



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월26일

(11) 등록번호 10-1496509

(24) 등록일자 2015년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7016684

(22) 출원일자(국제) 2009년12월21일

심사청구일자 2014년07월21일

(85) 번역출제출일자 2011년07월18일

(65) 공개번호 10-2011-0111414

(43) 공개일자 2011년10월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/068916

(87) 국제공개번호 WO 2010/071871

국제공개일자 2010년06월24일

(30) 우선권주장

61/138,989 2008년12월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20080086012 A1

US20080114178 A1

US20070003170 A1

US20070247063 A1

전체 청구항 수 : 총 17 항

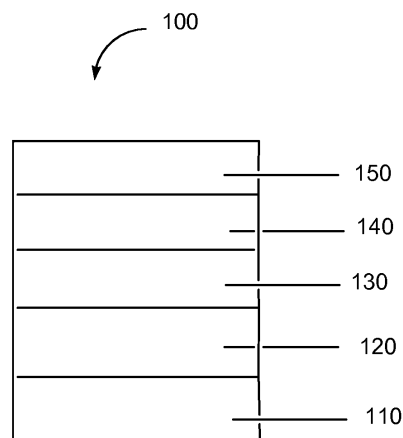
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 발광 응용을 위한 안트라센 화합물

(57) 요약

본 발명은 전계발광 응용에 유용한 안트라센 유도체에 관한 것이다. 이는 또한, 활성 층이 이러한 안트라센 유도체를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

펜니모어, 아담

미국 19808 텔라웨어주 윌밍톤 애비 로드 704

귀드리, 마크, 에이.

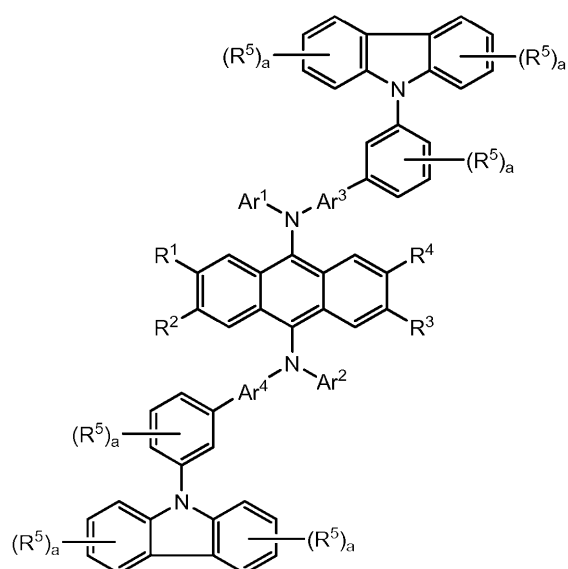
미국 19803 텔라웨어주 윌밍톤 아파트먼트 디 잉글
우드 로드 1804

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I을 갖는 화합물:

[화학식 I]



여기서,

Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이한 아릴이고;

Ar^3 및 Ar^4 는 동일하거나 상이하며, 단일 결합 및 아릴렌으로 구성된 군으로부터 선택되고;

R^1 내지 R^4 는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로알킬 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 아릴 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

a 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, $R^1 = R^3$ 이고 $R^2 = R^4$ 인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R^1 및 R^3 이 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 및 사이클로알킬로부터 선택되는 화합물.

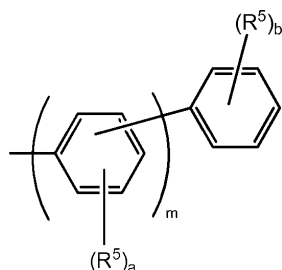
청구항 4

제3항에 있어서, R^2 및 R^4 가 H인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 가 나프틸, 나프틸페닐, 페닐나프틸, 및 화학식 II를 갖는 기로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물:

[화학식 II]



여기서,

R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

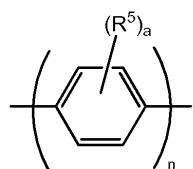
b는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 5의 정수이고;

m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 6의 정수이다.

청구항 6

제1항에 있어서, Ar^3 및 Ar^4 가 단일 결합, 나프틸렌, 나프틸페닐렌, 페닐나프틸렌, 및 화학식 III을 갖는 기로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물:

[화학식 III]



여기서,

R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

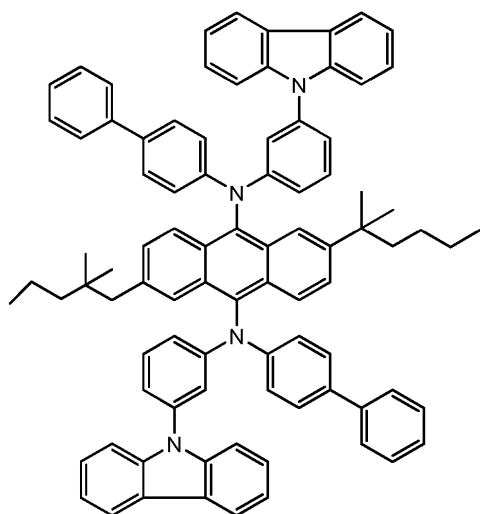
a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

n은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 6의 정수이다.

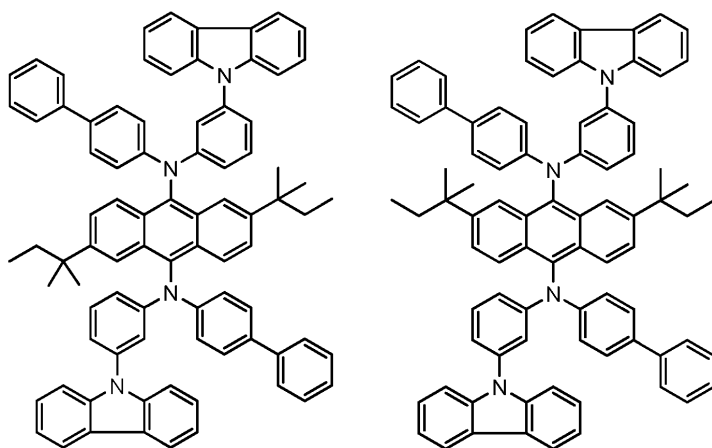
청구항 7

화합물 E1, E2, E3, E4 및 E5로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물:

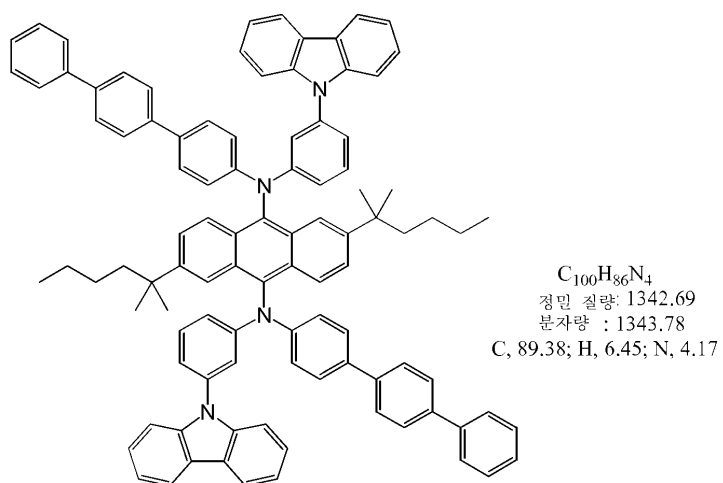
화합물 E1:



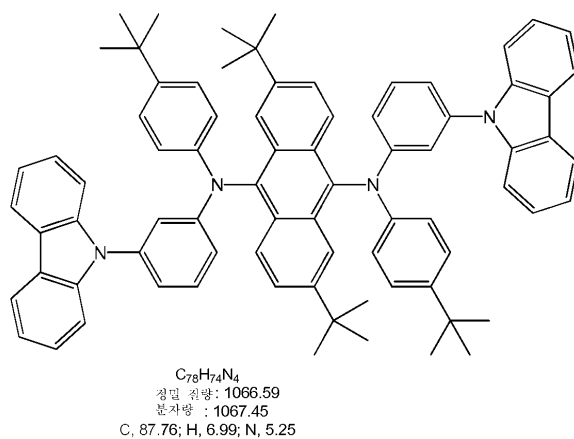
화합물 E2 (이성질체 혼합물):



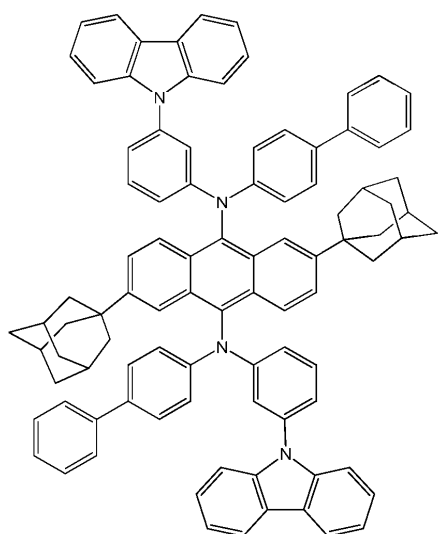
화합물 E3:



화합물 E4:



화합물 E5:

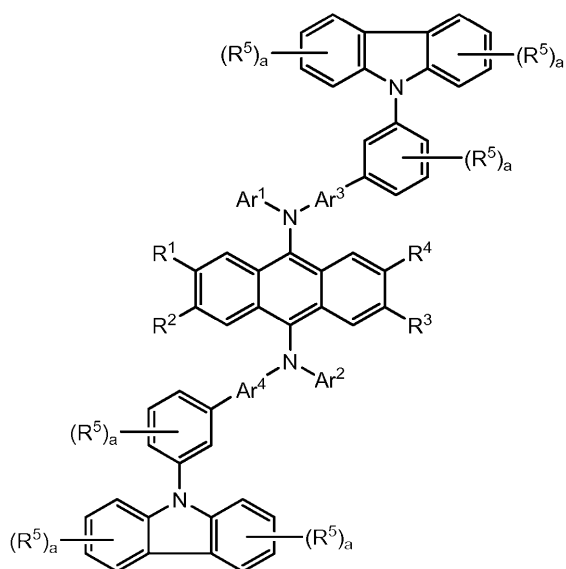


$C_{94}H_{78}N_4$
 정밀 질량: 1262.62
 분자량: 1263.65
 C, 89.34; H, 6.22; N, 4.43

청구항 8

제1 전기 접촉층, 제2 전기 접촉 층, 및 이들 사이의 적어도 하나의 활성 층을 포함하며, 여기서 활성 층이 화학식 I을 갖는 화합물을 포함하는 유기 전자 소자:

[화학식 I]



여기서,

Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이한 아릴이고;

Ar^3 및 Ar^4 는 동일하거나 상이하며, 단일 결합 및 아릴렌으로 구성된 군으로부터 선택되고;

R^1 내지 R^4 는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로알킬 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 아릴 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이다.

