



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0033602
 (43) 공개일자 2018년04월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/20* (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/0072 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7008114(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2011년04월27일
 심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2012-7030349
 원출원일자(국제) 2011년04월27일
 심사청구일자 2015년10월27일
- (85) 번역문제출일자 2018년03월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/034081
- (87) 국제공개번호 WO 2011/137157
 국제공개일자 2011년11월03일
- (30) 우선권주장
 61/343,402 2010년04월28일 미국(US)
 13/004,523 2011년01월11일 미국(US)

- (71) 출원인
유니버설 디스플레이 코퍼레이션
 미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 불바르 375
- (72) 발명자
마 빈
 미국 08536 뉴저지주 플레인스보로 마샬 코트 10
표르델리소 제임스
 미국 19067 펜실베이니아주 야들리 리비아 로드 1575
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **융합 링을 형성하기 위해 결합하는 치환기를 가지는 트리페닐렌-벤조푸란/벤조티오펜/벤조셀레노펜 화합물**

(57) 요약

트리페닐렌 모이어티 및 벤조- 또는 디벤조- 모이어티를 포함하는 화합물을 제공한다. 특히, 상기 벤조- 또는 디벤조- 모이어티는 융합된 치환기를 가진다. 이들 화합물은 특히 황색, 오렌지색 및 적색 에미터와 조합하여 유기 발광 소자 내에서 사용되어 향상된 특성을 가지는 소자를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0054 (2013.01)

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H05B 33/20 (2013.01)

H05B 33/22 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

C09K 2211/1092 (2013.01)

C09K 2211/1096 (2013.01)

(72) 발명자

유 용강

미국 086648 뉴저지주 로렌스빌 메이플 리프 드라
이브 10524

광 레이먼드

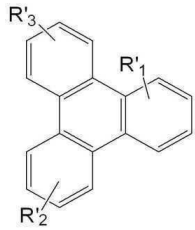
미국 08536 뉴저지주 플레인스보로 버 코트 1

명세서

청구범위

청구항 1

다음 식을 포함하는 화합물:



식 I,

여기서 R₁, R₂, 및 R₃는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되고;

여기서 각각의 R₁, R₂, 및 R₃는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있고; 및

여기서 상기 화합물은 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티의 벤조 링에 융합된 부가적 방향족 또는 헤테로방향족 링을 추가로 포함하는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티를 추가로 포함함.

청구항 2

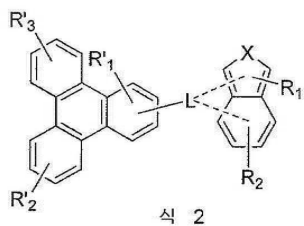
제 1항에 있어서, 상기 방향족 또는 헤테로방향족 링은 6-원 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭인 화합물.

청구항 3

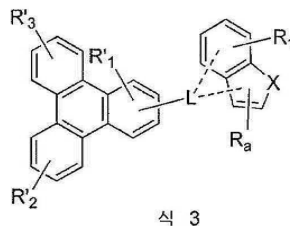
제 2항에 있어서, 상기 방향족 링은 벤젠 링인 화합물.

청구항 4

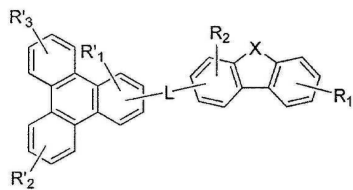
제 1항에 있어서, 상기 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되고:



식 2



식 3



식 4

여기서 X는 O, S 또는 Se;

여기서 R₁, R₂, 및 R_a는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로부터 선택되고;

여기서 각각의 R₁ 및 R₂는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있고;

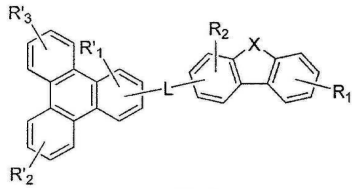
여기서 R₁ 또는 R₂의 적어도 두 개의 치환기는 결합하여 융합된 링을 형성하고;

여기서 R₃는 융합하여 벤조 링을 형성할 수 없는 모노 또는 디 치환기를 나타내고; 및

여기서 L는 스페이서 또는 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 또는 벤조셀레노펜 모이어티에 대한 직접 연결을 나타내는 화합물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 화합물은 다음 식:



식 4 을 가지는 화합물.

청구항 6

제 4항에 있어서, X는 S인 화합물.

청구항 7

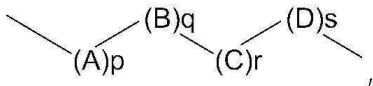
제 4항에 있어서, X는 O인 화합물.

