 단계를 위해 사용하였다. 생성물의 구조를 확인하기 위해 미량의 순수한 9-N-벤질-3-트리이소프로필실릴-카바졸 6의 미량(0.115 g)만을 단리시켰다.

[0110] 3-트리이소프로필실릴-카바졸의 합성

[0111] A. 순수한 9-N-벤질-3-트리이소프로필실릴-카바졸 6의 탈보호

[0112] 4 ml의 DMSO 중 0.1135 g(0.274 몰)의 순수한 9-N-벤질-3-트리이소프로필실릴-카바졸 6으로 이루어진 현탁액에, 1M/THF KOBu-t 용액 2 ml(2 mmol)를 실온에서 첨가시키자 투명한 용액이 형성되었다. 약 18℃에서 5분간 반응 혼합물에 산소 거품을 발생시켰으며, 그 후에는 산소 흐름을 중단시켰다. 반응 혼합물을 얼음물(50 ml)로 급냉시키고, 디클로로메탄(2 X 30 ml)으로 추출하고, 유기층을 분리시켜 Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 추출물을 회전식 증발기 상에서 농축시켜 0.12 g의 황색 고형물을 얻었으며, 이를 CombiFlash (4 g 컬럼, 헥산)에서 정제시켜 0.08 g(수율 95%)의 순수한 3-트리이소프로필실릴-카바졸 8을 백색 고형물의 형태로 얻었다.

[0113] B. 화합물 6 및 7의 혼합물의 탈보호

[0114] 화합물 6의 합성을 위한 상기 반응으로부터의 조 생성물 6(HPLC에 의하면 약 60% 함량, 0.7 g의 순수 화합물 6, 1.72 mmol) 총 1.19 g을 2 ml의 DMSO 중에 현탁하였다. 여기에 총 30 ml(30 mmol)의 1M/THF KOBu-t 용액을 첨가하고, TLC로 지시된 바와 같이 출발물질이 사라질 때까지(이 단계에서는 반응물의 색이 보통 주황색으로 변함) 상온에서 상기 용액 전체에 걸쳐 산소 거품을 발생시켰다. 상기 언급한 바와 같이, 조 화합물 6은 TLC(EtOAc/헥산 = 1:9에서 $R_f = 0.67$)상에 하나의 스폿트만 만든다. 탈보호 후의 TLC는 다음과 같은 R_f 값을 지닌 4가지 화합물(주요 화합물은 생성물 8에 해당됨)의 존재를 가리킨다: 미반응된 6의 미량에 대한 $R_f = 0.67$, 생성물 8의 주요(major) 스폿트에 대한 $R_f = 0.37$, 카바졸 및 미확인 불순물에 해당하는 2개의 작은(minor) 스폿트들에 대한 R_f 는 각각 0.26 및 0.18이었다. 반응 혼합물을 얼음물(150 ml)로 냉각시키고 에틸아세테이트(3 X 50 ml)로 추출하였다. 유기 추출물을 조합하여 물(100 ml) 및 염수(30 ml)로 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 회전식 증발기 상에서 농축한 후, 총 2.9 g의 황색 오일을 얻었다. 이러한 조 생성물을 CombiFlash(80 g 컬럼, 헥산/디클로로메탄을 용리액으로 사용함) 상에서 정제시켜 0.634 g(화합물 6을 기준으로 수율 89%)의 탈보호된 순수 화합물 8을 백색 고형물의 형태로 얻었다.

[0115] 9,9-비스-(4-요오드페닐)-플루오렌의 합성

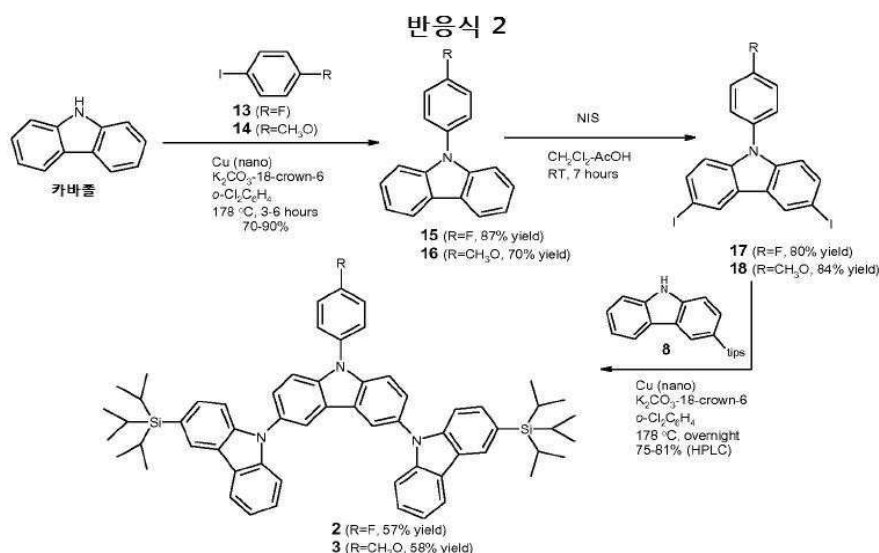
[0116] TCI(일본)에서 입수한 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 총 25.5 g(73.18 몰)을, 물 250 ml와 농축된 HCl 45 ml(0.456 몰, 6 eq.)의 혼합물에 용해하였다. 이렇게 얻은 혼합물을 오버헤드 교반기, 열전대 온도센서, 투입 깔때기 및 냉각용 얼음/메탄올 배쓰(bath)가 구비된 1 L의 3구 환저 플라스크에 넣었다. 플라스크의 내용물을 0℃까지 냉각시키고, 40 ml의 물에 용해된 NaNO_2 (10.6 g, 153.6 mmol, 2 eq.)의 차가운 용액을 고속 교반 하에 플라스크 내의 용액에 적가하였다. 이렇게 얻은 황색 용액을 30분간 0℃에서 더 교반하였다. 이 용액을, 얼음으로 충전된 자켓이 장착된 자켓형 투입 깔때기에 옮겨, 제조된 디아조니움 염을 0℃의 온도에 유지하였다. 이러한 염의 용액을, KI(48.3 g, 0.291 몰, 4 eq.) 수용액(물 250 ml)에 약 10℃에서 고속 교반 하에 서서히 첨가하였다. 첨가 단계 후 생성된 어두운 색의 혼합물을 60℃의 온도에 유지한 상태에서 6 시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 유기 물질을 디클로로메탄(3 X 0.5 L)으로 추출하고, 물(1 L)로 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시킨 후, 회전식 증발기 상에서 농축시켜, 45 g의 검정색 발포물을 얻었다. 이러한 조 물질을 CombiFlash(330 g 컬럼, 헥산) 상에서 정제시켜 24.7 g(수율 59%)의 9,9-비스-(4-요오드페닐)-플루오렌 10을 백색 고형물(헥산 중에서 $R_f = 0.33$) 형태로 얻었다.

