



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0091089
(43) 공개일자 2018년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07F 15/0033 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7019942
(22) 출원일자(국제) 2016년12월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2016/053934
(87) 국제공개번호 WO 2017/103584
국제공개일자 2017년06월22일
(30) 우선권주장
1522147.6 2015년12월15일 영국(GB)

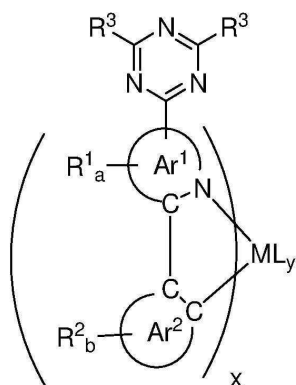
(71) 출원인
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국, 피이29 2엑스지, 캠브리지셔,
고드맨체스터, 카디널 웨이, 카디널 파크 유닛 12
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
험프리스 마틴
영국 피이29 2엑스지 캠브리지셔 고드맨체스터 카
디널 웨이 카디널 파크 유닛 12 캠브리지 디스플
레이 테크놀로지 리미티드
타란 윌리엄
영국 피이29 2엑스지 캠브리지셔 고드맨체스터 카
디널 웨이 카디널 파크 유닛 12 캠브리지 디스플
레이 테크놀로지 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유기 발광 화합물

(57) 요약

하기 화학식 (I)의 화합물이 개시된다:



(I)

상기 식에서,

M은 전이 금속이고;

Ar¹은 5원 또는 6원 헤테로아릴 고리 또는 다환형 헤테로방향족 기이고;

Ar²는, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 2개 이상의 고리를 포함하는 다환형 기이고;

Ar¹ 및 Ar²는, 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있고;

L은 리간드이고;

x는 1 이상이고;

(뒷면에 계속)

a, b 및 y는 각각 0 또는 양의 정수이고;

R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 치환기이고;

(i) Ar^1 은 다환형 헤테로방향족 기이거나; (ii) Ar^1 은 5원 또는 6원 헤테로아릴 고리이고, Ar^2 는, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 3개 이상의 고리를 포함하는 다환형 기이다.

상기 화합물은 유기 발광 장치에서 적외선 발광 물질로서 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0085 (2013.01)

C09K 2211/185 (2013.01)

(72) 발명자

이슬람 나즈물

영국 피이29 2엑스지 캠프리지셔 고드맨체스터 카
디널 웨이 카디널 파크 유닛 12 캠프리지 디스플레이
이 테크놀로지 리미티드

킹 시몬

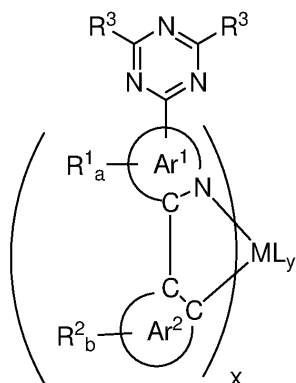
영국 피이29 2엑스지 캠프리지셔 고드맨체스터 카
디널 웨이 카디널 파크 유닛 12 캠프리지 디스플레이
이 테크놀로지 리미티드

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 화합물:



(I)

상기 식에서,

M은 전이 금속이고;

Ar¹은 5원 또는 6원 헤테로아릴 고리 또는 다환형 헤테로방향족 기이고;

Ar²는, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 2개 이상의 고리를 포함하는 다환형 기이고;

Ar¹ 및 Ar²는, 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있고;

L은 리간드이고;

x는 1 이상이고;

y는 0 또는 양의 정수이고;

a는 0 또는 양의 정수이고;

b는 0 또는 양의 정수이고;

R¹, R² 및 R³는 각각 독립적으로 치환기이고;

(i) Ar¹이 다환형 헤테로방향족 기이거나;

(ii) Ar¹이 5원 또는 6원 헤테로아릴 고리이고, Ar²가, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 3개 이상의 고리를 포함하는 다환형 기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

M이 Ir³⁺인, 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

x가 2 또는 3인, 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
y가 0 또는 1인, 화합물.

청구항 5

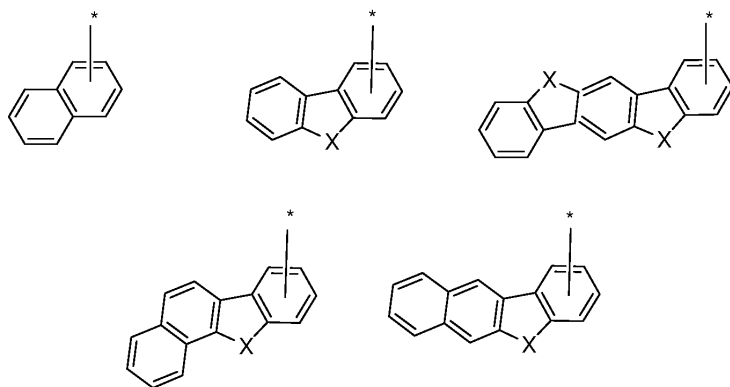
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 Ar^1 이 다환형 헤테로방향족 기인, 화합물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
 Ar^1 이 이소퀴놀린인, 화합물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
 Ar^2 가, 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화합물:



상기 식에서,

X는, 각각의 경우 독립적으로, CR_2^2 , SiR_2^2 , NR^2 , O 또는 S이고,

*는 Ar^1 에 대한 결합이다.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1 및 R^2 가, 각각의 경우 독립적으로,

C_{1-20} 알킬(이때, C_{1-20} 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및

구조식 $-(Ar^3)_p$ 의 기(이때, Ar^3 는, 각각의 경우, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, C_{6-20} 아릴 기 또는 5원 내지 20원 헤테로아릴 기이고, p는 1 이상임)

로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

$\mathbb{R}^3$ 가, 각각의 경우 독립적으로,

C₁₋₂₀ 알킬(이때, C₁₋₂₀ 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및

구조식 $-(Ar^4)_q$ 의 기(이때, Ar^4 는, 각각의 경우, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, C_{6-20} 아릴 기 또는 5원 내지 20원 헤테로아릴 기이고, q 는 1 이상임)

로 이루어진 군으로부터 선택되고;

인, 화합물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

R^3 가, 각각의 경우, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 C_{6-20} 아릴 기인, 화합물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물이, 650 nm 초과 피크 파장을 갖는 광발광(photoluminescent) 스펙트럼을 갖는, 화합물.

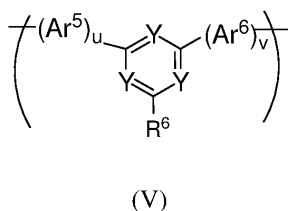
청구항 12

호스트 물질 및 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 호스트 물질이, 하기 화학식 (V)의 반복 단위를 포함하는 중합체인, 조성물:



상기 식에서,

Ar⁵ 및 Ar⁶는, 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, 아릴 또는 헤테로아릴이고;

u 및 v 는, 각각의 경우 독립적으로, 1 이상이고;

 R^6 는 치환기이고;

Y 는 N 또는 CR^9 이고, 이때 R^9 은 H 또는 치환기이되, 단, 적어도 하나의 Y 는 N 이다.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

Ar⁵ 및 Ar⁶ 중 적어도 하나가 C₁₀₋₂₀ 아릴 기인, 조성물.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

R^6 가 구조식 $-(Ar^7)_w$ 의 기이고, 이때 Ar^7 은, 각각의 경우 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, w 는 1 이상인, 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

각각의 Ar^7 기가, 각각 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, 페닐 및 피리딜로부터 선택되는, 조성물.

청구항 17

하나 이상의 용매에 용해된, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 또는 제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 용액.

청구항 18

애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치로서, 상기 발광 층이 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 또는 제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 19

제 18 항에 따른 유기 발광 장치의 형성 방법으로서,

상기 애노드 및 상기 캐소드 중 하나의 위쪽에 상기 발광 층을 침착하는 단계, 및 상기 발광 층 위쪽에 상기 애노드 및 상기 캐소드 중 나머지 하나를 침착하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 발광 층이, 제 17 항에 따른 용액을 침착하고 상기 하나 이상의 용매를 증발시킴으로써 형성되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인광 발광 화합물; 상기 발광 화합물을 포함하는 조성물, 용액 및 발광 장치; 및 상기 발광 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 장치는, 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광응답성 장치(특히, 유기 광기전 장치 및 유기 광센서), 유기 트랜지스터 및 기억 배열 장치와 같은 장치에서의 사용에 대해 크게 주목받고 있다. 활성 유기 물질을 함유하는 장치는 낮은 중량, 낮은 전력 소비 및 유연성과 같은 이점을 제공한다. 더욱이, 가용성 유기 물질의 사용은 장치 제조에서 용액 처리 공정, 예를 들면, 잉크젯 인쇄 또는 스핀-코팅의 사용을 허용한다.

[0003] OLED는 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이의 하나 이상의 유기 발광 층을 갖는 기관을 포함할 수 있다.

[0004] 애노드를 통해 상기 장치로 정공이 주입되고, 장치의 작동 동안 캐소드를 통해 전자가 주입된다. 발광 물질의 최고 점유 분자 궤도(HOMO)에서의 정공 및 최저 비점유 분자 궤도(LUMO)에서의 전자가 조합되어, 에너지를 광으로서 방출하는 여기자(exiton)를 형성한다.

[0005] 발광 층은 반도체성 호스트 물질 및 발광 도판트를 포함할 수 있고, 이때 에너지는 호스트 물질로부터 발광 도

판트로 전달된다. 예를 들면, 문헌[J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989]은, 형광 발광 도판트로 도핑된 호스트 물질(즉, 단일항 여기자의 붕괴를 통해 광이 방출되는 발광 물질)을 개시하고 있다.

[0006] 인광 도판트(즉, 삼중항 여기자의 붕괴를 통해 광이 방출되는 발광 도판트)가 또한 공지되어 있다.

[0007] 적합한 발광 물질은, 소분자, 중합체성 및 덴드리머성 물질을 포함한다. 적합한 발광 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌), 예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌); 및 폴리아릴렌, 예컨대 폴리플루오렌을 포함한다.

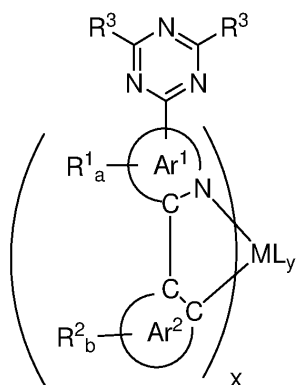
[0008] 디스플레이 및 조명과 같은 용도를 위한, 적색, 녹색 및 청색 발광 물질을 포함하는 OLED가 공지되어 있다.

[0009] 적외선 발광 물질을 포함하는 OLED 역시, 예를 들어, 문헌[Chuk-Lam Ho, Hua Li and Wai-Yeung Wong, "Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications", J. Organomet. Chem. 751 (2014), 261-285]에 개시된 바와 같이, 공지되어 있다. 그러나, 적외선 발광 OLED와 관련된 문제는 낮은 효율이다.

[0010] 본 발명의 목적은, 적외선 발광 OLED의 효율을 개선하는 것이다.

발명의 내용

[0011] 제 1 양태에서, 본 발명은, 하기 화학식 (I)의 화합물을 제공한다:



(I)

[0012]

상기 식에서,

[0013]

M은 전이 금속이고;

[0014]

Ar¹은 5원 또는 6원 헤테로아릴 고리 또는 다환형 헤테로방향족 기이고;

[0015]

Ar²는, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 2개 이상의 고리를 포함하는 다환형 기이고;

[0016]

Ar¹ 및 Ar²는, 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있고;

[0017]

L은 리간드이고;

[0018]

x는 1 이상이고;

[0019]

y는 0 또는 양의 정수이고;

[0020]

a는 0 또는 양의 정수이고;

[0021]

b는 0 또는 양의 정수이고;

[0022]

R¹, R² 및 R³는 각각 독립적으로 치환기이고;

[0023]

(i) Ar¹이 다환형 헤테로방향족 기이거나;

[0024]

(ii) Ar¹이 5원 또는 6원 헤테로아릴 고리이고, Ar²가, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 3개 이상의

[0025]

고리를 포함하는 다환형 기이다.

[0026] 제 2 양태에서, 본 발명은, 제 1 양태에 따른 화합물 및 호스트 물질을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0027] 제 3 양태에서, 본 발명은, 하나 이상의 용매 중에 용해된, 제 1 양태에 따른 화합물 또는 제 2 양태에 따른 조성물을 포함하는 용액을 제공한다.

[0028] 제 4 양태에서, 본 발명은, 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치를 제공하며, 이때 상기 발광 층은 제 1 양태에 따른 화합물 또는 제 2 양태에 따른 조성물을 포함한다.

[0029] 제 5 양태에서, 본 발명은, 제 4 양태에 따른 유기 발광 장치의 형성 방법을 제공하며, 이때 상기 방법은, 애노드 및 캐소드 중 하나의 위쪽에 발광 층을 증착하는 단계, 및 애노드 및 캐소드 중 나머지 하나를 상기 발광 층 위쪽에 증착하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 본 발명은 도면을 참조하여 더욱 상세하게 기재될 것이다.

도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 OLED를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 도 1(임의의 축척으로 도시되지 않음)은 본 발명에 따른 OLED(100)를 개략적으로 도시한다. OLED(100)는 기판(107) 상에 놓이고, 애노드(101), 캐소드(105), 및 애노드와 캐소드 사이에 발광 층(103)을 포함한다. 추가 층(도시되지 않음), 예컨대, 비제한적으로, 정공 수송 층, 전자 수송 층, 정공 차단 층, 전자 차단 층, 정공 주입 층 및 전자 주입 층이 애노드와 캐소드 사이에 제공될 수 있다.

[0032] 하나 이상의 추가 층을 포함하는 예시적인 OLED 구조는 하기를 포함한다:

[0033] 애노드/정공 주입 층/발광 층/캐소드;

[0034] 애노드/정공 수송 층/발광 층/캐소드;

[0035] 애노드/정공 주입 층/정공 수송 층/발광 층/캐소드; 및

[0036] 애노드/정공 주입 층/정공 수송 층/발광 층/전자 수송 층/캐소드.

[0037] 발광 층(103)은 호스트 물질 및 화학식 (I)의 인광성 화합물을 함유할 수 있다.

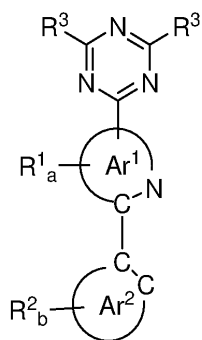
[0038] 상기 장치는 1개 초과 발광 층을 함유할 수 있다. 상기 발광 층은 화학식 (I)의 인광성 화합물 및 하나 이상의 다른 발광 화합물, 예를 들어 화학식 (I)의 화합물과는 상이한 발광 색을 갖는 다른 인광성 또는 형광성 발광 물질을 함유할 수 있다. 바람직하게, 발광 층(103)은 상기 장치의 유일한 발광 층이다. 바람직하게, 사용 시 상기 장치에 의해 방출되는 광의 90% 또는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 모든 광이 화학식 (I)의 화합물로부터 방출된다.

[0039] 화학식 (I)의 화합물은 바람직하게는, 650 nm 이상, 임의적으로 650 내지 1000 nm, 바람직하게 700 내지 850 nm 범위의 피크를 갖는 광발광 스펙트럼을 가진다.

