

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0031171 (43) 공개일자 2014년03월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)		(71) 출원인 조지아 테크 리서치 코퍼레이션 미국 조지아 애틀랜타 엔더블유 10번가 505 (우: 30332-0415)
(21) 출원번호 10-2013-7016488		(72) 발명자 트로이, 올리 벨기에 베-1080 브뤼셀 아파트먼트 3 뤼 뮈포메 네 44
(22) 출원일자(국제) 2011년12월07일 심사청구일자 없음		스카르파시, 아나벨 미국 30324 조지아주 애틀랜타 웬블던 로드 엔이 594 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2013년06월25일		(74) 대리인 김영, 양영준
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/063760		
(87) 국제공개번호 WO 2012/078770 국제공개일자 2012년06월14일		
(30) 우선권주장 61/421,016 2010년12월08일 미국(US)		

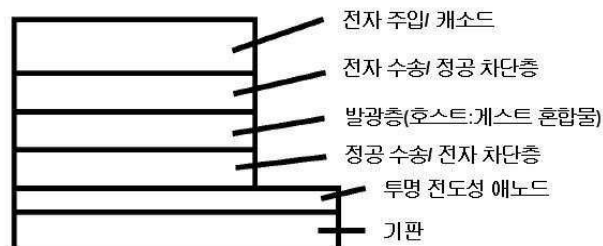
전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 전자수송 및/또는 호스트 물질로서의 비스(설폰닐)바이아릴 유도체

(57) 요약

본원에 개시, 기술 및/또는 청구된 다양한 발명은 유기 발광다이오드("OLED")의 전자수송층을 비롯하여 신규 유기 전자 소자를 제조하는데 유용한 전자수송 물질로서, 또는 OLED의 발광층에서 인광 게스트를 위한 전자수송 게스트로서 유용한 비스(설폰닐)바이아릴 화합물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

바로우, 스테펜

미국 30306 조지아주 애틀란타 세인트 찰스 애비뉴
엔이 896

마더, 세스

미국 30305 조지아주 애틀란타 이스트 웨슬리 로드
엔이 463

김, 성진

미국 30338 조지아주 애틀란타 애쉬포드 파크웨이
906

키플렌, 버나드

미국 30030 조지아주 데카투르 듀랜드 폴스 드라이브
352

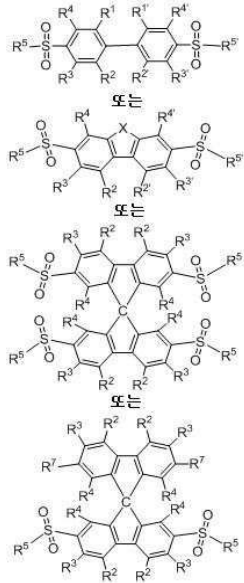
차이, 덩커

미국 30318 조지아주 애틀란타 아파트먼트 에이202
텐쓰 스트리트 엔더블유 251

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식을 갖는 1종 이상의 화합물을 포함하는 전자 소자.

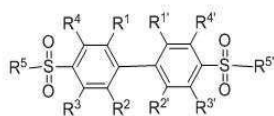


(화학식에서

- a) R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 및 R^7 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;
- b) 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;
- c) X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $C(Ar)_2$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$, $Si(Ar)_2$, NR^6 , NAr , PR^6 , PAr , $P(O)R^6$ 및 $P(O)Ar$ 기 중에서 선택된 C_1-C_{30} 유기기이되,
 - i. R^6 은 C_1-C_{20} 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기이고,
 - ii. Ar은 디페닐 아민기를 포함하지 않는 C_1-C_{30} 아릴기 또는 헤테로아릴기임)

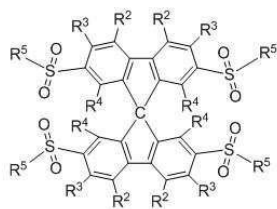
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 화합물은 하기 화학식을 갖는 것인 전자 소자.



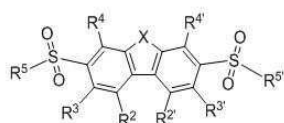
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 화합물은 하기 화학식을 갖는 것인 전자 소자.



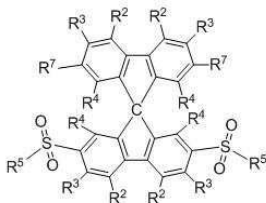
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 화합물은 하기 화학식을 갖는 것인 전자 소자.



청구항 5

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 화합물은 하기 화학식을 갖는 것인 전자 소자.



청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 및 R^7 각각은 수소, 시아노, 알킬 및 퍼플루오로알킬 중에서 독립적으로 선택되는 것인 전자 소자.

청구항 7

제1항 또는 제4항에 있어서, X는 $C(R^6)_2$ 인 전자 소자.

청구항 8

제1항 또는 제4항에 있어서, X는 $C(R^6)Ar$ 인 전자 소자.

청구항 9

제1항 또는 제4항에 있어서, X는 S, S(O), SO₂, 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$ 및 $Si(Ar)_2$ 기 중에서 선택된 C₁-C₃₀ 유기기인 전자 소자.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, Ar은 페닐, 불소화 페닐, 피리딜, 피라진 또는 피리다진 기인 전자 소자.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R^5 및 $R^{5'}$ 는 알킬 및 퍼플루오로알킬 기 중에서 독립적으로 선택되는

것인 전자 소자.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R^5 및 $R^{5'}$ 는 하기 구조를 갖는 아릴기 중에서 독립적으로 선택되는 것인 전자 소자.



(화학식에서, R^{51} 내지 R^{55} 및 $R^{51'}$ 내지 $R^{55'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택됨)

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.27 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.17 eV 이상인 전자 소자.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.63 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.53 eV 이상인 전자 소자.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 발광다이오드인 전자 소자.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 발광다이오드는 상기 1종 이상의 화합물을 포함하는 전자수송층을 포함하는 것인 전자 소자.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 발광다이오드는 호스트 물질로서 상기 1종 이상의 화합물, 및 인광 에미터를 함유한 발광층을 포함하는 것인 전자 소자.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 인광 에미터는 청색광 또는 녹색광을 방출하는 것인 전자 소자.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 인광 에미터는 적색광을 방출하지 않는 것인 전자 소자.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 1종 이상의 화합물의 형광 방출 스펙트럼은 상기 인광 에미터의 흡수 스펙트럼과 중첩되는 것인 전자 소자.

청구항 21

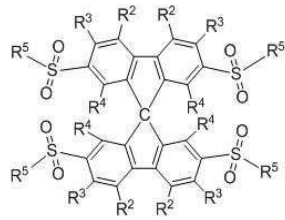
제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소자는 발광다이오드이며, 상기 1종 이상의 화합물은 상기 소자를 제조하는 동안 진공 증착법에 의해 도포되는 것인 전자 소자.

청구항 22

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 화합물은 상기 소자를 제조하는 동안 용액 증착 공정에 의해 도포되는 것인 전자 소자.

청구항 23

하기 화학식을 갖는 화합물.



(화학식에서

a) R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;

b) 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택됨)

청구항 24

제23항에 있어서,

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.48 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.40 eV 이상인 화합물.

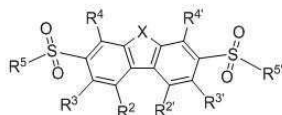
청구항 25

제23항에 있어서,

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.75 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.70 eV 이상인 화합물.

청구항 26

하기 화학식을 갖는 화합물.



(화학식에서

a) R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;

b) 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;

c) X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $C(Ar)_2$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$, $Si(Ar)_2$, NR^6 , NAr , PR^6 , PAr , $P(O)R^6$ 및 $P(O)Ar$ 기 중에서 선택된 C_1-C_{30} 유기기이되,

i. R^6 은 C_1-C_{20} 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기이고,

ii. Ar은 디페닐 아민기를 포함하지 않는 C_1-C_{30} 아릴기 또는 헤테로아릴기임)

청구항 27

제26항에 있어서, X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$ 및 $Si(Ar)_2$ 기 중에서 선택된 C_1-C_{30} 유기기인 화합물.

청구항 28

제26항에 있어서, X는 $C(R^6)_2$ 인 화합물.

청구항 29

제28항에 있어서, R^6 은 수소, 플루오라이드, 시아노, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 퍼플루오로알킬, 페닐 및 퍼플루오로페닐 중에서 독립적으로 선택되는 것인 화합물.

청구항 30

제26항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서,

a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.48 eV 이상이고,

b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.40 eV 이상인 화합물.

청구항 31

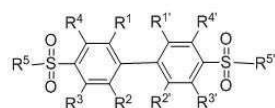
제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.75 eV 이상이고,

b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.70 eV 이상인 화합물.

청구항 32

하기 화학식을 갖는 화합물.



(화학식에서

a) R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되되, 단 R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 중 하나 이상은 수소가 아니고;

b) 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택됨)

청구항 33

제32항에 있어서, R^1 및 $R^{1'}$ 중 적어도 하나는 임의 치환되는 플루오로, 시아노, 또는 C_1-C_{30} 알킬, 알콕시, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 독립적으로 선택되는 것인 화합물.

청구항 34

제32항에 있어서, R^1 , $R^{1'}$, R^2 및 $R^{2'}$ 중 적어도 둘은 임의 치환되는 플루오로, 시아노, 또는 C_1-C_{30} 알킬, 알콕시, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 독립적으로 선택되는 것인 화합물.

청구항 35

제32항에 있어서,

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.48 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.40 eV 이상인 화합물.

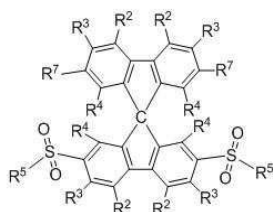
청구항 36

제32항에 있어서,

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.75 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.70 eV 이상인 화합물.

청구항 37

하기 화학식을 갖는 화합물.



(화학식에서

- a) R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 및 R^7 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;
- b) 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택됨)

청구항 38

제37항에 있어서,

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.48 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.40 eV 이상인 화합물.

청구항 39

제37항에 있어서,

- a) 최저 단일항 여기 상태 에너지가 약 2.75 eV 이상이고,
- b) 최저 삼중항 여기 상태 에너지가 약 2.70 eV 이상인 화합물.

명세서

기술분야

[0001] 정부의 라이선스 권리에 대한 선언

[0002] 본 발명가들은 협정서 번호 DMR-020967 하에 미국 국립과학재단의 STC 프로그램을 통해서, 그리고 사업자 선정 번호 68A-1060806 하에 미 해군 연구개발국의 MURI 프로그램을 통해서 일부 기금을 지원받았다. 이에 따라 연방 정부는 본 발명에 대해 일정 권리를 소유한다.

[0003] 본원에 개시, 기술 및/또는 청구된 다양한 발명은 유기발광다이오드의 전자수송/정공차단 층을 비롯한 특정 용도와 더불어 신규 유기 전자 소자를 제조하기 위한 전자수송 및/또는 정공차단 물질로서, 또는 유기발광다이오드의 발광층의 제조에 사용되는 인광 게스트를 위한 전자수송 호스트 물질로서 유용한 비스(설폰닐)바이아릴 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 저비용 및/또는 고용화 처리가능한 유기 반도체를 사용하여 일반 기판 위에 신규의 전자 소자를 제조하는 전망은 최근 많은 연구에서 영감이 되었다. 많은 관심을 불러 일으켰지만 늘 완전한 성공을 이루지 못했던 한 연구 영역은 유기발광다이오드("OLED")를 제조하는데 사용되는 새로운 전자수송 유기 물질 영역이었다. 이러한 OLED 소자에서는, 인광체에 위치되는 경우에 또한 여기자라도 알려져 있는 여기 상태를 형성하기 위해 호스트 및/또는 인광체 상의 정공 및 전자의 수송이 방사성 재결합을 통해 빛을 방출할 수 있는 게스트 인광체를 위한 유기 호스트 물질을 포함하는 발광층에 전자 및 정공이라 불리는 음성 및 양성 전기 캐리어를 각각 개별적으로 공급하기 위해 개별적 유기 반도체층이 통상 사용된다.

[0005] 정공 형태로 전류를 전도시킬 수 있는 고체 유기 물질(소분자, 올리고머, 또는 중합체)을 발견하는데 있어서 많은 진전이 있었지만, 전자 형태로 전류를 전도할 수 있는 적합하면서 안정적인 물리적 특성을 지닌 안정적인 유기 고체를 발견하기 위한 진전은 상당히 더 제한을 받아 왔다.

[0006] 종래 기술에 따른 OLED에 대한 전형적인 구조를 도 1의 도면에 나타내었다. 이러한 OLED는 전형적으로 5개의 층으로 구성된다; 즉, 1) 정공을 소자에 공급하기 위한 투명성 애노드(전형적으로, 유리 또는 플라스틱 기판에 코팅된 산화인듐주석(ITO) 층), 2) 유기 정공수송층(HTL), 3) 게스트 에미터(종종, 인광성 Ir 또는 Pt 착체)로 도핑된 반도체 유기 호스트 물질을 포함하는 발광층(EL), 4) 유기 반도체 전자수송 물질을 포함하는 전자수송/정공차단 층, 그리고 마지막으로 5) 전자를 소자에 주입시키기 위한 캐소드층(종종, 알루미늄과 접촉되는 LiF 박막).

[0007] 많은 OLED이 적색, 녹색 또는 청색 에미터를 이용하는 것으로 보고되었지만, 대부분의 종래 기술 소자에서 여러 OLED층은 많은 새로운 응용분야가 가능하게 충분히 비용을 더 낮출 수 있는 저렴한 고용화 처리(이를테면, 잉크-젯 인쇄)가 아닌 고비용의 진공 증착 공정에 의해 통상 제조된다. 더 나아가, 대형 스크린 디스플레이 및/또는 조명으로의 적용이 가능하도록, (저에너지 적색 에미터에 비해) 인광 청색 에미터 및/또는 인광 녹색 에미터를 사용하는 OLED의 에너지 효율 및/또는 장기 안정성은 여전히 상당히 개선될 여지가 있다. OLED의 전자수송/정공차단 층에 사용하도록 실질적으로 더 효율적이고 더 화학적, 산화적, 열적, 물리적으로 안정적인 전자수송 물질, 및/또는 녹색 또는 청색 인광 에미터를 이용하는 OLED의 발광층에 사용하기 위한 호스트 물질이 여전히 필요하다.

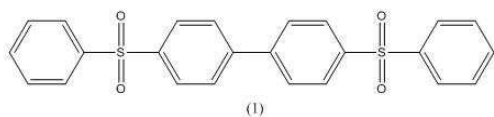
[0008] 가시광선 스펙트럼의 녹색 및 청색 부분에서 빛을 방출하는 유기 물질을 생성하기 위해서는 보통 제한된 공액 길이를 가진 유기 공액 전자수송 호스트 물질 사용할 필요가 있지만, 이렇게 짧은 공액 길이는 또한 전자수송 특성, 이를테면 전자 이동성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 둘째, 발광층으로의 정공 주입을 용이하게 만들기 위해, 유기 호스트 물질의 이온화 에너지(IE)값은 인접한 정공수송층에 사용되는 정공수송 물질의 이온화 에너지에 가까워야 한다. 여기서, 이온화 에너지(IE)의 근사치는 양수이며, 이온화 에너지는 기준치로 이용되는 진공 준위와 최고 점유 분자 오비탈(HOMO) 간의 에너지 차이로 정의된다. 전자 친화도(EA)의 근사치는

음수이며, 전자 친화도는 기준으로 이용되는 진공 준위와 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO) 간의 에너지 차이로 정의된다. 따라서, 화합물의 LUMO가 점점 더 안정화되면, EA의 절대값이 증가한다. 끝으로, 호스트 물질은 양호한 열적, 산화적 안정성을 가져야 하고, 양호한 비정질막을 형성할 수 있어야 한다.

[0009] 이러한 모든 제약조건들을 동시에 만족시키는 것은 특히 정공수송 물질, 에미터 및 전자수송 물질에 대한 수많은 잠재적 변형의 관점에서 볼 때 복잡한 난제가 될 수 있어, 전자수송 물질이 갖게 되는 전자적, 물리적 특성에 "조정(tune)"되도록 전자수송 물질 또는 호스트 물질의 주변 치환기에 "조정"되기 위한 임의의 잠재적 능력이 특히 중요해진다.

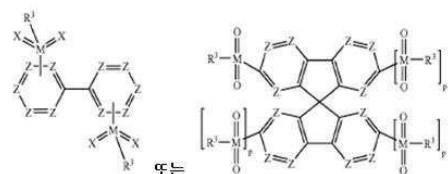
[0010] 본 출원인은 본원에 기재 및 청구되는 비스(설폰닐)바이아릴 화합물이 이러한 문제점들을 뜻밖에 해결할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0011] Holt and Jeffreys, J. Chem. Soc., 1965, 773, 4204-4205는 아래에 나타낸 비스-설폰 화합물(I)의 합성에 대해 개시하였지만, 전자 캐리어 또는 호스트 물질로서, 또는 전자 소자 제조에서의 어떠한 용도도 개시하거나 제시하지 않았다.



[0012]

[0013] 미국 특허 공개 문헌 2006/0255332(및/또는 이에 대응되는 WO 2005/003253)는 OLED에 사용되는 기질(호스트) 물질로서, 아래에 나타낸 화합물의 아속(subgenera)을 비롯하여, 유기 인광체, 비소, 안티모니, 비스무스, 황, 셀레늄 및 텔루륨 화합물의 광범위한 속 및 아속을 사용하는 것에 대해 개시하고 있다.



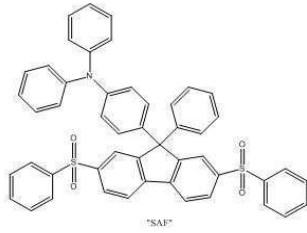
[0014]

[0015] 여기서(많은 다른 가능성 중에서) M은 황일 수 있고, X는 산소일 수 있으며, Z는 C-R 또는 N일 수 있고, p는 0 또는 1일 수 있다. 미국 출원 2006/0255332는 아래에 나타낸 특정 스피로-비스플루오렌 비스-설폰 화합물을 개시하고 있으며, OLED에서 녹색 에미터를 위한 호스트 물질로서 설폰사이드 중 화합물 M3(아래에 나타냄)의 용도에 대한 예를 개시하고 있다.



[0016]

[0017] Hsu et al.의 J. Mater. Chem, 2009 | DOI 10, 1039/b910292b는 OLED에서 인광 적색 에미터로 사용하기에 적합한 양극성(ambipolar) 호스트 물질로서 아래에 나타낸 구조를 가진 비스-설폰 화합물 "SAF"을 개시하고 있지만, Hsu는 "SAF"가 잘 알려져 있는 청색 인광체 FIrpic 또는 녹색 인광체 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼과 저조하게 중첩되어, "호스트와 이들 인광체 사이의 효율적인 에너지 전달을 막는" "SAF"의 저에너지 발광으로 인해, SAF 화합물이 청색 또는 녹색 에미터와 함께 사용하기에는 적합하지 않을 것이라는 사실을 인정하였다.



[0018]

[0019]

위에 설명한 종래 기술과 미해결된 문제점들을 고려하여, 당해 기술분야에는 여전히 OLED에서 청색 또는 녹색 광자 에너지 인광체와 함께 사용하기 위한 향상된 전자전달 및/또는 호스트 물질에 대해 충족되지 못한 요구가 여전히 있다.

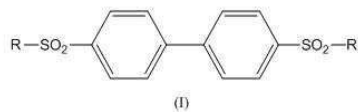
[0020]

예기치 않게 본 출원인들은 문제가 될 수 있는 낮은 광자 에너지 전자 흡수 및 방출 현상을 나타내지 않고, 조정가능한 전자 특성 및 물리적 특성을 가진 상당히 다양한 비스(설폰닐)바이아릴 화합물을 고안할 수 있어, 결과적으로 이러한 비스(설폰닐)바이아릴 화합물이 청색 또는 녹색 인광 에미터를 포함한 OLED에 사용되기에 적합한 전자수송 물질 또는 호스트 물질로 역할할 수 있다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

[0021]

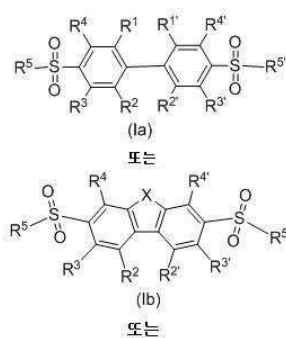
많은 양태 중 일부에서, 본원에 기술된 본 발명은, 아래에 나타낸 일반 화학식(I)의 비스(설폰닐)바이아릴기 하나 이상을 구조 중 불특정 위치에 포함하는, 각종 임의 치환되는 비스(설폰닐)바이아릴 화합물에 관한 것이다. 많은 이러한 비스(설폰닐)바이아릴기는 전자 소자에서 반도체 물질로서, 특히 청색 또는 녹색 방출 인광체를 사용하는 OLED 소자에서 전자수송 물질 또는 호스트 물질로 역할할 수 있게 하는 전자 특성 및 물리적 특성을 가진다.



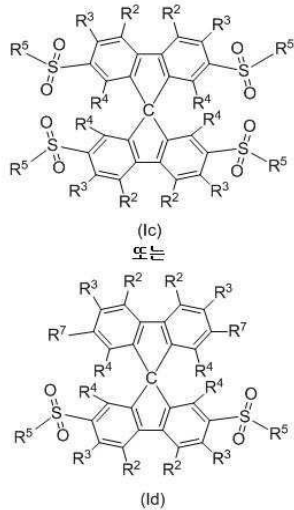
[0022]

[0023]

위의 화학식(I)에 나타낸 하부구조를 포함하는 몇몇 비스(설폰닐)바이아릴 화합물은 아래에 나타낸 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물을 적어도 포함한다:



[0024]



[0025]

[0026]

화학식에서

[0027]

a. R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 및 R^7 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 유기기(organic group) 중에서 독립적으로 선택되고;

[0028]

b. 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 유기기 중에서 독립적으로 선택되고;

[0029]

c. X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $C(Ar)_2$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$, $Si(Ar)_2$, NR^6 , NAr , PR^6 , PAr , $P(O)R^6$ 및 $P(O)Ar$ 기 중에서 선택된 유기기이되,

[0030]

i. R^6 은 알킬기 또는 퍼플루로알킬기이고,

[0031]

ii. Ar은 디페닐 아민기를 포함하지 않는 아릴기 또는 헤테로아릴기이다.

[0032]

화학식(Ia), (Ib), (Ic) 및 (Id)의 화합물과 같이 비스(설포닐)바이아릴 코어 화학식(I)을 포함하는 많은 화합물의 고유의 전자 및 물리적 특성 덕분에, 이들 화합물은 OLED와 같은 전자 소자를 제조하기 위한 전자수송 물질 또는 호스트 물질로 사용가능하다. 본원에 기술되는 본 발명의 많은 추가 양태는 1종 이상의 상기 비스(설포닐)바이아릴 화합물을 포함하는 조성물 및/또는 소자, 상기 다양한 비스(설포닐)바이아릴 화합물의 제조 방법, 및 상기 비스(설포닐)바이아릴 화합물을 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0033]

위에 대략적으로 요약된 다양한 본 발명의 바람직한 구현예에 대한 더 상세한 설명을 이하 상세 설명 부분에 제공하기로 한다. 위에 언급되었거나 또는 이하 언급되는 모든 참조, 특허, 출원, 시험, 표준, 문헌, 공개물, 브로셔, 텍스트 문서, 기사 등은 본원에 참조로 통합된다.

도면의 간단한 설명

[0034]

도 1은 전형적인 종래 기술에 따른 유기발광다이오드의 일반 구조를 나타낸다.

도 2a는 염화메틸렌 용액 중의 화합물(1), (4,4'-비스(페닐설포닐)-1,1'-바이페닐)의 광 흡수 및 방출 스펙트럼을 나타내고, 도 2b는 염화메틸렌/0.1 Bu_4NPF_6 중의 화합물(1)의 순환전압전류 곡선을 나타낸다. 실시예 1을 참조한다.

도 3은 실시예 2에 의한 OLED의 발광층에 게스트로서 FIrpic를 위한 호스트로 설포 화합물(1)을 포함하는 OLED 소자의 구조 다이어그램을 나타낸다.

도 4는 OLED의 발광층에서 FIrpic를 위한 호스트로 설포 화합물(1)을 사용하는 두 OLED 소자 I 및 II의 J-V 전기 특성을 나타낸다. 실시예 2를 참조한다.