청구항 9

제8항에 있어서, $R^1 = R^3$ 이고 $R^2 = R^4$ 인 소자.

청구항 10

제8항에 있어서, R^1 및 R^3 이 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 및 사이클로알킬로부터 선택되는 소자.

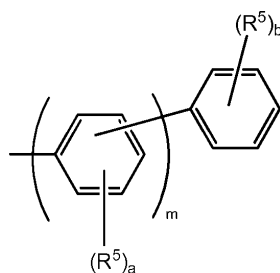
청구항 11

제10항에 있어서, R^2 및 R^4 가 H인 소자.

청구항 12

제8항에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 가 나프틸, 나프틸페닐, 페닐나프틸, 및 화학식 II로 구성된 군으로부터 선택되는 소자:

[화학식 II]



여기서,

R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

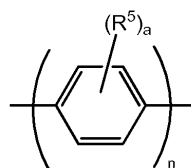
b는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 5의 정수이고;

m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 6의 정수이다.

청구항 13

제8항에 있어서, Ar^3 및 Ar^4 가 단일 결합, 나프틸렌, 나프틸페닐렌, 페닐나프틸렌, 및 화학식 III으로 구성된 군으로부터 선택되는 소자:

[화학식 III]



여기서,

R⁵는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

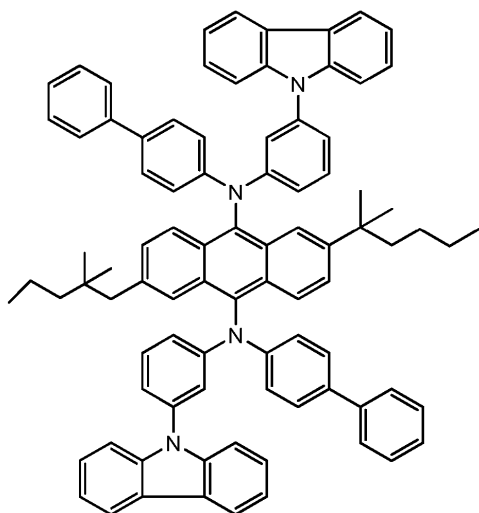
a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

n은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 1 내지 6의 정수이다.

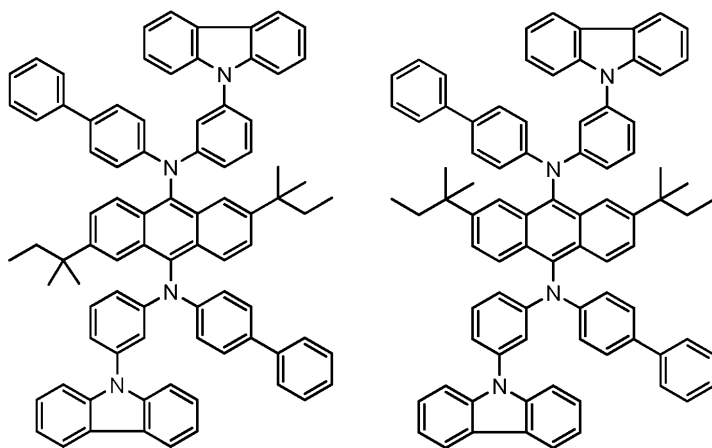
청구항 14

제8항에 있어서, 화합물이 화합물 E1, E2, E3, E4 및 E5로 구성된 군으로부터 선택되는 소자:

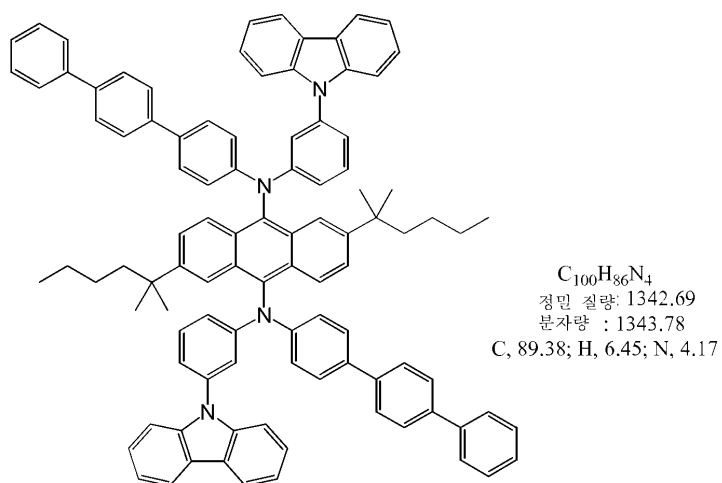
화합물 E1:



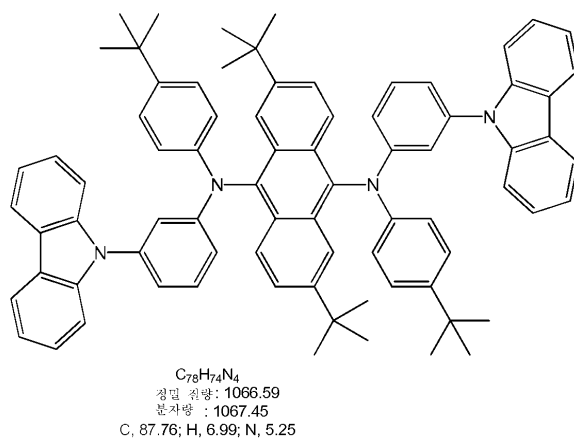
화합물 E2 (이성질체 혼합물):



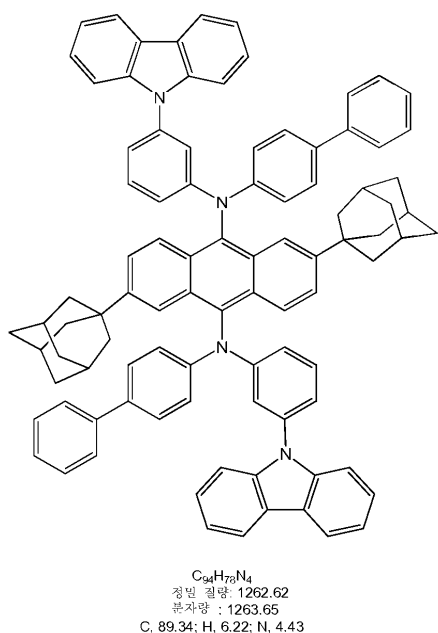
화합물 E3:



화합물 E4:



화합물 E5:



청구항 15

제8항에 있어서, 활성 층이 광활성 층이며 호스트 재료를 추가로 포함하는 소자.

청구항 16

제15항에 있어서, 제1 전기 접촉 층 및 활성 층 사이에 완충층 층을 추가로 포함하는 소자.

청구항 17

제16항에 있어서, 완충층 층이 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함하는 소자.

명세서

기술분야

관련 출원

본 출원은, 원용에 의해 그 전체 내용이 포함되는 2008년 12월 19일자로 출원된 가출원 제61/138,989호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

본 발명은, 안트라센 유도체인 전계발광 화합물에 관한 것이다. 이는 또한, 활성 층이 상기 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

디스플레이(display)를 구성하는 발광 다이오드와 같이 광을 방출하는 유기 전자 소자가 많은 다양한 전자 장비에 존재한다. 그러한 소자 모두에서, 유기 활성 층이 2개의 전기 접촉 층 사이에 개재된다. 적어도 하나의 전기 접촉 층은 광투과성이어서 광이 전기 접촉 층을 통과할 수 있다. 유기 활성 층은 전기 접촉 층을 가로질러 전기를 적용할 때 광투과성 전기 접촉 층을 통해 광을 방출한다.

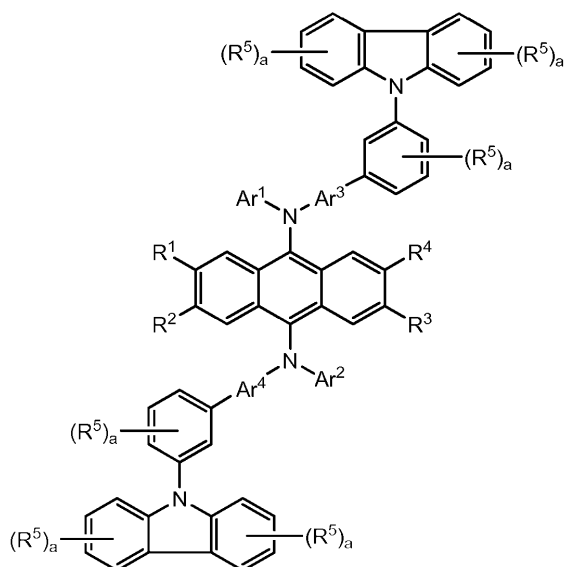
발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 안트라센, 티아다리아졸 유도체 및 쿠마린 유도체와 같은 단순한 유기 분자가 전계발광을 나타내는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,247,190호, 미국 특허 제5,408,109호, 및 공개 유럽 특허 출원 제443 861호에 기술된 바와 같이, 반도체성 공액 중합체 또한 전계발광 성분으로서 사용되어 왔다.