청구항 8

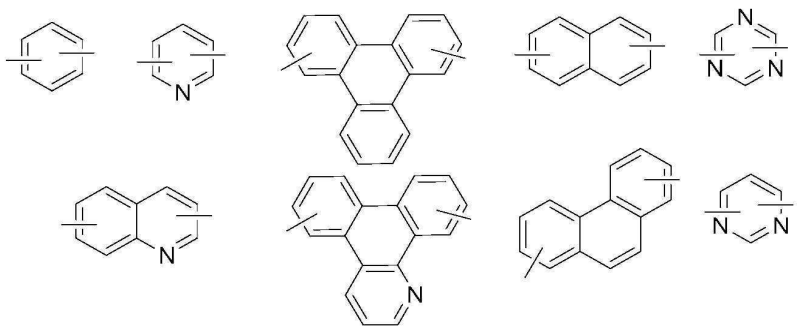
제 4항에 있어서, L은 직접 연결인 화합물.

청구항 9

제 4항에 있어서, L는 다음 식을 가지고:



여기서 A, B, C 및 D는 독립적으로 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되고:



여기서 A, B, C 및 D는 임의로 R_a로 추가로 치환되고;

여기서 각각의 p, q, r 및 s은 0, 1, 2, 3, 또는 4; 및

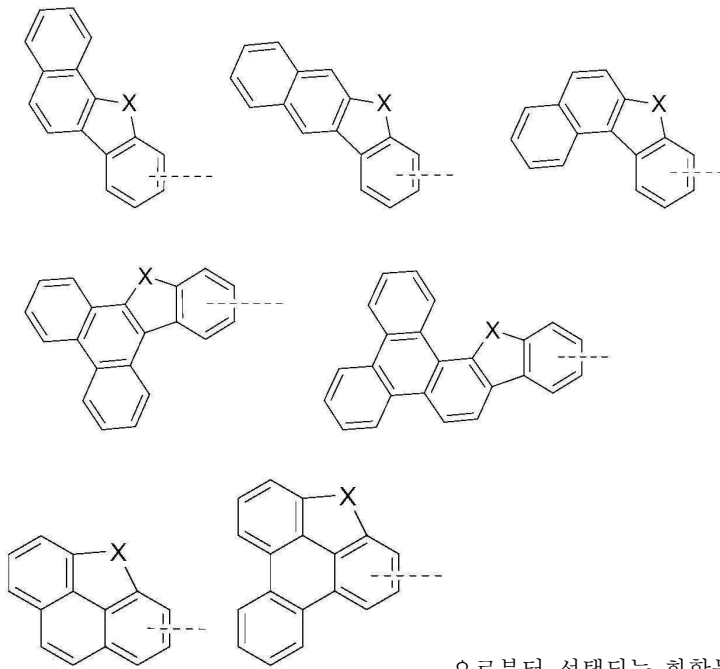
여기서 p+q+r+s은 적어도 1인 화합물.

청구항 10

제 4항에 있어서, L은 페닐인 화합물.

청구항 11

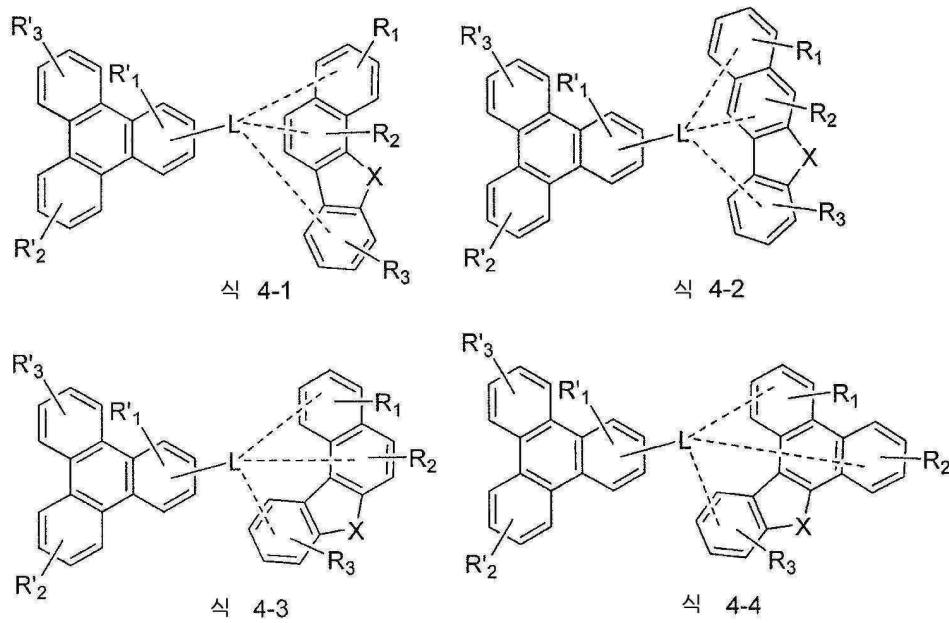
제 1항에 있어서, 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 또는 벤조셀레노펜 모이어티는 다음으로 구성된 그룹:

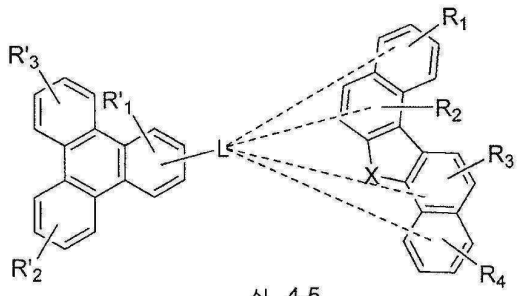


으로부터 선택되는 화합물.