[0040] 화학식 (I)의 화합물의 광발광 스펙트럼은, 폴리스타이렌 필름 내의 5 중량%의 상기 물질을 석영 기판 상에 캐스팅하고, 하마마츠(Hamamatsu)사에 의해 공급된 장치 C9920-02를 사용하여 질소 환경 내에서 측정함으로써, 측정될 수 있다.

[0041] 화학식 (I)의 인광성 화합물의 금속 M은 임의의 적합한 전이 금속, 예를 들어 d-차단 요소의 2열 또는 3열(각각 주기율표의 5족 및 6족)의 전이 금속일 수 있다. 예시적인 금속은 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금을 포함한다. 바람직하게는 M은 이리듐이다.

[0042] 화학식 (I)의 화합물은, 하기 구조식의 리간드 이외에, 하나 이상의 리간드를 함유할 수 있다:



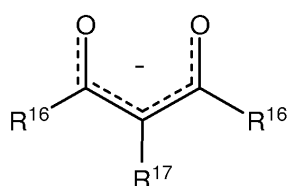
[0043]

[0044]

리간드 L은, 존재하는 경우, 1자리(monodentate) 또는 여러자리(polydentate) 리간드일 수 있다. 임의적으로, L은 2자리(bidentate) 리간드이다. 임의적으로, L은 O,O 사이클로메탈화(cyclometallating) 리간드; N,O 사이클로메탈화 리간드, 임의적으로 피콜리네이트; 및 N,N 사이클로메탈화 리간드로부터 선택된다.

[0045]

L은 하기 구조식의 리간드일 수 있다:



[0046]

[0047]

상기 식에서,

[0048]

R¹⁶은, 각각의 경우 독립적으로, 치환기, 바람직하게 C₁-₁₀ 알킬이고,

[0049]

R¹⁷은 H 또는 치환기, 바람직하게 H 또는 C₁-₁₀ 알킬이고;

[0050]

이때 R¹⁶ 및 R¹⁷은, 고리, 임의적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기(임의적으로, C₁-₂₀ 하이드로카빌 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기)로 치환될 수 있는, 6원 내지 10원 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0051]

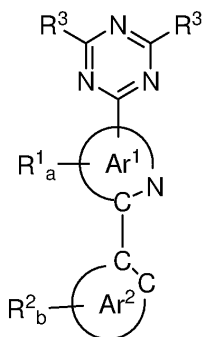
바람직하게 R¹⁶은 C₁-₄ 알킬, 더욱 바람직하게 메틸 또는 3급-부틸이다.

[0052]

바람직하게, y는 0 또는 1이다.

[0053]

화학식 (I)의 화합물은 하기 구조식의 리간드를 하나 이상 포함한다:



[0054]

[0055]

경우 (i)에서, Ar¹은 다환형 헤테로방향족 기이고, Ar²는, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 2개 이상의 고리를 포함하는 다환형 기이다.

[0056]

본원에서 "다환형 헤테로방향족 기"는, 헤테로방향족 고리를 포함하고, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 하나 이상의 고리를 추가로 포함하는 다환형 기를 의미한다. 다환형 헤테로방향족 기의 고리는, 융합된

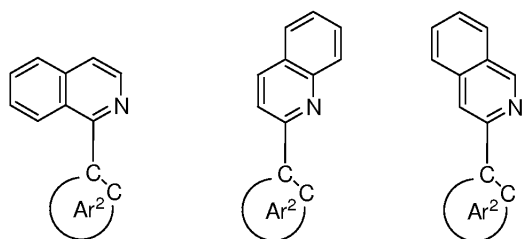
헤테로방향족 또는 방향족 고리로 이루어질 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 고리를 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 다환형 헤테로방향족 기의 모든 방향족 또는 헤테로방향족 고리는 직접 또는 하나 이상의 개재 (intervening) 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 통해 서로에 대해 공액 결합된다.

[0057] 경우 (ii)에서, Ar^1 은 일환형 5원 또는 6원 헤테로아릴 고리이고, Ar^2 는, 방향족 및 헤테로방향족 고리로부터 선택되는 3개 이상의 고리를 포함하는 다환형 기이다.

[0058] 상기 다환형 기 Ar^2 는 융합된 헤테로방향족 또는 방향족 고리로 이루어질 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 고리를 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 다환형 기 Ar^2 의 모든 방향족 또는 헤테로방향족 고리는 직접 또는 하나 이상의 개재 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 통해 서로에 대해 공액결합된다.

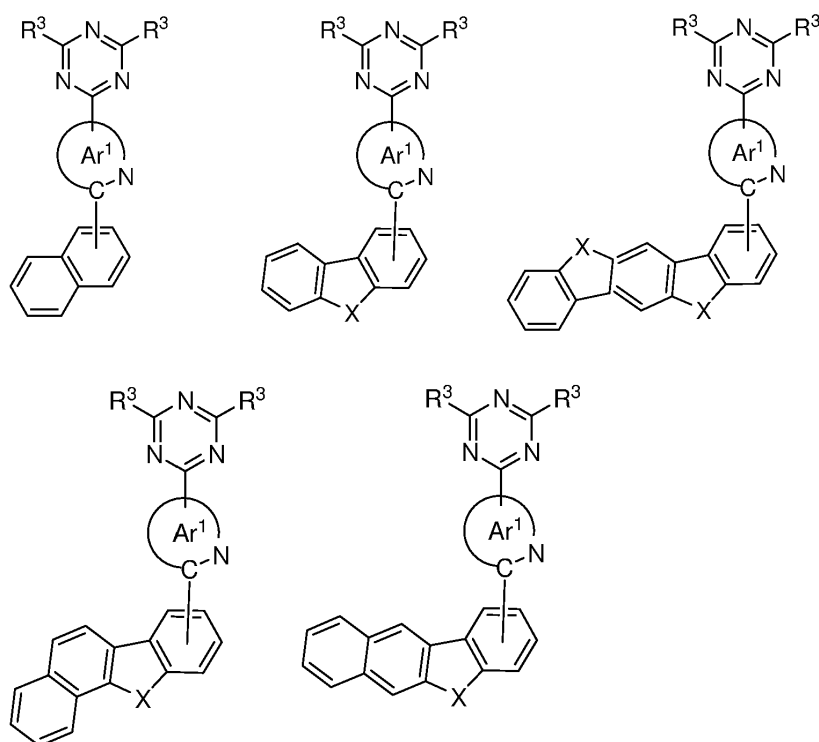
[0059] 다환형 기 Ar^1 또는 Ar^2 는 10원 내지 30원 다환형 기일 수 있다.

[0060] 경우 (i)에서, Ar^1 은, 임의적으로, C 및 N 원자의 10원 다환형 헤테로방향족, 임의적으로, 임의의 벤젠, 피리딘 또는 피라진에 융합된 피리딘 또는 피라진의 다환형 헤테로방향족이다. Ar^1 은 바람직하게 퀴놀린 또는 이소퀴놀린으로부터 선택된다. 임의적으로, 리간드 Ar^1 및 Ar^2 는, 하기 리간드로부터 선택되며, 이때 퀴놀린 또는 이소퀴놀린 기는, 화학식 (I)에서 예시된 바와 같이 트리아진 기 및 임의적으로 하나 이상의 치환기 R^1 으로 치환되고, Ar^2 는 비치환되거나 하나 이상의 치환기 R^2 로 치환된다:



[0061]

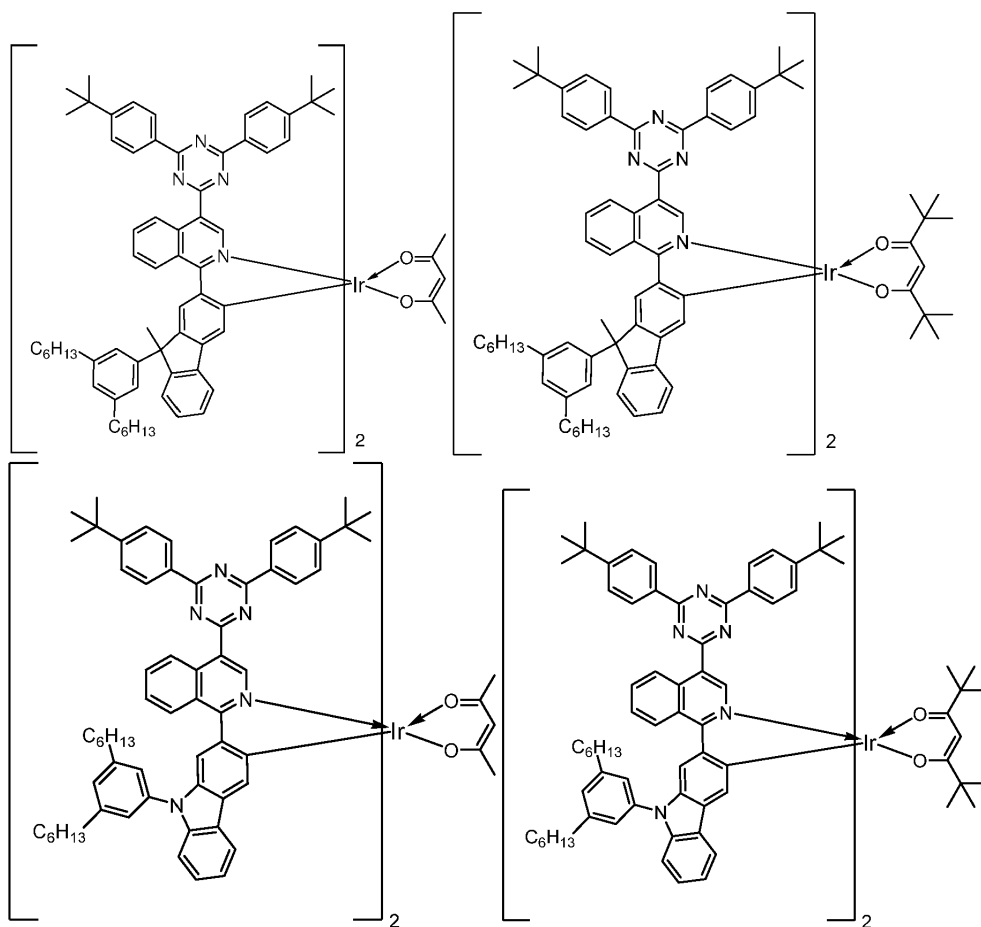
[0062] 경우 (i)에서, 임의적으로, Ar^2 는 리간드 Ar^1 및 Ar^2 가 하기 리간드로부터 선택되도록 선택되고, 이때 Ar^1 은 하나 이상의 치환기 R^1 으로 치환될 수 있고, Ar^2 는 비치환되거나 하나 이상의 치환기 R^2 로 치환된다:



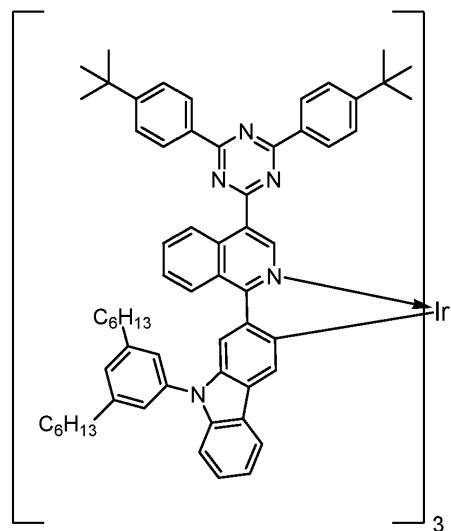
[0063]

- [0064] 상기 식에서, X는, 각각의 경우 독립적으로, CR_2^2 , SiR_2^2 , NR^2 , O 또는 S이고, 이때 R^2 는, 각각의 경우 독립적으로, 치환기이다.
- [0065] 경우 (ii)에서, Ar^1 은 일환형 5원 또는 6원 헤테로방향족 고리, 바람직하게 C 및 N 원자의 6원 헤테로방향족 고리, 바람직하게 피리딘이고, Ar^2 는 바람직하게는 다환방향족 기, 임의적으로 C_{10-20} 다환방향족 화합물이다. 바람직하게, 경우 (ii)의 Ar^2 는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기 R^2 로 치환될 수 있는, 3개 이상의 융합된 벤젠 고리의 다환방향족 탄화수소, 바람직하게 페난트렌이다.
- [0066] 경우 (i) 또는 (ii)에서, (Ar^1 및 Ar^2 사이에, 화학식 (I)에 도시된 C-C 결합에 더하여) Ar^1 및 Ar^2 사이에 직접 결합 또는 2가 연결 기가 존재할 수 있다.
- [0067] R^1 및 R^2 는, 존재하는 경우,, 각각의 경우 독립적으로,
- [0068] - C_{1-20} 알킬(이때, C_{1-20} 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및
- [0069] - 구조식 $-(Ar^3)_p$ 의 기(이때, Ar^3 는, 각각의 경우, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, C_{6-20} 아릴 기 또는 5원 내지 20원 헤테로아릴 기이고, p는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3임)
- [0070] 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0071] 치환기 Ar^3 는, 존재하는 경우, 임의적으로, F, CN, NO_2 및 C_{1-20} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 C_{1-20} 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다. 존재하는 경우, 하나 이상의 치환기 Ar^3 는 바람직하게 C_{1-20} 알킬로부터 선택된다.
- [0072] 임의적으로, R^3 는, 각각의 경우, 독립적으로,
- [0073] - C_{1-20} 알킬(이때, C_{1-20} 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및
- [0074] - 구조식 $-(Ar^4)_q$ 의 기(이때, Ar^4 는, 각각의 경우, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, C_{6-20} 아릴 기 또는 5원 내지 20원 헤테로아릴 기이고, q는 1 이상임)
- [0075] 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0076] 치환기 Ar^4 는, 존재하는 경우, 임의적으로, F, CN, NO_2 및 C_{1-20} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 C_{1-20} 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다. 하나 이상의 치환기 Ar^4 는, 존재하는 경우, 바람직하게 C_{1-20} 알킬로부터 선택된다.
- [0077] 바람직하게, R^3 는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 페닐이다.
- [0078] 화학식 (I)의 트라이아진 치환기는 Ar^1 의 임의의 이용가능한 위치, 바람직하게 Ar^1 의 방향족 탄소 원자에 결합될 수 있다. 바람직하게, 상기 트라이아진 치환기는, M에 결합된 Ar^1 의 N 원자에 대해 메타인 원자에 결합된다.