[0006] 그러나, 전계발광 화합물, 특히 청색 또는 녹색을 방출하는 화합물이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

[0007] 화학식 I을 갖는 화합물이 제공된다:

[0008] [화학식 I]



[0009]

[0010] 여기서,

[0011] Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이한 아릴이고;

[0012] Ar^3 및 Ar^4 는 동일하거나 상이하며, 단일 결합 및 아릴렌으로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0013] R^1 내지 R^4 는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0014] R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0015] a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이다.

[0016] 화학식 I의 화합물을 포함하는 활성 층을 포함하는 전자 소자 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0017] 구현예들은, 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 돕기 위해 수반되는 도면에서 예시된다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 일례의 예시를 포함한다.

도면상의 물체들은 단순성 및 명확성을 위해 예시된 것으로서 반드시 척도에 따라 도시되지는 않았음을, 당업자는 인식할 것이다. 예를 들어, 구현예의 이해 증진을 돕기 위해 도면상의 일부 물체의 치수가 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 많은 태양 및 구현예가 본 명세서에 개시되며 이들은 예시적이며 한정적인 것은 아니다. 본 명세서를 읽은 후에, 당업자는 다른 태양 및 구현예가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

[0019] 구현예들 중 임의의 하나 이상의 구현예의 다른 특징부 및 이득이 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터

명백해질 것이다. 상세한 설명에는 먼저 용어의 정의와 해설이 언급되고, 전개발광 화합물, 전자 소자, 및 마지막으로 실시예가 이어진다.

1. 용어의 정의 및 해설

이하에서 기술되는 구현예의 상세 사항을 다루기 전에, 일부 용어를 정의하거나 또는 해설하기로 한다.

본 명세서에 사용되는 용어 "지방족 고리"는, 비편재된 파이 전자(delocalized pi electron)를 갖지 않는 환형 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 구현예에서, 지방족 고리는 불포화체를 갖지 않는다. 일부 구현예에서, 고리는 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는다.

용어 "알콕시"는 RO- 기를 지칭하며, 여기서 R은 알킬이다.

용어 "알킬"은 하나의 부착점을 갖는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것으로, 선형, 분지형 또는 환형 기를 포함한다. 이 용어는 헤테로알킬을 포함하고자 하는 것이다. 일부 구현예에서, 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

용어 "아릴"은 하나의 부착점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 용어 "방향족 화합물"은 비편재된 파이 전자를 갖는 적어도 하나의 불포화 환형 기를 포함하는 유기 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 이 용어는 탄소 및 수소 원자만을 갖는 방향족 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 용어 아릴은 단일 고리를 갖는 기, 및 단일 결합에 의해 연결될 수 있거나 또는 함께 융합될 수 있는 다중 고리를 갖는 기를 포함한다. 용어 "아릴렌"은 2개의 부착점을 갖는 방향족 탄화수소로부터 유도된 기를 의미하고자 하는 것이다. 일부 구현예에서, 아릴 기는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는다.

용어 "분지형 알킬"은 적어도 하나의 2차 또는 3차 탄소를 갖는 알킬 기를 지칭한다. 용어 "2차 알킬"은 2차 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 기를 지칭한다. 용어 "3차 알킬"은 3차 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 기를 지칭한다. 일부 구현예에서, 분지형 알킬 기는 2차 또는 3차 탄소를 통해 부착된다.

용어 "화합물"은 분자로 이루어진 전기적으로 하전되지 않은 물질을 의미하고자 하는 것으로서, 분자는 추가로 원자로 구성되고, 여기서 원자는 물리적 수단으로 분리할 수 없다. 어구 "인접한"은 소자 내의 층에 대해 사용될 때, 한 층이 다른 층의 바로 옆에 있는 것을 반드시 의미하지는 않는다. 반면에, 어구 "인접한 R 기"는 화학식 내에서 서로 옆에 있는 R 기(즉, 결합에 의해서 연결된 원자 상에 있는 R기)를 지칭하기 위해 사용된다. 용어 "광활성"은 전개발광 및/또는 감광성을 나타내는 임의의 재료를 지칭한다.

접두사 "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 상이한 원자로 치환되었음을 나타낸다. 일부 구현예에서, 상이한 원자는 N, O 또는 S이다.

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

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

달리 표시되지 않는다면, 모든 기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 일부 구현예에서, 치환체는 D, 할라이드, 알킬, 알콕시, 아릴, 및 시아노로 구성된 군으로부터 선택된다.

달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 기술되는 것과 유사하거나 균등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 하기에 기술된다. 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참고 문헌은 원용에 의해 그 전체 내용이 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯하여 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 재료, 방법, 및 실시

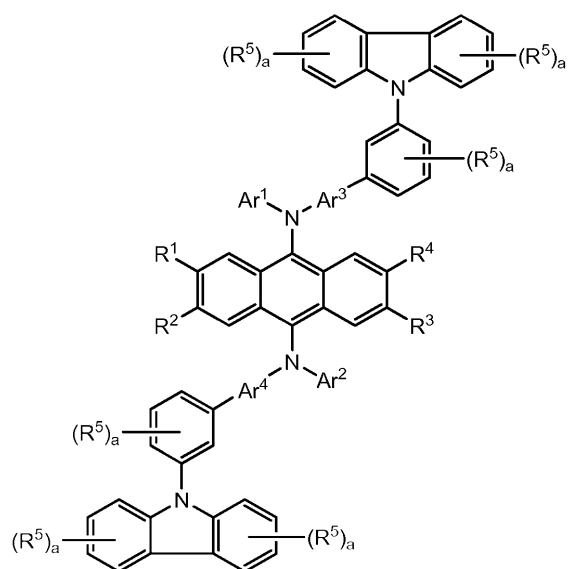
예는 단지 예시적인 것이며 한정하고자 하는 것은 아니다.

전체적으로 IUPAC 번호 체계를 사용하며, 여기서 주기율표의 족은 좌에서 우로 1 내지 18로 번호가 매겨진다 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000).

2. 전계발광 화합물

본 발명의 한 태양은 화학식 I의 화합물이다:

[화학식 I]



여기서,

Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 상이한 아릴이고;

Ar^3 및 Ar^4 는 동일하거나 상이하며, 단일 결합 및 아릴렌으로 구성된 군으로부터 선택되고;

R^1 내지 R^4 는 동일하거나 상이하며, H, D, 알킬, 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

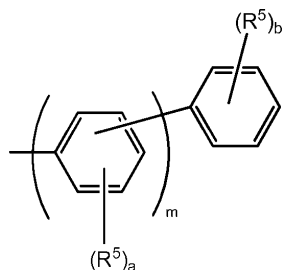
R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이다.

일부 구현예에서, 화합물은 청색 또는 녹색 방출이 가능하다.

일부 구현예에서, $Ar^1 = Ar^2$ 이다. 일부 구현예에서, Ar^1 및 Ar^2 는 나프틸, 나프틸페닐, 페닐나프틸 및 화학식 II를 갖는 기로 구성된 군으로부터 선택된다:

[0046] [화학식 II]



[0047]

[0048] 여기서,

[0049] R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

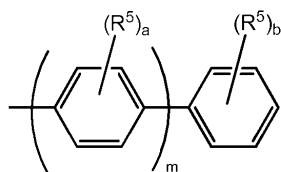
[0050] a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

[0051] b는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 5의 정수이고;

[0052] m은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 6의 정수이다.

[0053] 일부 구현예에서, Ar^1 및 Ar^2 는 화학식 IIa를 가진다:

[0054] [화학식 IIa]



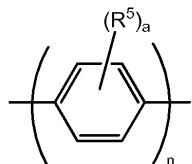
[0055]

[0056] 여기서, R^5 , a, b, 및 m은 상기 정의된 바와 같다.

[0057] 일부 구현예에서, Ar^1 및 Ar^2 는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 및 바이나프틸로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0058] 일부 구현예에서, Ar^3 및 Ar^4 는 단일 결합, 나프틸렌, 나프틸페닐렌, 페닐나프틸렌, 및 화학식 III을 갖는 기로 구성된 군으로부터 선택된다:

[0059] [화학식 III]



[0060]

[0061] 여기서,

[0062] R^5 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0063] a는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수이고;

[0064] n은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 1 내지 6의 정수이다.

[0065] 일부 구현예에서, Ar^3 및 Ar^4 는 각각 단일 결합이다.

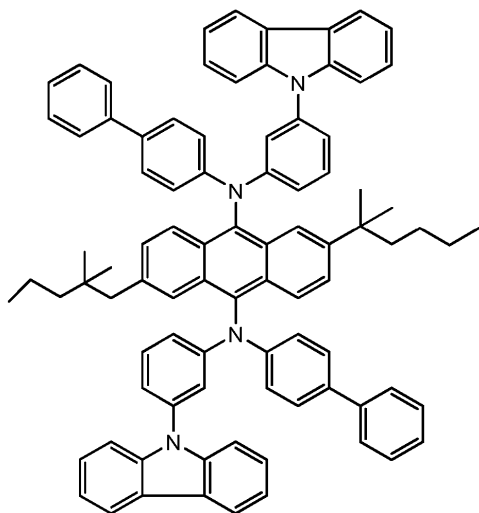
[0066] 일부 구현예에서, $R^1 = R^3$ 이고 $R^2 = R^4$ 이다. 일부 구현예에서, R^1 및 R^3 은 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 및 사이클로알킬로부터 선택된다. 일부 구현예에서, R^2 및 R^4 는 H이다. 일부 구현예에서, $R^1 = R^3 = R^2 = R^4 = H$ 이다.