도 5a는 발광층에 호스트로 설포 화합물(1)을 사용하는 OLED 소자 I 및 II의 L-V 전기 특성을 나타낸다. 실시예 2를 참조한다. 도 5b는 6 중량%의 FIrpic를 포함한 소자의 방출 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 전자수송/정공차단 층에 설포 화합물(1)을 사용하는 OLED 소자 I 및 II의 L-V 전기 특성과 EQE 곡선을

나타낸다. 실시예 3을 참조한다.

도 7a는 디클로로메탄 용액 중의 화합물(2), 9,9-디헥실-2,7-비스(페닐설폰닐)-9-플루오렌의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 4를 참조한다. **도 7b**는 77K에서 2-메틸-THF 유리 내 동일 화합물의 인광 방출 스펙트럼을 나타낸다.

도 8a는 디클로로메탄 용액 중의 화합물(3), 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로바이[플루오렌]의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 5를 참조한다. **도 8b**는 77K에서 2-메틸-THF 유리 내 동일 화합물의 인광 방출 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 OLED의 발광층에서 Ir(ppy)₃을 위한 호스트로 화합물(3)을 사용하는 OLED 소자의 구조 다이어그램을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 10은 발광층에서 호스트로 화합물(3)을 사용하는 OLED의 J-V 전기 특성을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 11은 발광층에서 호스트로 화합물(3)을 사용하는 OLED 소자의 L-V 전기 특성과 EQE 곡선을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 12는 화합물(4), 2,2'-7,7'-테트라키스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로바이[플루오렌]의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 7을 참조한다.

도 13은 디클로로메탄/테트라부틸-암모늄 헥사플루오로포스페이트 중의 2,2'-7,7'-테트라키스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로바이[플루오렌]의 순환전압전류 곡선을 나타낸다. 실시예 7을 참조한다.

도 14는 화합물(5), 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 8을 참조한다.

도 15는 본원에 그 합성과정의 예시된 여러 화합물에 대한 열중량 분석 결과를 나타낸다.

도 16은 녹색 에미터를 사용하는 OLED의 발광층에 호스트로서, 고용화 처리된 화합물(4)을 사용하는 소자의 J-V 특성을 나타낸다. 실시예 9를 참조한다.

도 17은 동일한 OLED 소자의 L-V 및 EQE 곡선을 나타낸다.

도 18은 청색 에미터를 사용하는 OLED의 발광층에 호스트로서, 고용화 처리된 화합물(4)을 사용하는 소자의 J-V 특성을 나타낸다. 실시예 10을 참조한다.

도 19는 동일한 OLED 소자의 L-V 및 EQE 곡선을 나타낸다.

도 20은 녹색 에미터를 사용하는 OLED의 발광층에 게스트로서, 고용화 처리된 화합물(5)을 사용하는 소자의 J-V 특성을 나타낸다. 실시예 11을 참조한다.

도 21은 동일한 OLED 소자의 L-V 및 EQE 곡선을 나타낸다.

도 22는 실시예 12에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.

도 23은 실시예 12에서 제조된 OLED 소자의 J-V 특성을 나타낸다.

도 24는 실시예 12에서 제조된 OLED 소자의 L-V 및 EQE 곡선을 나타낸다.

도 25는 실시예 13에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.

도 26은 실시예 13에서 제조된 OLED 소자의 J-V 특성을 나타낸다.

도 27은 실시예 13에서 제조된 OLED 소자의 L-V 및 EQE 곡선을 나타낸다.

도 28은 실시예 14에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.

도 29는 실시예 14에서 제조된 OLED 소자의 J-V 특성을 나타낸다.

도 30은 실시예 14에서 제조된 OLED 소자의 L-V 및 EQE 곡선을 나타낸다.

도 31은 실시예 15에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.

도 32는 실시예 15에서 제조된 OLED 소자의 J-V 특성을 나타낸다.

- 도 33은 실시예 15에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 34는 실시예 16에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 35는 실시예 16에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 36은 실시예 16에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 37은 실시예 17에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 38은 실시예 17에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 39는 실시예 17에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 40은 실시예 18에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 41은 실시예 18에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 42는 실시예 18에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 43은 실시예 19에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 44는 실시예 19에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 45는 실시예 19에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 46은 실시예 20에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 47은 실시예 20에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 48은 실시예 20에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 49는 실시예 21에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 50은 실시예 21에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 51은 실시예 21에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 52는 실시예 22에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 53은 실시예 22에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 54는 실시예 22에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 55는 실시예 23에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 56은 실시예 23에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 57은 실시예 23에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 58은 실시예 24에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 59는 실시예 24에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 60은 실시예 24에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.
- 도 61은 실시예 25에서 제조된 OLED 소자의 개략도를 나타낸다.
- 도 62는 실시예 25에서 제조된 OLED 소자의 $J-V$ 특성을 나타낸다.
- 도 63은 실시예 25에서 제조된 OLED 소자의 $L-V$ 및 EQE 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035]

처음에 개시하였고 전술한 넓은 범위에서의 본 발명의 많은 양태, 구현예, 하부 형태, 및 기타 더 구체적인 특징 또는 구현예를 후술되는 상세 설명에서 더 충분히 제시하기로 한다. 당업자에게는 하기의 상세 설명을 연구함으로써 명백해지고/지거나, 이전에 논의된 또는 이하 논의되는 배경 정보와 종래 기술을 고려하고 본 발명을 시행함으로써 더 잘 숙지되거나 이해될 수 있듯이, 본원에 기술된 다수 발명의 일부 양태 또는 구현예의 장점들은 첨부된 청구범위에서 특히 지적된 바와 같이 실현되고 얻어질 수 있다. 당업자라면 또한 인식할 수 있듯이,

본 발명은 디타 다른 구현예들을 포함할 수 있으며, 몇몇 세부사항들은, 본원에 개시 및/또는 기술된 발명으로부터 모두 벗어나지 않으면서, 다양한 명백한 관점에서 수정될 수 있다. 하기 설명은 청구범위에 의해 정의되는 다양한 본 발명들을 제한하는 것이 아니라, 사실상 예시하는 것으로 간주하여야 한다.

[0036] 정의

[0037] 본원에서 사용되는 단수는 달리 구체적으로 명시하지 않는 한 복수의 의미(반대의 경우도 마찬가지임)를 포함한다. 또한, 정량치 앞에서 "약"이란 용어가 사용되는 경우, 본 교시는 또한 달리 구체적으로 명시하지 않는 한 특정 정량치 자체를 포함한다. 본원에 사용되는 바와 같이, "약"이란 용어는 달리 지시하거나 암시하지 않는 한 공칭값의 $\pm 10\%$ 변동량을 가리킨다.

[0038] 본원에 사용되는 바와 같이, "전자 소자"란 용어는 소자 내의 전류(정공 또는 전자 형태로 존재) 또는 전압의 흐름 또는 조절 작용을 하는 본원에 기술된 유기 화합물의 1종 이상 또는 이들의 혼합물을 포함한, 사람에 의해 제조되는 소자를 가리킨다.

[0039] 본원에 사용되는 바와 같이, "할로" 또는 "할로젠"은 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드를 가리킨다.

[0040] 본 문헌의 목적상, "유기기"란 용어는 1개 이상의 수소 원자, 할로젠 원자, 다른 탄소 원자, 또는 헤테로 원자(적어도, N, O, S, P, Se, 준금속, 또는 주족, 전이, 란타네움 또는 악티나이드계열 금속 원자)에 결합된 1개 이상의 탄소 원자를 함유하는 모(parent) 화합물의 일부 또는 일 부분인 임의의 화학적 관능기를 포함하고자 한다. 상기 모 화합물을 포함한 전자 소자(이를테면, OLED, 트랜지스터, 및/또는 광기전 소자)가 통상 약 1시간 이상 동작하는 동안, 유기기는 바람직하게 열적, 화학적, 그리고 전기화학적으로 안정적이며, 상기 유기기가 함유된 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 동작시키기 위한 열적, 전기적 조건 하에서의 분해 작용에 내성을 띤다. 유기기는 임의 개수의 탄소 원자를 함유할 수 있지만, 바람직하게는 C_1-C_{30} 유기기, C_1-C_{20} 유기기, C_1-C_{12} 유기기, C_1-C_4 유기기, C_2-C_{30} 유기기, C_4-C_{30} 유기기 및 C_6-C_{30} 유기기를 포함한다. 바람직한 유기기로는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시(이들 각각은 직선형, 분지형 또는 환형일 수 있음), 아릴 및 헤테로아릴기가 있다. 유기기는, 그로부터 1개 이상의 수소 원자를 가상적 제거하고, 이를 다른 유기기, 헤테로원자 및/또는 헤테로원자 기와 교체시켜, 이를테면 가령 할로젠, 알콕시기, 아미노기, 카복실산 에스테르기, 아릴기, 헤테로아릴기 등에 의한 치환반응에 의해 임의 치환되어, 탄소-탄소 또는 탄소-헤테로원자 결합을 형성할 수 있다.

[0041] 본 문헌의 목적상, "알킬"이란 용어는 (이중 결합 또는 삼중 결합과 달리) 오로지 탄소-탄소 또는 탄소-수소 단일 결합만 함유하는 모든 탄화수소기를 포함하고자 한다. 알킬은 C_1-C_{30} 알킬, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_4 알킬, C_2-C_{30} 알킬, C_4-C_{30} 알킬 및 C_6-C_{30} 알킬을 비롯한, 직선형, 분지형 및/또는 환형 알킬을 포함한다. 알킬의 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등이 있다. 알킬은, 1개 이상의 수소 원자를 가상적 제거하고, 이를 그리고 헤테로원자 또는 헤테로원자기와의 교체를 통해, 이를테면 하나 이상의 할로젠, 알콕시기, 아미노기, 카복실산 에스테르기 등에 의한 치환반응에 의해 임의 치환되어 탄소-헤테로원자 결합을 형성할 수 있다. 퍼플루오로알킬은 탄소-수소 결합을 포함하지 않으며, 오로지 탄소-탄소 및 탄소-불소 단일 결합만 포함하는 알킬이다.

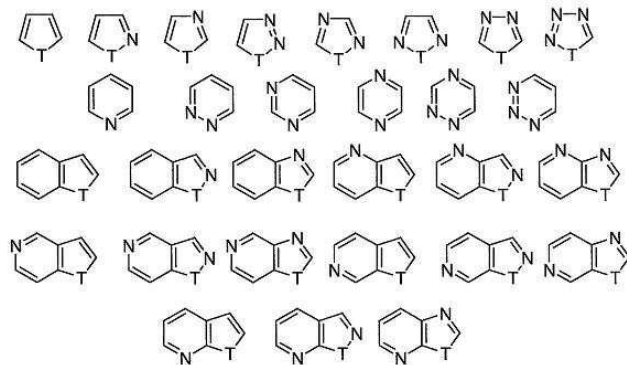
[0042] 본 문헌의 목적상, "알콕시"란 용어는 위에 정의한 바와 같은 알킬기의 말단 또는 다른 알콕시기의 말단에 결합된 산소 원자를 통해 모 화합물에 결합되어 에테르기를 형성하는 임의의 기를 포함하고자 한다. 알콕시기의 예로는, 메톡실, 에톡실, n-프로필옥실, i-프로필옥실, n-부톡실, i-부톡실, t-부톡실, 메톡시메틸, 에톡시메틸 등이 있다. 퍼플루오로알콕시는 탄소-수소 결합을 포함하지 않으며, 오로지 탄소-탄소, 탄소-산소, 및 탄소-불소 단일 결합만 포함하는 알콕시기이다.

[0043] 본원에 사용되는 바와 같이, "아릴"은 적어도 2개의 방향족 탄화수소 고리가 함께 접합(즉, 공통으로 하나의 결합을 가짐)되거나 적어도 1개의 방향족 일환 탄화수소 고리가 1개 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로헤테로알킬 고리에 접합된, 방향족 일환 탄화수소 고리계 또는 다환 고리계를 가리킨다. 아릴기는 다수의 접합 고리를 포함할 수 있는 자신의 고리계 내에 6 내지 30개의 탄소원자 및/또는 상기 고리계에 결합되는 임의의 유기 치환기를 가질 수 있다. 일부 구현예에 의하면, 다환 아릴기는 6 내지 20개의 탄소원자를 가질 수 있다. 아릴기의 모든 적합한 고리 위치는 정해진 화학 구조에 공유결합적으로 연결될 수 있다. 방향족 카보사이클릭 고리(들)만 가진 아릴기의 예로는 페닐, 1-나프틸(이환), 2-나프틸(삼환), 안트라세닐(삼환), 페난트레닐(삼환), 펜타세닐(오환) 등의 기들이 포함된다. 적어도 1개의 방향족 카보사이클릭 고리가 1개 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로헤테로알킬 고리에 접합된 다환 고리계의 예로는, 그 중에서도, 사이클로펜탄의 벤조 유도체(즉, 5,6-이

환 사이클로알킬/방향족 고리계인 인다닐(indanyl)기), 사이클로헥산의 벤조 유도체(즉, 6,6-이환 사이클로알킬/방향족 고리계인 테트라하이드로나프틸기), 이미다졸린의 벤조 유도체(즉, 5,6-이환 사이클로헥테로알킬/방향족 고리계인 벤즈이미다졸리닐기), 및 피란의 벤조 유도체(즉, 6,6-이환 사이클로헥테로알킬/방향족 고리계인 크로메닐(chromenyl)기)가 포함된다. 아릴기의 다른 예로, 벤조디옥사닐, 벤조디옥솔릴, 크로마닐, 인돌리닐 기 등이 있다. 일부 구현예에 의하면, 아릴기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 일부 구현예에 의하면, 아릴기는 1개 이상의 할로젠 치환기를 가질 수 있으며, "할로아릴"기로 지칭될 수 있다. "할로아릴"의 정의 안에는 퍼할로아릴기, 즉 모든 수소 원자가 할로젠 원자와 교체되는 아릴기(예컨대, $-C_6F_5$)가 포함된다. 특정 구현예에서, 아릴기는 1개 이상의 추가 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시 또는 알킬 기로 치환된다.

[0044]

본원에 사용되는 바와 같이, "헤테로아릴"은 산소(O), 질소(N), 황(S), 규소(Si), 및 셀레늄(Se) 중에서 선택된 적어도 1개의 고리 헤테로원자를 함유하는 방향족 일환 고리계, 또는 고리계에 존재하는 적어도 1개의 고리가 방향족이며 적어도 1개의 고리 헤테로원자를 함유하는 다환 고리계를 가리킨다. 다환 헤테로아릴기로는, 서로 접합된 2개 이상의 헤테로아릴 고리를 갖는 헤테로아릴기는 물론, 1개 이상의- 방향족 카보사이클릭 고리, 비방향족 카보사이클릭 고리, 및/또는 비방향족 사이클로헥테로알킬 고리에 접합된 적어도 1개의 일환 헤테로아릴 고리를 갖는 헤테로아릴기를 포함한다. 전체적으로 볼 때, 헤테로아릴기는 예를 들면 5 내지 24개의 고리원자를 가질 수 있으며, 1 내지 5개의 고리 헤테로원자(즉, 5 내지 20원 헤테로아릴기)를 함유할 수 있다. 헤테로아릴기는 정해진 화학 구조의 임의의 헤테로원자 또는 탄소원자에 부착되어, 안정적인 구조를 생성할 수 있다. 일반적으로, 헤테로아릴 고리는 O-O, S-S, 또는 S-O 결합을 함유하지 않는다. 그러나, 헤테로아릴기 내에 있는 1개 이상의 N 또는 S 원자가 산화될 수 있다(예컨대, 피리딘 N-옥사이드, 티오펜 S-옥사이드, 티오펜 S,S-디옥사이드). 헤테로아릴기의 예로는, 이를테면, 하기에 나타난 5- 또는 6-원 일환 및 5- 또는 6-원 이환 고리계가 포함된다:



[0045]

[0046]

화학식에서, T는 O, S, NH, N-알킬, N-아릴, N-(아릴알킬) (예컨대, N-벤질), SiH_2 , SiH (알킬), Si (알킬)₂, SiH (아릴알킬), Si (아릴알킬)₂, 또는 Si (알킬)(아릴알킬)이다. 이러한 헤테로아릴 고리의 예로는, 피롤릴, 퓨릴, 티에닐, 피리딜, 피리미딜, 피리다지닐, 피라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 이소티아졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이속사졸릴(isoxazoly), 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조퓨릴, 벤조티에닐, 퀴놀릴, 2-메틸퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 퀴녹살릴(quinoxaly), 퀴나졸릴, 벤조트리아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조트비아졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈옥사디아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 시놀리닐(cinnoliny), 1H-인다졸릴, 2H-인다졸릴, 인돌리지닐, 이소벤조퓨릴, 나프티리디닐, 프탈라지닐, 프테리디닐(pteridiny), 퓨리닐(priny), 옥사졸로피리디닐, 티아졸로피리디닐, 이미다조피리디닐, 퓨로피리디닐(fuopyridiny), 티에노피리디닐, 피리도피리미디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리다지닐, 티에노티아졸릴, 티에녹사졸릴, 티에노이미다졸릴 기 등이 포함된다. 헤테로아릴기의 추가 예로는, 4,5,6,7-테트라하이드로인돌릴, 테트라하이드로퀴놀리닐, 벤조티에노피리디닐, 벤조퓨로피리디닐 기 등이 포함된다. 일부 구현예에 의하면, 헤테로아릴기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0047]

OLED 적용을 위한 전자수송 물질 및 호스트 물질의 요구조건

[0048]

전자를 OLED 발광층에 공급하기 위한 양호한 전자수송 물질/층으로 역할하기 위해, 전자수송 물질의 전자 친화도의 절대값($|EA|$)(전자를 전자수송 분자의 최저 비점유 분자 오비탈("LUMO")에 전자를 주입시키는데 요구되는 에너지와 관련 있음)은 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 하기 위해 충분히 높아야 하지만, 인접한 발광층으로의 전자 주입에 대해 상대적으로 낮은 배리어를 나타내도록 충분히 낮아야 한다. 또한 전자수송 물질의

이온화 에너지(IE)(전자를 전자수송 분자의 최고 점유 분자 오비탈("HOMO")로부터 전자를 제거시키는데 요구되는 에너지와 관련 있음)는 전자수송층에 양호한 정공차단 특성을 부여하도록, 발광층에 사용되는 호스트 물질의 IE보다 상당히 높아야 한다. 또한 전자수송 물질은 양호한 열적, 산화적 안정성을 가져야 하고, 발광층과 접촉되었을 때 양호한 비정질막을 형성할 수 있어야 한다.

[0049] 정공을 OLED 발광층에 공급하기 위한 양호한 정공수송 물질/층으로 역할하기 위해, 정공수송 물질의 IE 값은 애노드로부터의 정공 주입을 용이하게 하기 위해 충분히 높아야 하지만, 인접한 발광층으로의 정공 주입에 대해 상대적으로 낮은 배리어를 나타내도록 충분히 낮아야 한다. 또한 정공수송 물질의 전자 친화도의 절대값($|EA|$)은 정공수송층에 양호한 전자차단 특성을 부여하도록, 발광층에 사용되는 호스트 물질의 IE보다 상당히 낮아야 한다. 또한 정공수송 물질은 양호한 열적, 산화적 안정성을 가져야 하고, 발광층과 접촉되었을 때 양호한 비정질막을 형성할 수 있어야 한다.

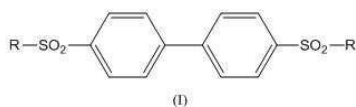
[0050] 더 높은 광자 에너지의 청색 및 녹색 에미터를 위해 양호한 호스트로 역할하기 위해, 호스트 물질은 여러 조건을 충족시켜야 한다. 호스트 물질의 EA의 절대값($|EA|$)은 전자수송층으로부터 쉽게 전자를 받을 수 있도록 충분히 높아야 하며, IE 값은 정공수송층으로부터 정공이 용이하게 주입되도록 충분히 낮아야 한다. 이로써 정공 및 전자 모두가 호스트 또는 게스트 중 하나 또는 둘 다에 주입되어 여기자를 형성할 수 있게 된다.

[0051] 단일항 여기자 또는 삼중항 여기자가 호스트 물질에 형성되는 경우, 호스트로부터 게스트로의 에너지 방출성 전달(exergonic transfer)이 순조롭도록, 여기자의 에너지(즉, 호스트의 최저 에너지 단일항 및 삼중항 여기 상태의 에너지)는 이에 대응되는 게스트 에미터의 최저 단일항 및 삼중항 여기 상태의 에너지보다 각각 높아야 한다. 만일 호스트의 최저 삼중항 상태의 에너지가 게스트 인광체의 그것보다 낮으면, 에너지가 호스트로부터 게스트로 효율적으로 전달되지 않을 것이다. 잘 알려진 청색 에미터, FIrpic(이리듐(III)비스[(4,6-디-플루오로페닐)-피리디나토- $N,C^{2'}$] 피콜리네이트)는 기저 단일항 상태 위의 최저 여기 삼중항 상태에서 약 2.7 eV의 에너지를 갖는 것으로 보고되었다(Chopra et al.의 IEEE Transactions on Electron Devices, 2010, Vol 57(1), 101-107을 참조). 잘 알려진 청색-녹색 에미터, Ir(ppy)₃(이리듐 트리스-2-페닐피리디나토- $N,C^{2'}$)는 최저 삼중항 여기 상태에서 약 2.4 eV의 에너지를 갖는 것으로 보고되었다. M. A. Baldo et al. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 16, 10958-10966.

[0052] 또한, 게스트 에미터 상에 단일항 여기자를 생성하기 위해 호스트 상에서 단일항 여기자로부터의 에너지 전달(Forster 에너지 전달을 포함, Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems, V. May and O. Kuhn, Wiley-VCH, Weinheim, 2004를 참조)을 효율적으로 만들기 위해서는, 호스트 물질의 형광 방출 스펙트럼과 게스트 인광체의 광 흡수 스펙트럼 사이에 상당한 중첩이 있어야 한다.

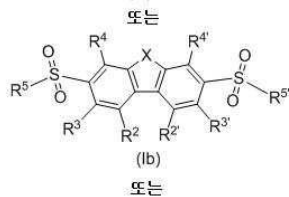
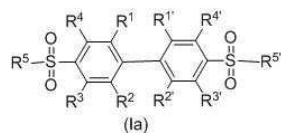
[0053] 비스(오르가노-설포닐)-바이아릴 화합물

[0054] 많은 양태 중 일부에서, 본원에 기술된 본 발명은, 아래에 나타낸 일반 화학식(I)의 비스(설포닐)바이아릴기 하나 이상을 구조 중 불특정 위치에 포함하는, 각종 임의 치환되는 비스(설포닐)바이아릴 화합물에 관한 것이다. 전형적으로, 비스(설포닐)바이아릴기(I)를 포함하는 화합물은 OLED와 같은 전자 소자에서 전자수송 물질로 역할할 수 있게 하는 전자 특성 및 물리적 특성을 가지며, 청색 또는 녹색 방출 인광체를 포함하는 OLED 소자에서 호스트 물질로 사용되기에 적당할 수 있다.

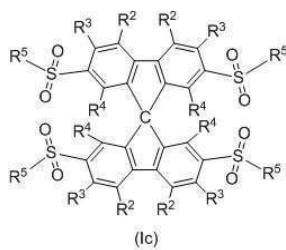


[0055]

[0056] 이러한 선택적 비스(설포닐)바이아릴 화합물의 아속 중 몇몇은 화학식(Ia) 내지 (Id)를 가진 화합물의 하기 아속을 적어도 포함한다.



[0057]



[0058]

[0059]

화학식에서

[0060]

a. R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 및 R^7 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 바람직하게 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기를 비롯한 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 선택될 수 있거나, 더 바람직하게는 수소, 시아노, 및 C_1 - C_{20} 알킬, 및 퍼플루오로알킬 기 중에서 선택될 수 있으며,

[0061]

b. 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 바람직하게 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택된 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택될 수 있고,

[0062]

c. X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $C(Ar)_2$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$, $Si(Ar)_2$, NR^6 , NAr , PR^6 , PAr , $P(O)R^6$ 및 $P(O)Ar$ 기 중에서 선택된 C_1 - C_{30} 유기기이되,

[0063]

i. R^6 은 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기이고,

[0064]

ii. Ar은 디페닐 아민기를 포함하지 않는 아릴기 또는 헤테로아릴기이다.