[0117] 9,9-비스-[4-(3-트리이소프로필실릴카바졸)-페닐]-플루오렌의 합성

[0118] 110 ml의 무수 o-디클로로벤젠에 용해된 1.7585 g(3.08 mmol)의 화합물 10, 2.1678 g(6.699 mmol, 2.17 eq.)의 화합물 8, 2.9422 g(21.28 mmol, 화합물 8을 기준으로 3.18 eq.)의 무수 K_2CO_3 , 0.3220 g(1.21 mmol, 화합물 8을 기준으로 18 몰%)의 18-크라운-6 및 0.9715 g(15.2 mmol, 화합물 8을 기준으로 2.26 eq.)의 구리 나노 분말의 혼합물을, 자석 교반기, 열전대 온도센서, 응축기, 가열맨틀, 및 아르곤으로 충전된 중공 구체(balloon)를 구비한 0.5 L 플라스크에 아르곤 블랭킷 하에 투입하였다. 혼합물을 177℃의 온도에 유지한 상태에서 40 시간

동안 교반하였다. TLC와 HPLC로 반응을 감시하였다. 약 이틀 후 반응이 완료되었을 때, 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물(0.5 L)로 급냉시켰다. 유기 생성물을 디클로로메탄(2 X 100 ml)으로 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시킨 후, 회전식 증발기 상에서 농축시켰다. 고 진공하에서 *o*-디클로로벤젠을 잔류물로부터 제거하여 5.2 g의 점성 갈색 오일을 얻었다. 상기 물질을 CombiFlash(120 g, 헥산/디클로로메탄) 상에서 정제시키자, 1.72 g(수율 47%)의 9,9-비스-[4-(3-트리이소프로필실릴카바졸)-페닐]-플루오렌 1이 백색 발포물 형태로 단리되었다. 혼합 분획물을 농축한 결과, 화합물 8로 오염되어 불순물이 섞인 생성물 1.12 g이 산출되었다. 순수 물질(1.72 g)을 최소량의 따뜻한 디클로로메탄(약 15 ml)에 용해시키고, 따뜻한 헥산(약 80 ml)으로 희석한 후, 반응 혼합물의 부피가 원래 부피의 약 3분의 1이 될 때까지 실온에서 회전식 증발기 상에서 천천히 농축시켰다. 잔류물을 얼음조에서 냉각시키자, 생성물 1이 서서히 결정화되었다. 침전물을 여과시키고, 차가운 헥산(2 X 20 ml)으로 빠르게 세척한 후, 중량이 일정하게 될 때까지 진공 하에서 건조시켜 1.35 g의 화합물 1을 백색 고형물(lot A352-79-1)형태로 얻었다. Calculated for C₆₇H₇₂N₂Si₂ · 0.5 mol hexane: C 83.69; H 7.93; N 2.79. Found: C 83.94; H 7.97; N 2.81. HPLC 순도 99.7%.

[0119] 실시예 5: 9-N-(4-메톡시-페닐)-3,6-비스-[(3-트리이소프로필실릴카바졸릴)]카바졸[2](화합물 VII) 및 9-N-(4-플루오로-페닐)-3,6-비스-[(3-트리이소프로필실릴카바졸릴)]카바졸[3](화합물 VIII)의 합성



[0120]

[0121] 상기 반응식 2에 도시된 바와 같이, 화합물 VII 및 화합물 VIII을 화합물 IX와 유사하게 합성하였다.

[0122] 시판 중인 4-플루오로-요오드벤젠 13 및 4-메톡시-요오드벤젠 14와 카바졸의 커플링이, 나노-구리의 존재 하에, 화합물 10으로부터 화합물 IX(1)을 합성하는 반응식 1에서 기술된 조건 하에서 매끄럽게 진행되었다. 산성 조건 하에 N-요오드숙신이미드(NIS)를 이용하여 화합물 15 및 15의 요오드화 반응시킨 결과(Maruyama et al., "Synthesis of novel carbazolyacetylene-derived macrocycles". *Synthesis*, 12: 1794-1799 (2001)), 3,6-디요오드치환된 카바졸 17 및 18이 양호한 수율로 형성되었다. 디요오드화물 17 및 18과 트리이소프로필실릴(TIPS)-카바졸 8을, 구리를 매개로 커플링시켜, 표제 화합물 2 및 3(화합물 VIII 및 VII)을 용이하게 얻었다.

[0123] 9-N-(4-플루오로페닐)-카바졸의 합성

[0124] 120 ml의 무수 *o*-디클로로벤젠에 용해된 10.41 g의 95% 카바졸(9.89 g, 59.1 mmol), 15.44 g(69.5 mmol, 1.17 eq.)의 4-요오드플루오로벤젠(Aldrich사), 13.13 g(95 mmol, 1.6 eq.)의 무수 K₂CO₃, 3.11 g(11.76 mmol, 약 20 몰%)의 18-크라운-6, 및 4.22 g(66.41 mmol, 1.1 eq.)의 구리 나노분말의 혼합물을, 자석 교반기, 열전대 온도센서, 응축기, 가열맨틀, 및 아르곤으로 충전된 중공 구체를 구비한 0.5 L 플라스크에 아르곤 블랭킷 하에 투입하였다. 혼합물을 177 °C의 온도에 유지한 상태에서 반응이 완료될 때까지 교반하였다. TLC로 반응을 감시하였다. 반응이 완료되면(즉, 약 6 시간이 지나면), 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물(1 L)로 급냉시켰다. 유기층의 분리도를 향상시키기 위해, 면(cotton)을 통한 여과법에 의해 플러피 블랙 구리 잔류물을 선택적으로 제거하였다. 유기 생성물을 디클로로메탄(2 X 100 ml)으로 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 회전식 증발기 상에서 농축시킨 후, 고 진공 하에 *o*-디클로로벤젠을 제거하였다. 총 22 g의 갈색 고형물을 얻었다. 이러한 조 물질을 CombiFlash(330 g 컬럼, 헥산/디클로로메탄, 2회 시행) 상에서 정제시켜 14.13 g(수율 87%)의 순수한 9-N-

(4-플루오로페닐)-카바졸 **15**를 백색 고형물 형태로 단리시켰다.