[0067] 일부 구현예에서, $a = 0$ 이다.

[0068] 일부 구현예에서는, 2개 이상의 상이한 이성질체 형태의 혼합물이 존재한다.

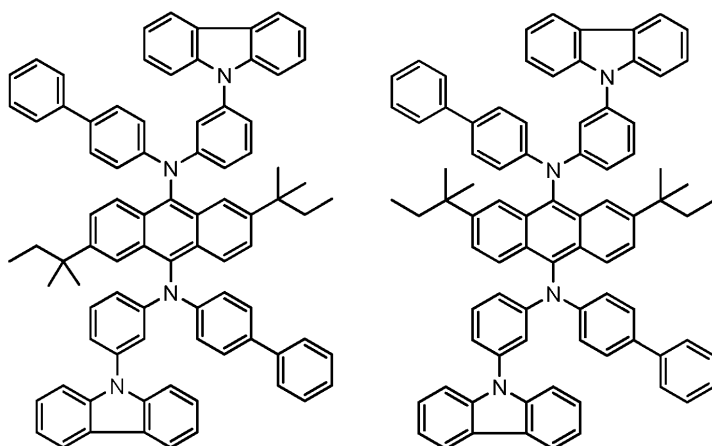
[0069] 화학식 I을 갖는 화합물의 일부 비한정적인 예는 하기 화합물 E1 내지 E5를 포함한다:

[0070] 화합물 E1:



[0071]

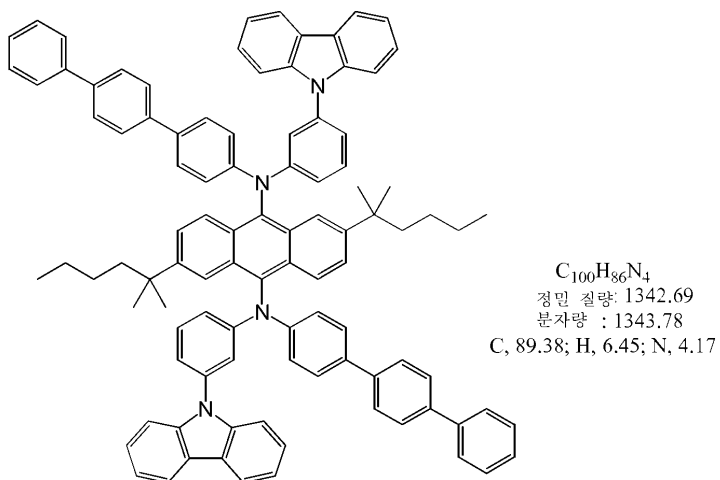
[0072] 화합물 E2 (이성질체 혼합물):



[0073]

[0074]

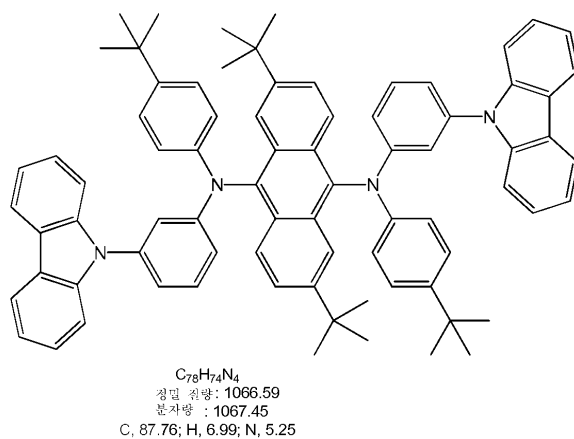
화합물 E3:



[0075]

[0076]

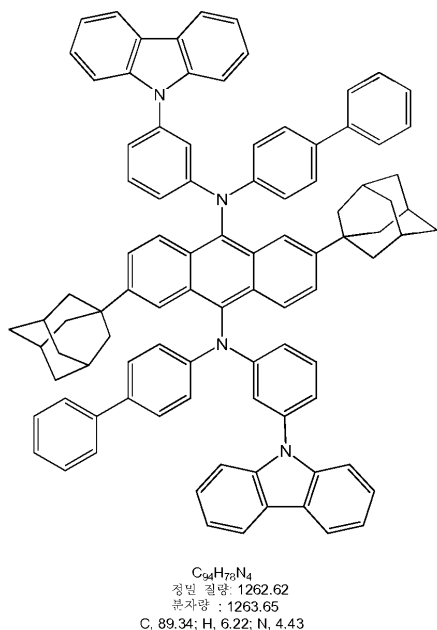
화합물 E4:



[0077]

[0078]

화합물 E5



[0079]

[0080]

공지의 커플링 및 치환 반응에 의해 신규의 화합물을 제조할 수 있다. 예시적인 제조 방법이 실시예에 제공된다.

[0081]

본 명세서에 기술된 화합물은 액체 침착 기술을 사용하여 필름으로 형성할 수 있다. 호스트 매트릭스 중에 분산된 이들 재료의 얇은 필름은 양호한 내지 탁월한 광발광(photoluminescent) 특성 및 청색 또는 녹색 방출을 나타낸다.

[0082]

3. 전자 소자

[0083]

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

[0084]

유기 전자 소자 구조의 일례가 도 1에 도시되어 있다. 소자 (100)는 제1 전기 접촉 층, 애노드 층 (110) 및 제2 전기 접촉 층, 캐소드 층 (160), 및 이들 사이의 광활성 층 (140)을 갖는다. 애노드에 인접하여 완충층 (120)이 있다. 완충층 층에 인접하여, 정공 수송 재료를 포함하는 정공 수송 층 (130)이 있다. 캐소드에 인접하여, 전자 수송 재료를 포함하는 전자 수송 층 (150)이 있을 수 있다. 선택 사양으로서, 소자는 애노드 (110) 옆의 하나 이상의 추가적인 정공 주입 또는 정공 수송 층(도시하지 않음) 및/또는 캐소드 (160) 옆의 하나 이상의 추가적인 전자 주입 또는 전자 수송 층(도시하지 않음)을 사용할 수 있다.

[0085]

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

[0086]

한 구현예에서, 상이한 층은 하기 범위의 두께를 가진다: 애노드 (110)는 500 내지 5000 Å이고, 한 구현예에서는 1000 내지 2000 Å이며; 완충층 층 (120)은 50 내지 2000 Å이고, 한 구현예에서는 200 내지 1000 Å이며; 정공 수송 층 (130)은 50 내지 2000 Å이고, 한 구현예에서는 200 내지 1000 Å이며; 광활성 층 (140)은 10 내지 2000 Å이고, 한 구현예에서는 100 내지 1000 Å이며; 층 (150)은 50 내지 2000 Å이고, 한 구현예에서는 100 내지 1000 Å이며; 캐소드 (160)는 200 내지 10000 Å이고, 한 구현예에서는 300 내지 5000 Å이다. 소자 내의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)의 위치, 즉 소자의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 의존할 것이다.

[0087] 소자 (100)의 응용에 따라, 광활성 층 (140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 적용된 전압에 의해 활성화되는 발광 층, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기 내에서와 같이) 적용된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 광검출기의 예에는 광전도성 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터 및 광전관, 및 광전지가 포함되며, 이들 용어는 문헌[Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다.

[0088] a. 광활성 층

[0089] 화학식 I의 전계발광 화합물은 층 (140)의 광활성 재료로서 유용하다. 이 화합물은 단독으로 사용되거나 호스트 재료와 조합하여 사용될 수 있다.

[0090] 일부 구현예에서, 광활성 층은 화학식 I을 갖는 전계발광 화합물 및 호스트 재료로 본질적으로 구성된다.

[0091] 일부 구현예에서, 호스트는 비스-축합 환형 방향족 화합물이다.

[0092] 일부 구현예에서, 호스트는 안트라센 유도체 화합물이다. 일부 구현예에서, 화합물은 하기 화학식을 갖는다:

[0093] $An - L - An$

[0094] 여기서,

[0095] An은 안트라센 부분이고;

[0096] L은 2가 연결기이다.

[0097] 이러한 화학식의 일부 구현예에서, L은 단일 결합, -O-, -S-, -N(R)-, 또는 방향족 기이다. 일부 구현예에서, An은 모노- 또는 다이페닐안트릴 부분이다.

[0098] 일부 구현예에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:

[0099] $A - An - A$

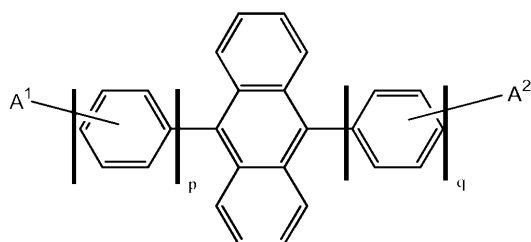
[0100] 여기서,

[0101] An은 안트라센 부분이고;

[0102] A는 각각의 경우에 동일하거나 상이한 방향족 기이다.

[0103] 일부 구현예에서, A기는 안트라센 부분의 9- 및 10-위치에 부착된다. 일부 구현예에서, A는 나프틸, 나프틸페닐렌, 및 나프틸나프틸렌으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서 화합물은 대칭이고, 일부 구현예에서 화합물은 비대칭이다.