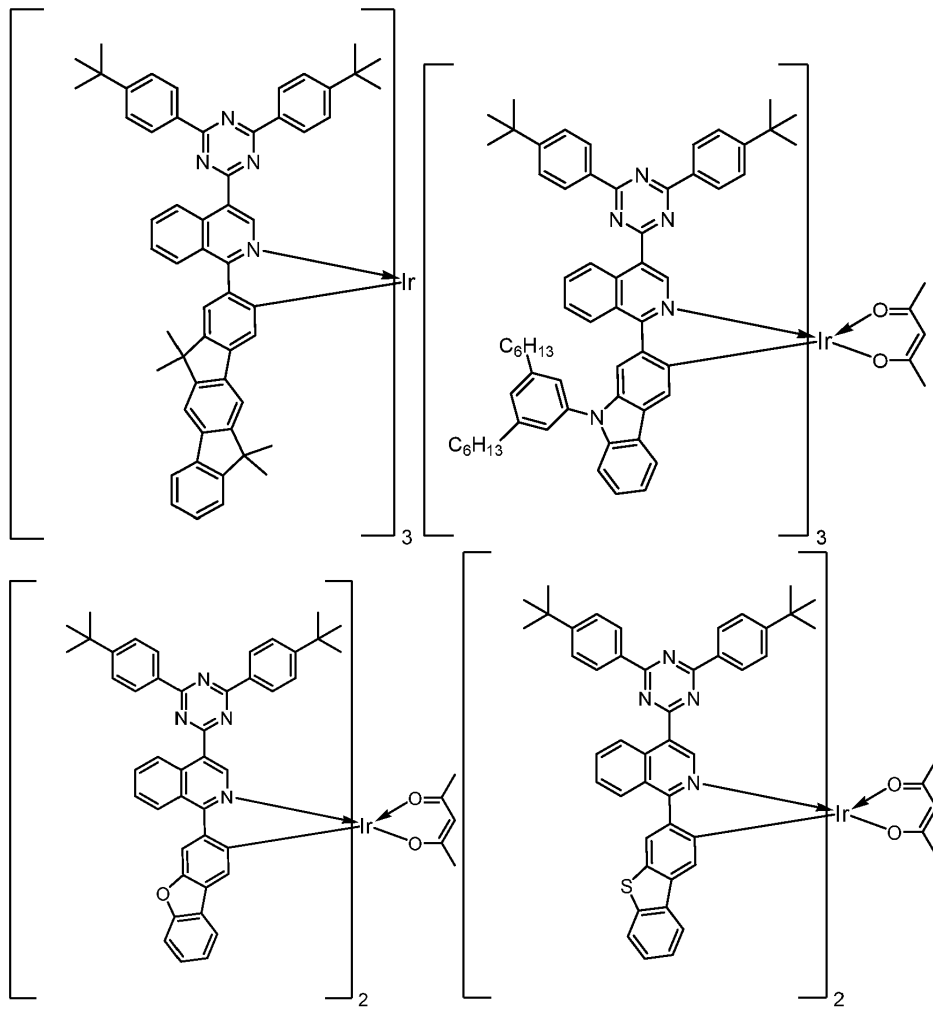
[0079] 경우 (i)에 따른 예시적인 화학식 (I)의 화합물은 하기를 포함한다:



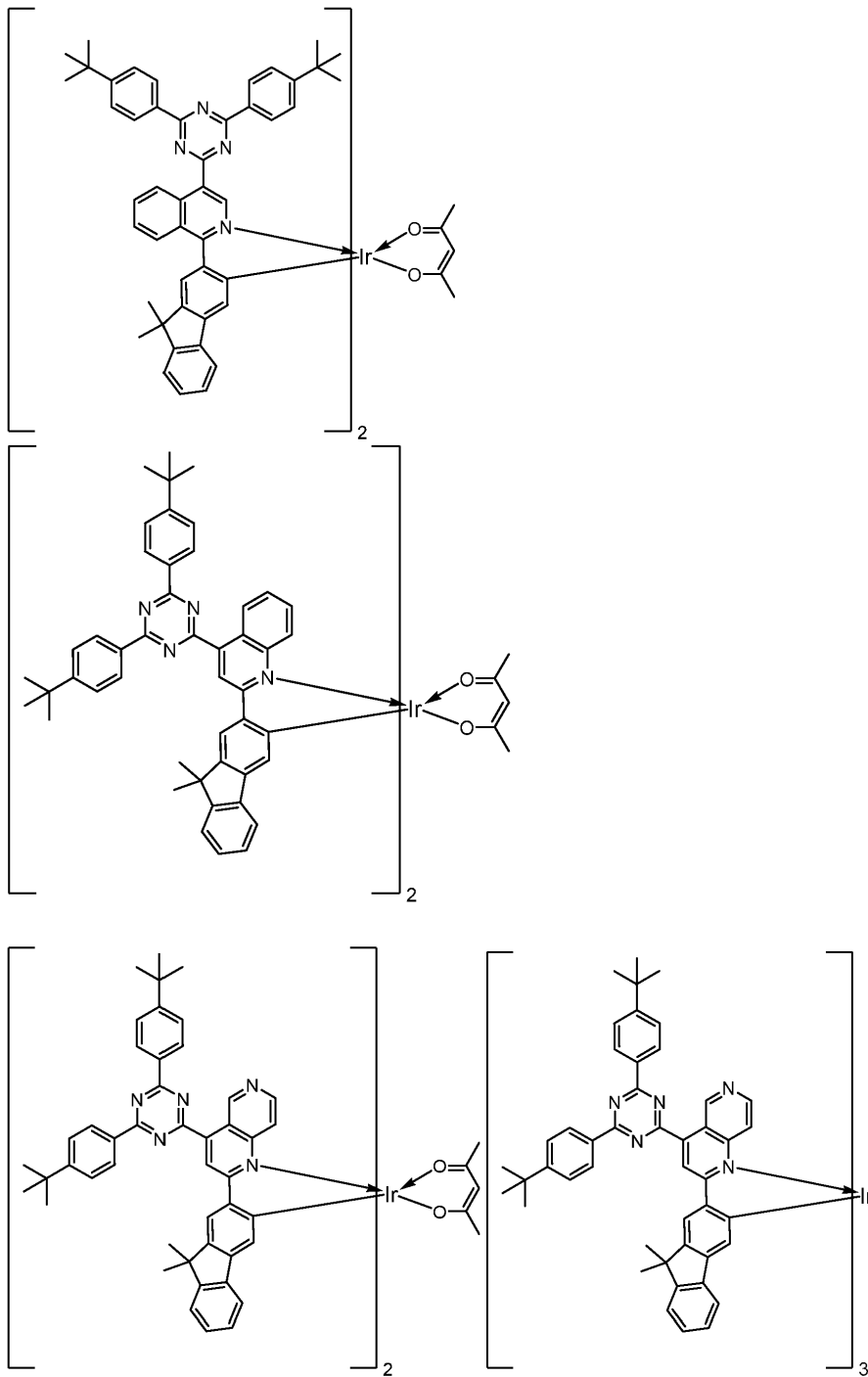
[0080]



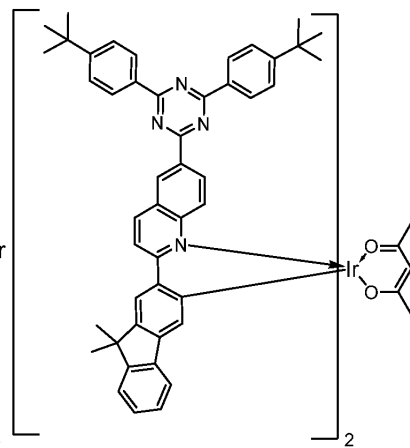
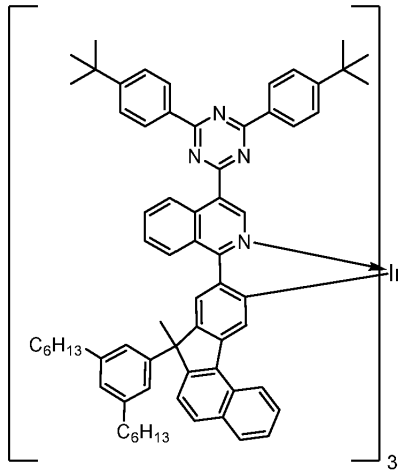
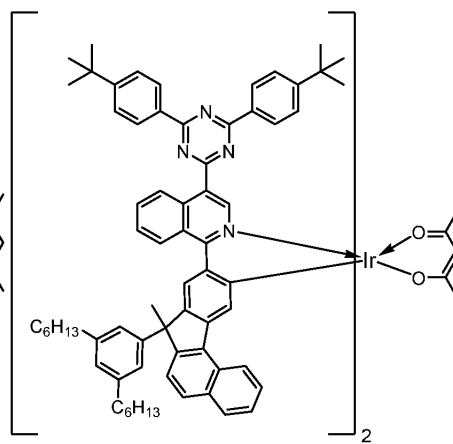
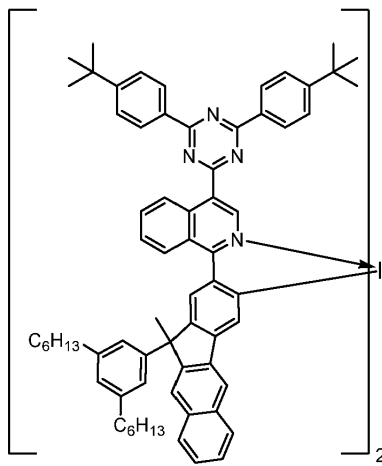
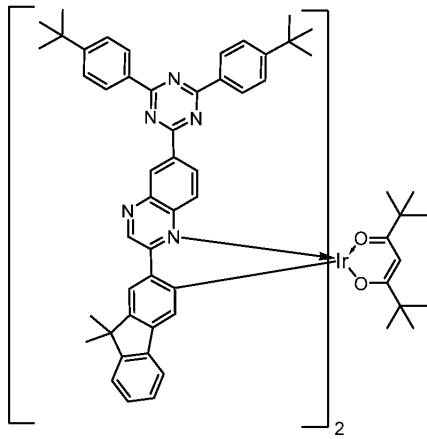
[0081]



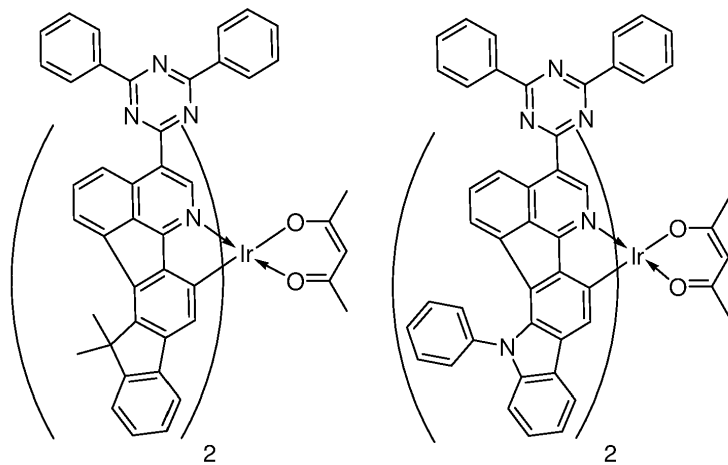
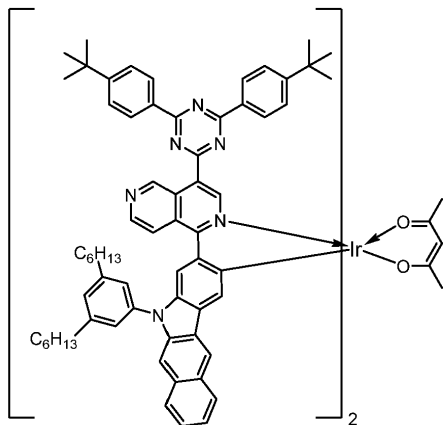
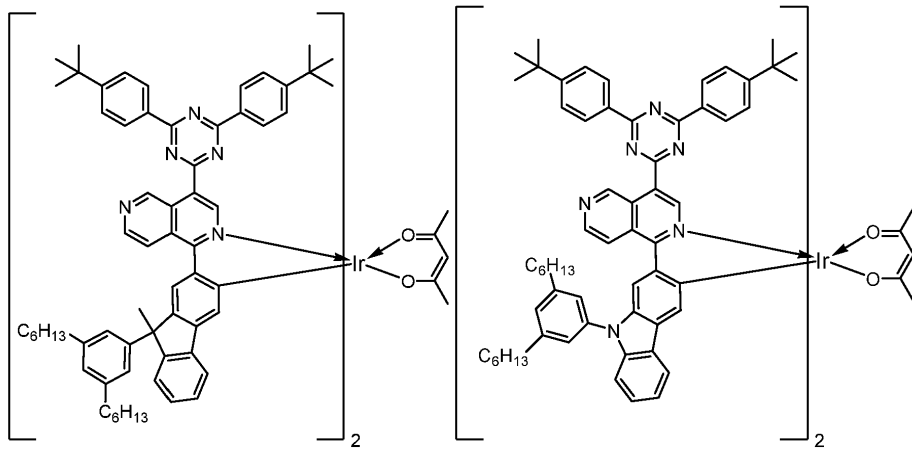
[0083]



[0084]

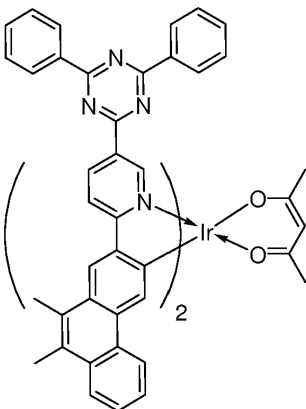


[0085]



[0086]

[0087] 경우 (ii)에 따른 예시적인 화학식 (I)의 화합물은 하기를 포함한다:



[0088]

[0089] 호스트 물질

[0090] 호스트 물질은, 호스트 물질로부터 화학식 (I)의 인광성 화합물로 삼중항 여기자의 전달을 허용하기 위해, 화학식 (I)의 인광성 화합물보다 0.1 eV 이하 만큼 더 낮고, 바람직하게는 화학식 (I)의 인광성 화합물과 적어도 동일하거나 이보다 더 높은 삼중항 여기 상태 에너지 수준 T_1 을 갖는다.

[0091] 호스트 물질 및 인광성 화합물의 삼중항 여기 상태 에너지 수준은, 저온 인광 분광학에 의해 측정된 인광 스펙트럼의 에너지 개시에 의해 측정될 수 있다(문헌[Y.V. Romaovskii et al, Physical Review Letters, 2000, 85(5), p1027] 및 문헌[A.van Dijken et al, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126, p7718]).

[0092] 호스트 물질은 바람직하게는 진공으로부터 2.5 eV 이상의 최저 비점유 분자 궤도(LUMO)를 가진다.

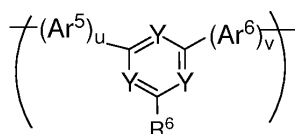
[0093] 호스트 물질은 중합체성 또는 비중합체성 물질일 수 있다.

[0094] 화학식 (I)의 화합물은 호스트 물질과 함께 배합되거나 이에 공유 결합될 수 있다.

[0095] 화학식 (I)의 금속 착체는, 호스트와 화학식 (I)의 금속 착체와의 혼합물을 포함하는 조성물 중에 0.1 내지 40 중량% 범위의 양으로 제공될 수 있다.

[0096] 호스트 중합체의 경우, 화학식 (I)의 화합물은 상기 중합체 주쇄의 측부 기 또는 말단기로서 또는 상기 중합체의 주쇄 중의 반복 단위로서 제공될 수 있다. 이 경우, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 반복 단위는 상기 중합체의 반복 단위의 0.1 내지 40 mol%를 형성할 수 있다.