[0065]

전형적으로 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설폰닐)바이아릴 화합물은 자신의 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)에 전자를 받아들여, 아래에 제공되는 전기화학적 자료에서 입증되듯이, 화학적 분해를 겪지 않고 환원될 수 있다. 이는 설폰기가 바이아릴기 상의 LUMO와 실질적으로 공액결합하지 않기 때문이지만, 그럼에도 설폰기는 아릴기에 강한 전자 끌어당김 효과를 가함에 따라, 아릴기 상의 LUMO와 HOMO 둘 다 진공압에 대해 안정화되는 경향이 있다. 그 결과, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설폰닐)바이아릴 화합물의 IE는 종종 충분히 높아져, 상기 화합물이 전자수송 물질로 사용될 때 상당한 정공차단 특성을 가질 수 있게 된다.

[0066]

그러나, 일부 경우에서 IE는, 비스(설폰닐)바이아릴 화합물이 적어도 기타 흔히 사용되는 전극과 정공수송 물질과 함께 사용될 때, 상기 화합물을 포함하는 호스트 물질에 정공이 주입될 수 있을 정도로 충분히 낮을 수

있다.

[0067] 더욱이, 전형적으로 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설포닐)바이아릴 화합물의 기저 상태와 첫 번째 여기 단일항 상태 사이의 에너지 차이("광학 밴드갭")는 비교적 크다. 구체적으로, 비스(설포닐)바이아릴 화합물의 아릴기의 비교적 제한된 공액결합, 및 설포닐기의 유도적 전자 끌어당김 능력의 결과로, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 최저 에너지 단일항 및 삼중항 여기 상태는 상대적으로 높은 에너지를 갖는 경향이 있다. 그 결과, 상기 물질 내, 가장 전형적으로는 개별 호스트 분자 상에 정공과 전자가 편중되는 바람에 형성되는 단일항 및 삼중항 여기 상태 에너지는 충분히 높아져, 단일항 및 삼중항 여기 상태에서부터 녹색 또는 청색-방출 인광체로 효율적인 에너지 전달이 이루어질 수 있게 된다. 그러므로, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설포닐)바이아릴 화합물 중 다수는 높은 광자 에너지 녹색 또는 청색 에미터 게스트를 사용하는 OLED를 위한 호스트 물질로 사용가능하다.

[0068] 그러나, 주변 관능기, 이를테면 1차, 2차 또는 3차 아민기로부터의 주변 관능기가 상기 분자의 IE를 낮추게 된다면, 아민기 상의 전자-풍부 고립쌍은, 일부 경우에(이를테면, Hsu의 "SAF" 화합물), 이러한 주변 관능기가 없는 화합물과 비교하여 최고 점유 분자 오비탈(HOMO)의 에너지를 높일 수 있다. 따라서 이러한 HOMO의 존재는 바람직하지 않은 저에너지 단일항 및/또는 삼중항 여기 상태를 가져옴으로써, Hsu et al.이 인정한 바와 같이, 상기 물질은 OLED 내 청색 또는 녹색 방출 인광체로 에너지를 전달시키기에 부적합할 수 있다.

[0069] 이에 따라, 높은 광자 에너지 녹색 또는 청색 에미터로의 단일항 에너지 전달이 가능하도록 높은 광학적 밴드갭 에너지를 유지시키기 위해서는, HOMO 에너지를 현저하게 높이고 IE를 현저하게 낮추는 주변 치환기의 사용을 일반적으로 피해야 한다.

[0070] 따라서, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 많은 구현예에서는, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설포닐)바이아릴 화합물 내 R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$, R^5 내지 $R^{5'}$, Ar, R^6 , 또는 R^7 치환기 중 어느 것도 1차, 2차 또는 3차 아민기(이를테면, 가령 디페닐 아민기)를 포함하지 않는다. 그러나, 헤테로아릴기의 방향족 환에 직접 통합된 질소 원자들(이를테면, 피리딘기)이 대개는 HOMO의 바람직하지 않은 비안정화 또는 저에너지 여기 상태의 도입을 야기하지 않으므로, 이러한 질소함유 헤테로아릴 치환기는 R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$, R^5 내지 $R^{5'}$, Ar, R^6 , 또는 R^7 에 존재할 수 있다는 것을 또한 분명히 해야 한다.

[0071] 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 일부 바람직한 구현예에서, R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 및 R^7 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 퍼플루오로알킬 기 중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0072] 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 일부 구현예에서, R^5 내지 $R^{5'}$ 는 알킬 및 퍼플루오로알킬 기 중에서 독립적으로 선택될 수 있거나, 또는 대안으로 R^5 내지 $R^{5'}$ 는 하기 구조를 가진 아릴기 중에서 독립적으로 선택될 수 있다:



[0073]

[0074] 화학식에서 R^{51} 내지 R^{55} 및 $R^{51'}$ 내지 $R^{55'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴기 중에서 독립적으로 선택된다.

[0075] 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 많은 구현예에서, 상기 화합물이 OLED에서 청색 또는 녹색 인광 에미터로 유용하게 되기 위해서는 상기 화합물의 최저 에너지 단일항 및 삼중항 여기 상태 에너지가 이에 대응되는 게스트 청색 또는 녹색 에미터의 단일항 또는 삼중항 여기 상태 에너지와 적어도 같거나 바람직하게는 약간 높은 것이 바람직하며, 이로써 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물로부터 게스트 에미터로의 에너지 방출성 전달이 이루어질 수 있게 된다. 잘 알려진 에미터 착체의 예로, 기저 단일항 상태 위의 최저 여기 삼중항 상태에서 약 2.7 eV의 에너지를 갖는 것으로 보고된 바 있는 잘 알려진 청색 에미터 Ir 착체 "FIrpic"와, 최저 삼중항 여기 상태에서 약 2.4 eV의 에너지를 갖는 것으로 보고된 바 있는 잘 알려진 녹색 에미터 착체 Ir(ppy)₃가 있다. 그러나 분명하게는, 다른 녹색 또는 청색 에미터 게스트의 여기 상태 에너지가 어느 정도 다양할 수 있다는 것이다.

[0076] 따라서, 일부 구현예에서, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물은 녹색 에미터를 위한 호스트로 사용하기에

적합하며, 이에 따라 약 2.27 eV 이상의 에너지에서 최저 단일항 여기 상태를 가지며, 약 2.17 eV 이상의 에너지에서 최저 삼중항 여기 상태를 가질 수 있다. 일부 바람직한 구현예에서, 이러한 단일항 및 삼중항 에너지는 더 높다. 즉, 녹색 에미터를 위한 호스트로 사용하기에 적합한 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물은 약 2.48 eV 이상의 에너지에서 최저 단일항 여기 상태를 가지며, 약 2.40 eV 이상의 에너지에서 최저 삼중항 여기 상태를 가질 수 있다.

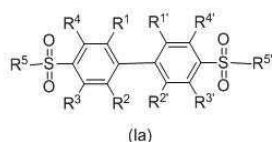
[0077] 이와 같이, 일부 구현예에 의하면, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물은 청색 에미터를 위한 호스트로 사용하기에 적합하며, 최저 단일항 여기 상태 에너지가 2.63 eV 이상, 그리고 피크 인광을 제공하는 최저 삼중항 여기 상태의 에너지가 2.53 eV 이상일 수 있다. 일부 바람직한 구현예에 의하면, 청색 에미터를 위한 호스트로 사용하기에 적합한 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 최저 단일항 여기 상태 에너지는 약 2.75 eV 이상, 그리고 최저 삼중항 여기 상태의 에너지는 약 2.70 eV 이상일 수 있다.

[0078] 이론으로 구속받는 것을 원하지는 않지만, 형광 및 인광 분광법을 이용하여 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 단일항 및 삼중항 상태의 에너지를 실험으로 측정할 수 있다. 화학식(Ia) 내지 (Id)의 유기 화합물의 단일항 및 삼중항 상태의 에너지를 실험으로 측정하기 위해 상기 화합물의 형광 및 인광 스펙트럼을 측정하는 방법을 아래의 실시예 부분에서 설명하였다.

[0079] 하지만 앞서 이미 주목한 바와 같이, 실전에서, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설폰닐)바이아릴 호스트 화합물 내 단일한 여기자로부터, 사용된 게스트 인광 에미터로, 에너지를 효율적으로 전달하기 위해서는 비스(설폰닐)바이아릴 화합물의 형광 방출 스펙트럼이 또한 특정 소자에 사용된 특정 게스트 인광 에미터의 흡수 스펙트럼과 적어도 어느 정도 중첩되어야 한다.

[0080] 화학식(Ia) 내지 (Id)의 아속 중 임의의 하나 또는 모두의 경우, 당업자라면 본원의 교시내용을 고려하여, 위에 언급한 각종 "R" 치환기의 치환 위치와 정체성을 합리적으로 변경 및/또는 선택함으로써, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 전자 및/또는 전기화학적 특성을 합리적으로 "조정"하고, 그리하여 이들 화합물이 해당 게스트 물질 및/또는 전자 소자의 인접층 내 물질의 에너지에 더 잘 "매칭"되도록 함으로써, 게스트 에미터로의 전자, 정공 및/또는 에너지의 효율적 전달을 촉진한다.

[0081] 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 화학식(Ia)을 가진 화합물의 아속에 관한 것이다:



[0082]

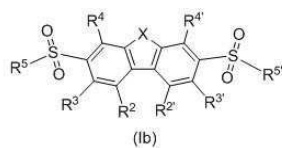
[0083] 화학식에서

[0084] a. R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되며, 단 R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 중 하나 이상은 수소가 아니고;

[0085] b. 각 R^5 및 R^6 는 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택된다.

[0086] 화학식(Ia)의 화합물의 상기 구현예에서는, 1개 이상의 비-수소 치환기를 R^1 , $R^{1'}$, R^2 또는 $R^{2'}$ 중 하나 이상에 사용하여, 두 아릴 환을 서로에 대해 면외 방향으로 회전시키는 경향이 있는 입체적 상호작용을 상기 두 아릴 환 사이에 유도함으로써, 이들 사이의 전자 공액결합도를 줄이고, 이로써 단일항 및 삼중항 여기 상태의 에너지를 증가시킬 수 있다. 이에 따라, 화학식(Ia)의 화합물의 일부 구현예에서, R^1 및 $R^{1'}$ 중 적어도 하나는 임의 치환되는 플루오로, 시아노, 또는 C_1 - C_{30} 알킬, 알콕시, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 독립적으로 선택된다. 화학식(Ia)의 화합물의 일부 구현예에서, R^1 , $R^{1'}$, R^2 및 $R^{2'}$ 기 중 적어도 두 개, 또는 적어도 세 개, 또는 네 개 모두는 임의 치환되는 플루오로, 시아노, 또는 C_1 - C_{30} 알킬, 알콕시, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0087] 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 화학식(Ib)의 화합물의 아속에 관한 것이다:



[0088]

[0089] 화학식에서

[0090] a. R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;

[0091] b. 각 R^5 및 R^6 는 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 바람직하게 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고,

[0092] c. X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $C(Ar)_2$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$, $Si(Ar)_2$, NR^6 , NAr , PR^6 , PAr , $P(O)R^6$ 및 $P(O)Ar$ 기 중에서 선택된 C_1 - C_{30} 유기기이되,

[0093] i. R^6 은 C_1 - C_{20} 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기이고,

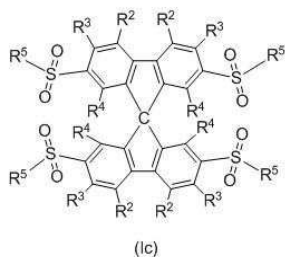
[0094] ii. Ar은 디페닐 아민기를 포함하지 않는 C_1 - C_{30} 아릴기 또는 헤테로아릴기이다.

[0095] 화학식(Ib)의 화합물의 일부 구현예에서, X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$, NR^6 , NAr , PR^6 , PAr , $P(O)R^6$ 및 $P(O)Ar$ 기 중에서 선택된 C_1 - C_{30} 유기기일 수 있다. 일부 관련된 구현예에서, X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$ 및 $Si(Ar)_2$ 기 중에서 선택된 C_1 - C_{30} 유기기이다.

[0096] 화학식(Ib)의 화합물의 일부 구현예에서, 화합물이 비스-설포닐-플루오렌 유도체가 되도록 X는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, 또는 $C(Ar)_2$ 기 일 수 있다. 이러한 구현예에서, Ar은 바람직하게 페닐, 불소화 페닐, 피리딜, 피라진, 또는 피리다진 기이다. 이러한 구현예에서, R^6 은 바람직하게 수소, 플루오라이드, 시아노, C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 퍼플루오로알킬, 페닐, 및 퍼플루오로페닐 기 중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0097] 화학식(Ib)의 화합물의 일부 구현예에서, X는 $C(R^6)_2$ 또는 $C(R^6)Ar$ 기일 수 있다.

[0098] 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 화학식(Ic)의 스피로-비스플루오렌-테트라설포 화합물에 관한 것이다:



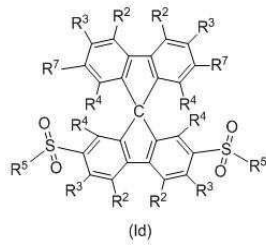
[0099]

[0100] 화학식에서

[0101] a. R^1 내지 R^4 및 $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1 - C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;

[0102] b. 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 바람직하게 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택된다.

[0103] 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 화학식(Id)의 스피로-비스플루오렌-비스-설포 화합물에 관한 것이다:



[0104]

[0105] 화학식에서

[0106] a. R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$ 및 R^7 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;

[0107] b. 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 바람직하게 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택된다.

[0108] 전형적으로 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물은 열적, 전기화학적으로 매우 안정적이다. 예를 들어, 도 15는 본원에 그 합성과정에서 예시된 5가지 화합물에 대한 열중량 분석 결과를 나타낸다. 대부분의 열분해 온도는 350°C를 초과하였다. 시차주사 열량분석법을 통해 얻은 3가지 화합물의 열분석 결과를 아래의 표 1에 제공하였다.

표 1

합성된 화합물의 DSC 측정

화합물	T _g (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)
	n/a	267 ^a	n/a
	93 ^b	265 ^{a,b}	134 ^b
	31 ^b	159 ^{a,b}	97 ^b
	125 ^{a,b}	261 ^a	161 ^a
	n/a	363 ^{a,b}	287 ^c

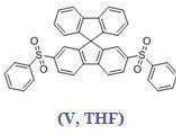
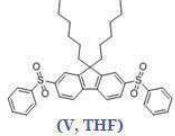
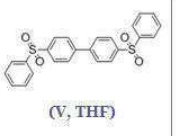
[0109]

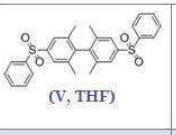
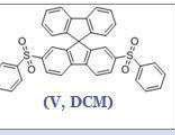
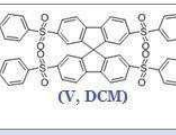
[0110] 속도: 5°C/분. 각 화합물에 대해 2개의 스캔을 기록하였다. T_g: 유리전이온도. T_m: 용융 온도. T_c: 결정화 온도. a: 가열시 첫 번째 스캔에서 관찰됨. b: 가열시 두 번째 스캔에서 관찰됨. c: 용융 단계로부터 냉각시 첫 번째와 두 번째 스캔에서 관찰됨.

[0111] 순환전압전류법을 이용하여, 여러 가지 합성된 화합물의 전기화학적 분석을 다양한 용매와 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 지지 전해질 중에 수행하였다. 전형적으로, 2가지 가역적 감소가 관찰되었으며, 그 결과를 아래의 표 2에 정리하였다.

표 2

합성된 화합물 대 페로세늄/페로센 쌍의 전기화학 측정

			
	(V, THF)	(V, THF)	(V, THF)
$E_{1/2}$ 0/-1	-2.12	-2.19	-2.16

			
	(V, THF)	(V, DCM)	(V, DCM)
$E_{1/2}$ 0/-1	-2.35	-2.28	-2.24

[0112]

[0113]

전형적으로, 본원에 합성법이 기술된 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설포닐)바이아릴 화합물은 클로로벤젠 및 톨루엔과 같은 광범위한 일반적 유기 용매에 상당히 용해될 수 있을 뿐만 아니라, 아세토니트릴, DFM, DMSO 또는 메탄올과 같은 극성 용매에도 용해될 수 있다. 따라서, 본 화합물을 특히 극성이 더 강한 용매 또는 용매 혼합물로부터 종종 고용화 처리하여, OLED의 유기 정공수송층 및 발광층과 같이 다층 소자의 전구체의 하부 유기층을 녹이거나 용납할 수 없을 정도로 손상입하지 않으면서, 막(film)을 형성할 수 있다. 그러므로, 일부 양태에서, 본원에 기술된 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 전자 소자의 제조 방법에 관한 것이며, 이러한 방법에서는 소자를 제조하는 동안에 용액 증착 처리법을 이용하여 1종 이상의 상기 화합물을 적용하여, 상기 화합물의 막을 소자 전구체의 표면에 형성한다.

[0114]

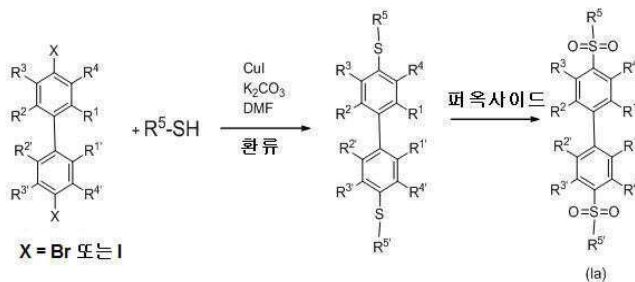
화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 합성 방법

[0115]

화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물을 합성하기 위한 방법을 아래에 설명하였다.

[0116]

4,4'-비스(오르가노-설포닐)-바이페닐의 일반 합성법



[0117]

[0118]

당업자는, 본 발명의 설포닐 화합물을 제조하기 위해, 우선 원하는 아릴 브롬화물 또는 요오드화물을 R⁵기의 티올 전구체와 구리-촉매 친핵성 커플링 반응시켜 아릴 티오에테르를 생성한 후, 퍼옥사이드와 산화반응시켜 설포닐을 형성하는 방법과 유사한 기법들을 이용할 수 있다. 구체적인 과정에 대해 첨부된 예를 참조한다.

[0119]

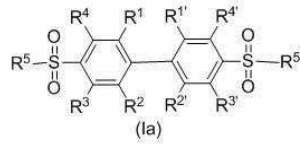
화학식(Ib)의 플루오렌 화합물에 적합한 전구체는 Ward Hill의 Alfa Aesar로부터 상업적으로 입수가 가능하며, 아래에 나타낸 바와 같이 자세히 설명될 수 있다:

The reaction scheme illustrates the synthesis of brominated benzothienopyrrole derivatives. It begins with a substituted benzothiophene (1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3,4-benzothiophene) with substituents R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶. This intermediate is oxidized using H₂O₂ and HOAc to form a benzothienopyrrole. The resulting benzothienopyrrole is then brominated using N-bromosuccinimide (NBS) in concentrated H₂SO₄ to yield a dibrominated intermediate. Finally, the dibrominated intermediate is reduced using LiAlH₄ in Et₂O to produce the final brominated benzothienopyrrole product.

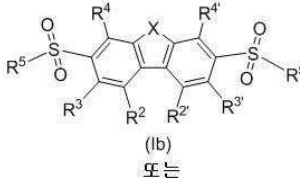
$$\text{Br-C}_6\text{H}_2(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{NH-C}_6\text{H}_2(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4')-\text{Br} + \text{R}^6\text{-I} \xrightarrow[\text{DMSO, 85-90 } ^\circ\text{C, 72h}]{\text{L-프롤린, CuI, K}_2\text{CO}_3} \text{Br-C}_6\text{H}_2(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{N}(\text{R}^6)\text{-C}_6\text{H}_2(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4')-\text{Br}$$
$$\text{Br-C}_6\text{H}_2(\text{R}^3)_2\text{-N-C}_6\text{H}_2(\text{R}^3)_2\text{-Br} \xrightarrow[\text{KOH, DMSO, THF}]{\text{R}^6\text{-OTs}} \text{Br-C}_6\text{H}_2(\text{R}^3)_2\text{-N(R}^6\text{)-C}_6\text{H}_2(\text{R}^3)_2\text{-Br}$$

- 24 -

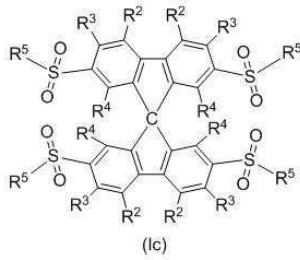
의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.



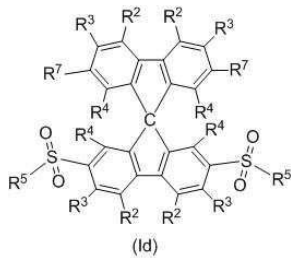
또는



또는



또는



화학식에서

a. R^1 내지 R^4 , $R^{1'}$ 내지 $R^{4'}$, 및 R^7 각각은 수소, 할로젠, 시아노, 및 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고;

b. 각 R^5 및 $R^{5'}$ 는 임의 치환되는 C_1-C_{30} 유기기 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 유기기는 바람직하게 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택되고,

c. X는 S, S(O), SO_2 , 또는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, $C(Ar)_2$, $Si(R^6)_2$, $Si(R^6)Ar$, $Si(Ar)_2$, NR^6 , NAr , PR^6 , PAr , $P(O)R^6$ 및 $P(O)Ar$ 기 중에서 선택된 C_1-C_{30} 유기기이되,

i. R^6 은 C_1-C_{20} 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기이고,

ii. Ar은 디페닐 아민기를 포함하지 않는 C_1-C_{30} 아릴기 또는 헤테로아릴기이다.

화학식(Ib)의 화합물을 포함하는 소자의 일부 구현예에서, X는 $C(R^6)_2$, $C(R^6)Ar$, 또는 $C(Ar)_2$ 이다. 이러한 구현예에서, 바람직하게는 Ar 및 R^6 둘 다 치환기로서 1차, 2차, 또는 3차 아민기를 포함하지 않는다.

많은 바람직한 구현예에서, 본 발명의 소자는 발광다이오드(OLED)이다. 많은 구현예에서, 이러한 OLED는 순차적으로 적어도 5개 이상의 층, 즉 정공을 소자에 주입시키기 위한 투명 애노드층(이를테면, 유리 또는 플라스틱 기판에 코팅된 산화주석인듐)을 포함한다. 애노드층 상부에는 통상 애노드로부터 발광층(EL)으로 정공을 수송시키기 위해 유기 정공수송층(HTL)이 도포되며, 전형적으로 반도체 유기 호스트 물질(이를테면, 게스트 에미터(통

상, 인광 Ir(III) 또는 Pt(II) 착체)의 약 1 내지 30%를 도핑하는 본 발명의 비스(설폰일)바이아릴 화합물)을 포함한다. 이어서 발광층 상부에는 (본 발명의 비스(설폰일)바이아릴 화합물 중 하나 일 수 있는) 유기 반도체 전자수송 물질을 포함하는 전자수송/정공차단 층이 도포되고, 마지막으로 전자수송/정공차단 층에는 전자를 소자에 주입시키기 위한 캐소드층(중층, LiF 박막 상부의 알루미늄)이 도포된다. 애노드, HTL 또는 캐소드 층에 사용하기에 적합한 많은 물질이 당해 기술분야에 잘 알려져 있으며, 본원에 기술된 OLED 소자에 사용가능하다. 당업자라면 전자를 소자에 주입시키기 위한 투명 캐소드층으로 이루어진 기관부터 시작하여 OLED를 구성할 수도 있다는 것을 이해할 것이다. 캐소드층 상부에는 유기 전자수송층(ETL)이 놓이게 된다. ETL 상부에는 발광층(E L)이 놓인다. EL 상부에는 HTL이 놓인다. 마지막으로, HTL 상부에는 애노드가 놓인다.

[0145] 전술한 바와 같은 화학식(Ia) 내지 (Ib)을 가진 1종 이상의 화합물을 비롯한, 본 발명의 화합물 또는 이들의 혼합물은 본 발명의 OLED의 발광층 및/또는 전자수송/정공차단 층에 단독으로 이용되거나, 또는 기타 공지된 호스트 또는 전자수송 물질과의 조합물 또는 혼합물 형태로 이용될 수 있다.

[0146] 많은 바람직한 구현예에서, 본 발명의 발광다이오드는 화학식(Ia) 내지 (Id)의 1종 이상의 화합물, 또는 이들 화합물의 아속 중 임의의 화합물을 포함하는 전자수송층을 포함한다.