[0104] 일부 구현예에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:



[0105]

[0106] 여기서,

[0107] A^1 및 A^2 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, 방향족 기, 알킬 기 및 알켄일 기로 구성된 군으로부터 선택되거나, A가 하나 이상의 융합된 방향족 고리를 나타낼 수 있고;

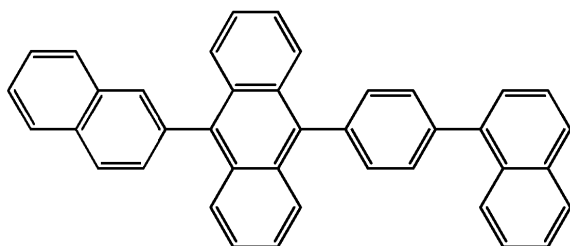
[0108] p 및 q는 동일하거나 상이하며, 1 내지 3의 정수이다.

[0109] 일부 구현예에서, 안트라센 유도체는 비대칭이다. 일부 구현예에서, p = 2이고 q = 1이다.

[0110] 일부 구현예에서, A^1 및 A^2 중 적어도 하나는 나프틸 기이다. 일부 구현예에서는, 추가적인 치환체가 존재한다.

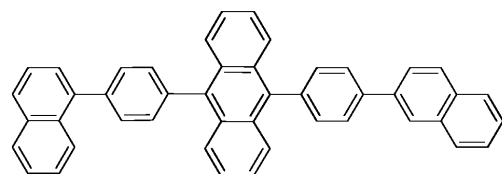
[0111] 일부 구현예에서, 호스트는

[0112] H1



[0113] ,

[0114] H2



[0115] ,

[0116] 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0117] 화학식 I의 화합물은, 광활성 층에서 방출성 도판트(emissive dopant)로서 유용할 뿐 아니라, 광활성 층(140)의 다른 방출성 도판트를 위한 전하 전달 호스트(charge carrying host)로서 또한 작용할 수 있다.

[0118] b. 기타 소자 층

[0119] 소자 내의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.

[0120] 애노드 (110)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 광투과성이라면, 12, 13 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물이 일반적으로 사용된다. 애노드 (110)는 문헌["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer, " Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기술된 바와 같이 폴리아닐린과 같은 유기 재료를 또한 포함할 수 있다. 발생된 광을 관찰할 수 있도록 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 바람직하게는 적어도 부분적으로 투명하다.

[0121] 완충제 층 (120)은 완충제 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. 완충제 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있다. 완충제 재료는 증착되거나, 또는 용액, 분산액, 현탁액, 에멀전, 콜로이드 혼합물 또는 다른 조성물의 형태일 수 있는 액체로부터 침착될 수 있다.

[0122] 완충제 층은 종종 양성자성 산으로 도핑되는 중합체 재료, 예를 들어 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT)으로 형성될 수 있다. 양성자성 산은, 예를 들어 폴리(스티렌설포산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산) 등일 수 있다.

[0123] 완충제 층은 전하 수송 화합물 등, 예를 들어 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아폴발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)을 포함할 수 있다.

[0124] 일부 구현예에서, 완충제 층은 적어도 하나의 전기 전도성 중합체 및 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체를 포함한다. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개 미국 특허 출원 제2004-0102577호, 제2004-0127637호, 및 제2005/205860호에 기술되어 있다.

[0125] 층(130)을 위한 정공 수송 재료의 예는, 예를 들어, 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체는 양자

모두 사용 가능하다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는, N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민(TPD), 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로헥산(TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민(ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA), a-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌(TPS), p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존(DEH), 트라이페닐아민(TPA), 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP), 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린(PPR 또는 DEASP), 1,2-트렌스-비스(9H-카바졸-9-일)사이클로부탄(DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TTB), N,N-비스(나프탈렌-1-일)-N,N-비스-(페닐)벤지딘(α -NPB), 및 포르피린계 화합물, 예를 들어 구리 프탈로시아닌이다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)-폴리실란, 및 폴리아닐린이다. 상기 언급한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다. 일부 경우에는, 트라이아릴아민 중합체, 특히 트라이아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다. 가교결합성 정공 수송 중합체의 예는, 예를 들어, 공개 미국 특허 출원 제2005-0184287호 및 공개 PCT 출원 제WO 2005/052027호에서 확인할 수 있다. 일부 구현예에서, 정공 수송 층은 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이에탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실릭-3,4,9,10-다이엔하이드라이드와 같은 p-도판트로 도핑된다.

- [0126] 층 150에 사용될 수 있는 추가적인 전자 수송 재료의 예는, 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들어 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄(Alq_3); 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(파라-페닐-페놀레이토)알루미늄(III)(BAIQ); 및 아졸 화합물, 예를 들어 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸(PBD) 및 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠(TPBI); 퀴놀살린 유도체, 예를 들어 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴놀살린; 페난트롤린 유도체, 예를 들어 9,10-다이페닐페난트롤린(DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(DDPA); 및 그의 혼합물을 포함한다. 전자-수송 층은 또한, Cs 또는 다른 알칼리 금속과 같은 n-도판트로 도핑될 수 있다. 층 (150)은 전자 수송을 촉진할 뿐만 아니라, 또한 층 계면에서 여기자 켄칭(quenching of the exciton)을 방지하는 격납 층(confinement layer) 또는 완충층 층의 역할을 하는 양자 모두의 기능을 할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 촉진하고 여기자 켄칭을 감소시킨다.
- [0127] 캐소드 (160)는 전자 또는 음전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Cs), 2족(알칼리 토) 금속, 12족 금속(희토류 원소 및 란타늄 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그의 조합을 사용할 수 있다. 작동 전압을 낮추기 위하여, Li- 또는 Cs-포함 유기금속 화합물, LiF, CsF, 및 Li_2O 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침착시킬 수 있다.
- [0128] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 주입되는 양전하의 양을 제어하고/하거나 층의 밴드갭 매칭(band-gap matching)을 제공하거나 또는 보호 층으로서 작용하는 층(도시되지 않음)이 애노드 (110)와 완충층 층 (120) 사이에 있을 수 있다. 본 기술 분야에 공지된 층, 예를 들어 구리 프탈로시아닌, 규소 옥시-니트라이드, 플루오로탄소, 실란, 또는 Pt와 같은 금속의 초박층(ultra-thin layer)을 사용할 수 있다. 대안적으로, 애노드 층 (110), 활성 층 (120), (130), (140), 및 (150), 또는 캐소드 층 (160)의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 담체 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층의 재료의 선정은 바람직하게는, 방출체 층 내의 양전하 및 음전하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정한다.
- [0129] 각각의 기능성 층은 하나 초과와 층으로 구성될 수 있는 것으로 이해된다.
- [0130] 소자는 적합한 기재 상에 개별 층을 순차적으로 증착하는 것을 포함하는 다양한 기술에 의해 제조될 수 있다. 유리, 플라스틱 및 금속과 같은 기재를 사용할 수 있다. 열증발, 화학 증착 등과 같은 관용적인 증착 기술을 사용할 수 있다. 대안적으로, 유기 층은 스핀 코팅, 침지 코팅, 롤-투-롤 기술, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 관용적인 코팅 또는 인쇄 기술을 사용하여 적합한 용매 층의 용액 또는 분산액으로부터 적용할 수 있다.
- [0131] 본 발명은 또한 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 적어도 하나의 활성 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것으로, 소자의 적어도 하나의 활성 층은 화학식 I의 크리스텐 화합물을 포함한다. 소자는 종종 추가적인 정공 수송 층 및 전자 수송 층을 갖는다.
- [0132] 고효율 LED를 성취하기 위하여, 정공 수송 재료의 HOMO (최고 점유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 애노드의 일

합수와 정렬되며, 전자 수송 재료의 LUMO (최저 비점유 분자 궤도함수)는 바람직하게는 캐소드의 일함수와 정렬된다. 재료들의 화학적 상용성 및 승화 온도 또한 전자 및 정공 수송 재료를 선택하는 데 있어서 중요한 고려 사항이다.

[0133] 본 명세서에 기술된 크리스탈 화합물로 제조된 소자의 효율은 소자 내의 다른 층을 최적화함으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더 효율적인 캐소드를 사용할 수 있다. 작동 전압의 감소를 유발하거나 또는 양자 효율을 증가시키는 형상화된 기재 및 신규한 정공 수송 재료 또한 적용 가능하다. 추가적인 층을 또한 부가하여 다양한 층의 에너지 준위를 맞추고 전계발광을 촉진할 수 있다.

[0134] 본 발명의 화합물은 종종 형광성 및 광발광성이며, OLED 이외의 응용, 예를 들어, 생물검정(bioassay)에서의 산소 감응 지시약 및 형광 지시약으로서 유용할 수 있다.

[0135] 실시예

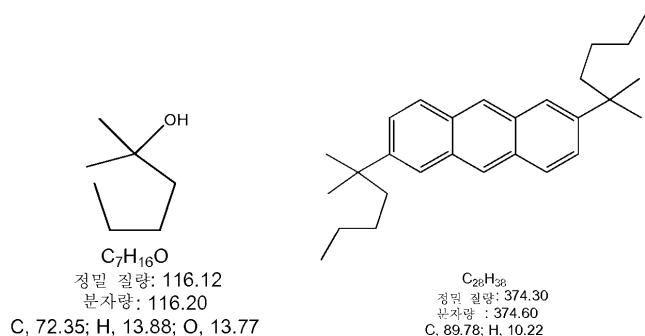
[0136] 하기 실시예는 본 발명의 소정 특징부 및 이점을 설명한다. 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 것으로서, 한정하고자 하는 것은 아니다. 달리 표시되지 않는 한 모든 백분율은 중량 기준이다.

[0137] 실시예 1

[0138] 본 실시예는 화합물 E1의 제조를 설명한다.