[0097] 상기 호스트 중합체는 하기 화학식 (V)의 반복 단위를 포함할 수 있다:



(V)

[0098]
[0099] 상기 식에서,

[0100] Ar^5 및 Ar^6 는, 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상, 임의적으로 1, 2, 3 또는 4개의 치환기로 치환될 수 있는, 아릴 또는 헤테로아릴이고;

[0101] u 및 v 는, 각각의 경우 독립적으로, 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3, 바람직하게 1이고;

[0102] R^6 는 치환기이고;

[0103] Y 는 N 또는 CR^9 이고, 이때 R^9 은 H 또는 치환기, 바람직하게 H 또는 C_{1-10} 알킬이되, 단, 적어도 하나의 Y 는 N이다.

[0104] 바람직하게, Ar^5 및 Ar^6 는 각각 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_{6-20} 아릴, 더욱 바람직하게 C_{10-20} 아릴이다. 예시적인 Ar^5 및 Ar^6 기는 페닐 및 나프틸, 바람직하게 나프틸이다.

[0105] 바람직하게, R^6 는 C_{1-20} 알킬 기 또는 구조식 $-(Ar^7)_w$ 의 기이고, 이때 Ar^7 은, 각각의 경우 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상, 임의적으로 1, 2, 3 또는 4개의 치환기로 치환될 수 있는, 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, w 는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다. 바람직하게, Ar^7 은, 각각 독립적으로, 비치환되거나 치환된 페닐, 피리딜, 피리미딘, 피라진 및 트리아진으로부터 선택된다.

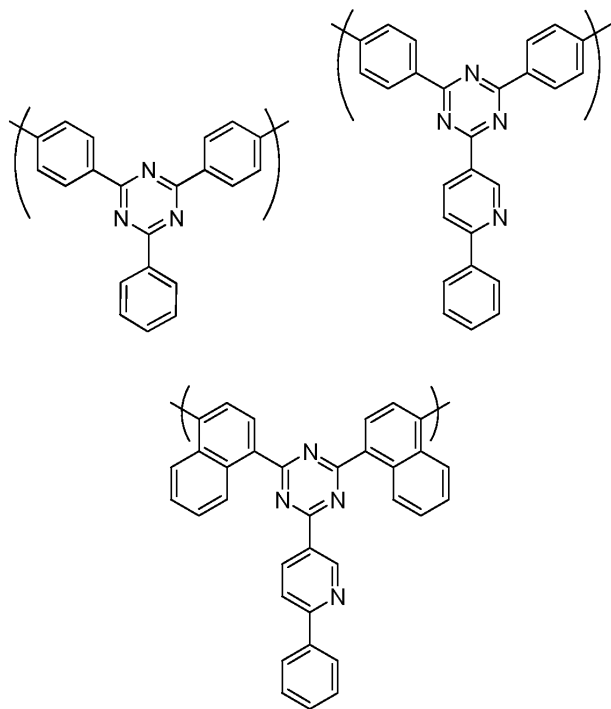
[0106] Ar^5 , Ar^6 및 Ar^7 의 치환기는, 치환되거나 비치환된 알킬, 임의적으로 C_{1-20} 알킬로부터 선택될 수 있고, 이때 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다.

[0107] 하나의 바람직한 실시양태에서, 3개의 Y기는 모두 N이다.

[0108] 바람직하게, u 및 v는 각각 1이다.

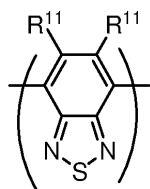
[0109] 바람직하게, w는 1, 2 또는 3이다.

[0110] 예시적인 화학식 (V)의 반복 단위는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기(바람직하게, 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기)로 치환될 수 있는 하기 구조를 가진다:



[0111]

[0112] 상기 호스트 중합체는 하기 화학식 (XI)의 반복 단위를 포함할 수 있다:

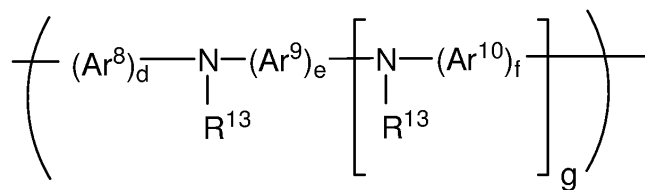


[0113] (XI)

[0114] 상기 식에서, R¹¹은 각각 독립적으로 H 또는 치환기이다.

[0115] 임의적으로, 치환기 R¹¹은 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기(임의적으로, 하나 이상의 C₁₋₁₀ 알킬 기)로 치환될 수 있는 C₆₋₂₀ 아릴, 및 C₁₋₂₀ 알킬로부터 선택되고, 이때 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다. 바람직하게, R¹¹은 각각 독립적으로 H 및 C₁₋₂₀ 알킬로부터 선택된다.

[0116] 상기 호스트 중합체는 하기 화학식 (VI)의 반복 단위를 포함할 수 있다:



(VI)

[0117]

[0118]

상기 식에서,

[0119]

Ar^8 , Ar^9 및 Ar^{10} 은, 각각의 경우 독립적으로, 치환되거나 비치환된 아릴 및 헤테로아릴로부터 선택되고,

[0120]

g 는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이고,

[0121]

R^{13} 은, 각각의 경우 독립적으로, 치환기이고,

[0122]

d , e 및 f 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이다.

[0123]

g 가 1 또는 2일 때, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있는 R^{13} 은 바람직하게는 알킬, 임의적으로 C_{1-20} 알킬, Ar^{11} 및 Ar^{11} 기의 분지쇄 또는 직쇄로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 Ar^{11} 은, 각각의 경우 독립적으로, 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다.

[0124]

Ar^8 , Ar^9 , 및 존재하는 경우, 동일한 N 원자에 직접 결합된 Ar^{10} 및 Ar^{11} 로부터 선택된 임의의 2개의 방향족 또는 헤테로방향족 기는 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

[0125]

Ar^8 및 Ar^{10} 은, 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있는, 바람직하게는 C_{6-20} 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐이다.

[0126]

g 가 0인 경우, Ar^9 은, 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있는, 바람직하게는 C_{6-20} 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐이다.

[0127]

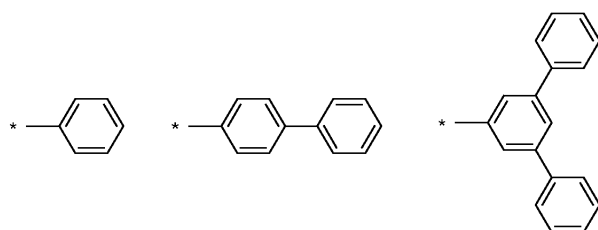
g 가 1인 경우, Ar^9 은, 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있는, 바람직하게는 C_{6-20} 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐 또는 다환형 방향족 기, 예를 들어 나프탈렌, 페릴렌, 안트라센 또는 플루오렌이다.

[0128]

R^{13} 은 바람직하게는 Ar^{11} 또는 Ar^{11} 기의 분지쇄 또는 직쇄이다. Ar^{11} 은, 각각의 경우 바람직하게, 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐이다.

[0129]

예시적인 기 R^{13} 은 하기를 포함하고, 이들 각각은 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있고, 이때 *는 N에 대한 부착점을 나타낸다:



[0130]

[0131]

d , e 및 f 는 바람직하게는 각각 1이다.

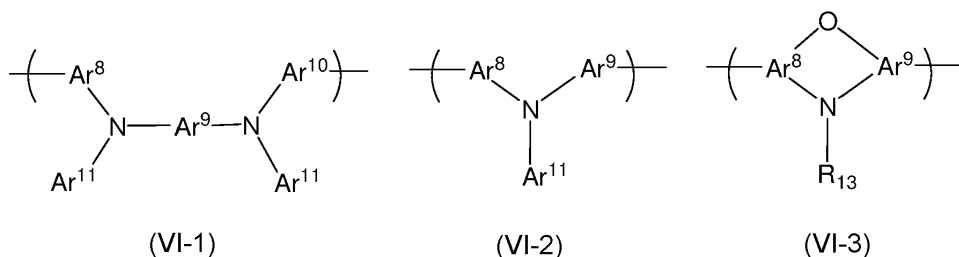
[0132]

Ar^8 , Ar^9 , 및 존재하는 경우, Ar^{10} 및 Ar^{11} 은 각각 독립적으로 하나 이상, 임의적으로 1, 2, 3 또는 4개의 치환기

로 치환되거나 비치환된다. 예시적인 치환기는, 치환되거나 비치환된 알킬, 임의적으로 C₁₋₂₀ 알킬로부터 선택될 수 있고, 이때 하나 이상의 비인접 C 원자는, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴(바람직하게는 페닐), O, S, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다.

[0133] Ar⁸, Ar⁹, 및 존재하는 경우, Ar¹⁰ 및 Ar¹¹의 바람직한 치환기는 C₁₋₄₀ 하이드로카빌, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬이다.

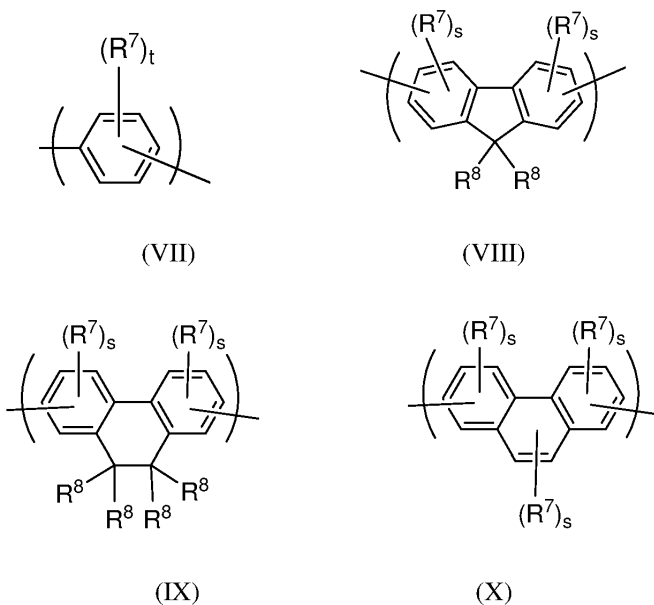
[0134] 화학식 IX의 바람직한 반복 단위는 하기 화학식 (VI-1), (VI-2) 및 (VI-3)의 치환되거나 비치환된 단위를 포함한다:



[0135]

[0136] 상기 호스트 중합체는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴렌 반복 단위, 바람직하게 C₆₋₂₀ 아릴렌 반복 단위를 포함할 수 있다. 예시적인 아릴렌 반복 단위는 페닐렌, 플루오렌, 인데노플루오렌 및 페난트렌 반복 단위이고, 이들은 각각 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 C₁₋₄₀ 하이드로카빌 기로부터 선택된다.

[0137] 아릴렌 반복 단위는 하기 화학식 (VII) 내지 (X)으로부터 선택될 수 있다:



[0138]

[0139] 상기 식에서,

[0140] t는, 각각의 경우 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게 1 또는 2이고;

[0141] R⁷은, 각각의 경우 독립적으로, 치환기이고;

[0142] s는, 각각의 경우 독립적으로, 0, 1 또는 2, 바람직하게 0 또는 1이고;

[0143] R⁸은, 각각의 경우 독립적으로, 치환기이고, 이때 2개의 R⁸ 기는 연결되어, 비치환되거나 치환된 고리를 형성할 수 있다.

[0144] R⁷ 및 R⁸은, 존재하는 경우, 각각 독립적으로, 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

- [0145] - 알킬, 임의적으로 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음);
- [0146] - 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는, 아릴 및 헤테로아릴 기, 바람직하게 C_{6-20} 아릴 기, 더욱 바람직하게 페닐; 및
- [0147] - 아릴 또는 헤테로아릴 기, 바람직하게 C_{6-20} 아릴 기, 더욱 바람직하게 페닐의 직쇄 또는 분지쇄(이들은 각각 독립적으로 치환될 수 있음), 임의적으로 구조식 $-(Ar^{12})_r$ 의 기(이때, Ar^{12} 는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, r 은 2 이상임), 바람직하게 페닐 기의 분지쇄 또는 직쇄이다.
- [0148] R^7 또는 R^8 이 아릴 또는 헤테로아릴 기, 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기의 직쇄 또는 분지쇄를 포함하는 경우, 각각의 아릴 또는 헤테로아릴 기는,
- [0149] 알킬, 예를 들어 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 상기 알킬 기의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음);
- [0150] NR^9 , OR^9 , SR^9 , SiR^9_3 ; 및
- [0151] 불소, 나이트로 및 시아노
- [0152] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기 R^8 로 치환될 수 있고;
- [0153] 이때 R^9 은 각각 독립적으로, 알킬, 바람직하게 C_{1-20} 알킬; 및 임의적으로 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 바람직하게 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0154] 치환된 N은, 존재하는 경우, $-NR^{10}$ -일 수 있고, 이때 R^{10} 은 치환기이고, 임의적으로 C_{1-40} 하이드로카빌 기, 임의적으로 C_{1-20} 알킬 기이다.
- [0155] R^7 또는 R^8 의 아릴 또는 헤테로아릴 기의 바람직한 치환기는 C_{1-20} 알킬로부터 선택된다.
- [0156] 2개의 R^8 기가 고리를 형성하는 경우, 상기 고리의 하나 이상의 치환기는, 존재하는 경우, 임의적으로 C_{1-20} 알킬 기로부터 선택된다.
- [0157] 바람직하게, R^7 (존재하는 경우) 및 R^8 은 각각 독립적으로 C_{1-40} 하이드로카빌로부터 선택된다. 바람직한 C_{1-40} 하이드로카빌 기는 C_{1-20} 알킬; 비치환된 페닐; 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐; 및 페닐 기의 직쇄 또는 분지쇄이고, 이때 각각 페닐은 비치환되거나 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있다.
- [0158] 상기 호스트 중합체는, 화학식 (V), (VI) 및/또는 (XI)의 반복 단위 및 본원에 기술된 바와 같은 하나 이상의 아릴렌 반복 단위, 임의적으로 하나 이상의 화학식 (VII) 내지 (X)의 아릴렌 반복 단위를 포함하거나 이들로 이루어질 수 있다.
- [0159] 화학식 (V), (VI) 및/또는 (XI)의 반복 단위는 각각, 1 내지 50 mol%, 임의적으로 5 내지 50 mol% 범위의 양으로 상기 호스트 중합체 중에 제공될 수 있다.
- [0160] 아릴렌 반복 단위는 상기 호스트 중합체의 반복 단위의 1 내지 99 mol%, 바람직하게 10 내지 95 mol%를 형성할 수 있다.
- [0161] 본원에 기술된 바와 같은 중합체, 예컨대, 비제한적으로, 호스트 중합체는, 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 약 1×10^3 내지 1×10^8 , 바람직하게 1×10^3 내지 5×10^6 범위의 폴리스타이렌-등가 수평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다. 본원에 기술된 중합체의 폴리스타이렌-등가 중량평균 분자량(M_w)은 1×10^3 내지 1×10^8 , 바람직하게 1×10^4 내지 1×10^7 일 수 있다.