[0147] 많은 바람직한 구현예에서, 본 발명의 발광다이오드는 호스트 물질로서 화학식(Ia) 내지 (Id)의 1종 이상의 화합물을 포함하며, 인광 에미터로 도핑된 발광층을 포함한다. 본 발명의 발광다이오드에 많은 바람직한 구현예에서, 인광 에미터는 청색광 또는 녹색광을 방출하며, 바람직하게는 적색광을 방출하지 않는다.

[0148] OLED 소자에서 게스트 에미터로 흔히 사용되는 것으로 잘 알려져 있는 청색 에미터로는, FIrpic(Y. Kawamura *et al. Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071104/1), FIr₆(T. Sajoto *et al. Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992-8003) 및 Ir(ppz)₃(C. H. Yang *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2418-2421)이 있다. 흔히 사용되는 녹색 에미터로는, Ir(ppy)₃ (Y. Kawamura *et al. Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071104/1), 및 Ir(mppy)₃(H. Wu *et al. Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4, 696-702)가 있다.

[0149] OLED, 트랜지스터, 광기전 소자 등을 비롯한, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 1종 이상의 화합물을 포함하는 전자 소자는, 본원에 언급된 종래 기술의 다양한 부분으로 일부 예시되었고 본원에 참조로 통합되었을 뿐만 아니라 예로 첨부된 바와 같이, 유기 전자 기술의 당업자가 잘 숙지하고 있는 유기 전자 소자 기하구조로 제조될 수 있다. OLED에 박막 증착을 위한 기법으로는, 화합물의 직접 진공 증착법 또는 공-증착법, 또는 본 발명의 막형성 화합물을 일반 유기 용매에 용해시키고 선택적으로는 막형성 중합체 또는 올리고머와 혼합시킨 후에 용액 증착 공정을 통해 소자 전구체에 도포시키는 고용화 처리, 이를테면 하기에 예시되는 바와 같은 "스핀코팅법", 또는 액체 잉크-젯 인쇄법이 있다.

[0150] 실시예

[0151] 전술된 다양한 발명을 이하 구체적인 실시예들에 의해 더 설명하기로 하되, 본 발명의 공개사항 또는 여기에 첨부된 청구항 범주를 어떤 방식으로든 제한하고자 함이 아니다. 이와는 반대로, 본 명세서를 읽은 후에 당업자는 본 발명 또는 첨부된 청구항들의 범주를 벗어나지 않으면서, 본 발명들의 다양한 기타 다른 구현예, 변형예, 및 대등예를 재분류하여 활용할 수 있다는 것을 분명히 이해해야 한다.

[0152] 출발물질을 상업용 공급처로부터 얻은 후 추가 정제 없이 사용하였다. 분해물질(analyte) 내 탈산소 무수 THF 또는 DCM 용액 ca. 10⁻⁴ M 및 0.1M 테트라-*n*-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트에서 BAS Potentiostat, 유리질 탄소 작업 전극, 백금 보조 전극, 및 유사-기준 전극으로서 1M 염화칼륨 수용액에서 애노드산화처리된 은 와이어를 사용하여, 질소 하에, 전기화학적 측정을 수행하였다. 전위는 내부표준으로서 페로세늄/페로센을 참조하였다. 250 mVs⁻¹의 스캔 속도로 순환 전류전압곡선을 기록하였다. Varian Cary 5E 분광계, NMR 분광계 Bruker 400을 사용하여 UV-vis-NIR 스펙트럼을 1cm 셀에 기록하였다. 원소 분석은 Atlantic Microlabs에 의해 수행되었다.

[0153] 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물 예들의 단일항 및 삼중항 에너지를 실험적으로 측정하기 위해 필요하다고 여겨지는 형광 및 인광 스펙트럼 측정은, 방출된 광의 자기흡수를 최소화하기 위해, 분광 등급 디클로로메탄 또는 2-메틸-THF 중에 고도로 희석된(약 10⁻⁵ mol/l) 용액에 수행하였으며, 77K에서 2-메틸-THF는 투명한 유리를 제공하므로 저온 측정용으로 바람직하다.

[0154] 실온에서 유체액(통상, 디클로로메탄, THF, 또는 2-메틸 THF) 중의 형광 스펙트럼을 1cm 셀에서 Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 형광계 상에 기록하였다. 이러한 스펙트럼으로부터 방출 피크의 파장을 이용하여, 후술되는

여러 화합물의 최저 단일항 상태 에너지의 실험적 측정치를 산출하였다. 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 단일항 및 삼중항 에너지에 대한 실험적 추정치는 상기 형광 분광학적 과정을 통해 측정가능하다.

[0155]

많은 경우에, 화학식(Ia) 내지 (Id)의 화합물의 인광은 실온에서 검출 불가능하지만, 저온에서는 측정가능하다. 따라서, 저온에서 JY Horiba FluoroMax-4P 분광형광계를 이용하여 2-메틸 THF 유리에서 (펄스 제논 램프를 이용하여) 인광 스펙트럼을 측정하였다. 구체적으로는, 석영벽(JY Horiba FL-1013 액체 질소 듀어 어셈블리)을 가진 액체 질소 듀어(Dewar, 보온병) 안에 배치된 직경 5mm 석영 튜브에 저온(77K) 방출 스펙트럼(게이팅된 스펙트럼 및 비게이팅된 스펙트럼)을 기록하였다. 인광과 형광을 구별할 수 있도록 게이팅된 스펙트럼 및 비게이팅된 스펙트럼을 기록하였다. 일반적으로, 램프 플래시의 시작점과 자료획득의 개시점 사이의 시간에 해당되는 게이트 지연(= 초기 지연) 시간을 2ms에 고정시키고, 신호 획득 기간을 설정하는 게이트 폭(=시료 윈도우)을 50ms로 고정시켰다.

[0156]

이러한 저온 고체 시료들에서는 인광 스펙트럼이 다수의 피크로 전자진동 분리되는 현상을 종종 관찰할 수 있었다. 일관되면서 정확한 분석을 위해, 본 명세서와 청구범위에 언급된 화학식(Ia) 내지 (Id)의 비스(설포닐)바이아릴 화합물의 삼중항 에너지를, 77K에서, 희석된 2-메틸-THF 유리에서 인광 스펙트럼 중 가장 에너지가 많은 것으로 관찰된 피크의 파장으로부터 측정할 수 있다. 예를 들어 도 7b를 참조한다. 이론으로 구속받는 것을 원하지는 않지만, 이러한 측정치는 $T_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$ 에너지 전이의 실험 측정치, 즉 본 명세서와 청구범위에서 반복적으로 언급되는 바와 같은 비스(설포닐)바이아릴 화합물의 "최저 에너지 삼중항 여기 상태"인 것으로 여겨진다. 전자진동성 구조 스펙트럼의 에너지 피크 감소는 $T_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v>0}$ 전이의 원인이 될 수 있다.

[0157]

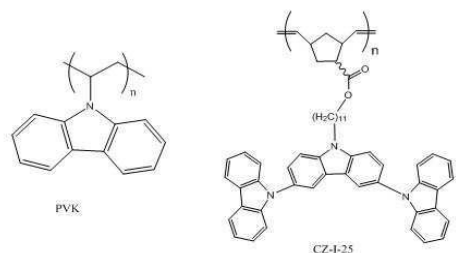
하기 실시예에서는, 아래와 같이 공지된 물질들을 사용하여 유기 발광다이오드 부분들을 제조하였다.

[0158]

시트 저항이 20Ω/sq인 유리기판(Colorado Concept Coatings, L.L.C.)을 산화인듐주석(ITO)으로 미리 코팅하였다. 이들 기판을 우선 탈염(DI)수에 희석된 Triton-X(Aldrich사) 용액을 사용하여 초음파 배쓰(ultrasonic bath)에서 세정(20분)한 후, 연속적으로 탈염수, 아세톤, 그리고 끝으로 에탄올 중에 초음파처리(각각 20분)하였다. 세정된 ITO 기판을 70℃ 진공 오븐 안에 넣고 진공압(1×10^{-2} Torr) 하에 1시간 동안 건조시켰다.

[0159]

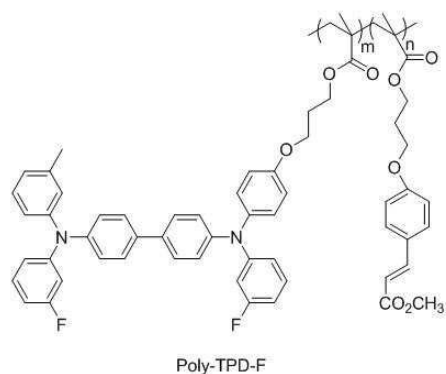
적어도 3가지 폴리카바졸 소재를 정공수송 물질로 이용하였다. PVK(폴리비닐카바졸)는 미주리주 세인트 루이스에 소재한 Sigma Aldrich사로부터 구입하였고, CZ-1-25는 WO 2009/080799 A1에 기재된 대로 제조하였다. 톨루엔으로부터 두께 35nm의 PVK CZ-1-25 막을 공기-플라즈마 처리된, ITO가 코팅된 기판 상부로 비활성 질소 분위기 하에 스퍼터코팅하였다. 그런 후에는 상기 코팅된 기판을 대기에 노출시키지 않으면서, Kurt J. Lesker SPECTROS 진공 시스템에 넣었다. 또한, 제3 폴리트리스카바졸 중합체(a)를 후술되는 바와 같이 사용하였다.



[0160]

[0161]

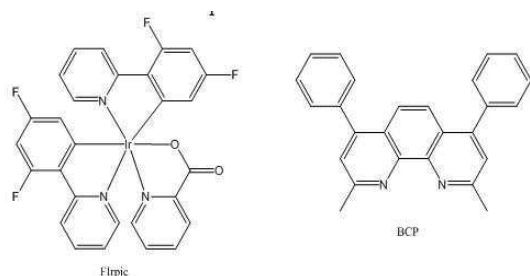
일부 실험에서는, 비스(디아릴아미노)바이페놀/메타크릴레이트-시나메이트/메타크릴레이트 공중합체 poly-TPD-F를 정공수송 물질로서 사용하였다. 상기 공중합체의 구조는 아래에 나타내었으며, 합성법은 다른 곳에 기재되어 있다(Hreha et al. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 2002, 4642, 88-96 ; Haldi et al. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 25, 253502/1-253502/3).



[0162]

[0163]

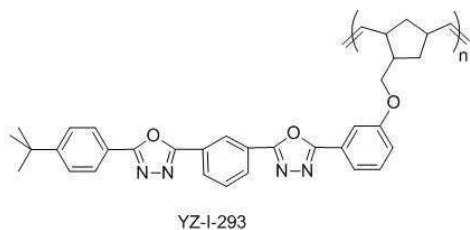
Hsin-Chu Taiwan의 Lumtec사로부터 공급된 FIrpic (비스(4,6-디플루오로페닐피리디나토-N,C2)피콜리나토 이리듐)을 OLED 발광층에서 청색 인광 게스트 에미터로 사용하고, H.W. Sands Corp.,(Jupiter FL)로부터 공급된 Ir(ppy)₃ (트리스(2-페닐-피리디나토-N,C^{2'}) 이리듐)을 녹색 에미터로 사용하였다. Sigma Aldrich사로부터 공급된 BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)을 전자수송/정공차단 층으로 사용하였다. 사용하기 전에 구배 영역 승화법을 통해 상기 두 물질을 정제시키고, 아래에 더 설명되는 바와 같이 진공 증착법으로 도포하였다.



[0164]

[0165]

이하 상술되는 일부 실험에서는, WO 2009/080797 A1에 고용화 처리가능한 전자수송/정공차단 물질로서 그 합성 및 특성이 보고된, 노르보네닐-비스-옥사디아졸릴 중합체 YZ-I-293, 즉 폴리(2-(3-(바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2-일메톡시)페닐)-5-(3-(5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)페닐)-1,3,4-옥사디아졸)을 발광층 형성을 위한 호스트 물질로 사용하였다.



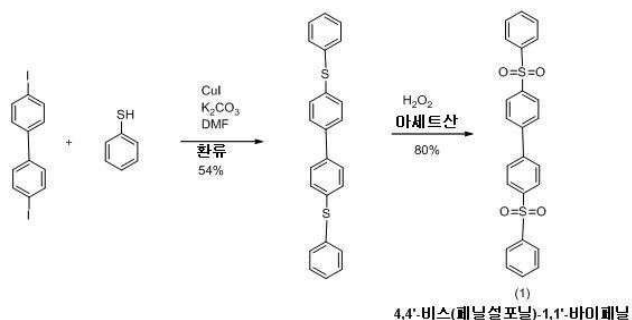
[0166]

[0167]

실시예 1 - 4,4'-비스(페닐설폰닐)-1,1'-바이페닐, 화합물(1)의 합성

[0168]

4,4'-비스(페닐설폰닐)-1,1'-바이페닐은 Holt 및 Jeffreys에 의해 J. Chem. Soc. 1965, 773, 4204-4205에서 처음 보고된 화합물이다. 본 출원인은 후술되는 소자 작업에 사용하기에 적합한 양을 제조하기 위해 더 높은 수율의 합성법을 개발하였다.



[0169]

[0170]

4,4'-비스(페닐티오)바이페닐 - DMF(10 mL)에 용해된 3.99 mL의 티오벤젠(39 mmol), 6.09 g의 4,4'-디요드바이페닐(15 mmol), 4.56 g의 K_2CO_3 (33mmol) 및 71 mg의 CuI(0.4 mmol) 용액을 100℃에 예열된 오일배쓰에 넣었다. 용액을 100℃에서 24시간 동안 교반하였다. 그런 후에는 용액을 실온까지 냉각시키고, 10 mL의 물을 첨가하였다. CH_2Cl_2 (3 x 20mL)을 사용하여 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과시킨 후, 용매를 진공 하에 제거하였다. 이렇게 얻은 황색 고형물을 용리액으로 헥산/ CH_2Cl_2 (8:2)를 사용한 크로마토그래피법으로 정제시켜 백색 고형물(3.0 g, 54%)을 얻었다. 1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 7.50 (d, J = 9 Hz, 4H), 4.42-7.24 (m, 14H). ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 138.9, 135.4, 135.3, 131.3, 131.1, 129.3, 127.6, 127.2. GC-MS m/z (상대 세기%, 이온): 370 (100, M^+).

[0171]

4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐(1). 아세트산(100 mL) 및 클로로포름(20 mL)에 용해된 2 g의 4,4'-비스(페닐티오)바이페닐(5.4 mmol) 및 40mL의 H_2O_2 의 용액을 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 용액을 여과시키고, 얻은 백색 고형물을 물로 세척하였다. 상기 고형물을 THF(1.87 g, 80%)로부터 재결정화시켰다. 1H NMR (300MHz, DMSO): δ (ppm) 8.06 (d, J = 9 Hz, 4H), 8.02-7.99 (m, 4H), 7.93 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.71-7.61 (m, 6H); EIMS (70 eV) m/z M^+ 434; UV (CH_2Cl_2) λ_{max} , nm 277.

[0172]

페라센을 내부 기준으로 이용하고, 0.1 Bu_4NPF_6 에 용해된 염화메틸렌에서의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼, 및 순환전압전류 곡선을 도 2a 및 도 2b에 나타내었다. 광 스펙트럼에서 흡수 및 방출 최대값은 각각 277nm 및 331nm에서 얻었고, 제1 감소 현상은 페라센과 비교하여 -2.06V에서 발생하였다.

[0173]

실시예 2 - 4,4'-비스(페닐설폰닐)-1,1'-바이페닐(1)을 발광층에서의 호스트로 사용하는 OLED 소자

[0174]

4,4'-비스(페닐설폰닐)-1,1'-바이페닐(1)을 발광층에서의 호스트로 사용한, ITO/PVK 또는 CZ-I-25/(1)-FIrpic/BCP/LiF/Al 구조의 OLED 소자를 다음과 같이 제조하였다. 유리/ITO/스핀코팅된 PVK 또는 CZ-I-25 기판을 대기에 노출시키지 않으면서 Kurt J. Lesker SPECTROS 진공 시스템에 넣은 후, 선폰 화합물(1)의 시료와 6 내지 10 중량%의 FIrpic를 1×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 기판 상부에 열로 공-증착시켜, 폴리카바졸이 코팅된 ITO 기판에 두께 20nm의 발광층을 형성하였다. 전자수송/정공차단 층, 캐소드층, 및 전극층으로서 BCP(40 nm), LiF(2.5 nm) 및 Al(200 nm)을 열 진공증착법으로 도포하였다.

[0175]

이렇게 얻은 소자 구조를 도 3에 나타내었다. 이들 소자의 휘도-전류-전압 ($L-I-V$) 특성을 전류-전압 측정용 Keithley 2400 소스 미터를 이용하여 O_2 및 H_2O 수준이 각각 < 20 및 < 1 ppm인 질소-충전 글로브 박스(무균함) 안에서 측정하였다.

[0176]

도 4는 HTL로 PVK(소자 1) 또는 CZ-I-25(소자 2)를 사용한, 두 소자 구조의 전류 전압($J-V$) 특성을 나타낸다. 도 5a에서는 OLED 소자의 휘도 전압($L-V$) 곡선 및 외부양자효율(EQE) 곡선을 비교하였다. 100 cd/m^2 의 휘도에서, 소자 II는 6.9%의 최대 외부양자효율(EQE)과 12.9 cd/A 의 전류효율을 가지는 반면, 소자 I은 각각 6.4% 및 11.3 cd/A 의 효율을 나타내었다. 이들 도면은 또한 CZ-I-25를 정공수송층으로 포함한 FIrpic를 위한 호스트로 (1)을 사용하는 청색-녹색 OLED의 턴-온 전압(10 cd/m^2 의 밝기를 얻기 위해 요구되는 전압으로 정의됨) 및 휘도가 PVK에 기초한 OLED보다 우월하다는 것을 보여 준다. 더욱이, 소자 II의 턴-온 전압(6 중량%의 FIrpic 및 10 중량%의 FIrpic를 포함한 소자에 대해 각각 4.4 V 및 4.3 V)은 소자 I의 턴-온 전압(6 중량% 및 10 중량%에 대해 각각 6.4 V 및 6.0 V)보다 명백하게 낮았다. 6 중량%의 FIrpic를 포함한 소자 II의 전계발광 스펙트럼

의 한 예를 도 5b에 나타내었다.

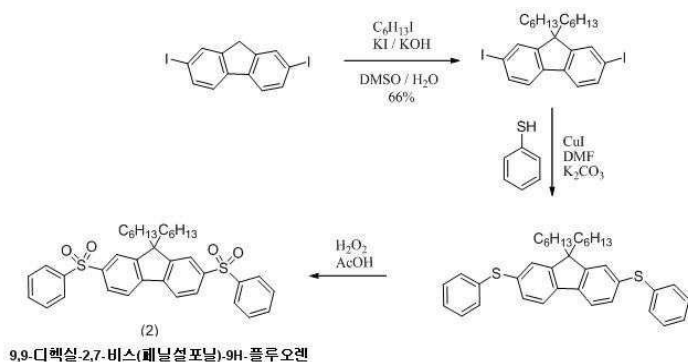
[0177] EQE, 전류효율, 및 전계발광(EL) 스펙트럼은 화합물(1)이 전계인광 청색 OLED에서 Firpic를 위한 양호한 호스트 물질이라는 것을 입증하였다. 캐리어 주입 및 수송 효율은 OLED의 전하 밸런스와 양자 효율에 영향을 미치는 중요한 사안일 수 있다. I 유형 소자와 II 유형 소자의 차이가 상기 두 중합체에서의 상이한 정공 이동도 값 및/또는 상이한 주입 효율의 원인일 수 있다.

[0178] 실시예 3 - 4,4'-비스(페닐설폰닐)-1,1'-바이페닐(1)을 전자수송/정공차단 물질로 사용하는 OLED 소자

[0179] 4,4'-비스(페닐설폰닐)-1,1'-바이페닐(1)을 전자수송/정공차단 물질로 사용하는 OLED 소자를 다음과 같이 제조하였다. 10 mg의 폴리-TPD-F를 1 ml의 증류-탈기처리된 톨루엔에 용해시켜 제조한 용액을 이용하여, 전술된 바와 같이 마련된 유리/ITO 기판을 스핀코팅(60초 @1500 rpm, 가속도 10,000)한 후, 전력밀도가 0.7 mW/cm^2 인 표준 광대역 자외선을 이용하여 1분 동안 광 가교하여, 35 nm 두께의 정공수송층을 ITO상에 형성하였다. 이어서, 5 mg의 YZ-I-293, 4.4 mg의 PVK 및 0.6 mg의 잘 알려진 녹색 에미터인 *fac* 트리스(2-페닐피리디나토-N,C2') 이리듐 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ 을 1 ml의 증류-탈기처리된 클로로벤젠에 용해시키고, 이 용액을 유리/ITO/폴리-TPD-F 소자 전구체 상부에 스핀코팅함으로써 40 nm 두께의 발광층을 마련하였다. 전자수송/정공차단 층을 형성하기 위해서, 설폰 화합물(1)을 1×10^{-6} Torr 미만의 압력에서 $0.4 \text{ \AA/s}$ 의 속도로 진공 증착시켰다. 마지막으로, 전자주입층으로서 2.5nm 불화리튬(LiF)과, 200nm 두께의 알루미늄 캐소드를 1×10^{-6} Torr 미만의 압력에서 $0.1 \text{ \AA/s}$ 내지 $2 \text{ \AA/s}$ 의 속도로 각각 진공 증착시켰다. 새도우 마스크를 이용하여 금속을 증착시켜, 기판당 0.1 cm^2 의 면적을 가진 5개의 소자를 형성하였다. 금속 캐소드의 증착이 끝나는 즉시, 소자를 대기에 노출시키지 않으면서, 비활성 분위기 하에 전자 시험을 수행하였다.

[0180] 시험 결과를 도 6에 나타내었다. 이러한 비-최적화 예로부터 알 수 있는 바와 같이, 설폰 화합물(1)을 OLED에서의 전자수송/정공차단 물질로 성공적으로 사용할 수 있으며, 본 실시예의 소자는 5.3 cd/m^2 에서 2.61% 및 8.94 cd/A 의 효율을 얻었다.

[0181] 실시예 4 - 9,9-디헥실-2,7-비스(페닐설폰닐)-9H-플루오렌, 화합물(2)의 합성 - 아래와 같은 다단계 과정을 통해 화합물(2)을 합성하였다.



[0182]

[0183] 9,9-디헥실-2,7-디요오드-9H-플루오렌: 100 mL의 DMSO에 용해된 6.45 g의 2,7-디요오드-플루오렌(15.4 mmol), 5.72 mL의 요오드-헥산(38.6 mmol) 및 307.4 mg의 KI(1.8 mmol) 용액을 질소 하에 실온에서 교반하였다. 5 mL의 물에 용해된 3.9 g의 KOH(69.5 mmol) 용액을 천천히 첨가하였다. 이렇게 얻은 용액을 밤새 실온에서 교반하였다. 물(200 mL)을 첨가한 후, 용액을 여과시켜 갈색 고형물을 얻었다. 상기 고형물을 디클로로메탄에 용해시키고, 유기층을 염수로 세척한 후, MgSO_4 상에서 건조시키고, 여과시키고, 용매를 제거하여, 주황색 고형물(5.97 g, 66%)을 얻었다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.66-7.63 (m, 4H), 7.40 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 1.89 (t, $J = 8.3\text{Hz}$, 4H), 1.15-1.04 (m, 12H), 0.78 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 6H); ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): δ (ppm) 139.7, 135.9, 131.9, 122.2, 121.4, 91.1, 55.5, 40.1, 31.4, 29.5, 23.6, 22.6, 14.0; GC-MS m/z (상대 세기%, 이온): 586 (100, M+).

[0184] (9,9-디헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(페닐설폰닐); DMF(3 mL)에 용해된 0.91 mL의 벤젠티올(9 mmol), 2.00

g의 9,9-디헥실-2,7-디요오드-9H-플루오렌(3.4 mmol), 1.03 g의 K_2CO_3 (7.5 mmol) 및 16 mg의 CuI(0.09mmol)의 용액을 100℃에 예열된 오일배쓰에 넣었다. 용액을 100℃에서 24시간 동안 교반하였다. 그런 후에는 용액을 실온까지 냉각시키고, 10 mL의 물을 첨가하였다. CH_2Cl_2 (3 x 20mL)을 사용하여 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과시킨 후, 용매를 진공 하에 제거하였다. 이렇게 얻은 황색 고형물을 용리액으로 헥산/ CH_2Cl_2 (2:1)를 사용한 크로마토그래피법으로 정제시켜 황색 오일을 얻었다. 1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 7.62 (d, J = 9.3 Hz, 2H,), 7.37-7.34 (m, 4H), 7.32-7.26 (m, 10H), 1.87 (t, J = 6.0 Hz, 4H), 1.15-0.99 (m, 16H), 0.78 (t, J = 7.6 Hz, 6H); GC-MS m/z (상대 세기%, 이온): 550 (100, M+).