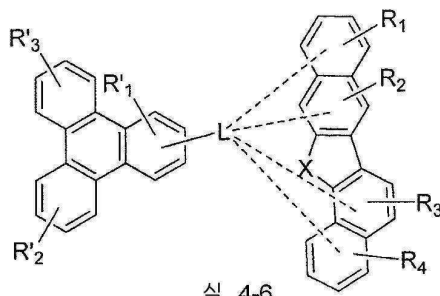
청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되고:

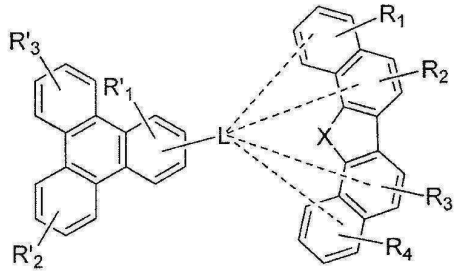




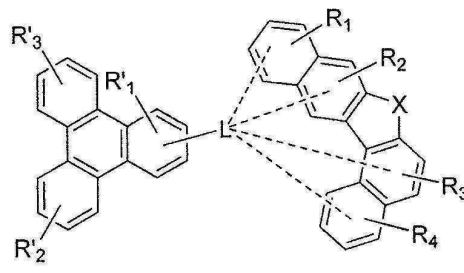
식 4-5



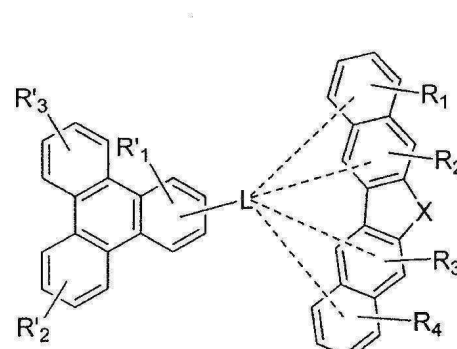
식 4-6



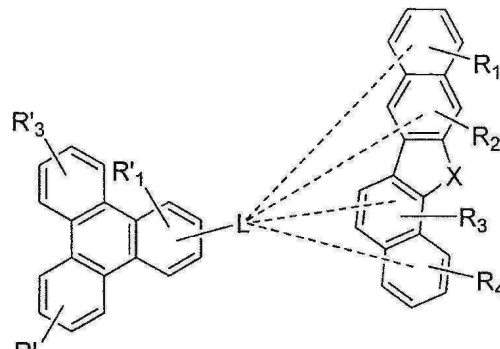
식 4-7



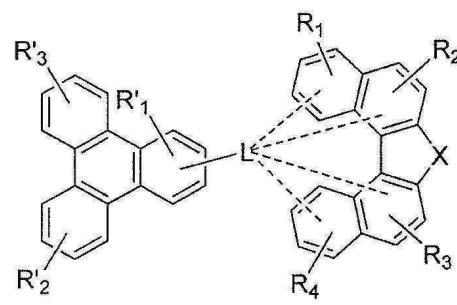
식 4-8



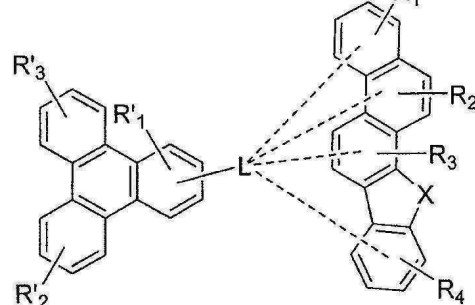
식 4-9



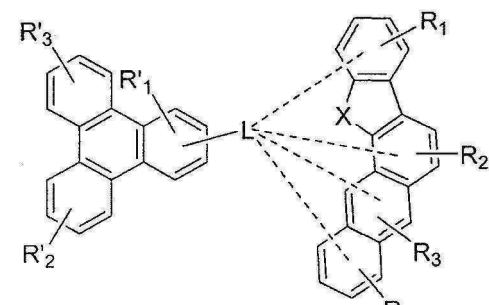
식 4-10