- [0162] 본원에 기술된 중합체, 예컨대, 비제한적으로, 호스트 중합체는, 바람직하게 비결정질이다.
- [0163] 전하 수송 층 및 전하 차단 층
- [0164] 정공 수송 층은 OLED의 애노드와, 화학식 (I)의 화합물을 함유하는 발광 층 사이에 제공될 수 있다.
- [0165] 전자 수송 층은, OLED의 캐소드와 화학식 (I)의 화합물을 함유하는 발광 층 사이에 제공될 수 있다.
- [0166] 전자 차단 층은 애노드와 상기 발광 층 사이에 제공될 수 있다.
- [0167] 정공 차단 층은 캐소드와 상기 발광 층 사이에 제공될 수 있다.
- [0168] 수송 층과 차단 층은 조합으로 사용될 수 있다. 이의 HOMO 및 LUMO 수준에 따라, 이러한 단일 층은 정공 및 전자 중 하나는 수송하고, 정공 및 전자의 다른 하나는 차단할 수 있다.
- [0169] 전하 수송 층 또는 전하 차단 층은, 특히 전하 수송 층 또는 전하 차단 층의 상부에 놓이는 층이 용액으로부터 침착되는 경우, 가교결합될 수 있다. 이 가교결합에 사용된 가교결합성 기는, 반응성 이중 결합(예컨대, 비닐 또는 아크릴레이트 기) 또는 벤조사이클로부탄 기를 포함하는 가교결합성 기일 수 있다. 가교결합성 기는 전하 수송 또는 전하 차단 중합체의 골격에 부착된 치환기로서 제공될 수 있다. 전하 수송 층 또는 전하 차단 층의 형성 후, 가교결합성 기는 열처리 또는 조사에 의해 가교결합될 수 있다.
- [0170] 애노드와 화학식 (I)의 화합물을 함유하는 발광 층 사이에 위치하는 정공 수송 층은, 존재하는 경우, 바람직하게는 순환 전압전류법으로 측정시 5.5 eV 이하, 더욱 바람직하게 대략 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 수준을 갖는 정공 수송 물질을 함유한다. 정공 수송 층의 정공 수송 물질의 HOMO 수준은, 정공 수송에 대한 작은 장벽을 제공하도록, 화학식 (I)의 화합물의 0.2 eV 이내, 임의적으로 0.1 eV 이내가 되도록 선택될 수 있다.
- [0171] 정공 수송 중합체의 정공 수송 물질은, 본원에 기술된 바와 같은 화학식 (VI)의 반복 단위를 포함하는 중합체, 임의적으로 화학식 (VI)의 반복 단위의 단독중합체, 또는 화학식 (VI)의 반복 단위 및 본원에 기술된 하나 이상의 공-반복 단위, 임의적으로 하나 이상의 아릴렌 공-반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 정공 수송 중합체의 하나 이상의 반복 단위는, 정공 수송 중합체의 침착 이후 가교결합되어 정공 수송 층을 형성할 수 있는 가교결합성 기, 임의적으로 가교결합성 이중 결합 기 및/또는 가교결합성 벤조사이클로부탄 기로 치환될 수 있다.
- [0172] 발광 층과 캐소드 사이에 위치한 전자 수송 층은, 존재하는 경우, 방형과 순환 전압전류법에 의해 측정시 바람직하게는 약 2.5 내지 3.5 eV의 LUMO 수준을 갖는다. 실리콘 모노옥사이드 또는 실리콘 다이옥사이드의 층, 또는 0.2 내지 2 nm 범위에서 두께를 갖는 다른 박형의 유전체 층은 캐소드에 가장 가까운 발광 층과 캐소드 사이에 제공될 수 있다.
- [0173] 전자 수송 층은, 임의적으로 치환된 아릴렌 반복 단위의 쇄, 예컨대 플루오렌 반복 단위의 쇄를 포함하는 중합체를 함유할 수 있다.
- [0174] 본원에 기술된 HOMO 및 LUMO 수준은, 하기와 같이 순환 전압전류법(CV)으로 측정될 수 있다.
- [0175] 작업 전극 전위는 시간에 대해 선형적으로 램핑(ramping)될 수 있다. 순환 전압전류법이 설정 전위에 도달하는 경우, 작업 전극의 전위 램프(ramp)는 역전된다. 이러한 역전은 단일 실험 동안 수회 발생할 수 있다. 작업 전극에서의 전류는 인가된 전압에 대하여 플롯팅되어 순환 전압 전류 흔적을 제공한다.
- [0176] CV에 의해 HOMO 또는 LUMO 에너지 수준을 측정하기 위한 장치는, 아세토나이트릴 중의, t-부틸 암모늄 퍼콜레이트 또는 t-부틸 암모늄 헥사플루오로포스페이트 용액을 함유하는 셀, 유리질 탄소 작업 전극(여기서, 샘플이 필름으로서 코팅됨), 백금 상대 전극(전자의 공여자 또는 수용자) 및 Ag/AgCl 무-누출 기준 유리 전극을 포함할 수 있다. 페로센은 실험이 끝날 즈음에 계산을 위해 상기 셀에 첨가된다. (Ag/AgCl/페로센과 샘플/페로센 간의 전위차 측정).
- [0177] 방법 및 설정:
- [0178] 3 mm 지름의 유리질 탄소 작업 전극,
- [0179] Ag/AgCl 무누출 기준 전극,
- [0180] Pt 와이어 보조 전극,

- [0181] 아세토나이트릴 중 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트,
- [0182] LUMO = 4.8 - 페로센(피크 대 피크 최대 평균) + 개시.
- [0183] 샘플: 3000 rpm에서 스피닝된, 톨루엔 중 5 mg/mL 1 방울,
- [0184] LUMO(환원) 측정: 200 mV/s 및 -2.5V의 스위칭 전위에서 측정된 두꺼운 필름에 대하여 우수한 가역적인 환원 사건이 전형적으로 관찰된다. 환원 사건은 10 주기에 걸쳐 측정되고 비교되어야하며, 보통 측정은 3번째 주기에 서 수행된다. 상기 개시는, 환원 사건 및 기준선의 가장 가파른 부분에 가장 잘 피팅되는 선들의 교차점에서 측정된다.
- [0185] 정공 주입 층
- [0186] 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층은 애노드와 발광 층 사이에 제공되어, 애노드로부터 반도체 중합체 층으로의 정공 주입을 도울 수 있다. 정공 수송 층은 정공 주입 층과 조합으로 사용될 수 있다.
- [0187] 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는, 임의적으로 치환되고 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 폴리산(예컨대, EP 0901176 및 EP 0947123에 개시된 바와 같이 폴리스타이렌 설펜네이트(PSS))으로 도핑된 PEDT; 폴리아크릴산 또는 불화된 설펜산, 예를 들어 나피온(Nafion: 등록상표); US 5723873 및 US 5798170에 개시된 바와 같은 폴리아닐린; 및 임의적으로 치환된 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)를 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics(1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 바와 같이 전이 금속 옥사이드, 예컨대 VOx, MoOx 및 RuOx를 포함한다.
- [0188] 캐소드
- [0189] 캐소드는, 발광 층으로의 전자 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 인자(예컨대, 캐소드와 발광 물질 간의 부정적 상호작용)가 캐소드의 선택에 영향을 준다. 캐소드는 알루미늄의 층과 같은 단일 물질로 이루어질 수 있다. 다르게는, 이는 다수의 금속, 예를 들어 WO 98/10621에 개시된 바와 같이 낮은 일함수 물질 및 높은 일함수 물질(예컨대, 칼슘 및 알루미늄)의 이층을 포함할 수 있다. 캐소드는, 예를 들어 WO 98/57381, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 WO 02/84759에 개시된 바와 같이 바륨 원소를 함유하는 층을 함유할 수 있다. 캐소드는 OLED의 발광 층과 캐소드의 하나 이상의 전도성 층 사이에 금속 화합물의 박층(예를 들어 1 내지 5 nm 두께), 예컨대 하나 이상의 금속 층을 함유할 수 있다. 예시적인 금속 화합물은, 전자 주입을 돕기 위해, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예를 들어 WO 00/48258에 개시된 바와 같은 리튬 플루오라이드; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드를 포함한다. 전자를 장치에 효율적으로 주입하기 위해, 캐소드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는 예를 들어, 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 찾을 수 있다.
- [0190] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명 캐소드는 능동 매트릭스 장치에 특히 유리하며, 그 이유는, 상기 장치에서 투명 애노드를 통한 발광이, 발광 픽셀 아래에 위치한 드라이브 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명 캐소드는 투명하기에 충분히 얇은 전자 주입 물질 층을 포함한다. 전형적으로, 이 층의 측면 전도도는 이의 얇음의 결과로서 낮을 것이다. 이 경우, 전자 주입 물질 층은, 리튬 주석 옥사이드와 같은 투명한 전도 물질의 더 두꺼운 층과 조합으로 사용될 수 있다.
- [0191] 투명 캐소드 장치가 투명 애노드를 가질 필요가 없고(물론, 완전히 투명한 장치가 요구되지 않는 한), 따라서 하부-발광 장치에 사용된 투명 애노드는 반사 물질 층(예컨대, 알루미늄 층)으로 대체되거나 보충될 수 있음이 이해될 것이다. 투명 캐소드 장치의 예는 예를 들어, GB 2348316에 개시되어 있다.
- [0192] 캡슐화
- [0193] 유기 광전자 장치는 습기 및 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기관(101)은 바람직하게는 장치 내로의 습기 및 산소의 침투를 막기 위한 우수한 장벽 특성을 갖는다. 상기 기관은 보통 유리이지만, 특히 장치의 유연성이 바람직한 경우 다른 기관이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기관은, US 6268695(이는, 교대하는 플라스틱 층 및 장벽 층의 기관을 개시함)에서와 같은 플라스틱 또는 EP 0949850에 개시된 바와 같은 박형 유리 및 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다.
- [0194] 상기 장치는 습기 및 산소의 침투를 막기 위해 캡슐화제(도시되지 않음)로 캡슐화될 수 있다. 적합한 캡슐화제

는 유리 시트, 적합한 장벽 특성을 갖는 필름(예컨대, 실리콘 다이옥사이드, 실리콘 모노옥사이드, 실리콘 니트라이드), 또는 예를 들어, WO 01/81649에 개시된 바와 같은 중합체와 유전체의 교대 스택(stack) 또는 예를 들어, WO 01/19142에 개시된 바와 같은 기밀 용기를 포함한다. 투명 캐소드 장치의 경우, 실리콘 모노옥사이드 또는 실리콘 다이옥사이드와 같은 투명한 캡슐화 층은 마이크론 수준의 두께로 침착될 수 있지만, 하나의 바람직한 실시양태에서 상기 층의 두께는 20 내지 300 nm이다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 침투할 수 있는 임의의 대기 수분 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질은 기판과 캡슐화제 사이에 배치될 수 있다.

[0195] 용액 처리

[0196] 화학식 (I)의 발광 금속 착체 및 이의 조성물의 용액 처리가능한 제형을 형성하기에 적합한 용매는 통상의 유기 용매, 예컨대 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예컨대 톨루엔 및 자일렌, 및 모노- 또는 폴리-알콕시벤젠, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0197] 화학식 (I)의 화합물을 함유하는 발광 층을 형성하기 위한 예시적인 용액 침착 기법은 인쇄 및 코팅 기술, 예컨대 스핀-코팅, 침지-코팅, 롤-대-롤 코팅 또는 롤-대-롤 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 슬롯 다이 코팅, 그라비아 코팅, 스크린 인쇄 및 잉크젯 인쇄를 포함한다.

[0198] 전술된 바와 같은 코팅 방법은, 발광 층의 패턴화가 불필요한 장치, 예를 들어 조명 제품 또는 단순 모노크롬 분절화 디스플레이에 특히 적합하다.

[0199] 패턴화된 발광 층을 형성하는 데는 인쇄가 특히 적합하다. 상기 장치는, 제 1 전극 위쪽에 패턴화된 층을 제공하고, 인쇄를 위한 웰을 한정함으로써 잉크젯 인쇄될 수 있다. 상기 패턴화된 층은 바람직하게는, 예를 들어, EP 0880303에 기술된 바와 같이 웰을 한정하기 위해 패턴화된 포토레지스트 층이다.

[0200] 웰에 대한 대안으로서, 패턴화된 층 내에 한정된 채널 내로 잉크가 인쇄될 수 있다. 특히, 포토레지스트는, 웰과는 달리, 다수의 픽셀에 걸쳐 연장되고 채널 말단에서 폐쇄되거나 개방될 수 있는 채널을 형성하도록 패턴화될 수 있다.

[0201] 동일한 코팅 및 인쇄 방법을 사용하여, (존재하는 경우) 정공 주입 층, 전하 수송 층 및 전하 차단 층을 비롯한 OLED의 다른 층을 형성할 수 있다.

[0202] 적용

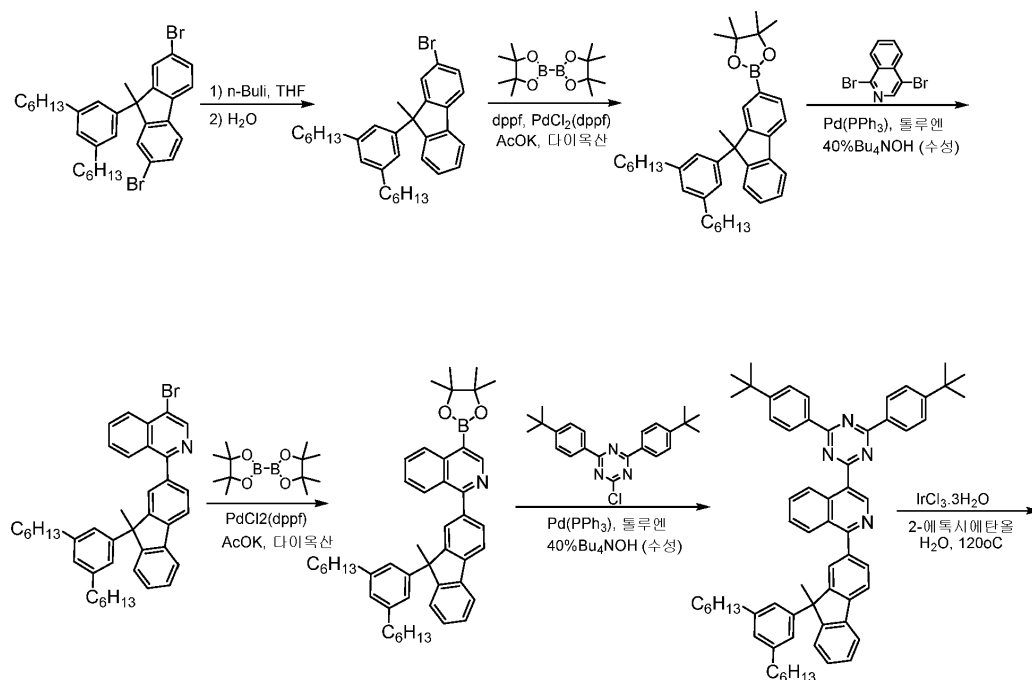
[0203] 화학식 (I)의 화합물, 바람직하게 적외선 발광 화학식 (I)의 화합물을 함유하는 유기 발광 다이오드는, 비제한적으로, 야간 투시경(night vision goggle), 센서 및 CMOS 칩에 사용될 수 있다.