[0185]

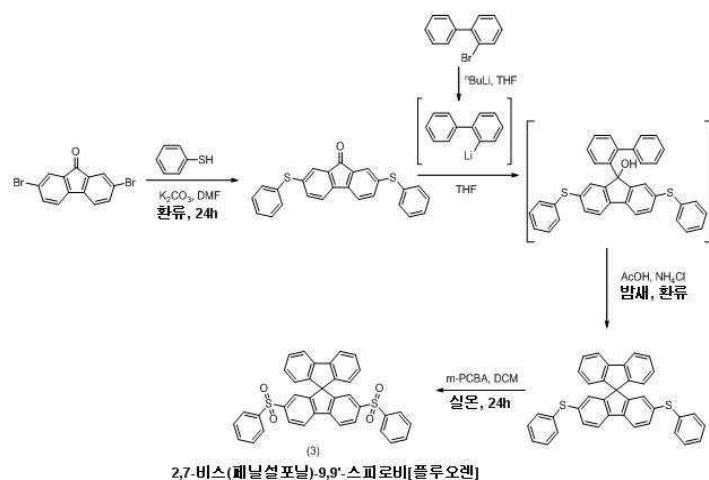
9,9-디헥실-2,7-비스(페닐설폰닐)-9H-플루오렌(2). 500 mg의 (9,9-디헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(페닐설폰닐)(0.9 mmol)을 아세트산(10 mL)에 용해된 10mL의 H_2O_2 와 혼합하고, 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 용액을 여과시키고 얻은 백색 고형물을 물로 세척하였다. 용리액으로 헥산/디클로로메탄/에틸아세테이트(4:4:2)를 사용한 크로마토그래피법으로 고형물을 정제시켜 백색 고형물(56 mg, 10%)을 얻었다. 1H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) 7.98-7.89 (m, 8H), 7.80 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.56-7.47 (m, 6H), 1.99 (t, J = 6.0 Hz, 4H,), 1.07-0.92 (m, 16H), 0.73 (t, J = 7.6 Hz, 6H).

[0186]

도 7a는 디클로로메탄 용액 중의 9,9-디헥실-2,7-비스(페닐설폰닐)-9-플루오렌의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 최대 흡수 파장과 최대 방출 파장은 각각 321nm 및 345nm로 관찰되었다. 형광 방출 스펙트럼에서는 추가 어깨부분이 358nm에 존재하였다. **도 7b**는 77K에서 2-메틸-THF 유리 내 동일 화합물의 인광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 가장 에너지가 많은 전자전동 피크는 λ_{max} = 455nm에서 관찰되었으며, 이는 삼중항 에너지 2.72 eV에 해당된다.

[0187]

실시예 5 - 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌], 화합물(3)의 합성. 아래와 같은 다단계 과정을 통해 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌]을 합성하였다;



[0188]

[0189]

2,7-비스(페닐티오)-9H-플루오렌-9-온; DMF(192 mL) 중에 교반시킨 4,9-디브로모플루오렌(5 g, 14.79 mmol, 1eq), K_2CO_3 (8.17 g, 59.16 mmol, 4 eq)의 용액에 티오펜올 (3.8 mL, 36.98 mmol, 2.5 eq)을 질소 하에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 130℃에 예열된 배쓰에 24시간 동안 두었다. 혼합물에 물(200mL)을 첨가하고, 유기층을 염수(brine)(3 x 200mL)으로 세척한 후, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 진공압 하에 용매를 제거하여, 주황색 고형물을 얻었다. 상기 고형물을 헥산/에틸아세테이트로부터 재결정화시켜 주황색 니들 형태(56%)를 얻었다. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 7.52 (m, 2H,), 7.42-7.28 (m, 14H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 192.5, 142.2, 138.5, 135.9, 134.9, 134.0, 132.1, 129.5, 128.0, 125.9, 120.8.

[0190]

2,7-비스(페닐티오)-9,9'-스피로비[플루오렌]; THF(53 mL)에 2-브로모바이페닐(2.48 g, 10.62 mmol, 1 eq)에 용해시켰다. 이렇게 얻은 용액을 -90℃에서 탈기처리하였다. 이 온도에서 n-BuLi(4.25 mL, 10.62 mmol, 1 eq, 2.5 M)을 적가하여 황색 용액을 얻었다. -90℃에서 1시간 동안 교반한 후, THF(26 mL)에 용해된 2,7-비스(페닐티오)-9H-플루오렌-9-온(4.21 g, 10.62 mmol, 1 eq)의 용액을 적가하였다. 반응 혼합물이 주황색으로 변했다.

-90℃에서 30분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 밤새 실온에서 가온하였다. 생성된 짙은 갈색 용액에 물을 첨가하고, 이러한 미정제 생성물을 AcOEt로 3번 추출하였다. 주황색층을 모은 후에 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 증발시켰다. 이렇게 얻은 생성물을 AcOH(74 mL) 및 HCl(6.32 mL, 4 M) 중에 현탁시키고, 반응 혼합물을 밤새 환류 하에 교반하였다. 그런 후에는 물을 첨가하고, 미정제 생성물을 CHCl₃로 3번 추출하였다. 유기층을 모은 후에 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 증발시켰다. DCM / 헥산(6 / 4)을 용리계로 사용하여 실리카겔 상에서 크로마토그래피법으로 상기 혼합물을 정제시켜 백색 고형물(2.54 g, 45 %)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.80 (dt, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.71 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 0.6 Hz, 2H), 7.37 (td, *J* = 7.5 Hz, *J* = 0.9 Hz, 2H), 7.25 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.21-7.11 (m, 12H), 6.80 (dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 0.6 Hz, 2H), 6.77 (dt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 0.9 Hz, 2H); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 149.9, 147.6, 141.7, 140.3, 136.0, 134.9, 130.9, 130.1, 129.0, 128.0, 127.9, 127.1, 126.7, 123.9, 120.7, 120.2, 65.6; Anal. Calcd for C₃₇H₂₄S₂: C, 83.42; H, 4.54; S, 12.04, Found C, 83.41; H, 4.55; S, 11.93; HRMS-EI (*m/z*): [M]⁺ calcd for C₃₇H₂₄S₂, 532.1319; found, 532.1314.

[0191]

2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌](3); DCM(354 mL)에 용해된 *m*-CPBA(2.46 g, 14.62 mmol, 5 eq)의 용액을 DCM(594 mL)에 용해된 7-비스(페닐티오)-9,9'-스피로비[플루오렌](1.52 g, 2.85 mmol, 1 eq)에 첨가한 후, 실온에서 이를 동안 교반하였다. 10% K₂CO₃ 수용액(300 mL)을 첨가하고, 5분 동안 교반하였다. 그런 후에는 유기층을 DCM으로 3번 추출하고, 다시 10% K₂CO₃ 수용액(300 mL)에 이어 H₂O로 세척시켰다. 유기층을 모은 후에 MgSO₄상에서 건조시키고, 여과시킨 후, 용매를 진공압 하에 제거하였다. AcOEt / 헥산(7 / 3)을 용리계로 사용하여 실리카겔 상에서 크로마토그래피법으로 상기 미정제 생성물을 정제시켜 백색 분말(600 mg, 35 %)을 얻었다. 화합물을 280℃, 2x10⁻⁶ mbar에서 승화시켰다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.93 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 0.6 Hz, 2H), 7.90 (m, 2H), 7.88 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.79-7.75 (m, 4H), 7.54-7.48 (m, 2H), 7.45-7.38 (m, 8H), 7.08 (td, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.54 (dt, *J* = 7.5 Hz, *J* = 0.9 Hz, 2H); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 151.2, 145.3, 144.2, 142.1, 142.0, 141.2, 133.2, 129.2, 128.7, 128.2, 128.1, 127.5, 123.7, 123.6, 121.7, 120.7, 66.0; Anal. Calcd for C₃₇H₂₄S₂O₄: C, 74.47; H, 4.05; O, 10.73; S, 10.75, Found C, 74.44; H, 3.94; O, 10.55; S, 10.84; HRMS-EI (*m/z*): [M]⁺ calcd for C₃₇H₂₄S₂O₄: 596.1116, found, 596.1113.

[0192]

도 8a는 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로바이[플루오렌]의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 흡수 스펙트럼에서는 적색이동된 어깨부분이 327nm에서 관찰되었으며, 이는 상기 화합물의 상이하게 치환된 페닐 환 사이의 전하 이동과 관련된 것일 수 있다. 최대 형광 방출 역시 406nm의 최대값으로 적색이동하였다. **도 8b**는 77K에서 2-메틸-THF 유리 내 동일 화합물의 인광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 가장 에너지가 많은 전자진동 피크는 λ_{max} = 455nm에서 관찰되었으며, 이는 삼중항 에너지 2.72 eV에 해당된다.

[0193]

실시예 6 - 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌](3)을 발광층에서의 호스트로 사용하는 OLED 소자

[0194]

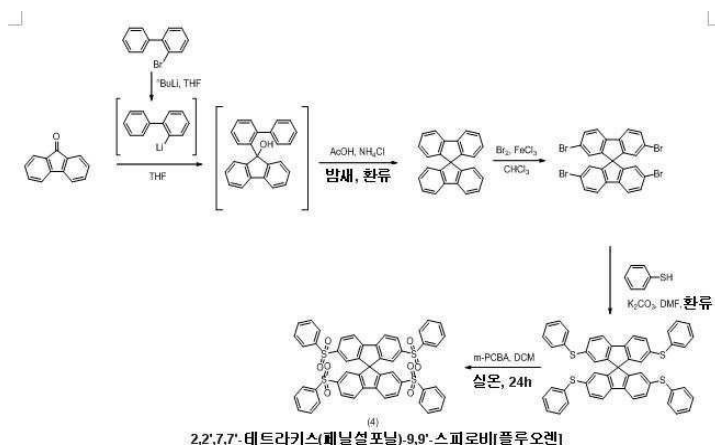
화합물(3), 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌]을 발광층에서의 호스트로 사용하는 ITO/PVK/(3)-Ir(ppy)₃/BCP/LiF/Al 구조의 OLED 소자를 다음과 같이 제조하였다. 공기 플라즈마 처리된, 산화인듐주석(ITO)이 코팅된 시트 저항 20Ω/square의 유리기판(Colorado Concept Coatings, L.L.C.) 상부에 35nm의 PVK를 스펀코팅(60초 @1500 rpm, 가속도 10,000)하였다. 이어서, 농도 6%의 Ir(ppy)₃을 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌]과 함께 20nm 두께의 막으로 공-증착시켰다. 정공차단 및 전자수송 층을 형성하기 위해, 40nm 두께의 BCP층을 1 x 10⁻⁶ Torr 미만의 압력에서 진공 증착시켰다. 마지막으로, 전자주입층으로서 2.5nm 불화리튬(LiF)과, 140nm 두께의 알루미늄 캐소드를 1 x 10⁻⁶ Torr 미만의 압력에서 진공 증착시켰다. 새도우 마스크를 이용하여 금속을 증착시켜, 기판당 0.1 cm²의 면적을 가진 5개의 소자를 형성하였다. 금속 캐소드의 증착이 끝나는 즉시, 소자를 대기에 노출시키지 않으면서, 비활성 분위기 하에 시험을 수행하였다.

[0195] 이렇게 얻은 소자 구조를 도 9에 나타내었다. 이들 소자의 휘도-전류-전압 ($L-I-V$) 특성을 전류-전압 측정용 Keithley 2400 소스 미터를 이용하여 O_2 및 H_2O 수준이 각각 < 20 및 < 1 ppm인 질소-충전 글로브 박스 안에서 측정하였다.

[0196] 도 10은 소자 구조의 $J-V$ 특성을 나타낸다. 도 11은 OLED 소자의 $L-V$ 곡선 및 EQE 곡선을 나타낸다. 100 cd/m^2 의 휘도에서, 소자는 5.7%의 최대 외부양자효율(EQE)과 19.5 cd/A 의 전류효율을 나타내었다. 또한, 소자의 턴-온 전압(10 cd/m^2 의 밝기를 얻기 위해 요구되는 전압으로 정의됨)은 6.4 V였다.

[0197] EQE, 전류효율, 및 전계발광(EL) 스펙트럼은 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌]이 전계인광 녹색 OLED에서 Ir(ppy)_3 을 위한 양호한 호스트 물질이라는 것을 입증하였다.

[0198] 실시예 7 - 2,2',7,7'-테트라키스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌], 화합물(4)의 합성. 아래와 같은 다단계 과정을 통해 화합물(4)을 합성하였다;



[0199]

[0200] 9,9'-스피로비[플루오렌]; THF(107 mL)에 2-브로모바이페닐(5 g, 21.46 mmol, 1 eq)에 용해시켰다. 이렇게 얻은 용액을 -90°C 에서 탈기처리하였다. 이 온도에서 $n\text{-BuLi}$ (15.8 mL, 25.74 mmol, 1.2 eq, 1.63 M)을 적가하여 황색 용액을 얻었다. -90°C 에서 1시간 동안 교반한 후, THF(54 mL)에 용해된 9H-플루오렌-9-온(3.86 g, 21.45 mmol, 1 eq)의 용액을 적가하였다. -90°C 에서 30분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 밤새 실온에서 가온하였다. 생성된 질은 갈색 용액에 물을 첨가하고, 이러한 미정제 생성물을 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 모은 후에 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 용매를 증발시켰다. 이렇게 얻은 생성물을 아세트산(74 mL) 및 HCl (6.32 mL, 4 M) 중에 현탁시키고, 반응 혼합물을 5시간 동안 환류 하에 교반하였다. 이를 냉각시킨 후, 형성된 침전물을 여과시키고, 아세트산으로 세척한 후, 진공압 하에 건조시켜 원하는 화합물(2.78g, 41%)을 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7.68 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H), 7.53 (dd, $J = 8 \text{ Hz}$, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.83 (d, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 148.7, 141.7, 127.8, 127.7, 124.0, 119.9, 65.9.

[0201] 2,2',7,7'-테트라브로모-9,9'-스피로비[플루오렌]; 9,9'-스피로비[플루오렌] (1.5 g, 4.74 mmol, 1eq)을 CHCl_3 (4.7 mL)에 용해시켰다. 0°C 에서, FeCl_3 (38 mg, 0.24 mmol, 0.05 eq)의 첨가에 이어, CHCl_3 (3 mL)에 용해된 브롬(1.9 mL, 19.43 mmol, 4.1 eq) 용액을 투입 갈때기를 이용하여 적가하였다. 첨가 단계가 끝나고 얻은 어두운 색의 반응 혼합물을 10시간 동안 교반하였다. 적색이 없어질 때까지 티오황산 나트륨 포화용액을 첨가하였다. 수용액층을 CHCl_3 으로 추출하였다. 유기층을 모은 후에 물로 세척하고, MgSO_4 상에서 건조시키고, 용매를 증발시켜 황색 고형물 (2.87 g, 96 %)을 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7.67 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.53 (dd, $J = 8.1 \text{ Hz}$, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 6.83 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 148.7, 141.7, 127.8, 127.7, 124.0, 119.9, 65.9. EI (m/z): $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Br}_4$: 631.8, found, 631.8

[0202] 2,2',7,7'-테트라키스(페닐티오)-9,9'-스피로비[플루오렌]; 59 mL의 DMF 중에 교반시킨 2,2',7,7'-테트라브로모-9,9'-스피로비[플루오렌](2.85 g, 4.5 mmol, 1eq), K_2CO_3 (4.98 g, 22.8 mmol, 8 eq)의 용액에 티오펜올(6 mL,

5.85 mmol, 13 eq)을 질소 하에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 130℃에 예열된 배쓰에 24시간 동안 두었다. 혼합물에 물(200mL)을 첨가하여 침전물이 형성되도록 하였다. 고형물을 여과시키고, 물로 세척한 후, 진공압 하에 건조시켜 백색 분말(2.18 g, 56 %)을 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.68 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.30–7.10 (m, 26H), 6.85 (m, 4 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 148.8, 140.2, 136.0, 135.1, 131.3, 130.1, 129.1, 127.0, 126.8, 120.9. HRMS-EI (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{32}\text{S}_4$: 748.1387, found, 748.1369

[0203]

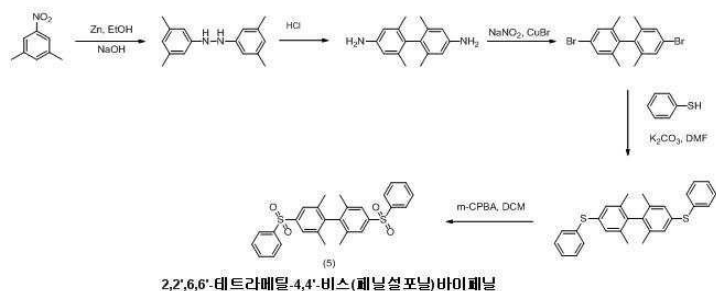
2,2',7,7'-테트라키스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌], (4); DCM(180 mL)에 용해된 *m*-CPBA(2.46 g, 28.6 mmol, 10 eq)의 용액을 디클로로메탄(300 mL)에 용해된 2,2',7,7'-테트라키스(페닐티오)-9,9'-스피로비[플루오렌](1.07 g, 2.86 mmol, 1 eq)에 첨가한 후, 실온에서 이를 동안 교반하였다. 10% K_2CO_3 수용액(300 mL)을 첨가하고, 5분 동안 교반하였다. 그런 후에는 유기층을 디클로로메탄으로 3번 추출하고, 10% K_2CO_3 수용액(300 mL)에 이어 H_2O 로 세척시켰다. 유기층을 모은 후에 MgSO_4 상에서 건조시키고, 여과시킨 후, 용매를 진공압 하에 제거하였다. 화합물을 승화법으로 정제시켜 백색 분말(177 mg, 7 %)을 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.04 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.95 (dd, J = 8Hz, J = 1.6Hz, 4H), 7.73 (m, 8H), 7.56 (tt, J = 8 Hz, J = 1.2 Hz, 4H), 7.47 (t, J = 8 Hz, 8H), 7.27 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 147.9, 144.5, 142.8, 140.7, 133.6, 129.5, 129.4, 127.4, 123.1, 122.6, 53.4; Anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$: C, 67.10; H, 3.68; O, 14.59; S, 14.62, Found C, 67.29; H, 3.64; O, 14.34; S, 14.50; HRMS-EI (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$: 876.0980, found, 876.0934.

[0204]

도 12는 디클로로메탄 중의 2,2'-7,7'-테트라키스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로바이[플루오렌]의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다. 방출 스펙트럼에서 2개의 밴드가 335nm 및 349nm에서 관찰되었다. **도 13**은 디클로로메탄/테트라부틸-암모늄 헥사플루오로포스페이트 중의 2,2'-7,7'-테트라키스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로바이[플루오렌]의 순환전압전류 곡선을 나타낸다.

[0205]

실시예 8 - 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐, 화합물(5)의 합성; 아래와 같은 다단계 과정을 통해 화합물(5)을 합성하였다;



[0206]

[0207]

1,2-비스(3,5-디메틸페닐)하이드라진; 에탄올(80 mL) 중의 1,3-디메틸-5-니트로벤젠(20 g, 132.3 mmol, 1 eq.) 및 아연 가루(50.1 g, 765.9 mmol, 5.79 eq.) 현탁액을 환류 조건에서 가열시킨 후, 임의 시점에서 가열 단계를 중단하였다. 그런 후에는 물(100 mL)에 용해된 NaOH(30 g, 750 mmol, 5.67 eq.)를 첨가하였다. 처음 30분 동안에는 반응 혼합물을 고속으로 끓이고, 그 후에는 환류 조건을 유지하게 위해 외부 가열수단이 필요하였다. 첨가 단계가 끝나면, 반응 혼합물을 질소 하에 4시간 동안 환류시키고, 아직 뜨거울 때, 예열된 Buchner 깔때기를 통해 150 mL의 30% 아세트산 및 0.5M의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 에 통과시키면서 여과하였다. 여과된 슬러지를 끓고 있는 상태의 에탄올로 2번 추출하고, 추출물을 아세트산 용액에 첨가하였다. 그런 후에는 아세트산 용액을 10까지 냉각시켜, 생성물을 침전(3.03 g, 10%)시켰다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.50 (bs, 6H), 5.46 (s, 2H), 2.25 (s, 12H).

[0208]

2,2',6,6'-테트라메틸-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민; HCl(141 mL)을 질소 하에 30분 동안 탈기처리한 후, 환류 조건 하에 가열하였다. 1,2-비스(3,5-디메틸페닐)하이드라진(3 g, 12.2 mmol, 1 eq.)을 첨가하고, 반응 혼합물을 5시간 동안 환류시킨 후, 실온에서 밤새 교반하였다. 그 결과물을 여과시키고, 여과액을 30분 동안 활성탄소(8 g)를 이용하여 끓였다. 그런 후에는 탄소를 여과시켜 제거하고, 용액이 탁해질 때까지 상기 여과액에 20%

NaOH 용액을 첨가시켰다. 이어서, 여과액을 디에틸에테르로 3번 추출하였다. 유기층을 모은 후에 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 생성된 고형물을 고온 벤젠(20 mL)에 용해시키고, 40 mL의 헥산을 첨가하였다. 이러한 용액으로부터 생성물(1.543 g, 54%)이 침전되었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.47 (s, 4H), 3.52 (s, 2H), 1.81 (s, 12H).

[0209] **4,4'-디브로모-2,2',6,6'-테트라메틸-1,1'-바이페닐**; 2,2',6,6'-테트라메틸-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 (1.54 g, 6.26 mmol, 1 eq.)을 H₂SO₄(14.2 mL)에 용해시켰다. 혼합물을 10℃(얼음 배쓰)에서 냉각시켰다. 물(9 mL)에 용해된 NaNO₂(965 mg)를 적가하자, 반응 혼합물이 황색으로 변했다. 10℃에서 30분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 HBr(48% aq., 97 mL)에 용해된 CuBr(9.64 g)의 차가운 용액에 적가하여 침전시켰다. 반응물을 50℃에서 3시간 동안 가열한 후 실온까지 냉각시켰다. 이렇게 생성된 용액을 Et₂O로 추출하였다. 유기층을 HCl에 이어 물로 세척하였다. 유기층을 모은 후에 Na₂SO₄상에서 건조시키고, 여과시킨 후, 증발시켰다. 용리액으로 DCM/헥산 (2/8)을 사용하여 실리카겔 상에서 상기 생성물을 정제시키고, 증발시킨 후, 백색 결정체(939 mg, 40%)를 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.28 (s, 4H), 1.86 (s, 12H).

[0210] **(2,2',6,6'-테트라메틸-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디일)비스(페닐설페인)**; 33 mL의 DMF 중에 교반시킨 4,4'-디브로모-2,2',6,6'-테트라메틸-1,1'-바이페닐(939 mg, 2.55 mmol, 1eq), K₂CO₃ (2.82 g, 20.4 mmol, 8 eq)의 용액을 질소 하에 티오페놀(1.05 mL, 10.2 mmol, 4 eq)에 첨가하였다. 그런 후에는 반응 혼합물을 130℃에 예열된 배쓰에 36시간 동안 두었다. 혼합물에 물(200mL)을 첨가한 후, 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 모은 후에 NaCl 포화 용액으로 세척하고, MgSO₄상에서 건조시키고, 여과시킨 후 건조하였다. 생성물을 실리카 상(100% 헥산)에서 정제시켰다(765 mg, 70 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.40 - 7.20 (m, 10H), 7.13 (s, 4H), 1.86 (s, 12H).