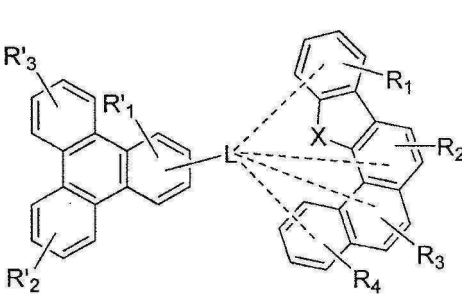
식 4-11



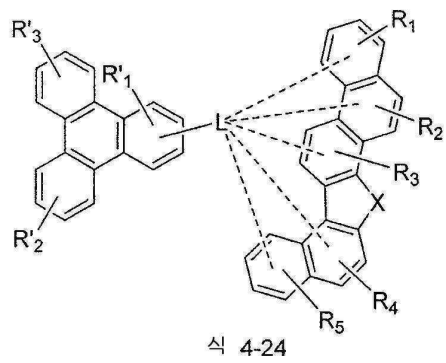
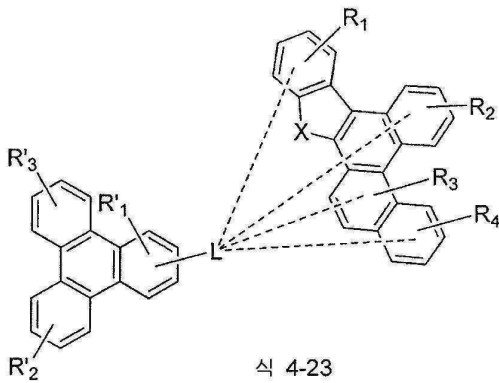
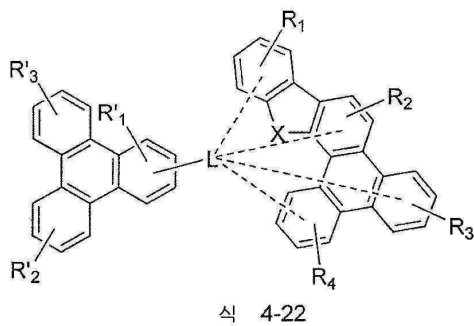
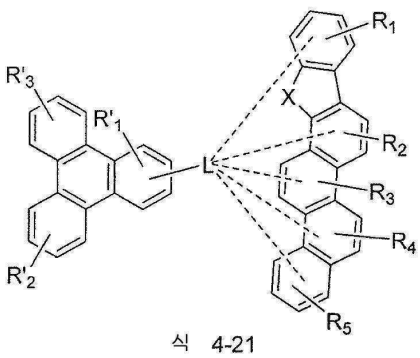
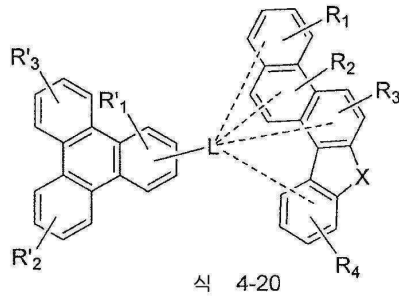
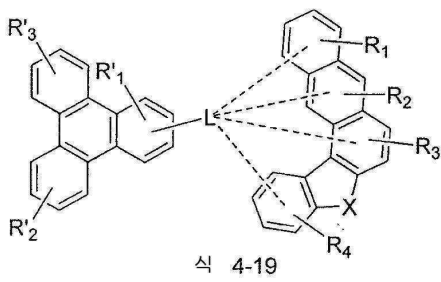
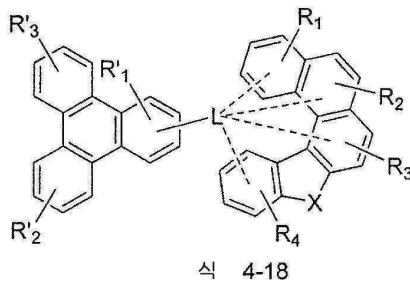
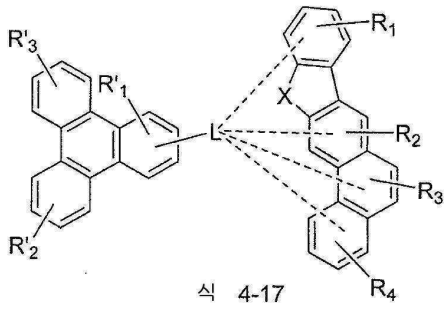
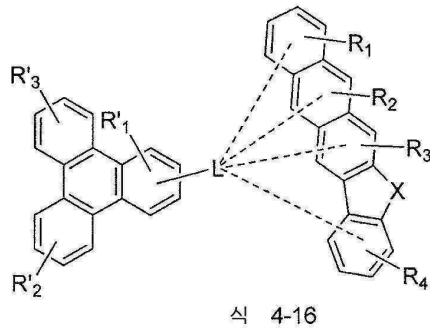
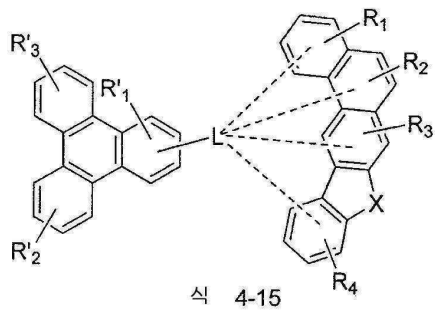
식 4-12