[0125] 9-N-(4-메톡시로페닐)-카바졸의 합성

[0126] 100 ml의 무수 *o*-디클로로벤젠에 용해된 8.76 g의 95% 카바졸(8.32 g, 49.7 mmol), 12.91 g(55.1 mmol, 1.1 eq.)의 4-요오드아니솔(Aldrich사), 10.54 g(76.26 mmol, 1.53 eq.)의 무수 K₂CO₃, 2.04 g(7.71 mmol, 약 15 몰%)의 18-크라운-6, 및 6.45 g(101.5 mmol, 2.0 eq.)의 구리 나노분말의 혼합물을, 자석 교반기, 열전대 온도 센서, 응축기, 가열맨틀, 및 아르곤으로 충전된 중공 구체를 구비한 0.5 L 플라스크에 아르곤 블랭킷 하에 투입 하였다. 혼합물을 178℃의 온도에 유지한 상태에서 반응이 완료될 때까지 교반하였다. TLC로 반응을 감시하였다. TLC(EtOAc/헥산 = 1:9 일 때, 카바졸의 경우 R_f = 0.22, 4-iodoanisole의 경우 R_f = 0.49, 화합물 **16**의 경우 R_f = 0.4)가 지시한 대로 반응이 완료되면(즉, 약 4 시간이 지나면), 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물(1 L)로 급냉시켰다. 유기층의 분리도를 향상시키기 위해, 면을 통한 여과법에 의해 플러피 블랙 구리 잔류물을 제거하였다. 유기 생성물을 디클로로메탄(2 X 100 ml)으로 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 회전식 증발기 상에서 농축시킨 후, 고 진공 하에 *o*-디클로로벤젠을 제거하였다. 총 23.4 g의 갈색 고형물을 얻었다. 이러한 조 물질을 CombiFlash(330 g 컬럼, 헥산/디클로로메탄) 상에서 정제시켜 10.2 g의 백색 고형물을 단리하였다. 이렇게 얻은 물질을 약 30 ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 헥산(약 100 ml)으로 희석한 후, 원래 부피의 약 20%에 해당되는 물질이 플라스크 내에 남을 때까지 실온에서 회전식 증발기 상에서 서서히 농축시켰다. 얼음에 냉각시키자, 잔류물로부터 백색 고형물이 침전되기 시작하였다. 침전물을 여과시키고, 차가운 헥산(2 X 30 ml)으로 세척한 후, 중량이 일정하게 될 때까지 진공 하에서 건조시켜 9.93 g(수율 70%)의 순수한 9-N-(4-메톡시로페닐)-카바졸 **16**를 백색 고형물 형태로 얻었다.

[0127] 9-N-(4-플루오로페닐)-3,6-디요오드카바졸의 합성

[0128] 130 ml의 디클로로메탄 및 45 ml의 빙초산의 혼합물에 용해된 5.634 g(21.54 mmol)의 화합물 **15**로 이루어진 용액을, 자석 교반기, 열전대 온도센서, 응축기, 얼음조, 및 아르곤으로 충전된 중공 구체를 구비한 0.5 L 플라스크에 투입하였다. 혼합물을 10℃까지 냉각시키고, 10.861 g의 95% 고형 N-요오드숙신이미드(NIS, 10.317 g, 45.85 mmol, 2.1 eq.)를 일정 분량으로 나누어 10분 이내에 상기 용액에 천천히 첨가하였다. 첨가 단계가 완료 되면, 반응 혼합물을 실온까지 올리고 6 시간 동안 추가로 교반하였다. 용매(CH₂Cl₂ 및 AcOH)를 감압 하에 회전식 증발기 상에서 제거하고 난 후의 잔류물에 300 ml의 디클로로메탄을 첨가하고, 이렇게 얻은 반응 혼합물을 10% KOH 수용액(3 X 200 ml)으로 세척하였다. 생성물을 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층은 물(300 ml)로 세척한 후 Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 이렇게 얻은 투명한 황색 용액을 회전식 증발기 상에서 농축한 후, 잔류물을 약 100 ml의 고온의 디클로로메탄에 용해시켰다. 디클로로메탄 내 생성물 용액에 약 300 ml의 헥산을 빠르게 첨가하고 냉각시키자, 생성물이 결정화되었다. 침전된 고형물을 여과시키고, 차가운 헥산(2 X 30 ml)으로 세척한 후, 중량이 일정하게 될 때까지 건조시켜 8.84 g(수율 80%)의 순수한 9-N-(4-플루오로페닐)-3,6-디요오드카바졸 **17**를 백색 고형물 형태로 얻었다.

[0129] 9-N-(4-메톡시페닐)-3,6-디요오드카바졸의 합성

[0130] 100 ml의 디클로로메탄 및 35 ml의 빙초산의 혼합물에 용해된 3.95 g(14.45 mmol)의 화합물 **16**으로 이루어진 용액을, 자석 교반기, 열전대 온도센서, 응축기, 얼음조, 및 아르곤으로 충전된 중공 구체를 구비한 0.5 L 플라스크에 투입하였다. 혼합물을 10℃까지 냉각시키고, 7.29 g의 95% 고형 N-요오드숙신이미드(NIS, 6.92 g, 30.78 mmol, 2.1 eq.)를 일정 분량으로 나누어 10분 이내에 상기 용액에 천천히 첨가하였다. 첨가 단계가 완료되면, 반응 혼합물을 실온까지 올리고 6 시간 동안 추가로 교반하였다. 용매(CH₂Cl₂ 및 AcOH)를 감압 하에 회전식 증발기 상에서 제거하고 난 후의 잔류물에 200 ml의 디클로로메탄을 첨가하고, 이렇게 얻은 반응 혼합물을 10% KOH 수용액(3 X 100 ml)으로 세척하였다. 생성물을 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층은 물(200 ml)로 세척한 후 Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 이렇게 얻은 투명한 황색 용액을 회전식 증발기 상에서 농축한 후, 백색의 고형 잔류 물을 약 40 ml의 고온의 디클로로메탄에 용해시켰다. 디클로로메탄 내 생성물 용액에 약 800 ml의 헥산을 빠르게 첨가하고 냉장고에서 냉각시키자, 생성물이 밤새 서서히 결정화되었다. 침전된 고형물을 여과시키고, 차가운 헥산(2 X 30 ml)으로 신속하게 세척한 후, 중량이 일정하게 될 때까지 건조시켜 6.34 g(수율 84%)의 순수한 9-N-(4-메톡시페닐)-3,6-디요오드카바졸 **18**를 백색 고형물 형태로 얻었다