[0204] 실시예

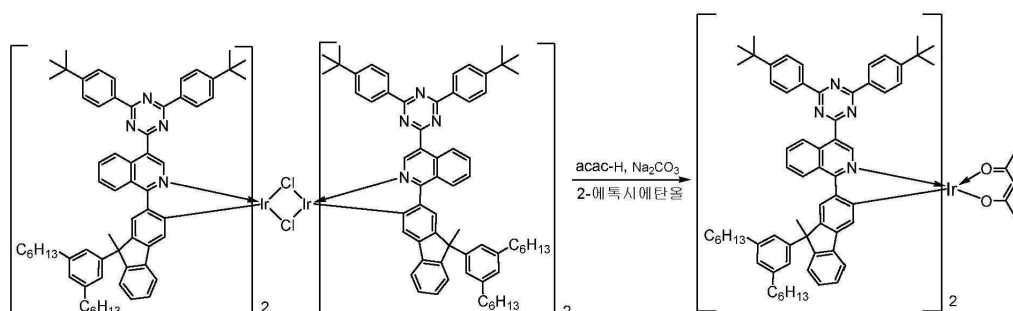
[0205] 화합물 실시예 1

[0206] 화합물 실시예 1을 하기 반응식 1에 따라 제조하였다.

[0207] [반응식 1]

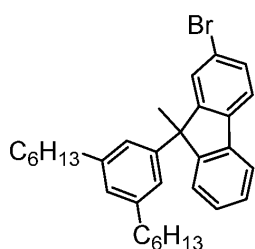


[0208]



[0209]

[0210] 2-브로모-9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌



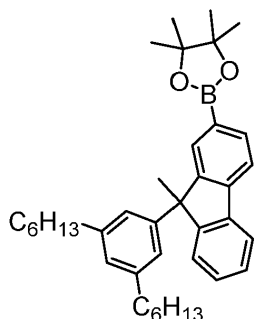
[0211]

[0212] 오븐 건조되고 질소 주입구, 오버헤드 교반기 및 적가 깔때기가 장착된 3 L의 4구 플라스크에 2,7-다이브로모-9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌(71.0g, 121.90 mmol)을 넣었다. 30분 동안 공기를 질소로 대체하였다. 여기에 무수 THF(710 mL)를 가하고, 상기 플라스크를 드라이아이스/아세톤 욕을 사용하여 -78℃로 냉각하였다. 여기에 n-BuLi 용액(2.5 M, 40.0 mL, 100 mmol, 0.82 당량)을 30분의 시간에 걸쳐 적가하고, 1시간 동안 교반하였다. 조절 샘플의 GC-MS 분석은, 샘플이 약 30%의 출발 다이브로마이드를 함유함을 나타냈다. 추가로 0.41 당량의 nBuLi(2.5 M, 20.0 mL, 50 mmol)를 가하고, -78℃에서 1.5 시간 동안 계속 교반하였다. GC-MS 분석은, 출발 물질이 남아있지 않음을 나타냈다. 이 반응 혼합물을 -45℃로 가온하고, 100 mL의 물을 조심스럽게 가하여 퀀칭하고, 이어서 밤새도록 온도를 실온으로 증가시켰다. 반응을 중지시키고, 분별 깔때기로 옮겼다. 헵탄(500 mL) 및 물(200 mL)을 가하여, 분리되게 하였다. 유기 층을 10% NaCl(수성) 용액(100 mL × 3) 및 물(200 mL × 3)로 연속적으로 세척하고, 이어서 MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하였다. 용매를 약 150 mL로 증발시키고, 이어서 실리카의 작은 패드에 통과시키고, 헵탄으로 용리하였다. 조 물질을, 용리액으로서 헵

탄을 사용하는 칼럼 크로마토그래피(30.8g, 무색 오일, 49.8% 수율, 98.8% HPLC)로 정제하였다.

[0213] $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 7.74 (m, 1H), 7.61(m, 1H), 7.45(m, 1H), 7.34(m, 2H), 7.21 (m, 2H), 6.8(m, 3H), 2.46(t, 4H), 1.82(s, 3H), 1.47 (m, 4H), 1.26(m, 12H), 0.86(t, 6H).

[0214] 2-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란

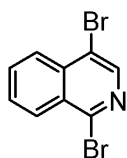


[0215]

[0216] 질소 주입구 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 2-브로모-9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌 (30.7g, 60.97 mmol) 및 비스(피나콜레이토)이붕소(17.03g, 67.06 mmol, 1.10 당량)를 넣었다. 여기에 무수 다이옥산(300 mL)을 가하고, 이 용액을 통해 질소를 30분 동안 버블링하였다. 이 반응 혼합물에 dppf(1.01g, 1.83 mmol) 및 $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1.49g, 1.83 mmol)의 현탁액을 가했다. 추가로 30분 동안 질소를 계속 버블링하였다. 여기에 칼륨 아세테이트(17.95g, 182.9 mmol, 3.0 당량)를 고체로서 가하고, 이 반응 혼합물을 110℃로 16시간 동안 가열하였다. 반응을 중지시키고, 실온으로 냉각하였다. 이어서, 이를 200 mL의 EtOAc로 희석하고, 분별 깔때기로 옮기고, 분리하였다. 유기 층을 이어서 물(500 mL $\times$ 3) 및 염수(200 mL $\times$ 3)로 세척하고, MgSO_4 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시키고, 40% CH_2Cl_2 /헵탄을 사용하여 실리카 겔로 정제하여, 점성의 액체인 에스터(20.3g, 97.61% HPLC, 61.5% 수율)를 수득하였으며, 이는 몇일 동안 정치시 고화되었다.

[0217] $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 7.82 (m, 1H), 7.70(m, 1H), 7.46(m, 1H), 7.35(m, 2H), 7.20 (m, 2H), 6.82(m, 3H), 2.46(t, 4H), 1.88(s, 3H), 1.48 (m, 4H), 1.42 (s, 12H), 1.22(m, 12H), 0.85(t, 6H).

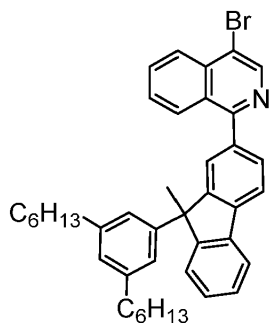
[0218] 1,4-다이브로모이소퀴놀린



[0219]

[0220] 오버헤드 교반기 및 응축기(이는 스크러버 용액에도 연결됨)가 장착된 250 mL의 3구 플라스크에, 1-하이드록시 이소퀴놀린(10.g, 68.89 mmol) 및 PBr_5 (53.38g, 124 mmol)를 넣었다. 이 반응 혼합물을 140℃로 점진적으로 가열하였다. 약 125℃ 내지 130℃에서, 고체가 용융되고, 진한 적색 용액이 수득되었으며, 이는 추가로 가열시 약 135℃에서 황색을 띤 고체로 전환되었다. 이 반응 혼합물을 이 온도에서 10분 동안 가열하고, 이어서 실온으로 냉각하였다. 이 연황색 고체를 분쇄하고, 교반 하에 분획들로 나누어 얼음에 가하여, 연황색 분말을 수득하고, 이를 여과하고, 물(150 mL)로 세척하고, 50℃의 오븐 내에서 진공 하에 건조시켰다. 이 조질 고체를 EtOAc/헵탄으로부터 재결정화하여 정제하였다(14.1g, 99.93% HPLC, 71.3% 수율). $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 8.47 (s, 1H), 8.32(d, 1H), 8.19 (m, 1H), 7.72(m, 1H).

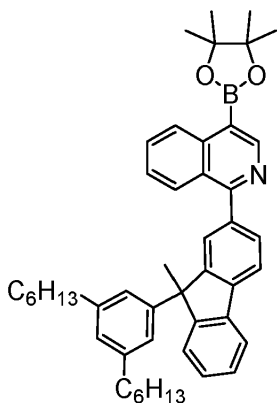
[0221] 4-브로모-1-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)이소퀴놀린



[0222]

[0223] 질소 버블러, 오버헤드 교반기 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 2-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(20.0g, 36.32 mmol), 1,4-다이브로모이소퀴놀린(10.42g, 36.32 mmol), 톨루엔(200 mL), t-BuOH(100 mL) 및 THF(130 mL)를 넣었다. 이 혼합물에, 40% n-Bu₄NOH 수용액(100 mL, 145 mmol) 및 이어서 물(50 mL)을 가했다. 이 반응 혼합물을 통해 1시간 동안 질소를 버블링하였다. 이 반응 혼합물에 촉매 Pd(Ph₃P)₄(1.26g, 1.09 mmol)를 가하고, 50℃로 16시간 동안 가열하였다. 반응을 중지시키고, 분별 깔때기로 옮기고, 200 mL의 EtOAc로 희석하고, 분리하였다. 수성 층을 EtOAc로 추출하고, 합친 유기 층을 물(200 mL × 3) 및 염수(200 mL × 2)로 세척하였다. 이어서, 이를 MgSO₄ 상에서 건조하고, 증발 건조시키고, 용리액으로서 50% CH₂Cl₂/헵탄을 사용하여 실리카 칼럼으로 정제하였다(18.2, 99.13% HPLC, 79.4% 수율, 점성의 액체). ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.77 (s, 1H), 8.27(d, 1H), 8.02 (d, 1H), 7.92(d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.77(m, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.53(m, 2H), 7.39 (m, 1H), 7.30(d, 2H), 6.81 (m, 3H), 2.46(t, 4H), 1.92(s, 3H), 1.48 (m, 4H), 1.21(m, 12H), 0.81(t, 6H).

[0224] 1-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)이소퀴놀린



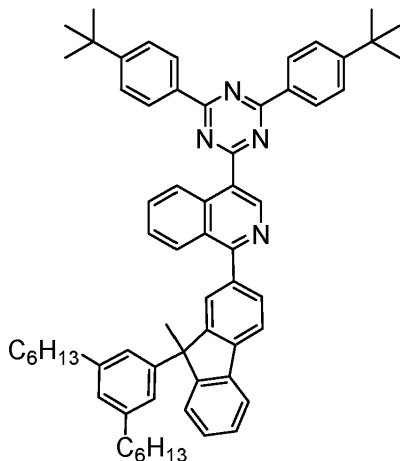
[0225]

[0226] 질소 주입구 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 4-브로모-1-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)이소퀴놀린(21.96g, 34.81 mmol), 비스(피나콜레이트)이붕소(9.72g, 38.29 mmol, 1.10 당량) 및 칼륨 아세테이트(10.25g, 104.43 mmol, 3.0 당량)를 넣었다. 여기에 무수 다이옥산(220 mL)을 가하고, 이 용액을 통해 45분 동안 질소를 버블링하였다. 상기 플라스크에, 다이옥산 중의 PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂(0.850g, 1.04 mmol, 0.03 당량)의 현탁액을 가하고, 추가로 15분 동안 질소를 계속 버블링하였다. 이 반응 혼합물을 110℃로 가열하고, 반응의 진행을 HPLC 분석으로 모니터링하였다. 16시간 후, 이는 출발 물질을 여전히 함유하였으며, 여기에 비스(피나콜레이트)이붕소(0.886g, 3.48 mmol, 0.1 당량) 및 신선한 촉매(0.01 당량)를 가하고, 추가로 24시간 동안 가열하였다. HPLC 분석은, 출발 물질이 남아 있지 않음을 나타냈으며, 이어서 반응을 중지시키고, 실온으로 냉각하였다. 이어서, 이를 200 mL의 EtOAc로 희석하고, 분별 깔때기로 옮겼다. 이어서, 이를 물(400 mL × 3) 및 염수(200 mL × 3)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시켜, 진한 갈색 타르를 수득하고, 이를 EtOAc(200 mL)에 재용해시키고, 차콜(40g)로 2회 처리하고, 여과하였다. 용매를 증발시켜, 연갈

색 오일을 수득하였다(20.92g, 97.11% HPLC, 88.5% 수율). $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 9.02 (s, 1H), 8.74(d, 1H), 8.02 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.84(d, 1H), 7.69 (m, 2H), 7.57(s, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.29(m, 2H), 6.8 (m, 3H), 2.46(t, 4H), 1.92(s, 3H), 1.49 (m, 4H), 1.43 (s, 12H), 1.20(m, 12H), 0.83 (t, 6H).

[0227]

4-(4,6-비스(4-(3급-부틸)페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)-1-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)이소퀴놀린



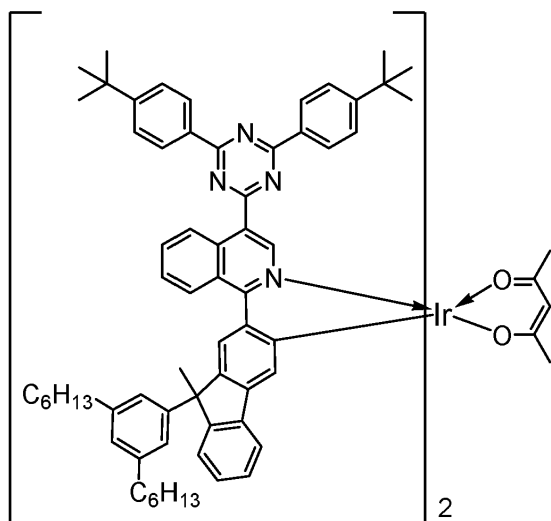
[0228]

[0229]

질소 버블러, 오버헤드 교반기 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 1-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)이소퀴놀린(20.92g, 30.87 mmol), 2,4-비스(4-(3급-부틸)페닐)-6-클로로-1,3,5-트리아진(10.55g, 27.78 mmol, 0.9 당량), 톨루엔(200 mL) 및 20% n-Et₄NOH 수용액(90 mL, 123 mmol)을 가했다. 이 반응 혼합물을 통해 1시간 동안 질소를 버블링하였다. 이 반응 혼합물에, Pd(Ph₃P)₄(1.07g, 0.93 mmol)를 가하고, 추가로 15분 동안 질소를 계속 버블링하고, 이어서 70℃로 16시간 동안 가열하였다. 이의 샘플링은, 2,4-비스(4-(3급-부틸)페닐)-6-클로로-1,3,5-트리아진이 남아 있지 않음을 보여주었으며, 이어서 반응을 중지하고, 실온으로 냉각하고, 분별 깔때기로 옮겼다. 수성 층을 EtOAc로 추출하고, 합친 유기 층을 물(200 mL × 3) 및 염수(200 mL × 2)로 세척하였다. 이어서, 이를 MgSO₄ 상에서 건조하고, 증발 건조시키고, 용리액으로서 30% CH₂Cl₂/헵탄을 사용하여 실리카 칼럼으로 정제하여, 연황색 액체를 수득하였다. 이 생성물을 추가로 정제하고, 메탄올 중에서 교반함으로써 고화시키고, CH₂Cl₂/MeOH로부터 반복적으로 침전시켰다(13.5g, 연황색 분말, 99.5% HPLC, 51.5% 수율). $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 9.62 (s, 1H), 9.30(d, 1H), 8.7 (d, 4H), 8.17(d, 1H), 7.97 (d, 1H), 7.88(d, 1H), 7.81 (m, 2H), 7.68(s, 1H), 7.62 (d, 4H), 7.54(m, 1H), 7.41 (m, 1H), 7.32(m, 2H), 6.8 (m, 3H), 2.47(t, 4H), 1.96(s, 3H), 1.51 (m, 4H), 1.41 (s, 18H), 1.25(m, 12H), 0.83 (t, 6H).