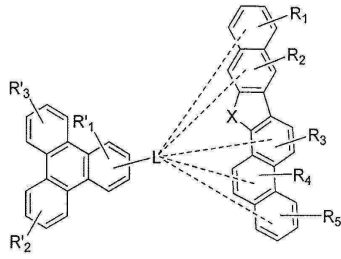


식 4-13

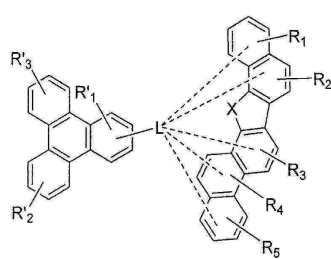


식 4-14

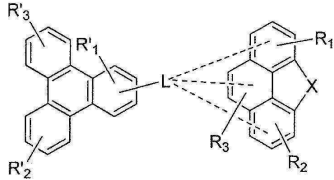




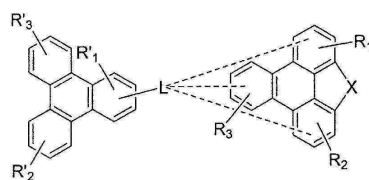
식 4-25



식 4-26



식 4-27



식 4-28

여기서 X는 O, S 또는 Se;

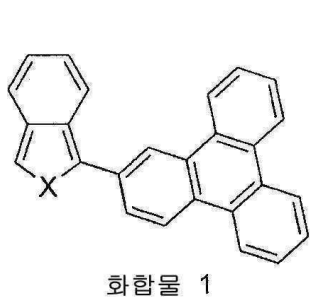
여기서 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R'₁, R'₂, 및 R'₃는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되고;

여기서 각각의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R'₁, R'₂, 및 R'₃는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있고; 및

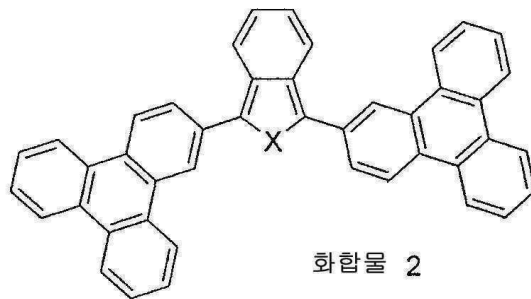
여기서 L은 스페이서 또는 직접 연결인 화합물.

청구항 13

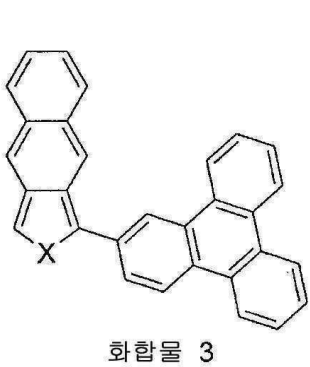
제 1항에 있어서, 상기 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되고:



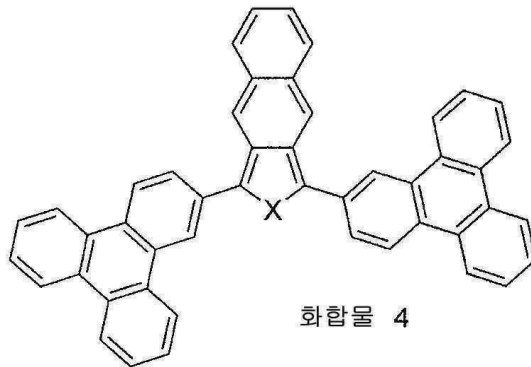
화합물 1



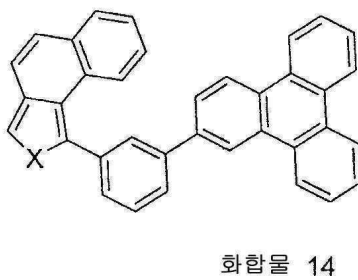
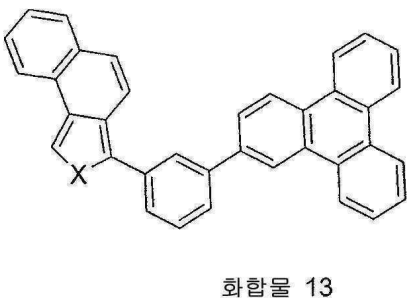
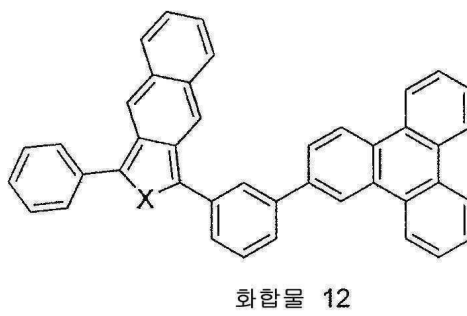
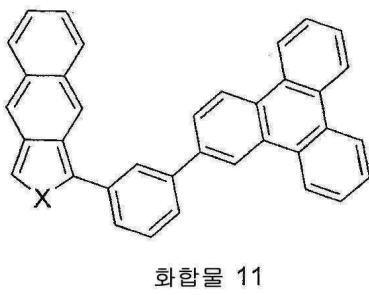
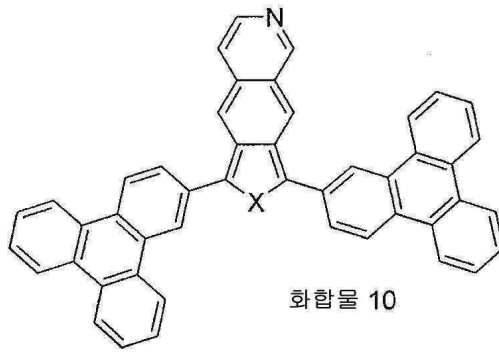
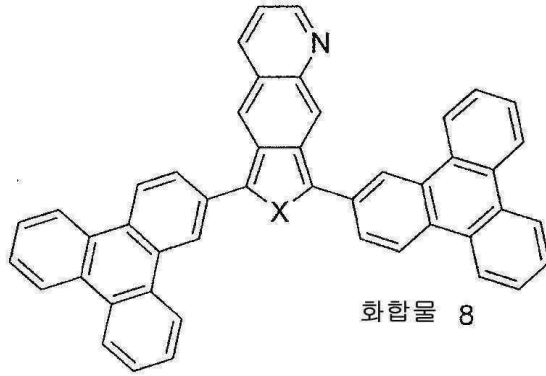
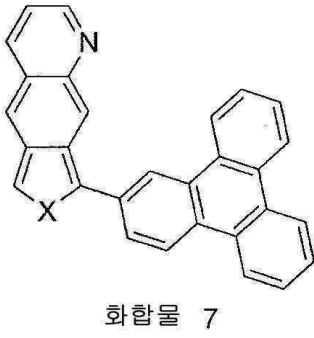
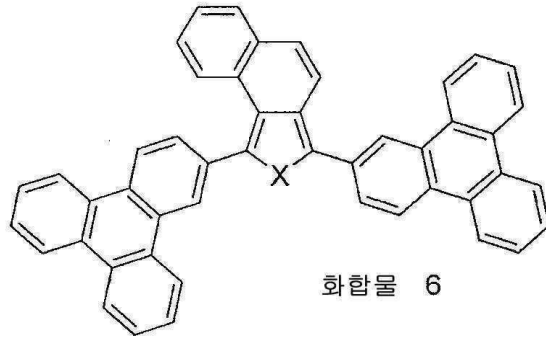
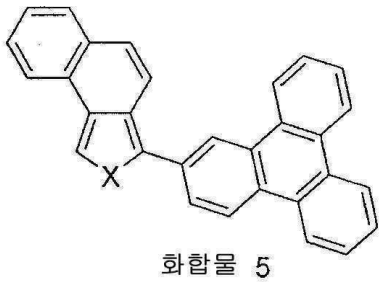
화합물 2