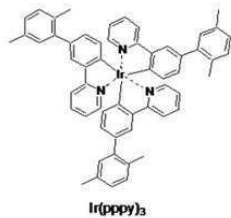
[0211] **2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)-1,1'-바이페닐**; DCM(354 mL)에 용해된 *m*-CPBA(2.46 g, 14.62 mmol, 5 eq)의 용액을 디클로로메탄(594 mL)에 용해된 (2,2'-6,6'-테트라메틸-[1,1'-바이페닐]4,4'-디일)비스(페닐설페인)(1.52 g, 2.85 mmol, 1 eq)에 첨가한 후, 실온에서 이들 동안 교반하였다. 10% K₂CO₃ 수용액(300 mL)을 첨가하고, 5분 동안 교반하였다. 그런 후에는 유기층을 DCM으로 3번 추출하고, 다시 10% K₂CO₃ 수용액(300 mL)에 이어 H₂O로 세척시켰다. 유기층을 모은 후에 MgSO₄상에서 건조시키고, 여과시킨 후, 용매를 진공압 하에 제거하였다. 용리제로 에틸렌아세테이트 / 헥산(7 / 3)을 사용하여 실리카겔 상에서 크로마토그래피법으로 상기 미정제 생성물을 정제시켜 백색 분말(600 mg, 68 %)을 얻었다. HRMS-EI (m/z): [M]⁺ calcd for C₂₈H₂₆S₂O₄ : 490.1273, found, 490.1263. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.97 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.70 (s, 4H), 7.62 - 7.52 (m, 6H), 1.87 (s, 12H) ; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 143.7, 141.6, 140.7, 136.9, 133.2, 129.3, 127.8, 126.8, 19.9. Anal. Calcd for C₂₈H₂₆S₂O₄: C, 68.54; H, 5.34; O, 13.04; S, 13.07, Found C, 68.14; H, 5.29; O, 12.89; S, 13.43. HRMS-EI (m/z): [M]⁺ calcd for C₂₈H₂₆S₂O₄ : 490.1273, found, 490.1263.

[0212] **도 14**는 DCM 중의 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐의 광 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 나타낸다.

[0213] **실시예 9 - 녹색 방출 인광체를 이용하여 고휘도 처리된 발광층에서의 호스트로 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐, 화합물(5)를 사용하는 OLED 소자**

[0214] 화합물(5), 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐을 발광층에서의 호스트로 사용한, ITO/폴리-TPD-F/화합물(5)-Ir(ppy)₃/BCP/LiF/Al/Ag 구조의 OLED 소자를 다음과 같이 제조하였다. 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리기관(Colorado Concept Coatings, L.L.C.)을 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 세제수가 담긴 초음파 배쓰에서 세정시키고, 탈염수로 씻은 후, 초음파 배쓰에서 탈염수-아세톤-이소프로판올 순서로 세정시켰다. 각 초음파 배쓰는 20분 동안 지속되었다. 마지막 세 배쓰 각각이 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 건조시켰다.

[0215] 폴리-TPD-F 정공수송층을 위해, 10 mg의 폴리-TPD-F를 순도 99.8%의, 밤새 증류-탈기처리된 1 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 3분 동안 산소 플라즈마 처리된, 산화인듐주석(ITO)이 코팅된 유리기관 상부에 35nm 두께의 정공수송층 물질 막을 스펀코팅(60초 @1500 rpm, 가속도 10,000)하였다. 스펀코팅이 끝나면, 다음과 같은 단계들을 글로브 박스 안에서 수행하였다: (i) 기관의 ITO 부분 상에서 층의 일부를 새로운 클로로포름을 사용하여 제거함으로써 개선된 애노드 연결을 보장하고; (ii) 15분 동안 글로브 박스 내 안티챔버(ante-chamber)를 펌핑처리하고; (iii) 열판 위에서 15분 동안 75℃에서 어닐링 처리하고; (iv) 1분 동안 0.7 mW/cm²의 조도로 자외선 램프 하에 노출시킨다. 발광층을 위해, 화합물(5)을 농도 6%의 Ir(ppy)₃과 혼합하였다. 게스트 에미터 Ir(ppy)₃은 미국 특허 공개 2006/127696의 실시예 7에 인용되어 있는 공지된 과정을 통해 합성되었다.



[0216]

[0217] 화합물(5) 및 Ir(ppy)₃을 순도 99.8%의 밤새 증류-무수 1 ml의 디클로로벤젠에 용해시켰다. 자외선 가교된 폴리-TPD-F층 상부에 40 내지 50nm 두께의 발광층 막을 스펀코팅(60초 @1500 rpm, 가속도 10,000)하였다. 스펀코팅이 끝나면, 기관을 15분 동안 75℃에서 어닐링 처리하였다. 정공차단 및 전자수송층 BCP를 EvoVac Angstrom 엔지니어링 진공 시스템에서 증착시켰다. 40nm BCP를 2×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.4 Å/s의 증착 속도로 진공 증착시켰다. 그런 후에는, 전자주입층으로서 2.4nm 두께의 불화리튬(LiF)을 증착시키고, 이어서 40nm 두께의 알루미늄 캐소드를 3×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.15 Å/s 내지 2 Å/s의 속도로 각각 증착시켰다. 마지막으로, 100nm 두께의 은 층을 3×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.11 Å/s의 속도로 진공 증착시켰다. 새도우 마스크를 이용하여 금속을 증착시켜, 기관당 0.1 cm²의 면적을 가진 5개의 소자를 형성하였다.

[0218]

금속 캐소드의 증착이 끝나는 즉시, 소자를 대기에 노출시키지 않으면서, 비활성 분위기 하에 전자 시험을 수행하였다. 이들 소자의 휘도-전류-전압 ($L-I-V$) 특성을 전류-전압 측정용 Keithley 2400 소스 미터를 이용하여 O₂ 및 H₂O 수준이 각각 < 20 및 < 1 ppm인 질소-충전 글로브 박스 안에서 측정하였다.

[0219]

도 16은 소자 구조의 $J-V$ 특성을 나타낸다. 도 17은 OLED 소자의 $L-V$ 곡선 및 EQE 곡선을 나타낸다. 100 cd/m² 및 1,000 cd/m²의 휘도 수준에서, 소자는 각각 4.4% 및 3.5%의 최대 외부양자효율(EQE)을 나타내었다. 또한 소자의 턴-온 전압(10 cd/m²의 밝기를 얻기 위해 요구되는 전압으로 정의됨)은 낮았으며, 그 값은 6.6 V였다.

[0220]

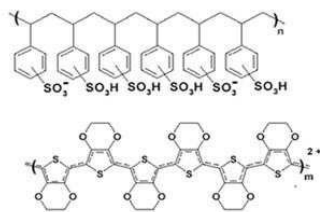
EQE, 전류효율, 및 전계발광(EL) 스펙트럼은 화합물(4), 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐이 전계인광 녹색 OLED에서 Ir(ppy)₃을 위한 양호한 호스트 물질이라는 것을 입증하였다. 더 나아가, 본 실시예는 일부 경우에서 본 발명의 화합물이 고용화 처리될 수 있게 됨에 따라, 고용화 처리된 발광층을 가진 효율적 소자를 제공한다.

[0221]

실시예 10 - 청색/녹색 방출 인광체를 이용하여 고용화 처리된 발광층에서의 호스트로 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐, 화합물(5)를 사용하는 OLED 소자

[0222]

화합물(4), 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐을 발광층에서의 호스트로 사용한, ITO/PEDOT:PSS A14083F/(5)-FIrpic/BCP/LiF/Al/Ag 구조의 OLED 소자를 다음과 같이 제조하였다. 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리기관(Colorado Concept Coatings, LLC)을 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 세제수가 담긴 초음파 배스에서 세정시키고, 탈염수로 씻은 후, 초음파 배스에서 탈염수-아세톤-이소프로판올 순서로 세정시켰다. 각 초음파 배스는 20분 동안 지속되었다. 마지막 세 배스 각각이 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 건조시켰다. PEDOT:PSS 정공수송층을 위해, H.C. Starck Clevisos사로부터 구입한 PEDOT:PSS A14083(아래의 구조를 참조함)을 3분 동안 산소 플라즈마 처리된, 산화인듐주석(ITO)이 코팅된 유리기관 상부에 스펀코팅(60초 @1500 rpm, 가속도 10,000)하였다. 스펀코팅이 끝나면, PEDOT:PSS 막을 열판 위에서 10분 동안 140℃에서 어닐링 처리하였다.



PEDOT:PSS

[0223]

[0224]

발광층을 위해, 화합물(5)을 농도 12%의 FIrpic와 혼합하였다. 상기 두 화합물을 순도 99.8%의 밤새 증류-무수 1 ml의 클로로벤젠에 용해시켰다. 자외선 가교된 PEDOT:PSS층 상부에 40 내지 50nm 두께의 발광층 막을 스핀코팅(60초 @1500 rpm, 가속도 10,000)하였다. 스핀코팅이 끝나면, 기판을 15분 동안 75℃에서 어닐링 처리하였다. 정공차단 및 전자수송층 BCP를 EvoVac Angstrom 엔지니어링 진공 시스템에서 증착시켰다. 40nm BCP를 2×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.4 Å/s의 증착 속도로 진공 증착시켰다. 그런 후에는, 전자주입층으로서 2.4nm 두께의 불화리튬(LiF)을 증착시키고, 이어서 40nm 두께의 알루미늄 캐소드를 3×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.15 Å/s 내지 2 Å/s의 속도로 각각 증착시켰다. 마지막으로, 100nm 두께의 은 층을 3×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 1.1 Å/s의 속도로 진공 증착시켰다. 새도우 마스크를 이용하여 금속을 증착시켜, 기판당 0.1 cm²의 면적을 가진 5개의 소자를 형성하였다.

[0225]

금속 캐소드의 증착이 끝나는 즉시, 소자를 대기에 노출시키지 않으면서, 비활성 분위기 하에 전자 시험을 수행하였다. 이들 소자의 휘도-전류-전압 ($L-I-V$) 특성을 전류-전압 측정용 Keithley 2400 소스 미터를 이용하여 O₂ 및 H₂O 수준이 각각 < 20 및 < 1 ppm인 질소-충전 글로브 박스 안에서 측정하였다.

[0226]

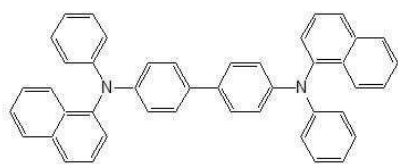
도 18은 소자 구조의 $J-V$ 특성을 나타낸다. 도 19는 OLED 소자의 $L-V$ 곡선 및 EQE 곡선을 나타낸다. 100 cd/m²의 휘도 수준에서, 소자는 0.64%의 최대 외부양자효율(EQE)을 나타내었다. EQE, 전류효율, 및 전계발광(EL) 스펙트럼은 화합물(5), 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐이 전계인광 OLED에서 청색 방출 FIrpic 인광체를 위한 호스트 물질로 역할할 수 있다는 것을 입증하였다.

[0227]

실시예 11 - 전자수송층으로 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌], 화합물(3)을 사용하는 OLED 소자

[0228]

화합물(5), 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌]을 소자에서 전자수송층으로 사용하는, ITO/PEDOT:PSS A14083F/ α -NPD/CBP:Ir(ppy)₃/(3) /LiF/Al/Ag 구조의 OLED 소자를 다음과 같이 제조하였다. 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리기판(Colorado Concept Coatings, LLC)을 OLED 제조용 기판으로 사용하였다. ITO 기판을 세제수가 담긴 초음파 배스에서 세정시키고, 탈염수로 씻은 후, 초음파 배스에서 탈염수-아세톤-이소프로판올을 순서로 세정시켰다. 각 초음파 배스는 20분 동안 지속되었다. 마지막 세 배스 각각이 끝나면, 질소를 사용하여 기판을 건조시켰다. PEDOT:PSS 정공수송층을 위해, H.C. Starck Clevios사로부터 구입한 PEDOT:PSS A14083(아래의 구조를 참조함)을 3분 동안 산소 플라즈마 처리된, 산화인듐주석(ITO)이 코팅된 유리기판 상부에 스핀코팅(60초 @1500 rpm, 가속도 10,000)하였다. 스핀코팅이 끝나면, PEDOT:PSS 막을 열판 위에서 10분 동안 140℃에서 어닐링 처리하였다. 정공수송층을 위해, 35nm α -NPD를 EvoVac Angstrom 엔지니어링 진공 시스템에서 2×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.6 Å/s의 증착 속도로 증착시켰다. α -NPD는 타이완의 Luminescence technology사로부터 구입하였다.

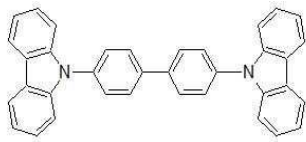


α -NPD

[0229]

[0230]

발광층을 위해, CBP 및 Ir(ppy)₃를 EvoVac Angstrom 엔지니어링 진공 시스템에서 10×10^{-8} Torr 미만의 압력에서 1 Å/s 및 0.06 Å/s의 증착 속도로 각각 공-증착시켰다. CBP는 Sigma Aldrich사로부터 구입하였다.



CBP

[0231]

[0232]

정공차단 및 전자수송층을 위해, 40nm 화합물(3), 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌]을 2×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.4 Å/s의 증착 속도로 진공 증착시켰다. 그런 후에는, 전자주입층으로서 2.4nm 두께의 불화리튬(LiF)을 증착시키고, 이어서 40nm 두께의 알루미늄 캐소드를 3×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 0.15 Å/s 내지 2 Å/s의 속도로 각각 증착시켰다. 마지막으로, 100nm 두께의 은 층을 3×10^{-7} Torr 미만의 압력에서 1.1 Å/s의 속도로 진공 증착시켰다. 새도우 마스크를 이용하여 금속을 증착시켜, 기관당 0.1 cm²의 면적을 가진 5 개의 소자를 형성하였다.

[0233]

금속 캐소드의 증착이 끝나는 즉시, 소자를 대기에 노출시키지 않으면서, 비활성 분위기 하에 전자 시험을 수행 하였다. 이들 소자의 휘도-전류-전압 ($L-I-V$) 특성을 전류-전압 측정용 Keithley 2400 소스 미터를 이용하여 O₂ 및 H₂O 수준이 각각 < 20 및 < 1 ppm인 질소-충전 글로브 박스 안에서 측정하였다.

[0234]

도 20은 소자 구조의 $J-V$ 특성을 나타낸다. 도 21은 OLED 소자의 L-V 곡선 및 EQE 곡선을 나타낸다. 1,000 cd/m²의 휘도 수준에서, 소자는 5.27%의 최대 외부양자효율(EQE)을 나타내었다. EQE, 전류효율, 및 전계발광 (EL) 스펙트럼은 화합물(3), 2,7-비스(페닐설폰닐)-9,9'-스피로비[플루오렌]이 전계인광 OLED에서 양호한 전자 수송층 물질로 역할할 수 있다는 것을 입증하였다.

[0235]

실시예 12 - 비스(페닐설폰닐)바이페닐(1)을 발광층에서 호스트로 사용하는 소자

[0236]

산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리 슬라이드(Colorado Concept Coatings, LLC)를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프(kapton tape)로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 HNO₃: HCl = 1:3) 중에 60℃에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.

[0237]

PVK를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 PVK를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 10분 동안 120℃에서 어닐링 처리하였다.

[0238]

호스트-(1)과 에미터로 구성된 발광층을 위해, 두 성분을 각각 0.88 Å/s 및 0.12 Å/s로 공-증착시켜 FIrrpic를 증착시켰다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm²였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.

[0239]

도 22는 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 23은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 24는 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.

[0240]

실시예 13 - 비스(페닐설폰닐)바이페닐(1)을 발광층에서 호스트로 사용하는 소자

[0241]

산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 HNO₃: HCl = 1:3) 중에 60℃에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.

[0242]

PVK를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 PVK를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 20분 동안 120℃에서 어닐링 처리하였다.

- [0243] 호스트-(1)과 에미터로 구성된 발광층을 위해, 두 성분을 각각 0.94 Å/s 및 0.06 Å/s로 공-증착시켜 FIrrpic를 증착시켰다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm^2 였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0244] 도 25는 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 26은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 27은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0245] **실시예 14 - 3,4'-비스(m-톨릴설폰닐)바이페닐을 발광층에서 호스트로 사용하는 소자**
- [0246] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15 \Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0247] p-TPDF를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 p-TPDF를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 정공수송층을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 ITO 상부에 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 80°C 에서 15분 동안 가열시켜 용매를 제거하고, 이어서 365nm 자외선에 10분 동안 노출시켜 p-TPDF 막을 광 가교하였다.
- [0248] 호스트 3,4'-비스(m-톨릴설폰닐)바이페닐과 에미터 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 로 구성된 발광층은 두 성분을 각각 0.94 Å/s 및 0.06 Å/s로 공-증착시킴으로써 증착되었다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm^2 였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0249] 도 28은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 29는 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 30은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0250] **실시예 15 - 호스트로서의 3,4'-비스(m-톨릴설폰닐)바이페닐로 고용화 처리된 발광층을 사용하는 소자**
- [0251] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15 \Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0252] p-TPDF를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 p-TPDF를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 정공수송층을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 ITO 상부에 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 80°C 에서 15분 동안 가열시켜 용매를 제거하고, 이어서 365nm 자외선에 10분 동안 노출시켜 p-TPDF 막을 광 가교하였다.
- [0253] 호스트 3,4'-비스(m-톨릴설폰닐)바이페닐과 에미터로 구성된 발광층을 글로브 박스 내에서 다음과 같은 방식으로 마련하였다: 10 mg의 3,4'-비스(m-톨릴설폰닐)바이페닐을 1 ml의 클로로벤젠에 용해시키고, 10 mg의 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 을 1 ml의 클로로벤젠에 용해시켰다. 64 μl 의 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 을 1 ml의 AS-II-25 용액에 첨가하였다. 이어서 용액을 1000 rpm, 1000 rpm/초에서 60초 동안 HTL 상부에 스핀코팅하였다. 막을 10 내지 15분 동안 75°C 에서 건조시켰다.
- [0254] 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm^2 였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0255] 도 31은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 32는 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 33은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.

- [0256] **실시예 16 - 호스트로서의 3,4'-비스(m-톨릴설포닐)바이페닐로 고용화 처리된 발광층을 사용하는 소자**
- [0257] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15 \Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0258] p-TPDF를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 p-TPDF를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 정공수송층을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 ITO 상부에 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 80°C 에서 15분 동안 가열시켜 용매를 제거하고, 이어서 365nm 자외선에 10분 동안 노출시켜 p-TPDF 막을 광 가교하였다.
- [0259] 호스트 3,4'-비스(m-톨릴설포닐)바이페닐과 에미터로 구성된 발광층을 글로브 박스 내에서 다음과 같은 방식으로 마련하였다: 10 mg의 AS-II-25을 1 ml의 클로로벤젠에 용해시키고, 10 mg의 FIrpil를 1 ml의 클로로벤젠에 용해시켰다. 128 μl 의 FIrpil를 1 ml의 3,4'-비스(m-톨릴설포닐)바이페닐 용액에 첨가하였다. 이어서 용액을 1000 rpm, 1000 rpm/초에서 60초 동안 HTL 상부에 스핀코팅하였다. 막을 10 내지 15분 동안 75°C 에서 건조시켰다.
- [0260] 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 $1 \text{ \AA}/\text{s}$, $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 및 $2 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm^2 였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0261] 도 34는 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 35는 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 36은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0262] **실시예 17 - (1)을 발광층에서의 호스트로, 트리스카바졸 중합체(a)를 정공수송 물질로 사용**
- [0263] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15 \Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0264] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120°C 에서 20분 동안 가열하였다.
- [0265] 호스트-(1)과 에미터 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 으로 구성된 발광층을 위해, 두 성분을 각각 $0.94 \text{ \AA}/\text{s}$ 및 $0.06 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 공-증착시켜 FIrpil를 증착시켰다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 $1 \text{ \AA}/\text{s}$, $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 및 $2 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm^2 였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0266] 도 37은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 38은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 39는 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0267] **실시예 18 - (1)을 발광층에서의 호스트로, 트리스카바졸 중합체(a)를 정공수송 물질로 사용**
- [0268] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15 \Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0269] 정공주입층 MoO_3 을 $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 에서 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다.

- [0270] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120℃에서 20분 동안 가열하였다.
- [0271] 호스트-(1)과 에미터 Ir(ppy)₃으로 구성된 발광층은 두 성분을 각각 0.94 Å/s 및 0.06 Å/s로 공-증착시킴으로써 증착되었다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm²였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0272] 도 40은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 41은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 42는 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0273] **실시예 19 - (1)을 발광층에서의 호스트로, 트리스카바졸 중합체(a)를 정공수송 물질로 사용**
- [0274] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기판을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 HNO₃: HCl = 1:3) 중에 60℃에서 5분 동안 식각하였다. 기판을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기판을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기판을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0275] ITO 슬라이드를 산소 플라즈마로 처리한 직후, PEDOT:PSS AI4083을 5000 rpm, 가속도 928 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 140℃에서 15분 동안 가열하였다. PEDOT:PSS를, 대기 중에서, 증착시켰다.
- [0276] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120℃에서 20분 동안 가열하였다.
- [0277] 호스트-(1)과 에미터 Ir(ppy)₃으로 구성된 발광층은 두 성분을 각각 0.94 Å/s 및 0.06 Å/s로 공-증착시킴으로써 증착되었다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm²였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0278] 도 43은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 44는 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 45는 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0279] **실시예 20 - (1)을 발광층에서의 호스트로, 트리스카바졸 중합체(a)를 정공수송 물질로 사용**
- [0280] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기판을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 HNO₃: HCl = 1:3) 중에 60℃에서 5분 동안 식각하였다. 기판을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기판을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기판을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0281] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120℃에서 20분 동안 가열하였다.
- [0282] 호스트-(1)과 에미터 FIrpic으로 구성된 발광층은 두 성분을 각각 0.88 Å/s 및 0.12 Å/s로 공-증착시킴으로써 증착되었다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm²였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0283] 도 46은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 47은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 48은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.

- [0284] **실시예 21 - (1)을 발광층에서의 호스트로, 트리스카바졸 중합체(a)를 정공수송 물질로 사용**
- [0285] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15\Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0286] 정공주입층 MoO_3 을 $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 에서 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 였다.
- [0287] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120°C 에서 20분 동안 가열하였다.
- [0288] 호스트-(1)과 에미터 FIrpic으로 구성된 발광층은 두 성분을 각각 $0.88 \text{ \AA}/\text{s}$ 및 $0.12 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 공-증착시킴으로써 증착되었다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 $1 \text{ \AA}/\text{s}$, $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 및 $2 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm^2 였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0289] 도 49는 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 50은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 51은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0290] **실시예 22 - (1)을 발광층에서의 호스트로, 트리스카바졸 중합체(a)를 정공수송 물질로 사용**
- [0291] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15\Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0292] ITO 슬라이드를 산소 플라즈마로 처리한 직후, PEDOT:PSS AI4083을 5000 rpm, 가속도 928 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 140°C 에서 15분 동안 가열하였다. PEDOT:PSS를, 대기 중에서, 증착시켰다.
- [0293] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120°C 에서 20분 동안 가열하였다.
- [0294] 호스트-(1)과 에미터 FIrpic로 구성된 발광층은 두 성분을 각각 $0.88 \text{ \AA}/\text{s}$ 및 $0.12 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 공-증착시킴으로써 증착되었다. 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 $1 \text{ \AA}/\text{s}$, $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 및 $2 \text{ \AA}/\text{s}$ 로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm^2 였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0295] 도 52는 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 53은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 54는 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0296] **실시예 23 - 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌의 고용화 처리된 발광층**
- [0297] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 $\sim 15\Omega/\text{sq}$ 의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$) 중에 60°C 에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0298] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초

동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120℃에서 20분 동안 가열하였다.