[0131] 9-N-(4-플루오로-페닐)-3,6-비스-[(3-트리이소프로필실릴카바졸릴)]카바졸 (화합물 VIII)의 합성

[0132] 100 ml의 무수 *o*-디클로로벤젠에 용해된 2.2013 g(4.29 mmol)의 화합물 **17**, 2.7620 g(8.53 mmol, 1.99 eq.)의 (실시예 4로부터의) 화합물 **8**, 3.995 g(28.9 mmol, 화합물 **8**을 기준으로 3.39 eq.)의 무수 K₂CO₃, 0.4950 g(1.87 mmol, 화합물 **8**을 기준으로 22 몰%)의 18-크라운-6 및 1.1920 g(18.75 mmol, 화합물 **8**을 기준으로 2 eq.)의 구리 나노 분말의 혼합물을, 자석 교반기, 열전대 온도센서, 응축기, 가열맨틀, 및 아르곤으로 충전된 중공 구체를 구비한 0.5 L 플라스크에 아르곤 블랭킷 하에 투입하였다. 혼합물을 177℃의 온도에 유지한 상태에서 40 시간 동안 교반하였다. TLC와 HPLC로 반응을 감시하였다. 약 이틀 후 반응이 완료되었을 때, 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물(0.5 L)로 급냉시켰다. 유기 생성물을 디클로로메탄(2 X 100 ml)으로 추출하고, 헐거운 면을 통해 여과시켜 플러피한 구리 잔류물을 제거하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 반응 혼합물을 회전식 증발기 상에서 농축하고, 고 진공하에서 *o*-디클로로벤젠을 제거하여 6.1 g의 갈색 오일을 얻었다. 상기 물질을 CombiFlash(330 g, 헥산/디클로로메탄) 상에서 정제시켜 백색 고형물을 얻었다. 이 물질을 최소량의 따뜻한 디클로로메탄(약 15 ml)에 용해시키고, 따뜻한 헥산(약 150 ml)으로 희석한 후, 회전식 증발기 상에서 결정화될 때까지 실온에서 천천히 농축시켰다. 이렇게 얻은 현탁액을 얼음조에서 냉각시키고, 여과시키고나서, 필터에 남은 고형 잔류물(filter cake)을 차가운 헥산(2 X 20 ml)으로 세척하였다. 고형 생성물의 중량이 일정하게 될 때까지 상기 고형 생성물을 진공 하에서 건조시켜, HPLC 순도가 100%인 순수 화합물 VIII 2.21 g(수율 57%)을 백색 고형물 형태(lot A352-105-2)로 얻었다. Calculated for C₆₀H₆₆FN₃Si₂ · 0.2 mol H₂O: C 79.37; H 7.37; N 4.63. Found: C 79.36; H 7.54; N 4.61.

[0133] 9-N-(4-메톡시-페닐)-3,6-비스-[(3-트리이소프로필실릴카바졸릴)]카바졸 (화합물 VII)의 합성

[0134] 100 ml의 무수 *o*-디클로로벤젠에 용해된 1.6183 g(3.08 mmol)의 화합물 **18**, 2.0492 g(6.33 mmol, 2 eq.)의 화합물 **8**, 2.9110 g(21.06 mmol, 화합물 **8**을 기준으로 3.3 eq.)의 무수 K₂CO₃, 0.486 g(1.83mmol, 화합물 **8**을 기준으로 29 몰%)의 18-크라운-6 및 1.189 g(18.71 mmol, 화합물 **8**을 기준으로 2.95 eq.)의 구리 나노 분말의 혼합물을, 자석 교반기, 열전대 온도센서, 응축기, 가열맨틀, 및 아르곤으로 충전된 중공 구체를 구비한 0.5 L 플라스크에 아르곤 블랭킷 하에 투입하였다. 혼합물을 177℃의 온도에 유지한 상태에서 40 시간 동안 교반하였다. TLC와 HPLC로 반응을 감시하였다. 약 이틀 후 반응이 완료되었을 때, 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물(0.5 L)로 급냉시켰다. 유기 생성물을 디클로로메탄(2 X 100 ml)으로 추출하고, 헐거운 면을 통해 여과시켜 플러피한 구리 잔류물을 제거하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 반응 혼합물을 회전식 증발기 상에서 농축하고, 고 진공하에서 *o*-디클로로벤젠을 제거하여 6.2 g의 어두운색 오일을 얻었다. 상기 물질을 CombiFlash(330 g, 헥산/디클로로메탄) 상에서 정제시켜 3.2 g의 황색 오일을 얻었다. 이 물질을 CombiFlash(120 g 컬럼, 헥산/디클로로메탄) 상에서 한번 더 재정제시켜 TLC로 지시된 바와 같이 투명한 황색 오일을 2.3 g 얻었다. 이 오일을 헥산(약 20 ml)에 용해한 후 밤새 냉장고 안에 두었다. 침전된 플러피 고형물을 0.45 PTFE 멤브레인 필터를 이용하여 여과하고, 차가운 헥산(2 X 15 ml)으로 빠르게 세척한 후, 질소 상에서 먼저 건조시키고 나서 중량이 일정할 때까지 고 진공 하에 건조시켰다. HPLC 순도가 99%이고 어두운 곳에 보관해야 하는 감광성 백색 고형물(1.61 g, 수율 57%)의 형태(lot A352-107-2)로 화합물 VII을 얻었다. Calculated for C₆₁H₆₉N₃OSi₂ · 0.2 mol H₂O: C 79.64; H 7.60; N 4.57. Found: C 79.70; H 7.85; N 4.58.

[0135] 실시예 6: 흡광도 및 광발광 측정

[0136] 자외선-가시광선 흡광 스펙트럼을 SHIMADZU UV-3101 PC 이중 빔 분광계에 기록하였다. 광발광에 대한 연구는 HORIBA JOBIN YVON Fluoromax-4 P 형광 분광계를 이용하여 다양한 호스트(λ_{exc} : 300 nm)의 10⁻⁵ M 용액에 수행하였다. 77°K에서의 발광 측정을 HORIBA JOBIN YVON으로부터의 FL-2013 Dewar 액체 질소 어셈블리를 이용하여 수행하였다. 톨루엔 및 디클로로메탄(DCM)은 분광 등급(spectrometric grade)이었고, 2-메틸테트라하이드로퓨란은 ≥99.0%(무수)이었다.

[0137] 도 2 내지 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 카바졸계 화합물은 인광 청색 에미터의 삼중항-에너지 갭 보다 작은 삼중항-에너지 갭(즉, 대략 455 nm)을 가진다.

[0138] 실시예 7: 순환 전압전류의 측정

[0139] VA Stand 747 측정 유닛과 연동된 METROHM VA Trace Analyzer 746을 이용하여 순환 전압전류 실험을 수행하였다. 모든 측정은 실온에서 비활성 분위기 하에 통상의 3-전극 배열을 이용하여 수행하였으며, 이때 용액은 사용하기 전에 5 내지 10분 동안 아르곤 스트림으로 탈가스 처리하였다. 작업 전극은 유리질(glassy) 카본 디스크인

한편 상대 전극은 Pt 와이어였다. 기준 전극은 메탄올 중의 KCl 포화용액으로 충전된 Ag/AgCl 기준 전극이거나, 또는 유사 기준 Pt 와이어였다.