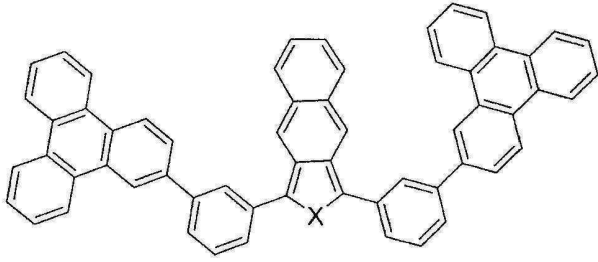


화합물 3

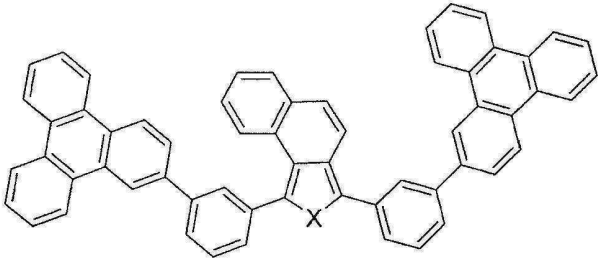


화합물 4

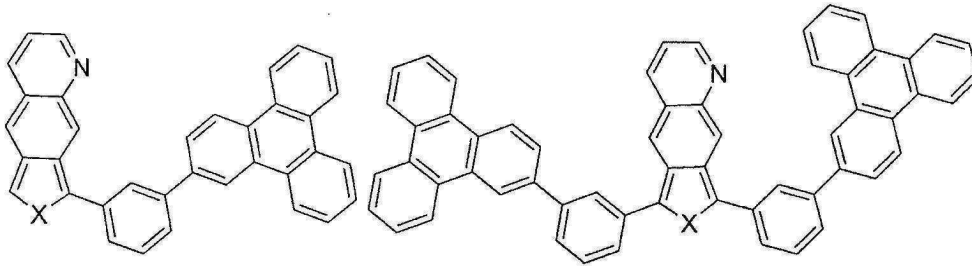




화합물 15

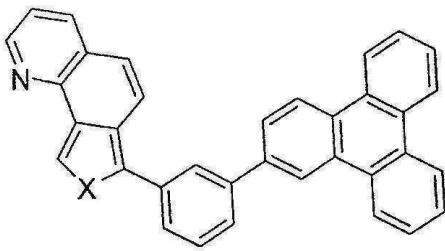


화합물 16

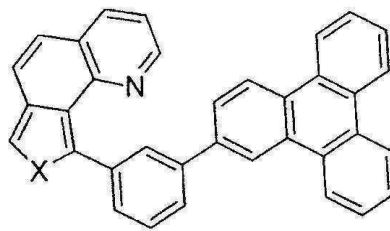


화합물 17

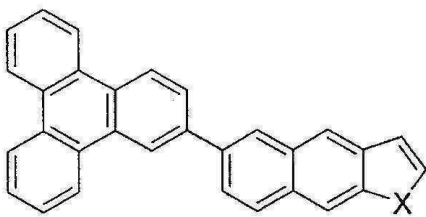
화합물 18



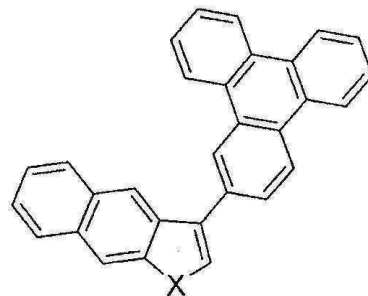
화합물 19



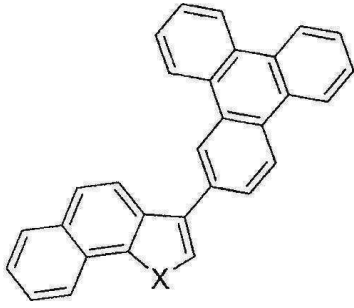
화합물 20



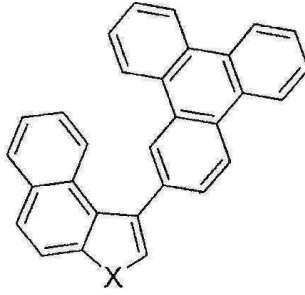
화합물 21



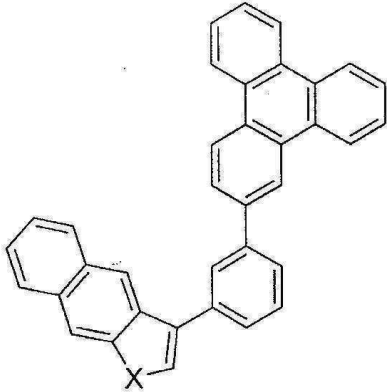
화합물 22



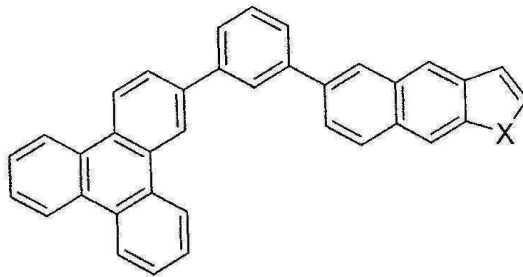
화합물 23



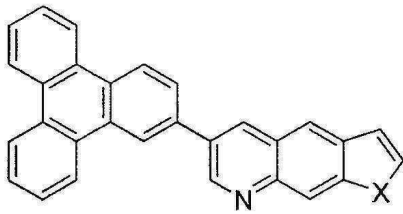
화합물 24



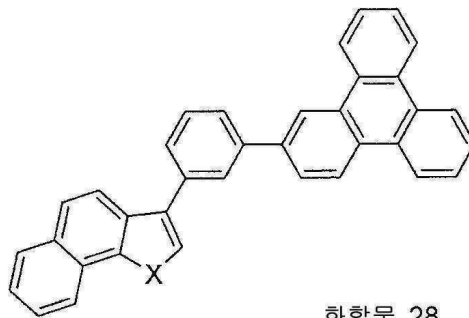
화합물 25