- [0299] 호스트 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌과 에미터로 구성된 발광층을 글로브 박스 내에서 다음과 같은 방식으로 마련하였다: 10 mg의 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌을 1 ml의 아세토니트릴에 용해시키고, 10 mg의 FIrpic를 1 ml의 아세토니트릴에 용해시켰다. 128 μ l의 FIrpic를 1 ml의 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌 용액에 첨가하였다. 이어서 용액을 1000 rpm, 1000 rpm/초에서 60초 동안 HTL 상부에 스핀코팅하였다. 막을 10 내지 15분 동안 75℃에서 건조시켰다.
- [0300] 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm²였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0301] 도 55는 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 56은 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 57은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0302] **실시예 24 - 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌의 고용화 처리된 발광층**
- [0303] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 HNO₃: HCl = 1:3) 중에 60℃에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0304] ITO 슬라이드를 산소 플라즈마로 처리한 직후, PEDOT:PSS AI4083을 5000 rpm, 가속도 928 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 140℃에서 15분 동안 가열하였다. PEDOT:PSS를, 대기 중에서, 증착시켰다.
- [0305] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120℃에서 20분 동안 가열하였다.
- [0306] 호스트 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌과 에미터로 구성된 발광층을 글로브 박스 내에서 다음과 같은 방식으로 마련하였다: 10 mg의 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌을 1 ml의 아세토니트릴에 용해시키고, 10 mg의 FIrpic를 1 ml의 아세토니트릴에 용해시켰다. 128 μ l의 FIrpic를 1 ml의 1,7-비스(4-이소프로필페닐설폰닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌 용액에 첨가하였다. 이어서 용액을 1000 rpm, 1000 rpm/초에서 60초 동안 HTL 상부에 스핀코팅하였다. 막을 10 내지 15분 동안 75℃에서 건조시켰다.
- [0307] 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm²였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.
- [0308] 도 58은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 59는 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 60은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.
- [0309] **실시예 25 - 2,2',6,6'-테트라메틸-3,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐의 고용화 처리된 발광층**
- [0310] 산화인듐주석(ITO)이 코팅된, 시트 저항 ~15Ω/sq의 유리 슬라이드를 OLED 제조용 기관으로 사용하였다. ITO 기관을 캡톤 테이프로 마스크하고, 노출된 ITO를 산 증기(부피 기준으로 HNO₃: HCl = 1:3) 중에 60℃에서 5분 동안 식각하였다. 기관을 초음파 배스에서 다음과 같은 용액 중에 세정하였다: 세제수, 증류수, 아세톤, 및 이소프로판올. 각 단계는 20분 동안 지속되었다. 상기 단계가 끝나면, 질소를 사용하여 기관을 송풍건조시켰다. 이어서, ITO 기관을 2분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0311] 트리스카바졸 중합체(a)를 질소 하에 글로브 박스 안에서 가공처리하였다. 10 mg의 트리스카바졸 중합체(a)를 1 ml의 무수 클로로벤젠에 용해시켰다. 35nm 두께의 정공수송 물질 막을 1500 rpm, 가속도 1,000 rpm/초로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그런 후에는 막을 열판 위에서 120℃에서 20분 동안 가열하였다.
- [0312] 호스트 2,2',6,6'-테트라메틸-3,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐과 에미터로 구성된 발광층을 글로브 박스 내에서 다음과 같은 방식으로 마련하였다: 10 mg의 2,2',6,6'-테트라메틸-3,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐을 1 ml의 아

세토니트릴에 용해시키고, 10 mg의 FIrpic를 1 ml의 아세토니트릴에 용해시켰다. 128 μ l의 FIrpic를 1 ml의 2,2',6,6'-테트라메틸-3,4'-비스(페닐설폰닐)바이페닐 용액에 첨가하였다. 이어서 용액을 1000 rpm, 1000 rpm/초에서 60초 동안 HTL 상부에 스핀코팅하였다. 막을 10 내지 15분 동안 75℃에서 건조시켰다.

[0313] 전자수송층, BCP, 전자주입층, LiF 및 알루미늄을 각각 1 Å/s, 0.2 Å/s 및 2 Å/s로 열 증착시켰다. 진공 챔버 내 압력은 1×10^{-7} Torr였다. 시험 대상 소자의 활성 영역은 약 0.1 cm²였다. 질소 하의 글로브 박스 안에서 소자를 시험하였다.

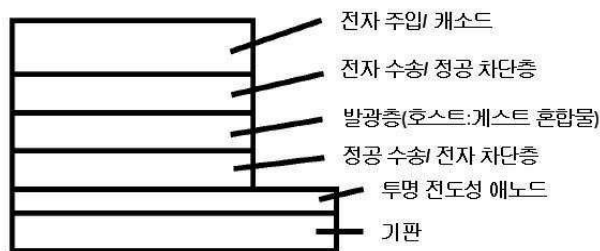
[0314] 도 61은 상기 제조된 소자의 개략도를 나타내고, 도 62는 인가 전압에 따른 전류밀도를 나타내며, 도 63은 전압 범위에 따른 휘도 및 양자효율을 나타낸다.

[0315] 결론

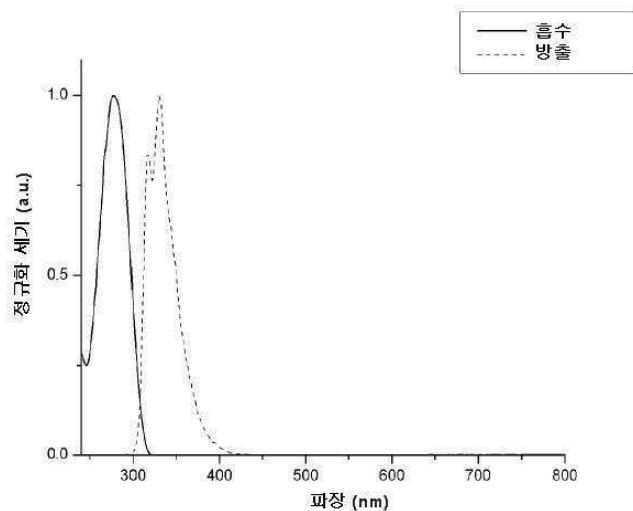
[0316] 상기 명세서, 실시예 및 자료는 본 발명의 제조법, 다양한 조성물의 용도 및 소자, 그리고 이들의 제조 방법 및 용도를 예시적으로 설명하였다. 이러한 개시사항을 바탕으로, 당업자라면 본원에 기술된 다양한 발명을 명백히 벗어나지 않는 범위 이내에서 본원에 개시 및 청구된 본 발명의 많은 추가적 특정 양태, 구현예, 및/또는 아속을 구상할 수 있을 것이 분명하다. 하기 첨부된 청구범위는 이러한 양태, 구현예, 및/또는 아속의 일부를 정의한다.