[0230]

Ir{4-(4,6-비스(4-(3급-부틸)페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)-1-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)이소퀴놀린}2acac



[0231]

[0232]

오버헤드 교반기, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 250 mL의 3구 플라스크에, 4-(4,6-비스(4-(3급-부틸)페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)-1-(9-(3,5-다이헥실페닐)-9-메틸-9H-플루오렌-2-일)이소퀴놀린(6.5g, 7.26 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.02g, 2.90 mmol), 2-에톡시 에탄올(70 mL) 및 물(23 mL)을 넣었다. 이 반응 혼합물을 통해 질소를 1시간 동안 버블링하고, 이어서 120℃로 16시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다. 고체를 여과하고, 물로 세척하고, 50℃의 오븐 내에서 진공 하에 건조시켰다. 이 물질을 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0233]

오버헤드 교반기, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 250 mL의 3구 플라스크에, 이전 단계로부터의 물질(6.5g, 2.96 mmol), 아세틸 아세톤(8.890g, 88.8 mmol, 30 당량) 및 2-에톡시 에탄올(100 mL)을 넣었다. 이 반응 혼합물을 통해 질소를 1시간 동안 버블링하고, 이어서 상기 플라스크에 고체 Na_2CO_3 (2.83g, 26.64 mmol, 9 당량)를 가했다. 이 반응 혼합물을 120℃로 16시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다. 여기에 물(60 mL)을 가하여, 고체를 침전시키고, 이를 여과하고, 물로 세척하고, 50℃의 오븐 내에서 진공 하에 건조시켰다. 이 물질을, 용리액으로서 30% CH_2Cl_2 /헵탄을 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다. 주요 부분입체 이성질체를 수집하고, CH_2Cl_2 /MeOH로부터 침전시켜 추가로 정제하였다(1.56g, >99.5% HPLC).

[0234]

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, THF-d_8): δ = 9.75 (s, 1H), 9.72(s, 1H), 9.67 (s, 1H), 9.66(s, 1H), 8.97 (m, 2H), 8.73(m, 8H), 8.23 (s, 1H), 8.19(s, 1H), 7.94 (m, 2H), 7.82(m, 2H), 7.61(m, 8H), 7.06(m, 14H), 6.75 (s, 1H), 6.73(s, 1H), 5.43 (s, 1H), 2.39(m, 8H), 1.82(m, 12H), 1.47(m, 8H), 1.37 (m, 36H), 1.2 (m, 24H), 0.83 (t, 6H), 0.79 (t, 6H).

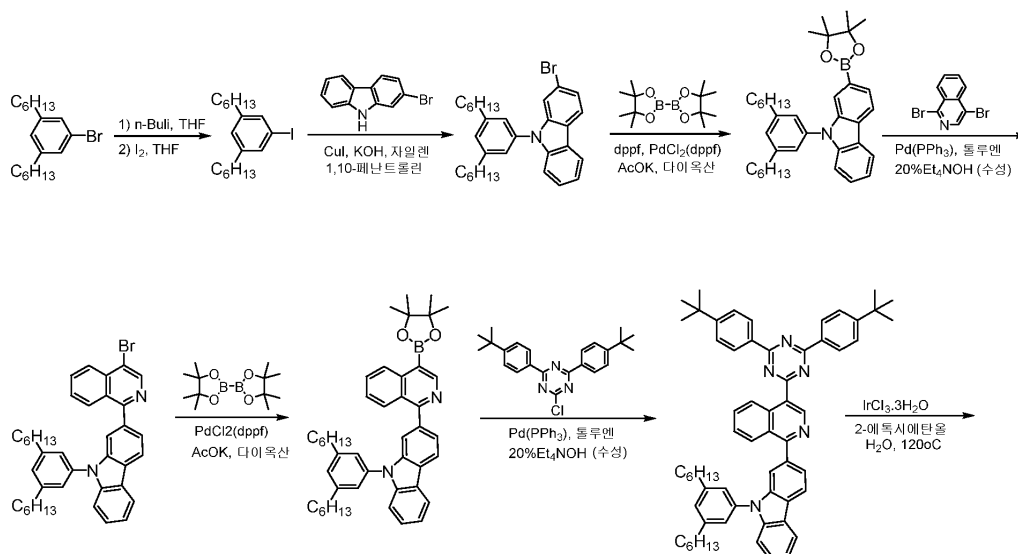
[0235]

화합물 실시예 2

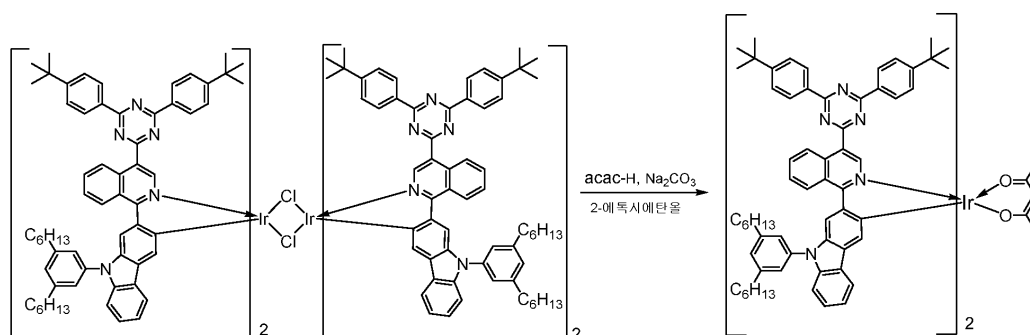
[0236]

화합물 실시예 2를 하기 반응식 2에 따라 제조하였다.

[0237] [반응식 2]

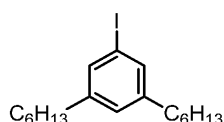


[0238]



[0239]

[0240] 1,3-다이헥실-5-요오도벤젠

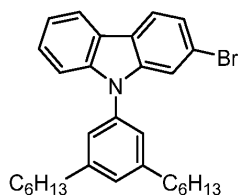


[0241]

[0242] 오븐 건조되고 질소 주입구, 오버헤드 교반기 및 적가 깔때기가 장착된 2 L의 4구 플라스크에 1-브로모-3,5-다이헥실벤젠(50.0g, 153.69 mmol)을 넣었다. 30분 동안 공기를 질소로 대체하였다. 여기에 무수 THF(400 mL)를 가하고, 상기 플라스크를 드라이아이스/아세톤 욕을 사용하여 -78℃로 냉각하였다. n-BuLi 용액(2.5 M, 80.0 mL, 200 mmol, 1.3 당량)을 30분의 시간에 걸쳐 적가하고, -78℃에서 1시간 동안 교반하였다. -78℃에서 이 반응 혼합물에, THF 용액(150 mL) 중의 요오드(50.71g, 200 mmol)를 적가하고, 이어서 실온으로 가온하고, 16시간 동안 교반하였다. 이 반응물을 수성 나트륨 티오설페이트 용액(200 mL)으로 켄칭하고, 이어서 분별 깔때기로 옮겼다. 수성 층을 헵탄으로 추출하고, 합친 유기 층을 물(200 mL × 2) 및 염수(200 mL × 2)로 세척한다. 이어서, 이를 MgSO₄ 상에서 건조하고, 약 200 mL로 농축하고, 이어서 실리카 패드에 통과시키고, 헵탄으로 용리하였다. 용매를 증발시키고, 50℃의 오븐 내에서 진공 하에 건조시켰다(49.5g, 64% 수율). GC-MS 분석은, 이 물질이 미량의 출발 브로마이드를 함유함을 보여주었다. 이 물질을 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0243] ¹H-NMR (600MHz, THF-d₈): δ = 7.34 (s, 2H), 6.92(s, 1H), 2.50(t, 4H), 1.56 (m, 4H), 1.2 (m, 12H), 0.88 (t, 6H).

[0244] 2-브로모-9-(3,5-다이헥실페닐)-9H-카바졸

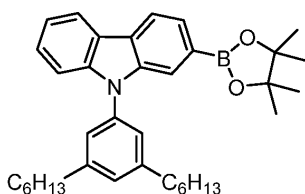


[0245]

[0246] 오버헤드 교반기 및 응축기가 장착된 2 L 플라스크에, 1,3-다이헥실-5-요오도벤젠(9.0g, 36.57 mmol) 및 2-브로모카바졸(27.23g, 73.14 mmol, 2 당량)을 넣었다. 여기에 0-자일렌(370 mL)을 가하고, 교반하였다. 이 현탁액을 통해 1시간 동안 질소를 버블링하고, KOH 펠릿(5.13g, 91.42 mmol, 2.5 당량)을 가하고, 10분 동안 교반하였다. 여기에 CuCl(1.08g, 10.9 mmol, 0.3 당량) 및 이어서 1,10-페난트롤린(3.95g, 21.91 mmol, 0.6 당량)을 가하여, 갈색을 띤 뿌연 용액을 수득하였다. 이 반응 혼합물을 100℃로 1시간 동안 가열하고, 이어서 나머지 CuCl(0.73g, 7.37 mmol, 0.2 당량) 및 1,10-페난트롤린(2.64g, 14.34 mmol, 0.4 당량)을 가했다. 이 반응 혼합물의 온도를 140℃로 올리고, 20시간 동안 가열하였다. TLC는, 브로모카바졸이 남아 있지 않음을 보여주었다. 이 반응물을 실온으로 냉각하였으며, 다량의 흑색 침전물이 형성되었다. 여기에 물(300 mL)을 가하고, 10분 동안 교반하고, 이어서 분별 깔때기로 옮기고, 분리하였다. 수성 층을 EtOAc로 추출하고, 합친 유기 층을 물(200 mL × 2) 및 염수(200 mL × 2)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 증발 건조시켜, 갈색을 띤 액체를 수득하고, 이를, 용리액으로서 헵탄을 사용하여 실리카 칼럼으로 정제하였다(17.05g, 무색 오일, 99.75% HPLC, 95% 수율).

[0247] ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.10 (d, 1H), 7.98(d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.42(m, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.29(m, 1H), 7.13 (m, 3H), 2.69(t, 4H), 1.68(m, 4H), 1.36(m, 12H), 0.90(t, 6H).

[0248] 9-(3,5-다이헥실페닐)-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)-9H-카바졸

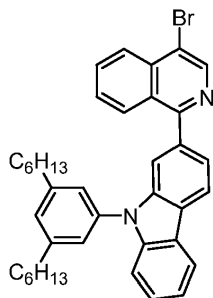


[0249]

[0250] 질소 주입구 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 2-브로모-9-(3,5-다이헥실페닐)-9H-카바졸(17.0g, 34.66 mmol) 및 비스(피나콜레이트)이붕소(9.68g, 38.12 mmol, 1.10 당량)를 넣었다. 여기에 무수 다이옥산(300 mL)을 가하고, 이 용액을 통해 질소를 30분 동안 버블링하였다. 이 반응 혼합물에, dppf(0.58g, 1.04 mmol) 및 PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂(0.85g, 1.04 mmol)의 현탁액을 가했다. 추가로 30분 동안 질소를 계속 버블링하였다. 여기에서 칼륨 아세테이트(10.20g, 103.97 mmol, 3.0 당량)를 고체로서 가하고, 이 반응 혼합물을 110℃로 16시간 동안 가열하여, 연갈색 용액을 수득하였다. 반응을 중지시키고, 실온으로 냉각하였다. 이어서, 이를 200 mL의 EtOAc로 희석하고, 분별 깔때기로 옮기고, 분리하였다. 유기 층을 물(200 mL × 3) 및 염수(150 mL)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 증발 건조시켜, 연갈색 액체를 수득하고, 이를 헵탄으로 희석하고, 셀라이트/플로로실(florosil)(20g/20g)의 패드에 통과시키고, 헵탄으로 용리하였다. 용매를 증발시켜, 연황색 액체를 수득하였다(17.08g, 99.4% HPLC, 92% 수율).

[0251] ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.15 (m, 2H), 7.8(s, 1H), 7.73 (m, 1H), 7.40(m, 2H), 7.2 (m, 1H), 7.16(s, 2H), 7.10 (s, 1H), 2.69(t, 4H), 1.69(m, 4H), 1.37(m, 24H), 0.89(t, 6H).

[0252] 2-(4-브로모이소퀴놀린-1-일)-9-(3,5-다이헥실페닐)-9H-카바졸

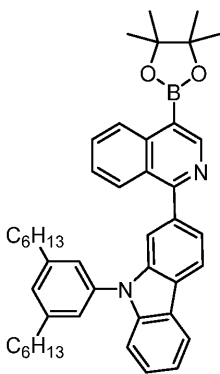


[0253]

[0254] 질소 버블러, 오버헤드 교반기 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 9-(3,5-다이헥실페닐)-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)-9H-카바졸(17.08g, 30.94 mmol), 1,4-다이브로모이소퀴놀린(9.26g, 32.27 mmol), 톨루엔(170 mL), t-BuOH(85 mL) 및 THF(111 mL)를 넣었다. 이 혼합물에, 40% n-Bu₄NOH 수용액(80 mL, 123 mmol) 및 이어서 물(42 mL)을 가했다. 이 반응 혼합물을 통해 1시간 동안 질소를 버블링하였다. 이 반응 혼합물에, 촉매 Pd(Ph₃P)₄(1.07g, 0.93 mmol)를 가하고, 50℃로 16시간 동안 가열하였다. 반응을 중지시키고, 분별 깔때기로 옮기고, 200 mL의 EtOAc로 희석하고, 분리하였다. 수성 층을 EtOAc로 추출하고, 합친 유기 층을 물(200 mL × 3) 및 염수(200 mL × 2)로 세척하였다. 이어서, 이를 MgSO₄ 상에서 건조하고, 증발 건조시키고, 용리액으로서 40% CH₂Cl₂/헵탄을 사용하여 실리카 칼럼으로 정제하였다(16.2, 99.65% HPLC, 83% 수율, 연갈색 오일).

[0255] ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.78 (s, 1H), 8.23(m, 4H), 7.81 (m, 1H), 7.71(s, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4(m, 2H), 7.32 (m, 1H), 7.21(s, 2H), 7.05 (s, 1H), 2.64(t, 4H), 1.62(m, 4H), 1.33(m, 4H), 1.24(m, 8H), 0.84(t, 6H).