[0140] 모든 실험에서의 용매는 무수 디클로로메탄이었고, 지지 전해질은 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트였다. 호스트의 농도는 0.5 내지 2 mM 이었다. 스캔 속도는 100 내지 500 mV/s로 고정시켰다. 페로센(ferrocene)을 내부 기준으로 사용하여 호스트의 산화 전위를 구하였다.

[0141] 전술된 바와 같이, 본 발명의 카바졸계 화합물의 최저 여기된 삼중항 상태의 에너지는 인광 에미터의 최저 발광 상태의 에너지보다 높아야 한다. 일부 구현예에 의하면, 본 발명의 카바졸계 화합물의 삼중항 에너지가 적어도 2.725 eV이므로, 이들 화합물은 청색 인광 에미터의 호스트 역할을 할 수 있으며 호스트는 455 nm(2.725 eV)의 청색광을 발산하는 인광 에미터와 사용 가능해진다. 아래의 표에 나타난 바와 같이, 화합물 IV, V 및 VI 모두는 2.725 eV를 초과하는 삼중항 에너지를 가지므로 청색 발광용 호스트 물질로서 기대되는 화합물이다.

[0142] 도 5에 나타난 바와 같이 본 발명의 카바졸계 화합물 IV은 제1 가역 산화과를 가지며, 화합물 IX은 제1 비가역 산화과(화살표로 표시됨)를 가진다.

[0143] 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이 본 발명의 카바졸계 화합물 VII 및 VIII은 제1 가역 산화과 및 제2 비가역 산화과(화살표로 표시됨)를 가지며, 화합물 VI 및 V은 두 개의 가역 산화과를 가진다.

[0144] 순환 전압전류에서 가역 산화과는 향상된 전기화학적 안정성을 가리키므로, 도 5 내지 도 7은 본 발명의 치환된 카바졸 화합물이 더 많은 트리알킬실릴 치환기를 가질수록, 전기화학적으로 더 안정적이라는 것을 보여 준다.

표 1

화합물	용매	흡광도						형광				인광								E _T (eV)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
		λ. max (nm)						λ. onset (nm)	E _g (eV)	T ^a	λ. (nm)		λ. (nm)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
IX	DCM	266	269	296	310	326	342				RT	349	365	383																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												</

[0145]

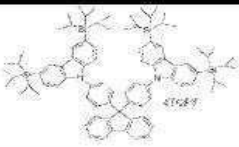
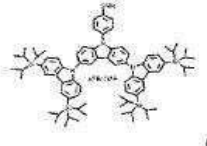
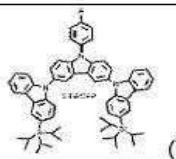
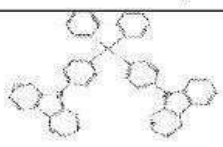
[0146] 실시예 8: 청색 호스트 승화

[0147] 승화 용으로, Creaphys 튜브형 진공 승화 장치 DSU05-v를 이용하였다. 3개의 독립된 가열 영역을 가진 외부 오븐을 이용하여, 화합물이 증착되는 유리관 내부에 온도 구배를 형성한다.

[0148] 승화 장치는 진공 승화에 의해, 승화가 가능한 화합물 및 액상 화합물 모두에 대해, 유기 휘발성 화합물을 정제시키는 능력을 제공한다.

[0149] 수거한 분획물을 HPLC 또는 NMR에서 분석하여 이들의 순도를 측정하였다. 승화 단계 이후, 화합물들을 공기와 빛으로부터 격리하여 보관하였다.

표 2

구조	질량	시간	수율*	순도
	mg	Min	%	%
 (IV)	558	1200	81	98 % NMR
 (VI)	353	1100	분해	
 (VIII)	330	1335	78	99,7 % HPLC
 (mCp, 비교예)	4235	750	75	99,7 % HPLC
 (CPF, 비교예)	4670	362	82	-**

*: 회수된 양호(상태) 생성물의 수율, **: 불가용

실시예 9: 유리전이온도(T_g) 측정

유리전이온도(T_g) 측정을 위해, TA 2920(TA Instruments) 또는 DSC 823(Mettler-Toledo)에서 측정을 수행하였다. 시료의 특성에 따라, 전형적인 시편의 중량은 10 mg 내지 20 mg 이었다. 온도 프로그램은, 20 K/분의 속도로, 두 번의 가열 단계와 한 번의 냉각 단계를 포함하였다. 온도 상한값은 시료의 특성, 주로는 시료의 열안정도 및 결정화도에 따라 선택하였다. 유리전이는, 두 개의 외삽된 바탕선 사이의 중간선 교차라는 T_g 의 특성을 가진다. 사용가능한 재료의 양에 따라, 적어도 두 번 반복하여 측정하였다.

하기 표에 나타난 바와 같이, 화합물 IV는 비교예 CPF보다 특히 높은 T_g 값을 가지고 있고, 화합물 V는 화합물 VIII보다 특히 높은 T_g 값을 가지고 있다. 놀랍게도, 본 발명의 트리알킬실릴 치환된 카바졸 화합물은 더 많은 트리알킬실릴 치환기를 가질수록 더 열적으로 안정적이었다.

표 3

	T_g (°C)
IV	211
CPF	165*
VIII	174
V	215

* literature value

[0157] 실시예 10: 용해도 측정

[0158] 시료 바이얼 내에 적당량으로 들어 있는 분말 화합물에 1 ml의 용매를 첨가하고 자석식 교반 하에 20℃에서 용해도 시험을 수행하였다.

[0159] 하기 표의 용해도 측정 결과에서 나타난 바와 같이, 화학식 IV 내지 IX의 화합물이 클로로벤젠 및 톨루엔에 대해 양호한 용해도를 가지고 있는 한편, 대조 화합물(CPF)은 대부분의 유기 용매에 대해 용해도가 부족하다.

표 4**[0160]**

클로로벤젠	
비교예 (CPF)	1.24 mg/ml < S < 2.96 mg/ml (1.9 mmol/l < S < 4.6 mmol/l)
화학식 IX	S > 57 mg/ml (59 mmol/l)
화학식 IV	S > 54 mg/ml (42 mmol/l)
화학식 VII	S > 56 mg/ml (62 mmol/l)
화학식 VI	S > 55 mg/ml (45 mmol/l)
화학식 VIII	S > 51 mg/ml (57 mmol/l)
톨루엔	
화학식 IX	S > 47 mg/ml (49 mmol/l)
화학식 IV	S > 39 mg/ml (31 mmol/l)

[0161] 적합한 치환기, 특히 본 발명의 트리이소프로필실릴기를 가진 카바졸계 화합물은 스핀 코팅, (잉크젯) 인쇄 공정, 고농도가 요구되는 인쇄 공정(물대물, 플렉소그래피 등)등과 같은 용매 처리 기법에 허용되는 한편 OLED 소자를 위한 기타 필요한 특성들은 유지하기 때문에, 대면적 발광 다이오드용으로 잠재성이 있는 것으로 밝혀졌다.