도면

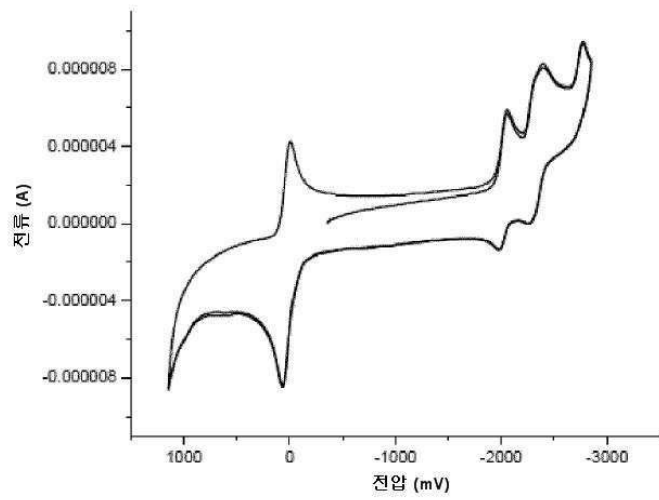
도면1



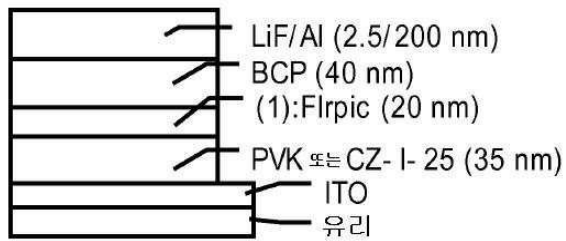
도면2a



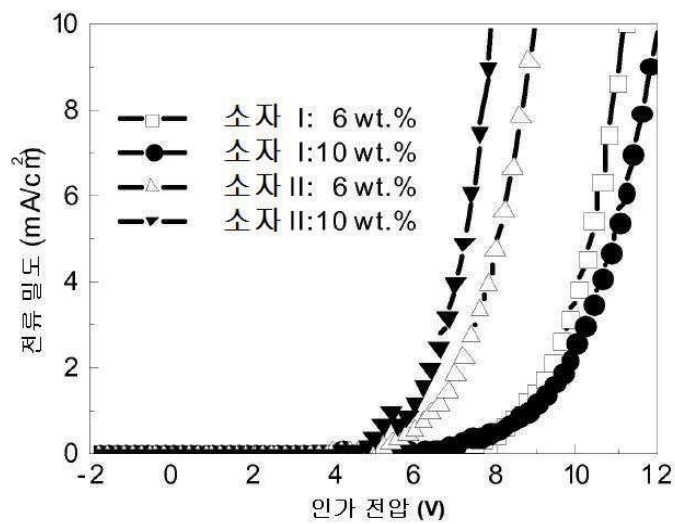
도면2b



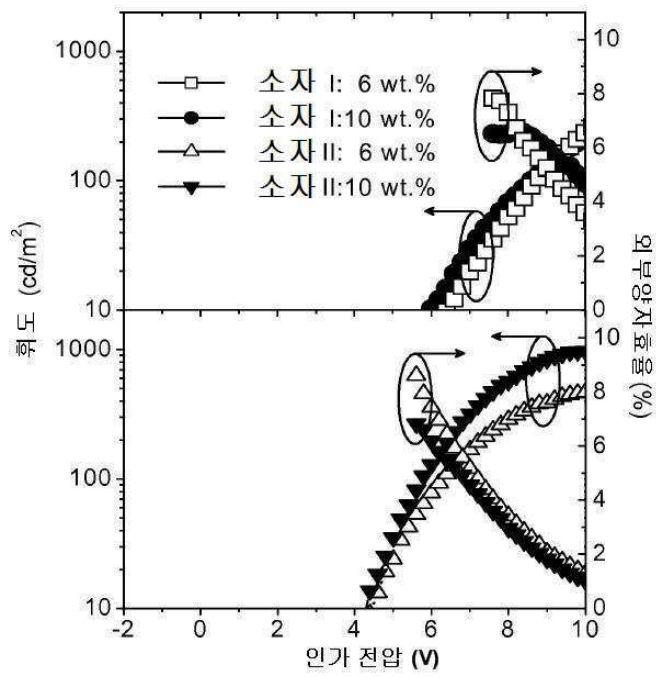
도면3



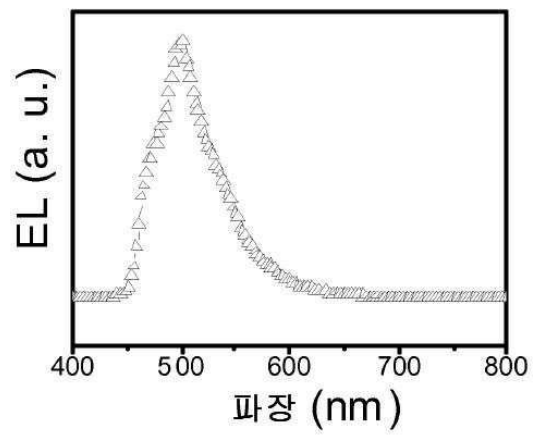
도면4



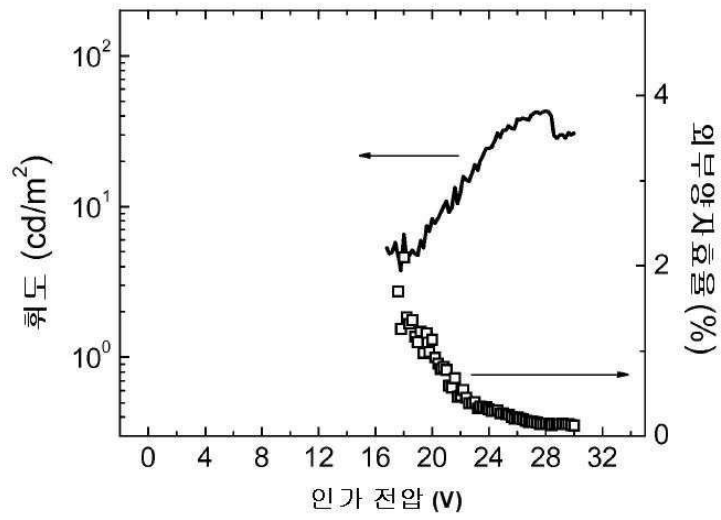
도면5a



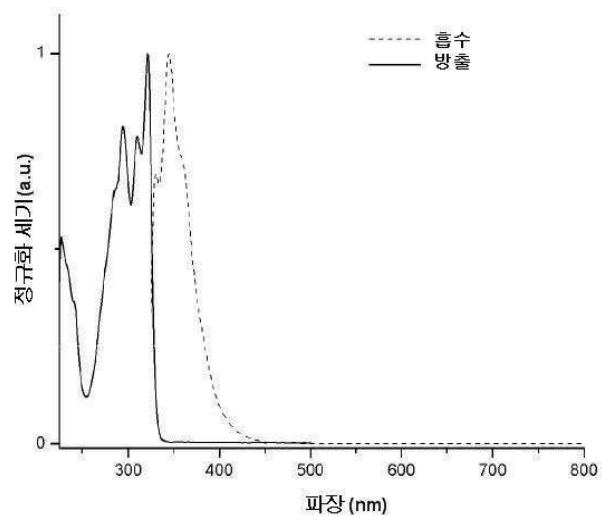
도면5b



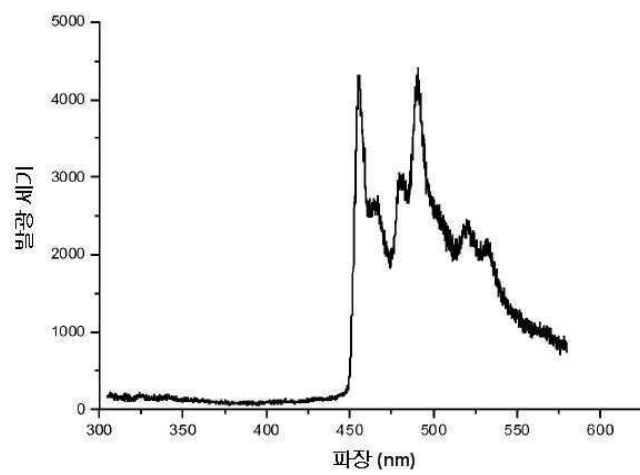
도면6



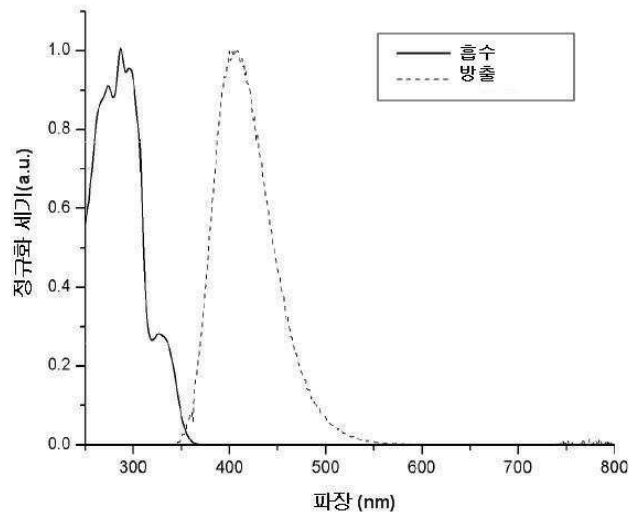
도면7a



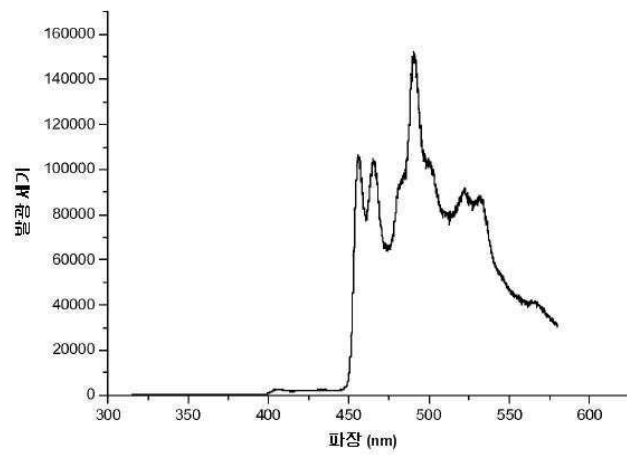
도면7b



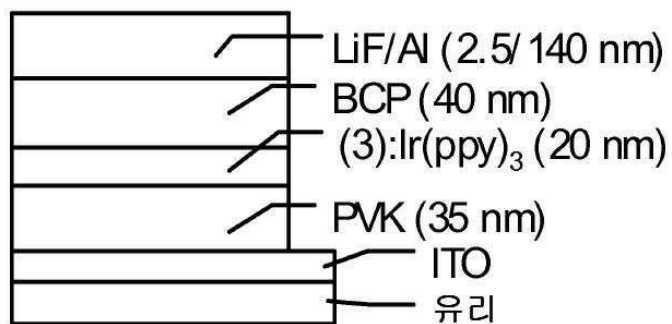
도면8a



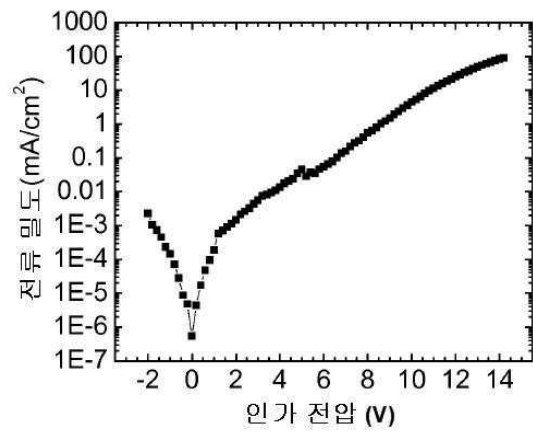
도면8b



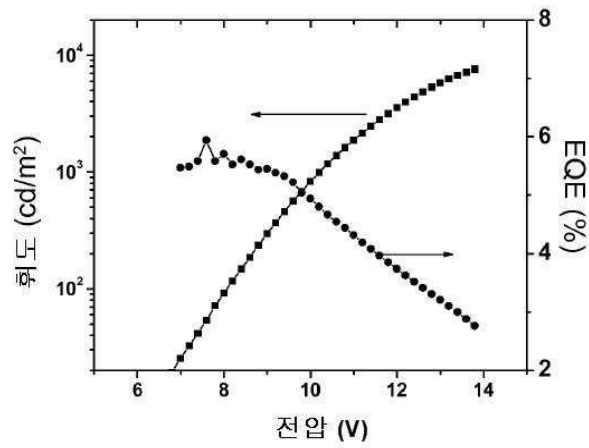
도면9



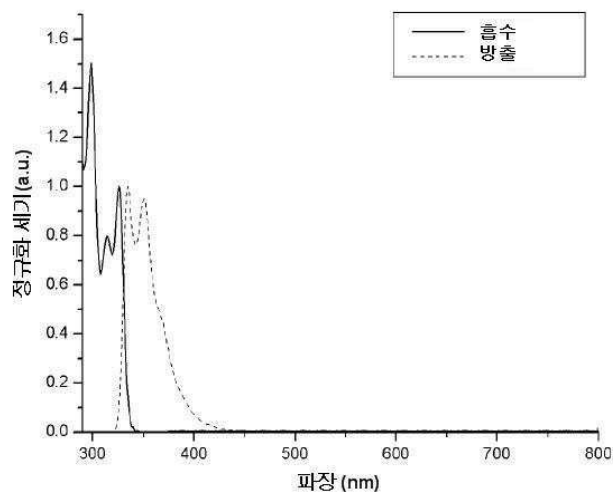
도면10



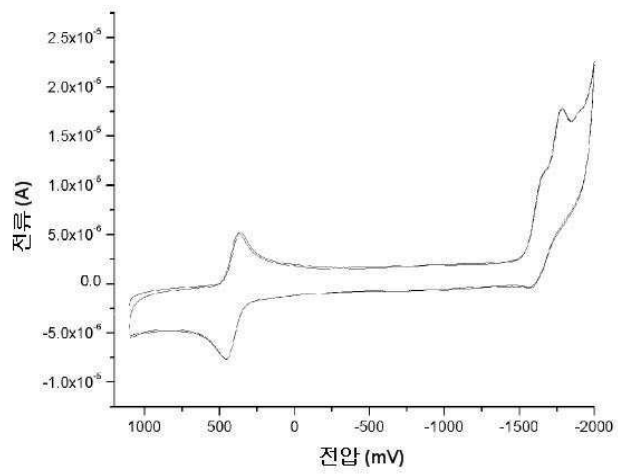
도면11



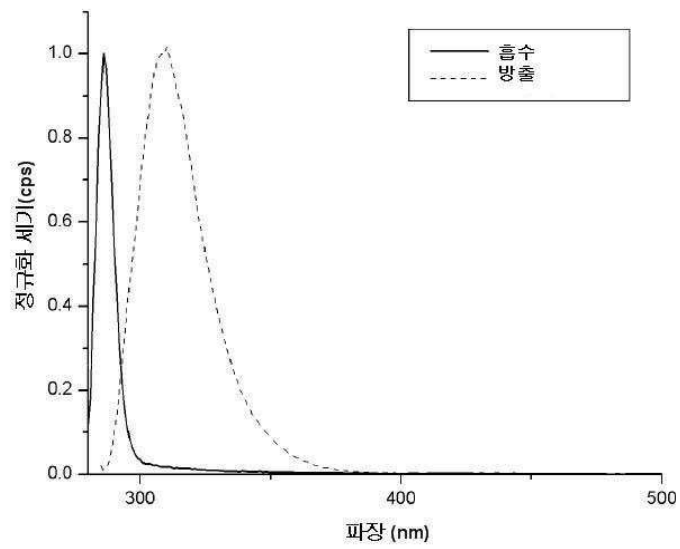
도면12



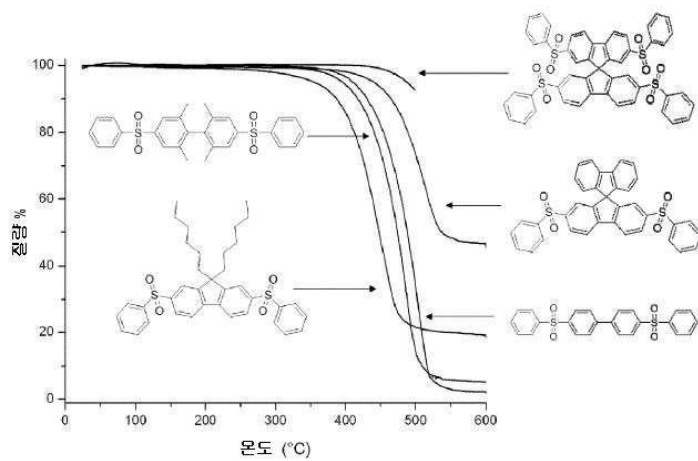
도면13



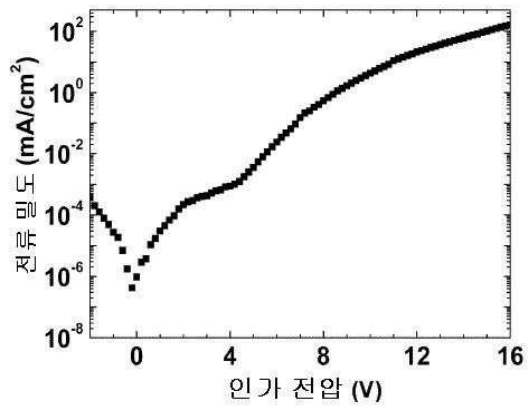
도면14



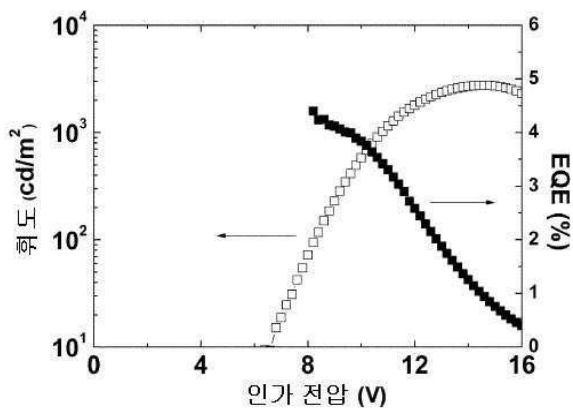
도면15



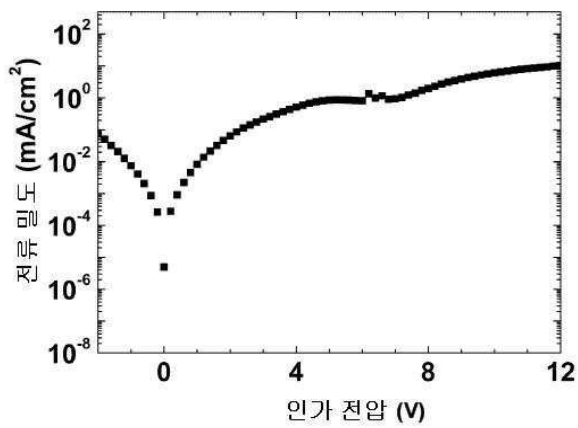
도면16



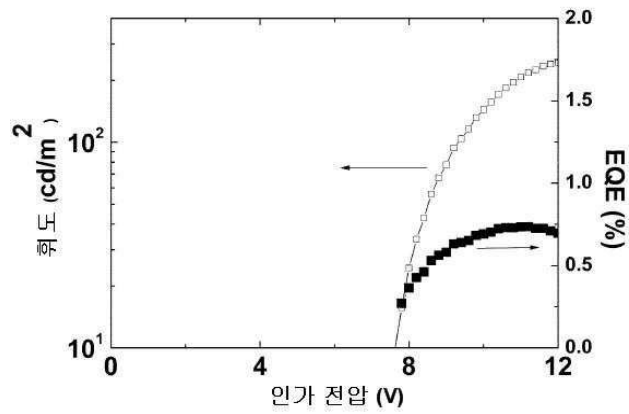
도면17



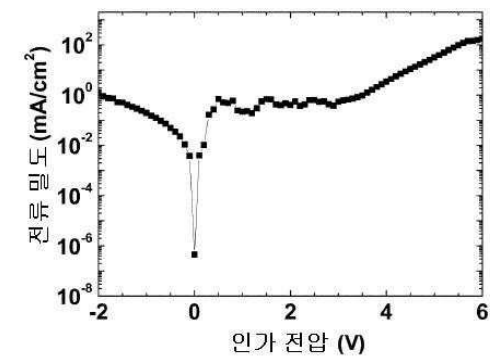
도면18



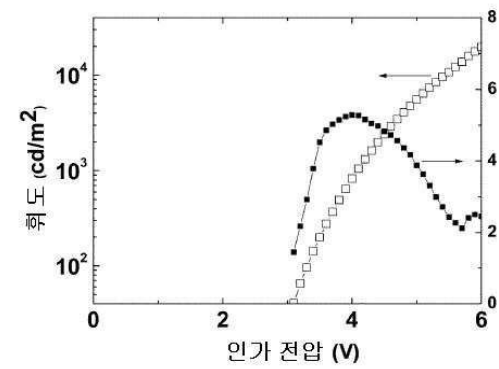
도면19



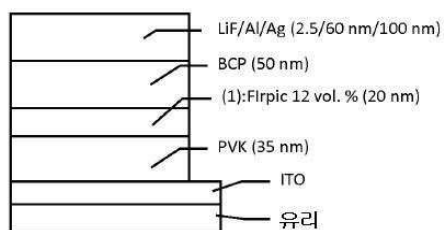
도면20



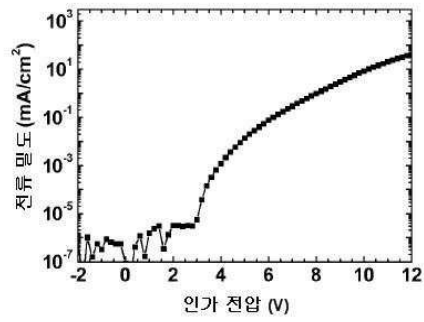
도면21



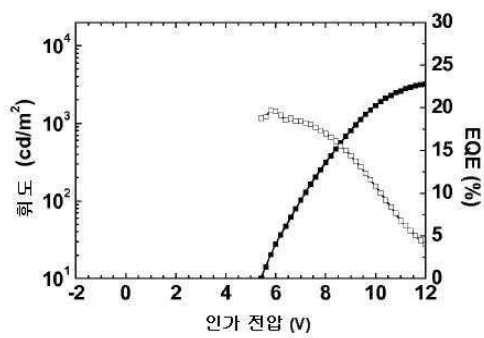
도면22



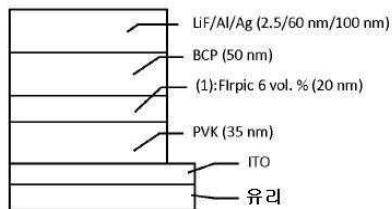
도면23



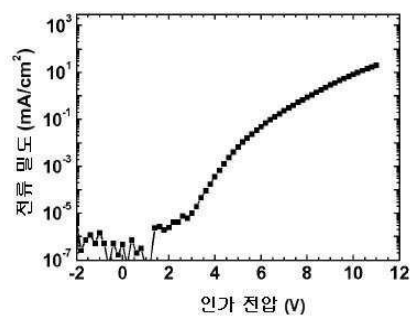
도면24



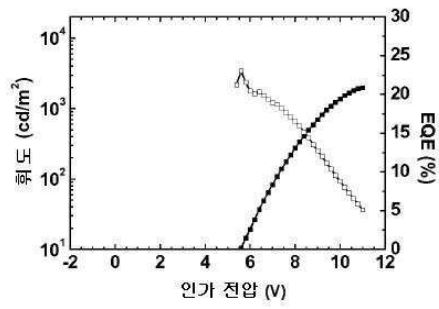
도면25



도면26

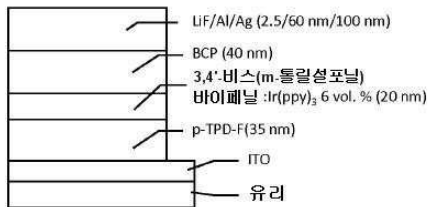


도면27

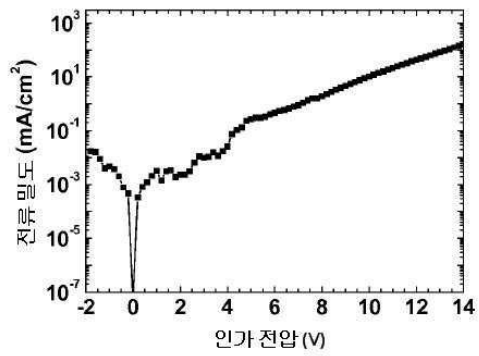


도면28

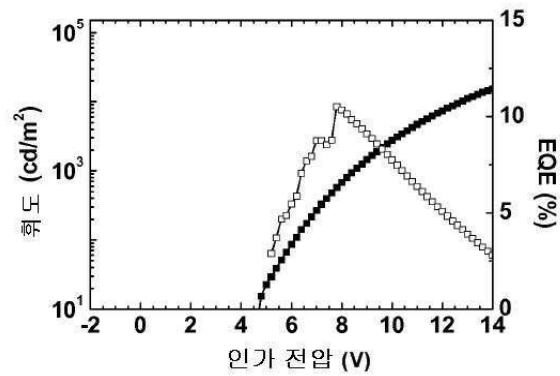
진공증착된 발광층



도면29

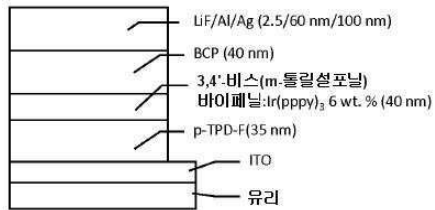


도면30

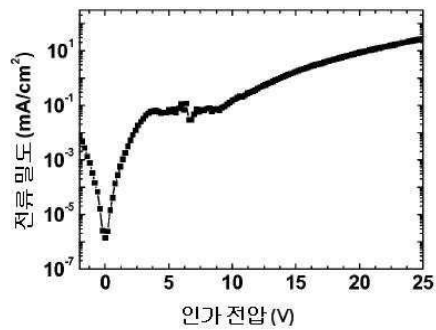


도면31

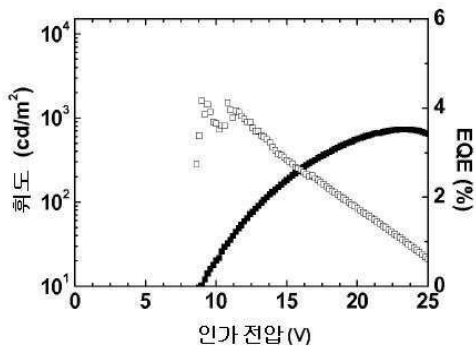
고용화 처리된 발광층



도면32

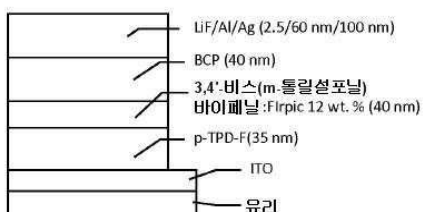


도면33

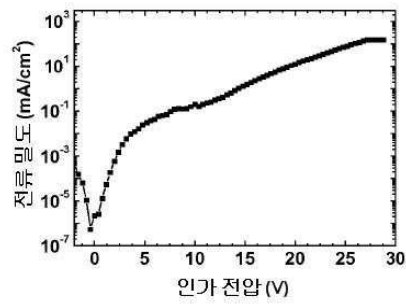


도면34

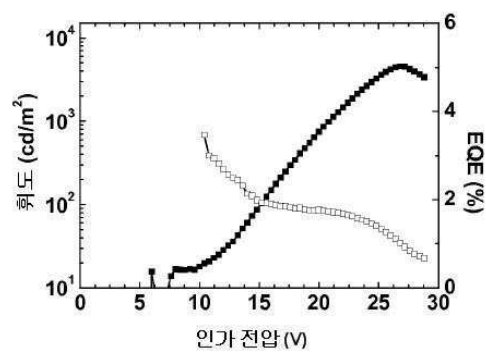
고용화 처리된 발광층



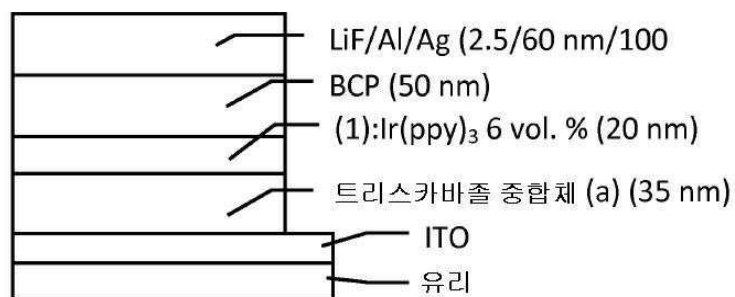
도면35



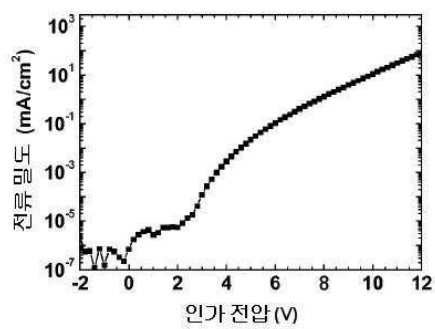
도면36



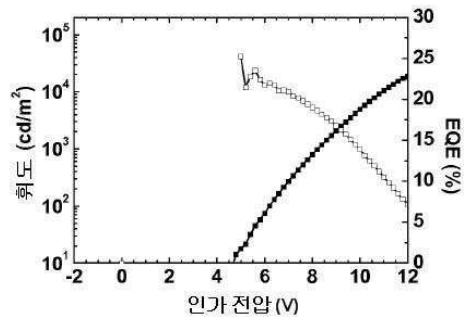
도면37



도면38



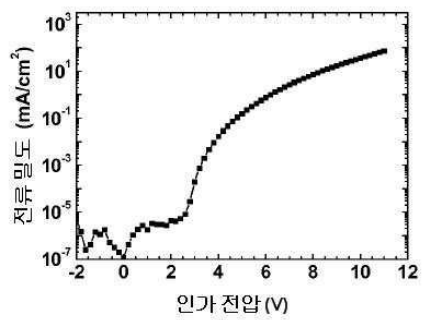
도면39



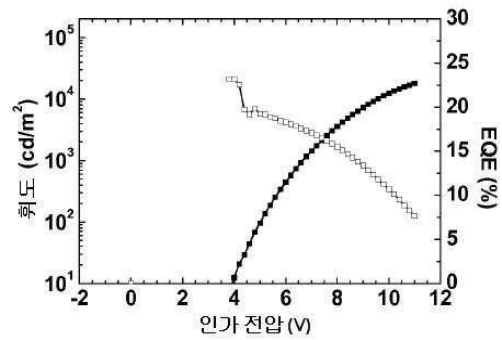
도면40



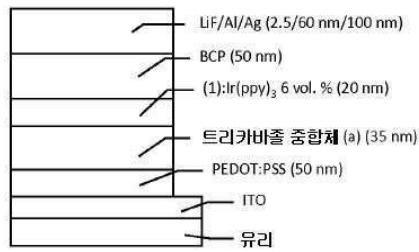
도면41



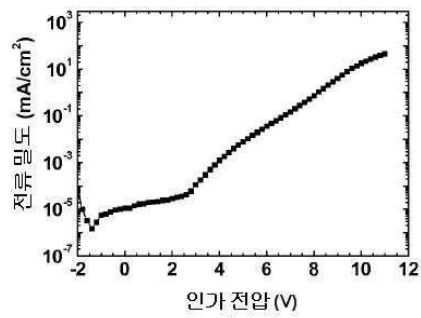
도면42



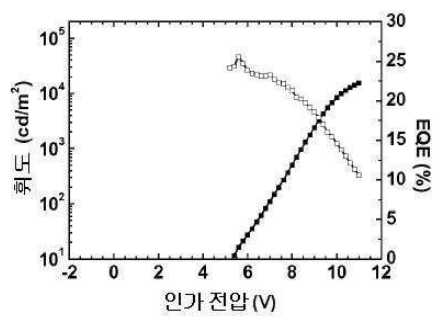
도면43



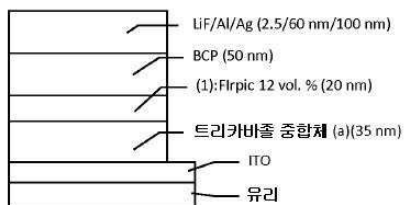
도면44



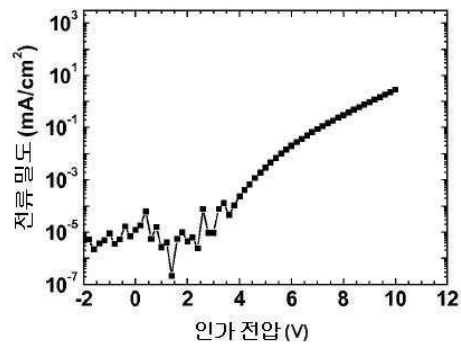
도면45



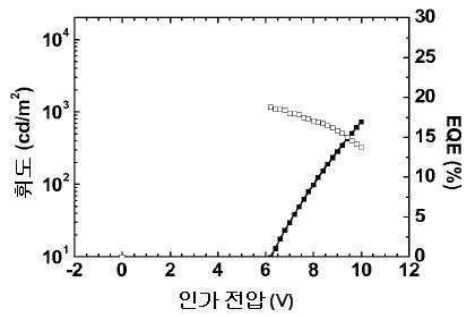
도면46



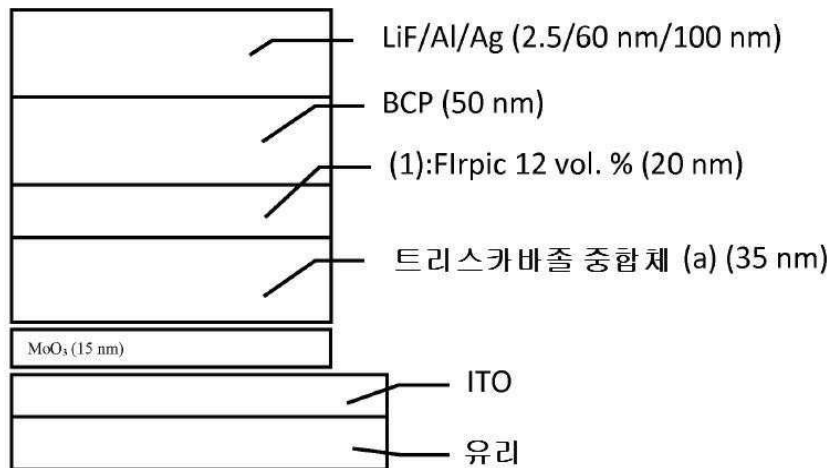
도면47



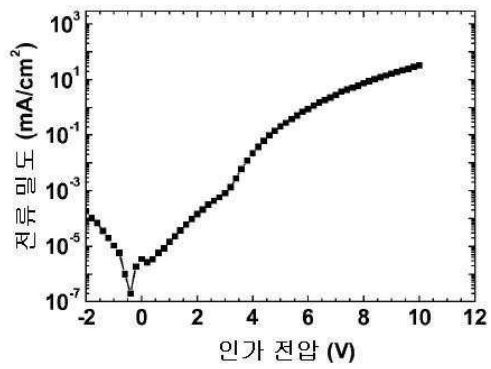
도면48



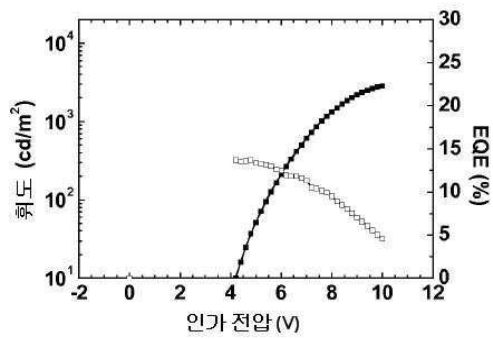
도면49



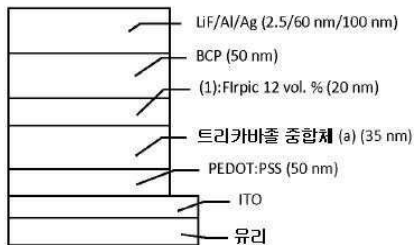
도면50



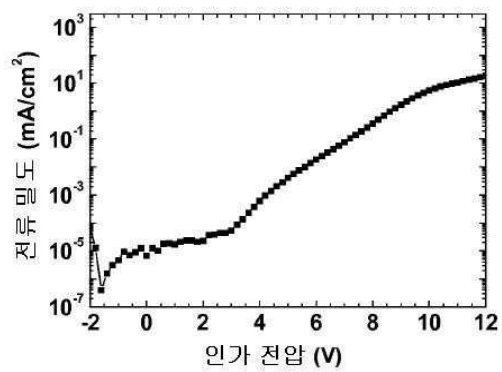
도면51



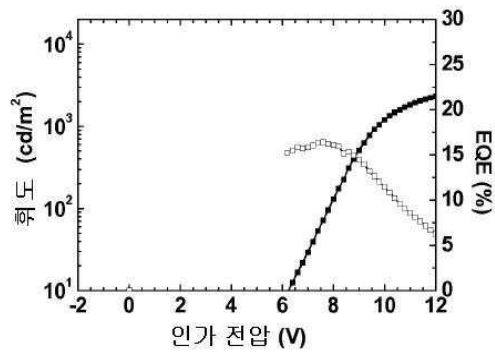
도면52



도면53

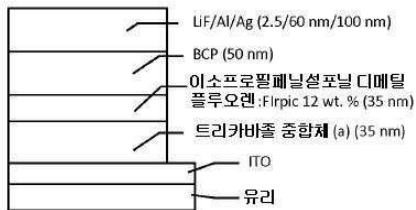


도면54

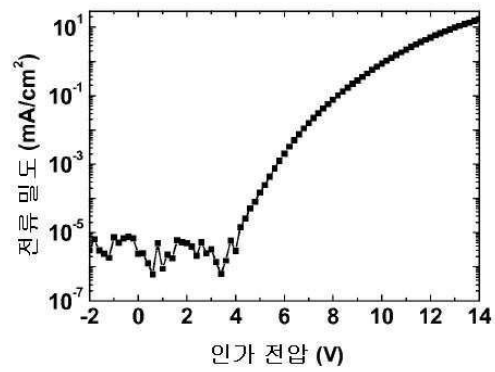


도면55

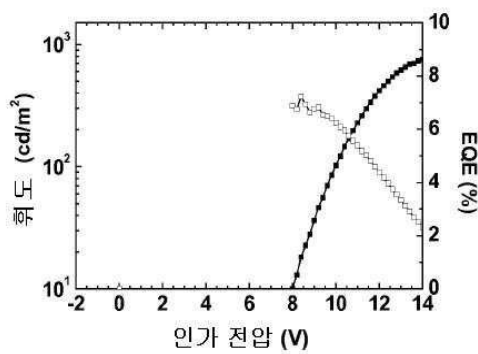
고용화 처리된 발광층



도면56

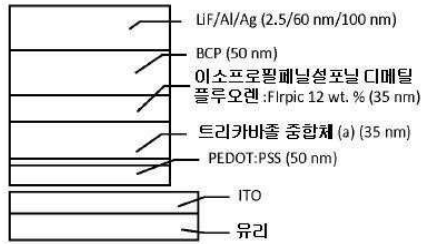


도면57

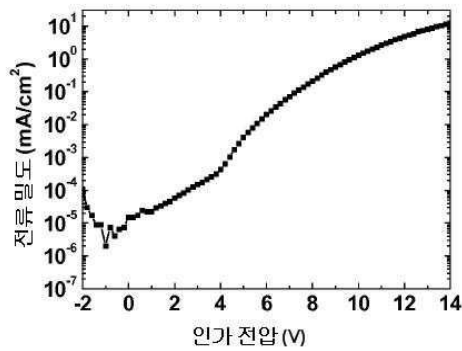


도면58

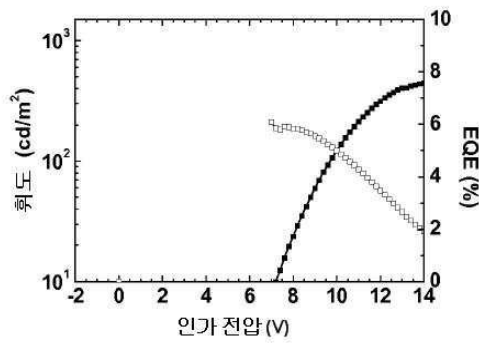
고용화 처리된 발광층



도면59

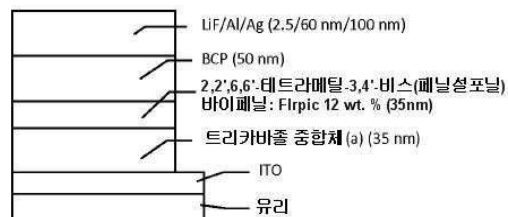


도면60

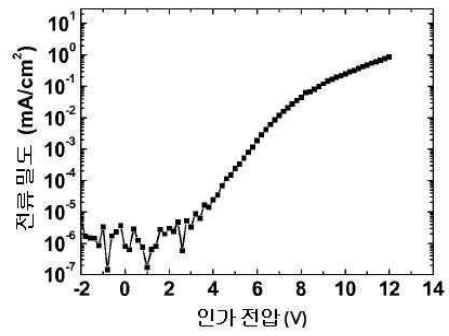


도면61

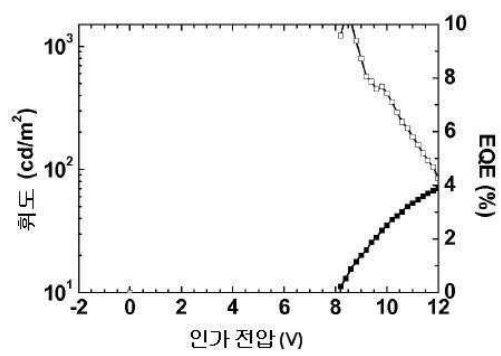
고용화 처리된 발광층



도면62



도면63



专利名称(译)	发明名称双 (磺酰基) 联芳基衍生物作为电子传递和/或主体材料		
公开(公告)号	KR1020140031171A	公开(公告)日	2014-03-12
申请号	KR1020137016488	申请日	2011-12-07
[标]申请(专利权)人(译)	佐治亚科技研究公司		
申请(专利权)人(译)	乔治亚州技术研究科捕法		
当前申请(专利权)人(译)	乔治亚州技术研究科捕法		
[标]发明人	LEROY JULIE SCARPACI ANNABELLE BARLOW STEPHEN MARDER SETH 마더세스 KIM SUNG JIN 김성진 KIPPELEN BERNARD CAI DENGKE		
发明人	르로이,율리 스카르파시,아나벨 바로우,스테펜 마더,세스 김,성진 키플렌,버나드 차이,덩커		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0058 H01L51/005 C09K2211/1092 C09K2211/1029 H01L51/5072 H01L51/0085 C09K2211/1096 C09K2211/185 H01L51/5096 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0052 H05B33/14 H01L51/5016 H01L51/5024		
代理人(译)	KIM , YOUNG		
优先权	61/421016 2010-12-08 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本申请中的引发，和技术和/或要求保护的各种发明涉及或者，有用的双 (磺酰基) 联芳基化合物作为OLED的发光层中的磷光客体的转录号颂客，新的有机电子制造包括有机发光二极管 (“OLED”) 的电子传输层的器件。