[0256] 9-(3,5-다이헥실페닐)-2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)이소퀴놀린-1-일)-9H-카바졸



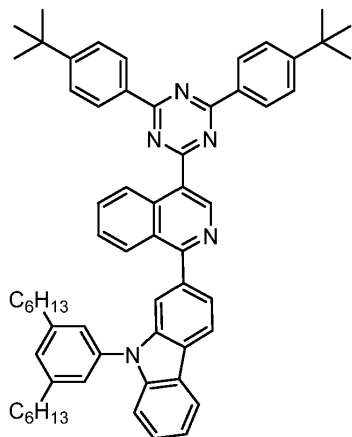
[0257]

[0258] 질소 주입구 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 2-(4-브로모이소퀴놀린-1-일)-9-(3,5-다이헥실페닐)-9H-카바졸(15.86g, 25.68 mmol), 비스(피나콜레이트)이붕소(7.17, 28.24 mmol, 1.10 당량) 및 칼륨 아세테이트(7.56g, 77.03 mmol, 3.0 당량)를 넣었다. 여기에 무수 다이옥산(160 mL)을 가하고, 이 용액을 통해 45분 동안 질소를 버블링하였다. 상기 반응 플라스크에 다이옥산 중의 PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂(0.630g, 0.77 mmol, 0.03 당량)의 현탁액을 가하고, 추가로 15분 동안 질소를 계속 버블링하였다. 이 반응 혼합물을 110℃로 가열하고, 반응의 진행을 HPLC 분석으로 모니터링하고, 출발 물질이 남아있지 않으면, 반응을 중지시키고, 실온으로 냉각하였다. 이어서, 이를 150 mL의 EtOAc로 희석하고, 분별 깔때기로 옮겼다. 이어서, 이를 물(300 mL × 3) 및 염수(150 mL × 2)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시켜, 갈색의 타르를 수득하고, 이를 톨루엔(100 mL)에 재용시키고, 셀라이트/플로로실(30g/ 50g)의 패드에 통과시키고, 1 L의 톨루엔으로 용리하였다. 용매를 증발시켜, 연갈색 오일을 수득하였다(12g, 97% HPLC, 67% 수율). 이 물질을 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0259] ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.03 (s, 1H), 8.70(d, 1H), 8.23 (m, 3H), 7.17 (m, 2H), 7.49(m, 4H),

7.32 (m, 1H), 7.22(s, 2H), 7.03 (s, 1H), 2.63(t, 4H), 1.61(m, 4H), 1.44(s, 12H), 1.32(m, 4H), 1.24(m, 8H), 0.84(t, 6H).

[0260] 2-(4-(4,6-비스(4-(3급-부틸)페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)이소퀴놀린-1-일)-9-(3,5-다이헥실페닐)-9H-카바졸

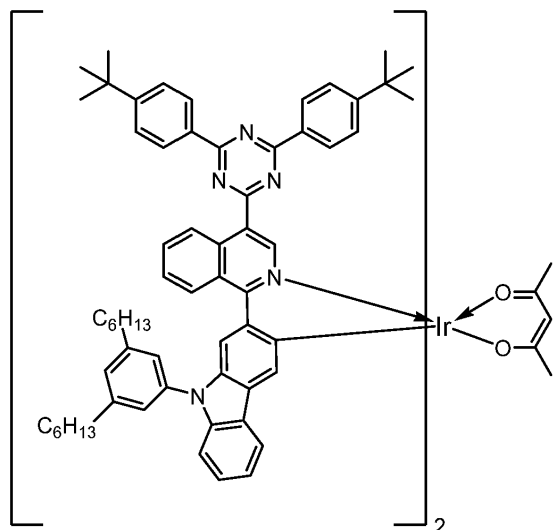


[0261]

[0262] 질소 버블러, 오버헤드 교반기 및 응축기가 장착된 1 L의 3구 플라스크에, 9-(3,5-다이헥실페닐)-2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)이소퀴놀린-1-일)-9H-카바졸(11.00g, 14.54 mmol), 2,4-비스(4-(3급-부틸)페닐)-6-클로로-1,3,5-트리아진(5.52g, 14.54 mmol, 1.0 당량), 톨루엔(110 mL) 및 20% Et₄NOH 수용액(42 mL, 58.16 mmol)을 가했다. 이 반응 혼합물을 통해 1시간 동안 질소를 버블링하였다. 이 반응 혼합물에, Pd(Ph₃P)₄(0.5g, 0.44 mmol)를 가하고, 추가로 15분 동안 질소를 계속 버블링하고, 이어서 70℃로 16시간 동안 가열하였다. 이의 샘플링은, 출발 물질이 남아있지 않음을 보여주었고, 이어서 반응을 중지하고, 실온으로 냉각하고, 분별 깔때기로 옮겼다. 수성 층을 EtOAc로 추출하고, 합친 유기 층을 물(100 mL × 3) 및 염수(100 mL × 2)로 세척하였다. 이어서, 이를 MgSO₄ 상에서 건조하고, 증발 건조시키고, 용리액으로서 30% CH₂Cl₂/헵탄을 사용하여 실리카 칼럼으로 정제하여, 연황색 액체를 수득하였다. 생성물을 증발 건조시키고, 메탄올 중에서 교반함으로써 고화시키고, CH₂Cl₂/MeOH로부터 반복적으로 침전시켰다(11.8g, 연황색 분말, 99.49% HPLC, 81.5% 수율).

[0263] ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.03 (s, 1H), 8.76(d, 1H), 8.22 (m, 4H), 7.70(m, 3H), 7.58 (m, 1H), 7.45(m, 4H), 7.31 (m, 1H), 7.25(m, 6H), 7.16 (m, 1H), 7.03(s, 1H), 2.63(t, 4H), 1.62(m, 4H), 1.44(m, 12H), 1.27(m, 18H), 0.84(t, 6H).

[0264] Ir{2-(4-(4,6-비스(4-(3급-부틸)페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)이소퀴놀린-1-일)-9-(3,5-다이헥실페닐)-9H-카바졸}2 acac



[0265]

[0266] 오버헤드 교반기, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 100 mL의 3구 플라스크에, 2-(4-(4,6-비스(4-(3급-부틸)페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)이소퀴놀린-1-일)-9-(3,5-다이헥실페닐)-9H-카바졸 (1.3g, 1.47 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.24g, 0.67 mmol), 2-에톡시 에탄올(25 mL) 및 물(8 mL)을 넣었다. 이 반응 혼합물을 통해 질소를 1시간 동안 버블링하고, 이어서 120℃로 16시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다. 고체를 여과하고, 물로 세척하고, 50℃의 오븐 내에서 진공 하에 건조시켰다. 이 물질을 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0267] 오버헤드 교반기, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 100 mL의 3구 플라스크에, 이전 단계로부터의 물질(1.42g, 0.64 mmol), 아세틸 아세톤(1.92g, 19.21 mmol, 30 당량) 및 2-에톡시 에탄올(40 mL)을 넣었다. 이 반응 혼합물을 통해 질소를 1시간 동안 버블링하고, 이어서 상기 플라스크에 고체 Na_2CO_3 (0.61g, 5.76 mmol, 9 당량)를 가했다. 이 반응 혼합물을 120℃로 16시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다. 여기에 물(50 mL)을 가하여, 고체를 침전시키고, 이를 여과하고, 물 및 MeOH로 세척하고, 50℃의 오븐 내에서 진공 하에 건조시켰다. 이 물질을, 용리액으로서 40% CH_2Cl_2 /헵탄을 사용하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물을 CH_2Cl_2 /MeOH로부터 침전시켜 추가로 정제하였다(0.34g, 99.5% HPLC, 26% 수율).

[0268] $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 9.75 (s, 2H), 9.55(d, 2H), 9.03 (d, 2H), 8.72(d, 8H), 8.42 (s, 2H), 7.86(m, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.56(m, 10H), 7.31 (s, 2H), 7.19(m, 8H), 7.04(s, 2H), 6.89(m, 2H), 5.40 (s, 1H), 2.60(t, 8H), 1.87(s, 6H), 1.70(m, 8H), 1.35 (m, 66H), 0.90 (t, 6H).

[0269] 장치 실시예

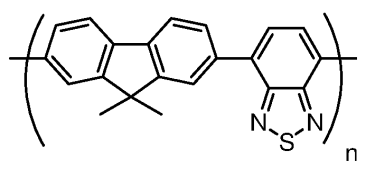
[0270] ITO/HIL(65 nm)/HTL(22 nm)/LEL(80 내지 140 nm)/캐소드

[0271] 의 구조를 갖는 장치를 제조하였으며, 여기서 ITO는 인듐 주석 옥사이드 애노드이고; HIL은 정공 주입 층이고; HTL은 정공 수송 층이고; LEL은 발광 층이다.

[0272] 상기 장치를 형성하기 위해, ITO를 수반하는 기판을 UV/오존을 사용하여 세척하였다. 정공 주입 물질의 수성 조성물을 스핀 코팅함으로써 정공 주입 층을 형성하고, 생성 층을 가열하였다. 정공 수송 중합체 1을 스핀 코팅함으로써 정공 수송 층을 형성하고, 상기 중합체를 가열에 의해 가교결합시켰다. 화합물 실시예 1(7.5 중량%) 및 호스트 1, 2 또는 3(92.5 중량%)의 조성물을 톨루엔 용액으로부터 스핀 코팅함으로써 발광 층을 형성하였다. 나트륨 플루오라이드의 제 1 층을 약 4 nm의 두께로 증발시키고, 마그네슘의 제 2 층을 약 1 nm로 증발시키고, 은의 제 3 층을 약 100 nm로 증발시킴으로써, 캐소드를 형성하였다.

[0273] 정공 수송 중합체 1은, WO 00/53656에 기술된 바와 같이, 화학식 (VIII)의 플루오렌 반복 단위; 화학식 (VI-1)의 아민 반복 단위; 및 화학식 (VIII)의 가교결합성 반복 단위를 스즈키(Suzuki) 중합시켜 형성하였다.

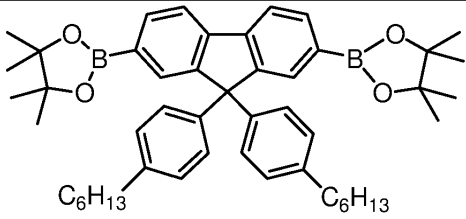
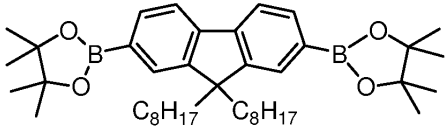
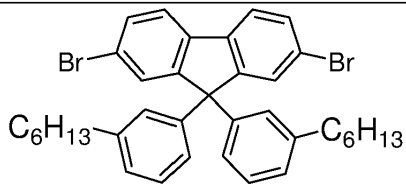
[0274] 호스트 1은, WO 00/53656에 기술된 바와 같이 스즈키 중합시켜 형성된 중합체 "F8BT"이고, 하기 구조식을 가진다:



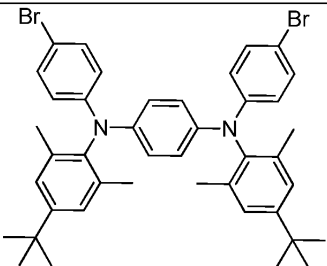
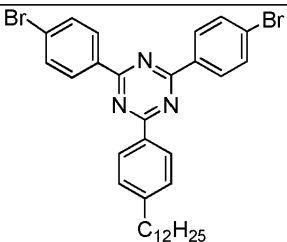
[0275] .

[0276] 호스트 2 및 3은, 하기 표 1의 단량체를, WO 00/53656에 기술된 바와 같이 스즈키 중합시켜 형성된 중합체이다.

표 1

반복 단위	호스트 2 (mol %)	호스트 3 (mol %)
	36	36
	14	15
	32.5	12.5

[0277]

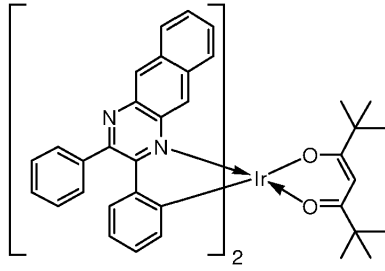
	7.5	7.5
	10	30

[0278]

[0279]

비교용 장치는, 화합물 실시예 1을 비교 화합물 1로 대체한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 형성하였다:

[0280] 비교 화합물 1



[0281]

[0282] 장치 성능을 하기 표 2에 요약하며, 여기서 전압, 외부 양자 효율 및 전력 밀도는 50 mA/cm²의 전류 밀도에서 측정되었다.

표 2

[0283]

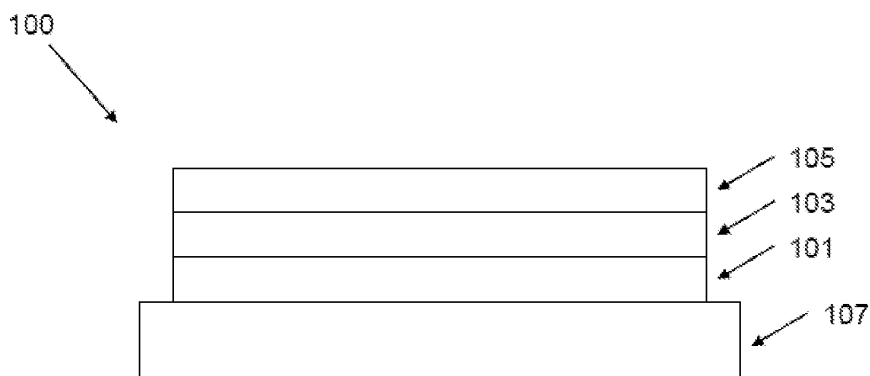
장치	호스트	에미터	전압 (V)	EQE (%)	전력 밀도 (mW/cm ²)
비교용 장치 1	호스트 1	비교 화합물 1	12.5	0.78	0.62
장치 실시예 1	호스트 1	화합물 실시예 1	11.1	1.10	0.92
장치 실시예 2	호스트 2	화합물 실시예 1	9.9	3.12	2.60
장치 실시예 3	호스트 3	화합물 실시예 1	11.07	8.02	6.67

[0284] 모든 경우, 실시예의 장치는, 기준 전류 밀도에서, 비교용 장치 1에 비해 더 낮은 구동 전압을 필요로 하고, 더 높은 효율 및 전력 밀도를 가진다.

[0285] 본 발명은 특정한 예시적인 실시양태에 의해 설명되었지만, 본원에 개시된 특징의 다양한 변형, 변경 및/또는 조합이, 첨부된 청구범위에 제시된 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고 당업자에게 자명할 것임을 알 것이다.

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光化合物		
公开(公告)号	KR1020180091089A	公开(公告)日	2018-08-14
申请号	KR1020187019942	申请日	2016-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 수미토모케미칼 컴퍼니리미티드		
[标]发明人	HUMPHRIES MARTIN 험프리스마틴 TARRAN WILLIAM 타란윌리엄 ISLAM NAZRUL 이슬람나즈를 KING SIMON 킹시몬		
发明人	험프리스마틴 타란윌리엄 이슬람나즈를 킹시몬		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0033 H01L51/0085 C09K2211/185 C08G61/12 C08G61/122 C08G2261/1412 C08G2261/148 C08G2261/3142 C08G2261/3162 C08G2261/3221 C08G2261/411 C08G2261/5242 C08G2261/95 C08K5/0091 C09D165/00 H01L51/5016 C08L65/00 C09K2211/1059 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/0035 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5206 H01L51/5221		
优先权	2015022147 2015-12-15 GB		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了下列化学式 (I) 的化合物 : R 1 , R 2和R 3可以是多环的奇异性, 其中M包括它是过渡金属, Ar 1是五元的, 六元的杂芳基环, 或多环杂芳香族奇异性, 和Ar 2, 是选自芳香族以外的杂芳环和上式中的2和Ar 1和Ar 2的直接偶合或2可以通过连接基团和L是配体, 并且 : x为1或更大且分别为a, b和y为0或正整数各自独立地为 (ii) Ar 1为五元, 它是取代基和 (i)) Ar 1是多环杂芳族基团或多环, 它是六元杂芳基环, Ar 2包括选自芳香族以外的杂芳环和3的环。在化合物中是有机光 - 发射装置, 它可以用作红外辐射材料。