[0162] 실시예 11: OLED 소자

[0163] 본 발명의 카바졸계 호스트 물질 VII 및 V이 함유된 발광층(EML)을 구비한 OLED 소자를 제조하는 데 있어서 도 8에 도시된 바와 같은 일반 구조를 사용하였다.

[0164] 본 발명의 카바졸계 화합물의 성능을 벤치마크하기 위해, 호스트로서의 PVK에 기초한 기준 OLED 소자를 제조하였다. OLED 구조를 동일하게 유지하면서, 화합물 VIII 및 V에 기초한 소자들을 제조하여 성능을 PVK와 비교하였다. 호스트 외에도, EML은 전자 균형을 달성하기 위한 전자수송체(OXD7)와, 청색 인광 에미터로서의 Firpic을 포함한다. EML 조성은 3개 모든 소자에 대해 동일하였다: 호스트/OXD7/Firpic = 60:30:10 (중량 기준).

[0165] 소자는 다음과 같이 제조되었다: 폴리에틸렌디옥시티오펜에 기초한 HIL; 폴리스티렌 설포네이트(HC Stack으로부터의 CH8000 형태)를 산화인듐주석(ITO)이 코팅된 유리기판 위에 스핀코팅법을 통해 60 nm의 두께로 증착시킴. 이렇게 얻은 막을 200℃의 핫플레이트 상에서 10분간 건조시켰다. 호스트를 스핀코팅하고: OXD7: 톨루엔 중에 Firpic을 형성함으로써 발광층을 얻었다. 고형물의 총 함량은 1.5 중량%이었다. 이러한 제제를 HIL 상부에 70 nm의 두께로 증착한 후에 80℃의 핫플레이트 상에서 10분간 건조시켰다. 30 nm 두께의 ETL, 즉 2,2',2''-(1,3,5-벤진트릴)-트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸)(TPBi, Lumtec사로부터 구입함)을 EML 상에 2 Å/s로 진공 증착법에 의해 증착하였다. 끝으로 1 nm의 LiF 및 100 nm의 Al을 포함하는 음극층들을 각각 0.1 및 2 Å/s의 속도로 열증착법(thermal evaporation)에 의해 증착하였다.

[0166] Keithley 2400 소오스 측정 유닛과 결합된 Hamamatsu C9920-12 측정 시스템을 이용하여 전자 특성 및 광도 특성을 구하였다. PEDOT 회전(spinning) 이후의 모든 소자 제조 및 특성화 단계는 비활성 분위기 하에서 수행되었다.

[0167] 도 9는 PVK 기준 소자보다 높은 전류밀도와 휘도를 가지며 화합물 VIII 및 V를 함유한 2개의 OLED 소자의 IVL 특성을 나타낸다. 이는 PVK에 비해 화합물 VIII 및 V가 더 나은 정공주입 및/또는 정공수송 능력을 가진 덕분이기도 하다. 이러한 개선된 성능은 고함량의 비활성 트리알킬실릴기 덕분이기도 하다.

[0168] 도 10과 하기 표에 나타난 바와 같이, 화합물 VIII 및 PVK를 이용한 소자들은 1000 cd/m²에서 11 cd/A 범위의 유사한 발광 효율을 지닌 반면에, 화합물 V를 이용한 소자는 1000 cd/m²에서 약 9 cd/A의 더 낮은 효율을 지닌다. PVK에 비해 화합물 VIII의 경우에 전압이 더 낮다는 사실은 최대 4.8 lm/W 개선된 전력 효율로 이어진다. 이는 PVK와 유사하거나 또는 훨씬 개선된 성능을 가진, 용매-처리된 EML을 함유한 새로운 호스트의 OLED가 사용

가능하다는 것을 분명하게 증명한다. 이들 호스트 물질을 승화시키는 가능성(PVK의 경우에는 불가능함)은 기본적으로 OLED 소자의 수명을 개선시킬 수 있다.

표 5

at 1000 cd/m ²						
소자	V	EQE	Lm/W	Cd/A	x	y
PVK	11,0	4,7	3,3	11,4	0,19	0,42
VIII	8,5	5,4	4,8	11,7	0,16	0,38
V	9,7	4,3	3,1	9,5	0,17	0,38

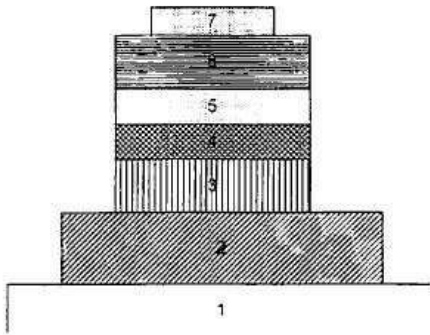
[0169]

[0170]

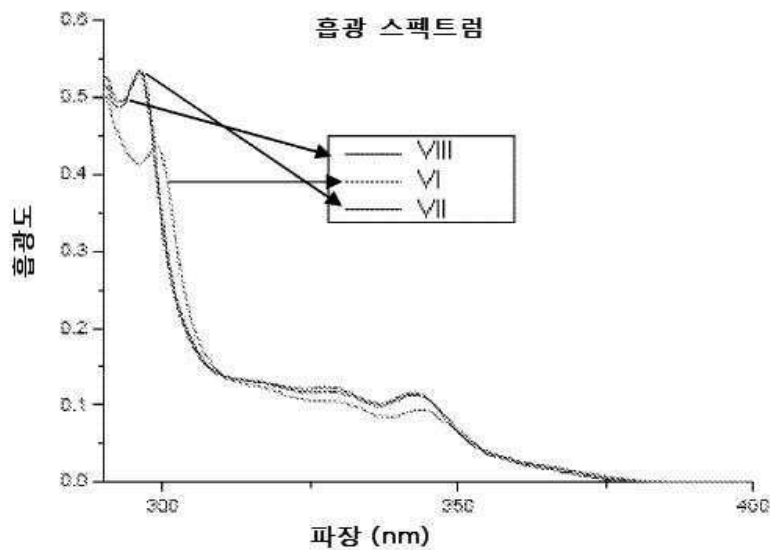
본 발명의 사상과 범주를 벗어나지 않으면서 본 발명이 다양하게 변형 및 수정될 수 있다는 것이 당해 기술분야의 숙련자에게는 명백할 것이다. 따라서, 본 명세서는, 첨부된 청구범위 그리고 이들의 동등물 내에 속하는 한, 본 발명의 변형에 및 수정예를 포함하고자 한다.