[0139] 1A: 2,6- 및 2,7-다이-(2-메틸-2-헥실)-9,10-다이브로모안트라센의 제조

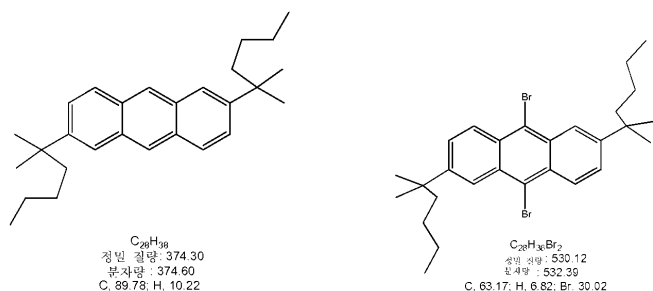
[0140] 35 g(300 mM)의 2-메틸-2-헥산을 및 17.8 g의 안트라센(100 mM)을 50 mL의 트라이플루오로아세트산과 함께 취하여 질소 하에 밤새 환류시킨다. 용액은 신속하게 갈색으로 어두워지며, 농후한 백색의 오일성 재료가 부유한다. 실온으로 냉각시키고, 질소 스트림 하에 증발시켜 메틸렌 클로라이드 내로 추출한다. 유기 층을 분리하여 무수 마그네슘 설페이트 상에서 건조시키고 증발 건조시킨다. 생성된 고체를 실리카 컬럼을 통해 헥산으로 추출하여 옅은 황색 용액을 회수한다. 농후한 황색 오일이 되도록 증발시키고 아세톤/메탄올로부터 천천히 냉각시킴으로써 재결정하여 미색(off white) 결정질 고체를 생성시킨다.



[0141]

[0142] 다이클로로메탄 중의 NMR은 목적 산물과 일치한다. 메탄올/아세톤으로부터 다시 재결정한다. 미량의 2,7-다이헥실화 산물이 존재하며, 재결정으로부터의 모액에는 이 산물이 풍부하다. 2,6 이성질체 재료는 융점이 낮은 고체이며 헥산에 매우 가용성이다.

[0143] 6.0 g(16 mM)의 순수한 2,6-다이-2-메틸헥실-안트라센을 취하여 100 mL의 다이클로로에탄에 넣고 2.10 mL의 브롬(40 mM)을 실온에서 4 hr에 걸쳐 교반 중에 적가한다. 4 시간 동안 교반한 후에 물에 붓고 소듐 설페이트를 첨가하여 잔류하는 브롬을 소모시킨다. 메틸렌 클로라이드 내로 추출하여 유기 층을 무수 마그네슘 설페이트 상에서 건조시킨다. 생성된 재료를 메틸렌 클로라이드 용리액을 사용하는 알루미늄 컬럼에 통과시킨 후에 증발시키고 메탄올을 첨가하여 옅은 황색 고체를 침전시킨다. ~7.2 g이 수득된다.



[0144]

[0145]

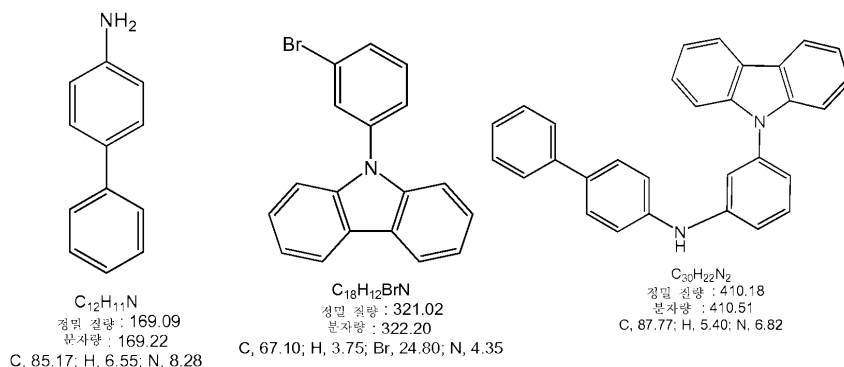
클로로포름 중의 NMR 스펙트럼은, 시재료 안트라센으로부터 잔류하는 미량의 2,7 이성질체를 동반하는 목적하는 다이브로마이드와 일치한다.

[0146]

1B: N-4-바이페닐, N-3-(9-카바졸일)페닐아민의 제조

[0147]

글러브 박스 내에서 3.4 g의 4-바이페닐아민(0.02 M)을 취하고 6.5 g의 9-(3-브로모페닐)-카바졸(0.02 M)을 첨가한다. 0.2 g의 Pd2DBA3(0.216 mM), 0.088 g의 P(t-Bu)3(0.432 mM) 및 2.0g의 t-BuONa를 첨가하고 25 ml의 톨루엔에 모두 용해시킨다. 촉매 재료를 첨가하면 약한 발열이 있다. 글러브 박스 내의 맨틀에서



[0148]

[0149]

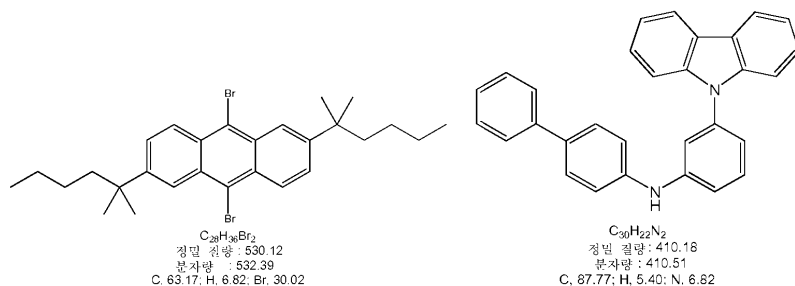
질소 하에 80℃로 1 hr 동안 어두운 갈색 용액(농후)으로서 가열한다. 냉각시키고, 톨루엔으로 용리하는 실리카 크로마토그래피로 워크업하여 밝은 자주색/청색 PL을 동반하는 옅은 갈색 용액을 수집한다. 질소 중에 증발시켜 부피를 줄이고 메탄올 및 아세톤을 첨가하여 미색 재료를 결정화한다. 이 재료는 건조된 경우 융점이 낮은 결정질 고체이다. ~8 g이 수집된다. NMR 분석에 의해 예상 구조가 확인된다.

[0150]

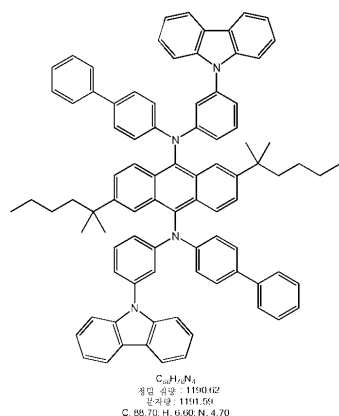
1C: 화합물 E1의 제조

[0151]

글러브 박스 내에서 2.65 g의 2,6-다이-2-메틸헥실-9,10-다이브로모안트라센(5 mM)을 취하고 4.15 g(10 mM)의 N-4-바이페닐, N-3-(9-카바졸일)-페닐-아민 및 1.0 g의 t-BuONa(10 mM)를 100 ml의 톨루엔과 함께 첨가한다. 10 ml의 톨루엔에 용해된 0.17 g의 P(t-Bu)3(0.8 mM), 0.4 g의 Pd2DBA3(0.4 mM)를 첨가한다. 모두 혼합되면 용액이 천천히 발열하며 황갈색이 된다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1 hr 동안 80℃에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, ~80℃에 달하면 뚜렷한 녹색 발광을 동반하는 어두운 황녹색이 된다. 실온에서 밤새 교반한다. 냉각시켜 글러브 박스로부터 수거하고 메틸렌 클로라이드로 용리하는 실리카 플러그를 통해 여과함으로써 워크업한다.



산물:

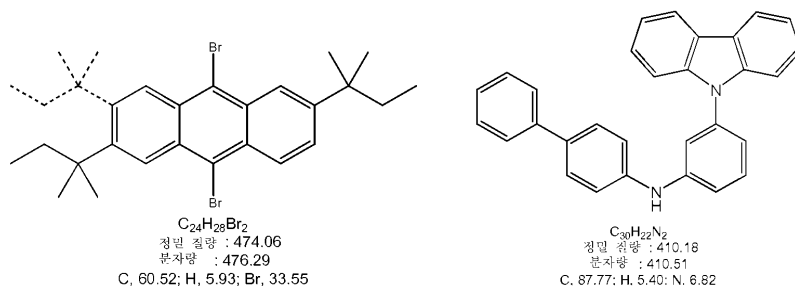


산성 알루미나 크로마토그래피 컬럼(다이클로로메탄을 용리액으로 사용함)에 통과시키고, 증발 및 아세톤/메탄올 첨가에 의해 ~0.6 g의 황색 결정질 고체를 수집한다. 톨루엔에 재용해시키고, 50% 헥산/톨루엔으로 용리하는 실리카에 통과시킨 후에, 최종 정제로서 동일한 용리액을 사용하는 염기성 알루미나에 다시 통과시킨다. 생성된 재료는 매우 가용성이며, NMR은 예상 산물과 일치한다.

실시예 2.

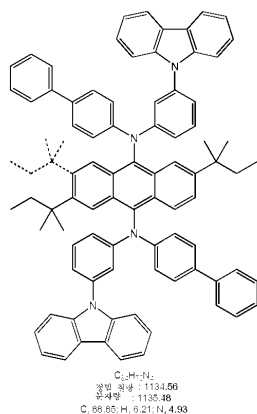
본 실시예는 화합물 E2의 제조를 설명한다.

2-메틸-2-헥산을 대신에 2-메틸-2-부탄올을 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1A에서와 같이 다이알킬-다이브로모안트라센을 제조하여 2,6 및 2,7 다이알킬화 재료의 혼합물로서 단리하였다. 질소 충전된 글러브 박스 내에서 이 혼합물 0.477 g(1 mM)을 0.85 g(2 mM)의 N-4-바이페닐, N-3-(9-카바졸일)-페닐-아민(Ex. 1B) 및 0.2 g의 t-BuONa(2 mM)에 10 mL의 혼합 자일렌과 함께 첨가하였다. 10 mL의 자일렌에 용해된 0.04 g의 P(t-Bu)₃(0.2 mM), 0.1 g의 Pd2DBA3(0.1 mM)를 첨가한다. 모두 혼합되면 용액이 천천히 발열하며 황갈색이 된다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1 hr 동안 110°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, ~80°C에 달하면 뚜렷한 녹색 발광을 동반하는 어두운 황녹색이 된다. 실온에서 밤새 교반한다. 냉각시켜 글러브 박스로부터 수거하고 메틸렌 클로라이드로 용리하는 실리카 플러그를 통해 여과함으로써 워크업한다.



[0160]

산물:



[0161]

[0162]

산물을 알루미나 컬럼(다이클로로메탄을 사용함)에 통과시키고 증발 및 아세톤/메탄을 첨가에 의해 ~0.1 g의 산물을 황색의 유리질 고체로서 수집하였다. 톨루엔에 재용해시키고 산성 알루미나에 통과시켜 가장 천천히 통과하는 녹색 광발광 밴드를 단리한다. 단리된 고체를 nmr에 보내어 2,6 및 2,7 이성질체 및 안트라센-C-N 결합 회전이성질체의 혼합물로서 예상 산물을 확인한다.

[0163]

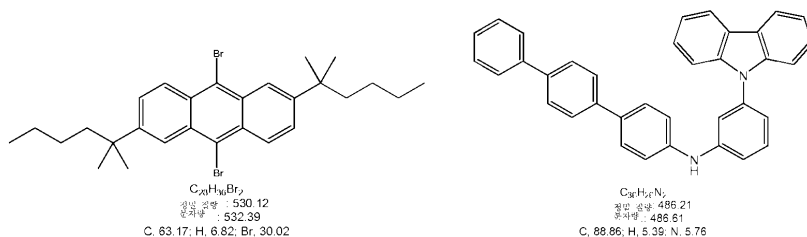
실시예 3

[0164]

본 실시예는 화합물 E3의 제조를 설명한다.

[0165]

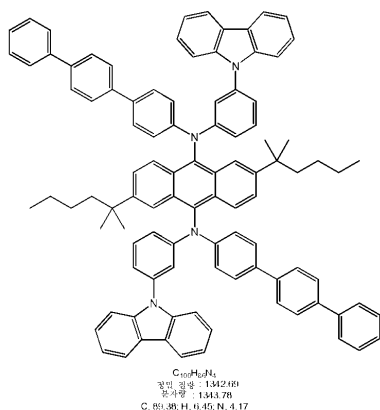
질소 충전된 글러브 박스 내에서 0.53 g의 2,6-다이-2-메틸-2-헥실-9,10-다이브로모안트라센(1 mM)(실시예 1A)을 취하고 1.0 g(2.1 mM)의 N-4-p-터페닐, N-3-(9-카바졸일)-페닐-아민(4-바이페닐아민 대신에 4-p-터페닐아민을 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1B에서와 같이 제조됨) 및 0.22 g의 t-BuONa(2.2 mM)를 30 ml의 톨루엔과 함께 첨가한다. 10 ml의 톨루엔에 용해된 0.09 g의 P(t-Bu)₃(0.4 mM) 및 0.2 g의 Pd2DBA3(0.2 mM)를 첨가한다. 모두 혼합되면 용액이 천천히 발열하며 황갈색이 된다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1 hr 동안 80℃에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, ~80℃에 달하면 뚜렷한 녹색 발광을 동반하는 어두운 황녹색이 된다. 80℃에서 4 hr 동안 교반한다. 냉각시켜 글러브 박스로부터 수거하고 톨루엔/메틸렌 클로라이드로 용리하는 실리카/셀라이트 플러그를 통해 여과함으로써 워크업한다.



[0166]

[0167]

산물:



[0168]

[0169]

실리카/염기성-알루미나/플로리실 컬럼(다이클로로메탄 및 톨루엔을 사용함)에 통과시키고, 증발 및 아세톤/메탄올의 첨가에 의해 ~1.1 g의 황색 결정질 고체를 수집한다. 생성된 재료는 다이클로로메탄에 매우 가용성이고 톨루엔에 보통으로 가용성이다. 분자는 안트라센-C-N 결합 주위에 매우 제한된 회전을 가짐으로써 NMR 시간 척도상 회전이성질체를 유발하는 것으로 나타나지만, 다이클로로메탄 중의 NMR에 의해 예상 구조가 확인된다.

[0170]

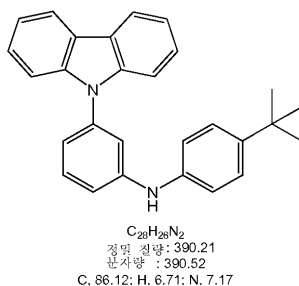
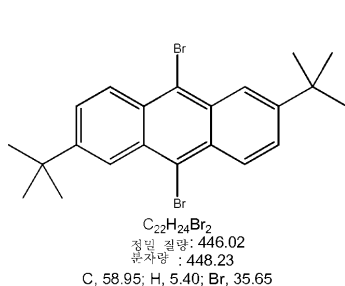
실시예 4

[0171]

본 실시예는 화합물 E4의 제조를 설명한다.

[0172]

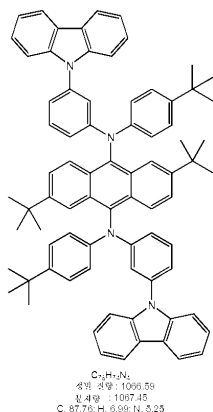
글러브 박스 내에서 0.45 g의 2,6-다이-*t*-부틸-9,10-다이브로모안트라센(1 mM)(2-메틸-2-헥산올 대신에 *t*-부탄올을 사용하여 상기 실시예 1A에서와 같이 제조됨)을 취하고 0.8 g(2 mM)의 4-*t*-부틸페닐, *N*-4-*t*-부틸-페닐, *N*-3-(9-카바졸일)-페닐-아민(4-바이페닐아민 대신에 4-*t*-부틸아민을 사용하여 실시예 1B에서와 같이 제조됨) 및 0.2 g의 *t*-BuONa(2 mM)를 40 ml의 톨루엔과 함께 첨가한다. 10 ml의 톨루엔에 용해된 0.07 g의 $P(t-Bu)_3$ (0.3 mM) 및 0.15 g의 Pd2DBA3(0.15 mM)를 첨가한다. 모두 혼합되면 용액이 천천히 발열하며 황갈색이 된다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1 hr 동안 80°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, ~80°C에 달하면 뚜렷한 녹색 발광을 동반하는 어두운 황녹색이 된다. 냉각시켜 글러브 박스로부터 수거하고 톨루엔으로 용리하는 염기성 알루미나 플러그를 통해 여과함으로써 워크업한다.



[0173]

[0174]

산물:



[0175]

[0176]

생성된 톨루엔 용액은 밝은 황색이었으며, 이어서 톨루엔 용리액을 사용하는 플로리실* 컬럼에 통과시키고 증발 및 메탄올 첨가에 의해 ~0.9 g의 밝은 황색 결정질 고체를 수집하였다. 다이클로로메탄 중의 nmr에 의해 예상 구조가 확인된다. 이 재료는 매우 가용성이며 용액 PL에서 푸르스름한 녹색으로 나타난다. NMR에서는, 안트라센-C-N 결합 주위의 회전이 약간 제한되어 NMR 시간 척도상의 회전이성질체가 유발되는 것으로 나타난다.

[0177]

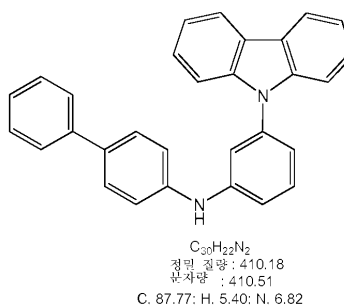
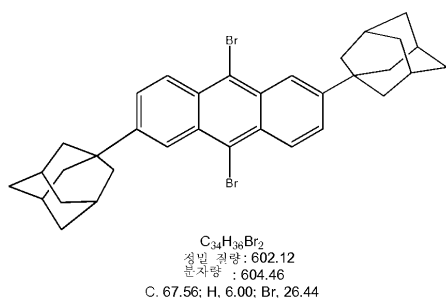
실시예 5

[0178]

본 실시예는 화합물 E5의 제조를 설명한다.