도면

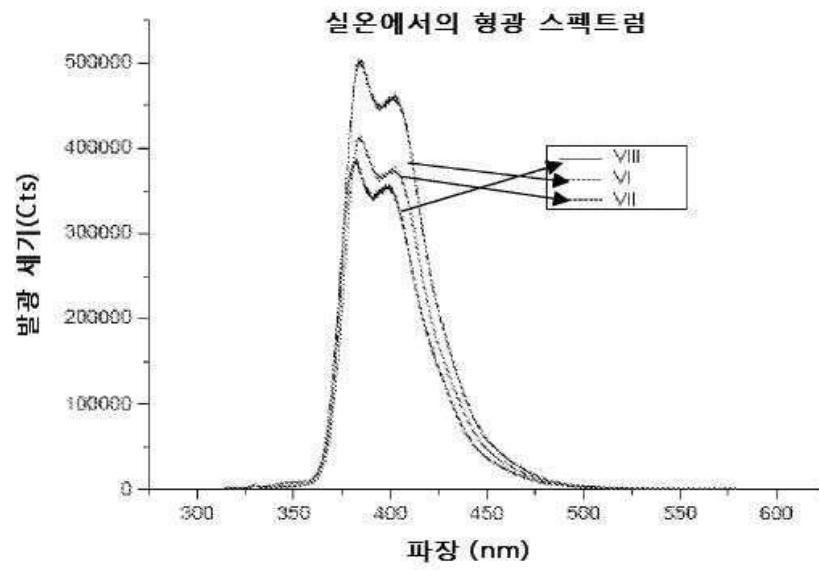
도면1



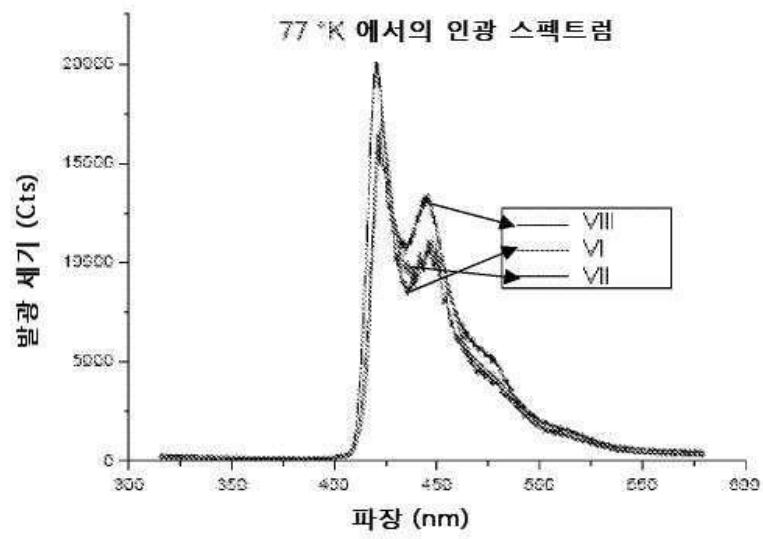
도면2



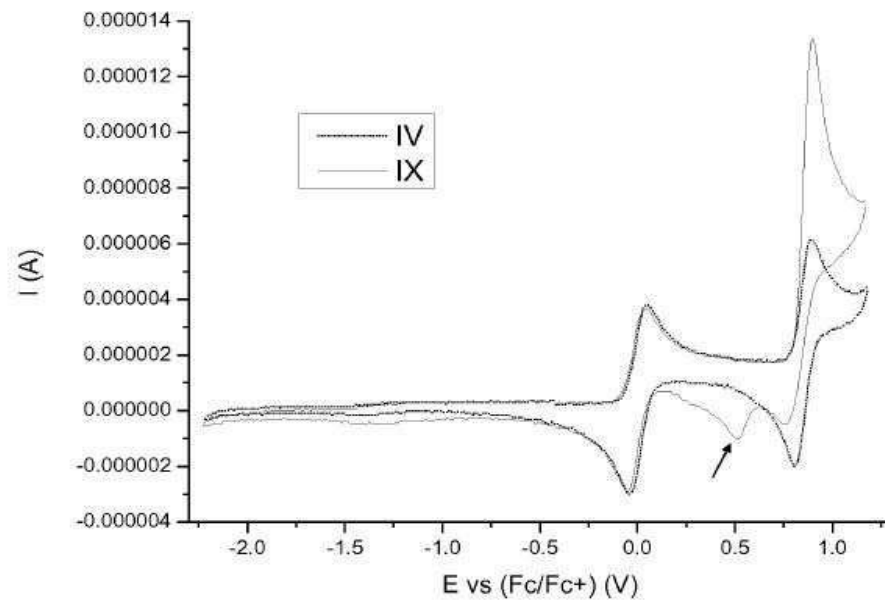
도면3



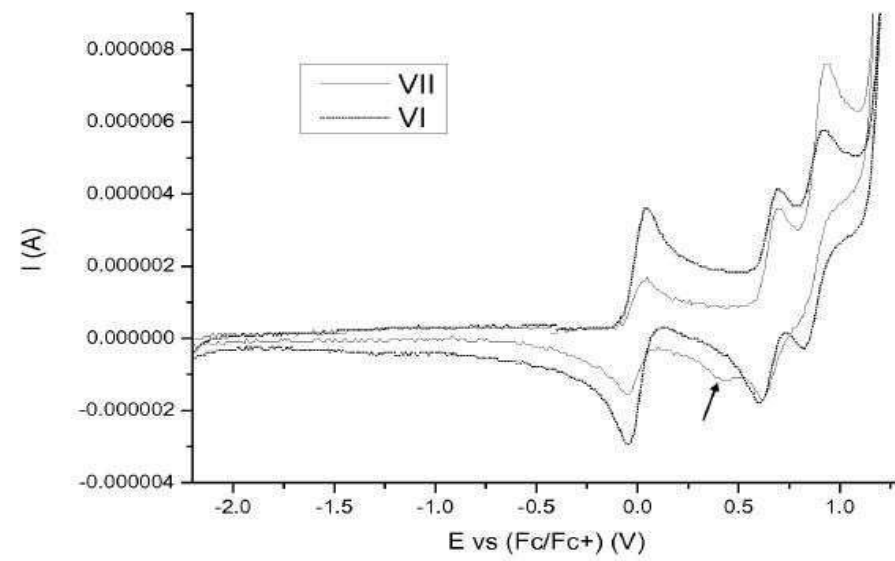
도면4



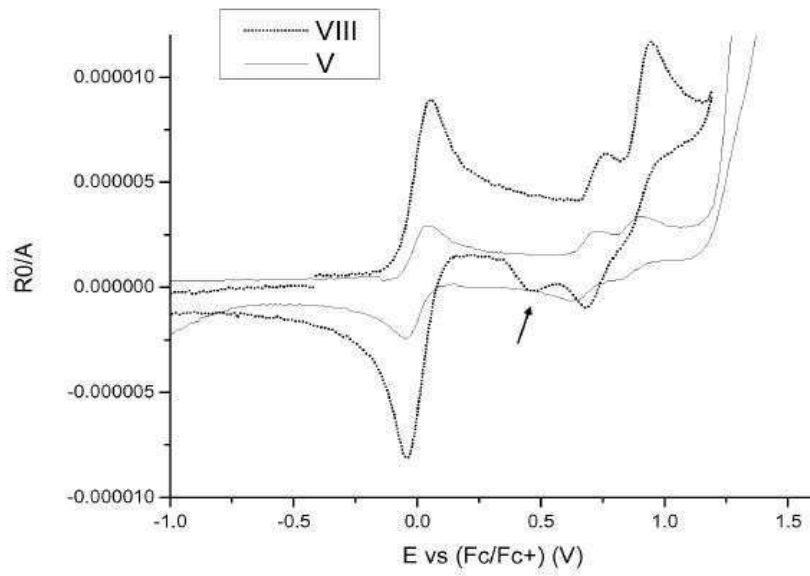
도면5



도면6



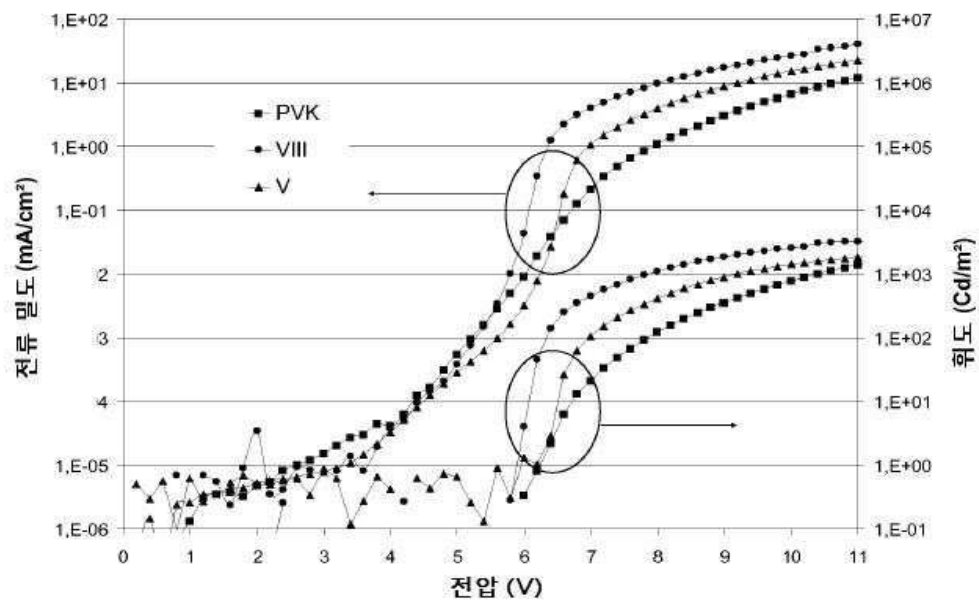
도면7



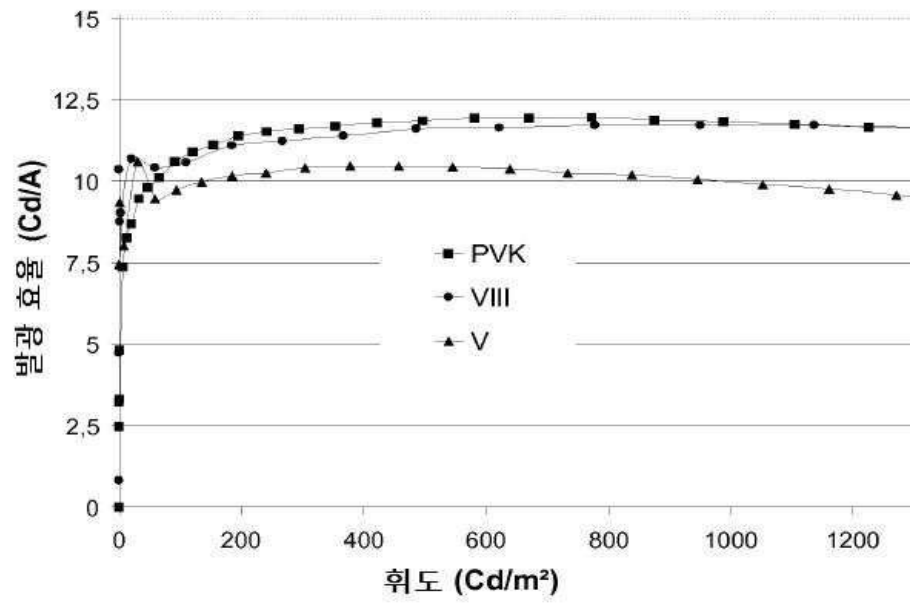
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	LED的主机材料		
公开(公告)号	KR1020110086043A	公开(公告)日	2011-07-27
申请号	KR1020117010902	申请日	2009-10-15
[标]申请(专利权)人(译)	索尔维公司		
申请(专利权)人(译)	苏威 (兴业牛群阿尔诺的)		
当前申请(专利权)人(译)	苏威 (兴业牛群阿尔诺的)		
[标]发明人	MARTIN ROLAND 마르틴롤란트 MATHIEU VERONIQUE 마티유베로니크 SOROKIN VICTOR 소로킨빅터 BACHAWALA PRAVEEN 바차왈라프라빈 MAZUR WIESLAW ADAM 마주르위슬로아담 MAUNOURY JONATHAN 모누리조나단		
发明人	마르틴,롤란트 마티유,베로니크 소로킨,빅터 바차왈라,프라빈 마주르,위슬로아담 모누리,조나단		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07F7/0814 C07D209/88 C09K11/06 H01L51/5024		
代理人(译)	KIM , YOUNG		
优先权	2008170151 2008-11-27 EP 61/105838 2008-10-16 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含含有两个适用于发蓝光OLED的咔唑部分的化合物的主体材料。令人惊奇的是，已发现在咔唑结构中存在合适的取代基可改善化合物的溶解度而不会不利地影响OLED的性能。本发明还涉及主体材料和包含主体材料的有机发光器件的用途。