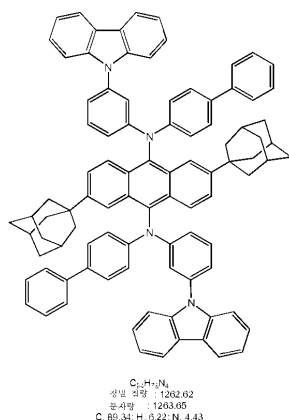
[0179]

글러브 박스 내에서 0.94 g의 2,6-(1-아다만틸)-9,10-다이브로모안트라센(1.5 mM)(2-메틸-2-헥산을 대신에 1-아다만틸을 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1A에서와 같이 제조됨)을 취하고 1.25 g(3.1 mM)의 N-4-바이페닐, N-3-(9-카바졸일)-페닐-아민(Ex. 1B) 및 0.32 g의 t-BuONa(3.3 mM)를 10 ml의 톨루엔과 함께 첨가한다. 톨루엔에 용해된 0.06 g의 P(t-Bu)₃(0.30 mM), 0.15 g의 Pd2DBA3(0.15 mM)를 첨가한다. 글러브 박스 내의 맨틀에서 질소 하에 1 hr 동안 80°C에서 혼합 및 가열한다. 용액은 즉시 어두운 자주색이 되나, ~80°C에 달하면 약한 녹색 발광을 동반하는 어두운 적갈색이 된다. 냉각시켜 글러브 박스로부터 수거하고 톨루엔 및 클로로포름으로 용리하는 염기성 알루미늄 플러그를 통해 여과함으로써 워크업한다. 산물은 황색이며 난용성(poorly soluble)이다. 톨루엔 및 염기성 알루미늄을 사용하는 속슬렛 추출로부터 녹색 발광 재료가 진황색 용액으로서 용리된다. 증발시켜 부피를 줄이고 메탄올을 첨가하여 황녹색 PL을 동반하는 오렌지색 고체를 ~0.5 g의 수율로 침전시킨다. 톨루엔 중의 TLC에는, 용매 전선에 전개되는 녹색의 단일 반점이 나타난다. 이 재료는 톨루엔에 매우 난용성이다.



[0180]

[0181] 산물:



[0182]

[0183] 오렌지색 고체를 수집하고, 헥산 중의 10% DCM으로 용리하는 실리카 상에서 다시 크로마토그래피 분리하여, 녹색 PL을 동반하는 오렌지색 황색 밴드 앞의 일련의 밝은 청색 밴드들을 용리시킨다. 10% DCM을 사용하는 플로리실* 상에서 다시 크로마토그래피 분리하여 단 0.35 g의 황색 오렌지색 고체를 수득한다. 다이클로로메탄 중의 밝은 녹색 PL 용액으로서 NMR에 보낸다. NMR에서는 아민 기의 부자유 회전(hindered rotation)이 나타나지 않으며, 약간의 2,7-다이아다만틸 이성질체가 존재하는 것으로 나타난다.

[0184] 실시예 6

[0185] 본 실시예는 녹색 방출을 갖는 소자의 제작 및 성능을 보여준다. 하기 재료를 사용하였다:

[0186] 애노드 = 인듐 주석 산화물(50 nm)

[0187] 완충층 = 완충층 1(50 nm), 이는 전기 전도성 중합체 및 중합체성 불소화 설폰산의 수성 분산액이다. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개 미국 특허 출원 제US 2004/0102577호, 제US 2004/0127637호, 및 제US 2005/0205860호에 기술되어 있다.

[0188] 정공 수송층 = HT-1, 바이-나프탈렌 중합체(20 nm)

[0189] 광활성층 = 호스트 H1 및 도판트(60 nm). 도판트 및 비율은 표에 제공된다.

[0190] 전자 수송층 = 금속 퀴놀레이트 유도체(10 nm)

[0191] 캐소드 = CsF/Al(0.7/100 nm)

[0192] 용액 가공 및 열증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 썬 필름 디바이스즈, 인코포레이티드(Thin Film Devices, Inc)로부터의 패터닝된 인듐 주석 산화물(ITO: indium tin oxide) 코팅 유리 기재를 사용하였다. 이러한 ITO 기재는 시트 저항이 30 ohm/square이고 광투과율이 80%인 ITO로 코팅된 코닝(Corning) 1737 유리를 기제로 한다. 패터닝된 ITO 기재를 수성 세제 용액 중에서 초음파로 세정하고 증류수로 행구었다. 그 후, 패터닝된 ITO를 아세톤 중에서 초음파로 세정하고, 아이소프로판올로 행구고, 질소 스트림에서 건조하였다.

[0193] 소자 제작 직전에, 세정되고 패터닝된 ITO 기재를 UV 오존으로 10분 동안 처리하였다. 냉각 직후에, 완충층 1의 수성 분산액을 ITO 표면 위에 스핀 코팅하고 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후, 기재를 이어서 정공 수송 재료의 용액으로 스핀 코팅한 다음, 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후, 발광층 용액으로 기재를 스핀 코팅하고, 가열하여 용매를 제거하였다. 기재를 마스크하고, 진공 챔버에 넣었다. 열증발에 의해 ZrQ 층을 침착시키고, 이어서 LiF의 층을 침착시켰다. 이어서, 진공 중에 마스크를 바꾸고 열증발에 의해 Al의 층을 침착시켰다. 챔버를 통기시키고, 유리 덮개, 건조제, 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다.

[0194] OLED 샘플을 그의 (1) 전류-전압(I-V) 곡선, (2) 전계발광 방사휘도(electroluminescence radiance) 대 전압, 및 (3) 전계발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 특성화하였다. 3 가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 제어하였다. 소정 전압에서의 소자의 전류 효율(current efficiency)은, 소자를 작동하는 데 필요한 전류 밀도로 LED의 전계발광 방사휘도를 나눔으로써 결정한다. 단위는 cd/A이다. 전력 효율(power efficiency)은

전류 효율을 작동 전압으로 나눈 것이다. 단위는 lm/W이다. 결과는 표 1에 제공된다.

표 1

소자 결과							
Ex.	도판트	비율	cd/A	EQE (%)	PE (lm/W)	색 (x, y)	T50
6-1	E1	13:1	24.5	7.3	18.9	(0.226, 0.633)	199,551
6-2	E1	5:1	24.2	7.0	19.1	(0.243, 0.647)	185,609
6-3	E3	13:1	22.2	6.5	17.0	(0.232, 0.637)	178,272

비율 = 호스트 대 도판트의 중량비; CE = 전류 효율; EQE = 외부 양자 효율(external quantum efficiency); PE = 전력 효율; CIE_x 및 CIE_y는 C.I.E. 색도 스케일(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 색 좌표이고; T50은 초기 휘도의 50%에 도달하는 시간(1000 cd/m²의 초기 휘도로부터)을 시간 단위로 나타낸다.

[0195]

[0196]

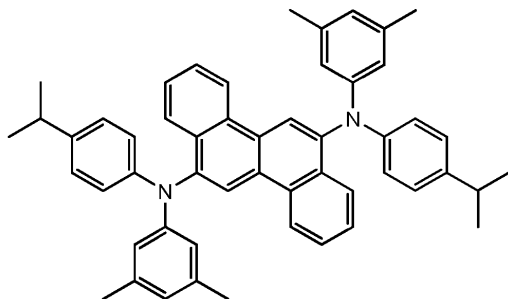
실시예 7

[0197]

본 실시예는 상이한 구조를 갖는 소자의 제작 및 성능을 보여준다.

[0198]

전자 수송 층의 침착에 앞서 추가적인 층을 형성시키는 점을 제외하고는, 실시예 6에 기술된 바와 같이 소자를 제조하였다. 이 층은 H1 및 하기에 나타낸 크리센 유도체의 6:1 비율의 증착에 의해 형성되었다:



[0199]

[0200]

결과는 하기의 표 2에 제공된다.

표 2

소자 결과

Ex.	도판트	비율	cd/ A	EQE (%)	PE (lm/W)	색 (x,y)	T50
7-1	E1	13:1	22.4	7.0	16.6	(0.222, 0.594)	365237
7-2	E4	13:1	23.3	7.1	17.4	(0.234, 0.607)	215039

비율 = 호스트 대 도판트의 중량비; CE = 전류 효율; EQE = 외부 양자 효율; PE = 전력 효율; CIE_x 및 CIE_y는 C.I.E. 색도 스케일(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 색 좌표이고; T50은 초기 휘도의 50%에 도달하는 시간(1000 cd/m²의 초기 휘도로부터)을 시간 단위로 나타낸다.

[0201]

[0202]

전반적인 기술 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 기술된 것에 부가하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 유의해야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

[0203]

상기 명세서에서, 개념들이 특정 구현예를 참조하여 기술되었다. 그러나, 당업자는 하기의 특허청구범위에 개시되는 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.

[0204]

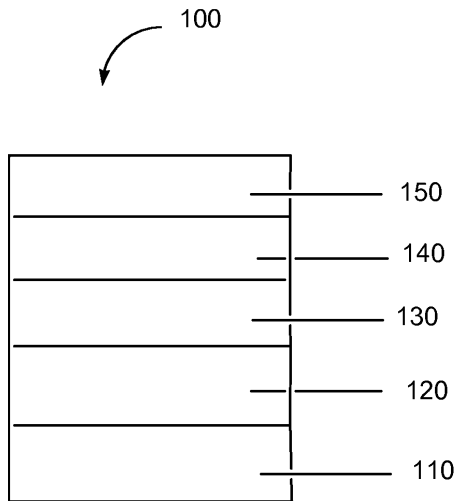
이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 구현예에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0205]

소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 구현예들과 관련하여 본 명세서에서 기술되고, 단일 구현예와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 구현예와 관련하여 기술된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 추가로, 범위로 언급된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：用于发光应用的葱化合物		
公开(公告)号	KR101496509B1	公开(公告)日	2015-02-26
申请号	KR1020117016684	申请日	2009-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
当前申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
[标]发明人	HERRON NORMAN 헤론노만 GAO WEIYING 가오웨이잉 FENNIMORE ADAM 펜니모어아담 GUIDRY MARK A 귀드리마크에이		
发明人	헤론,노만 가오,웨이잉 펜니모어,아담 귀드리,마크,에이.		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/006 H01L51/0072 H05B33/10 H05B33/14 H01L51/5012 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029		
代理人(译)	Yangyoungjun 金荣 Yangyounghwan		
优先权	61/138989 2008-12-19 US		
其他公开文献	KR1020110111414A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及可用于电致发光应用的葱衍生物。对于包括导体的电子设备。这也意味着活性层是葱油