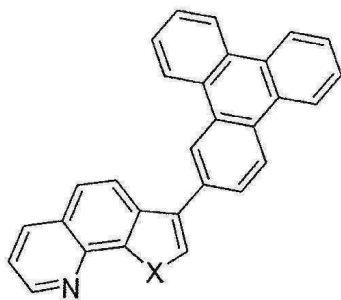
화합물 26



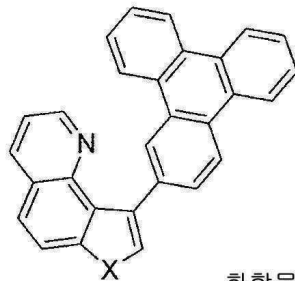
화합물 27



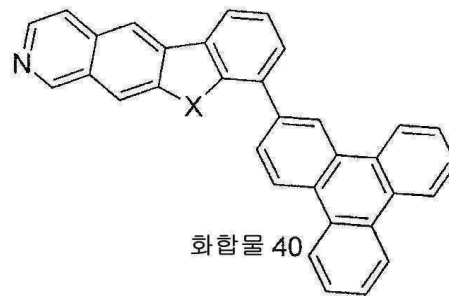
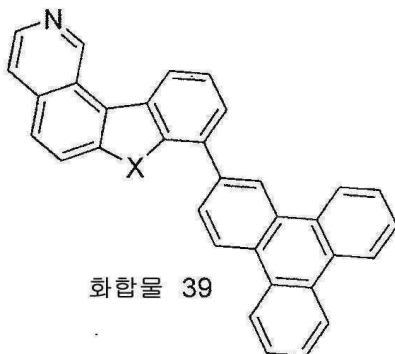
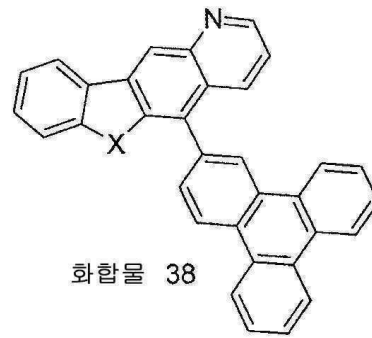
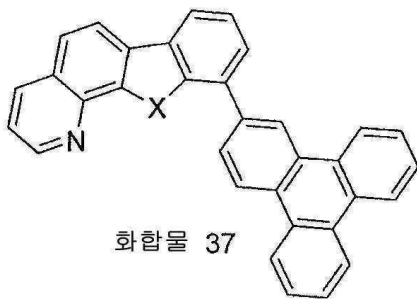
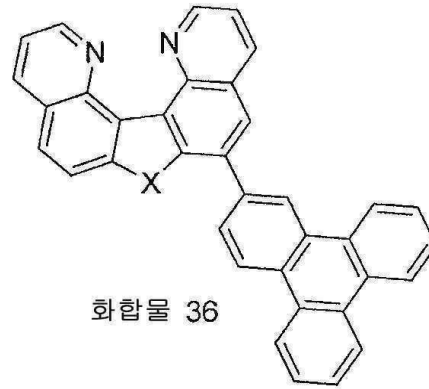
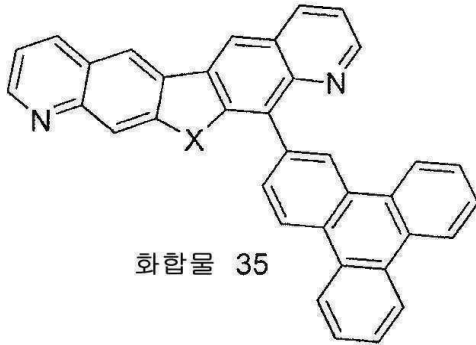
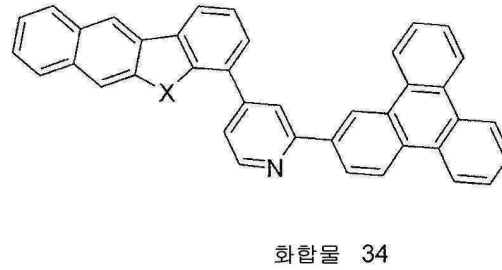
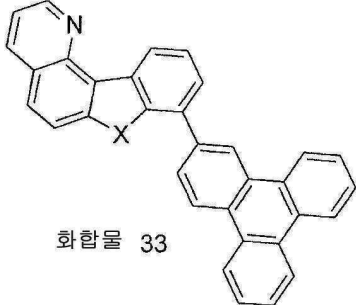
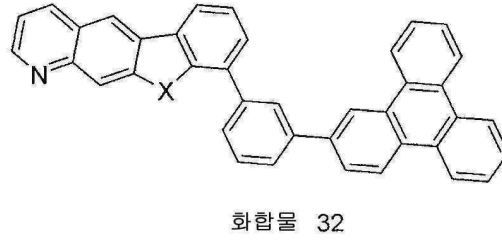
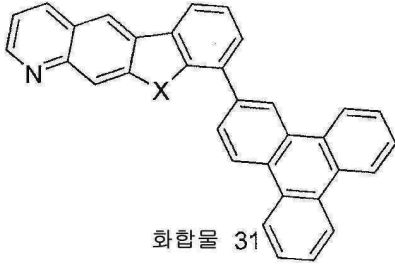
화합물 28

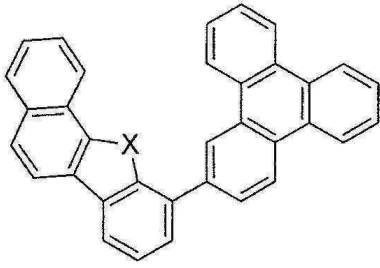


화합물 29

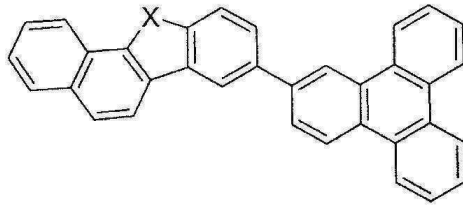


화합물 30

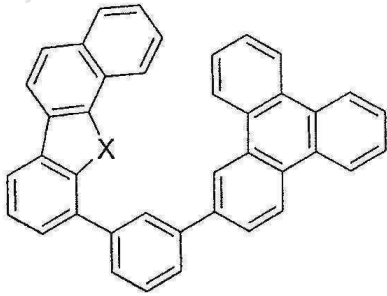




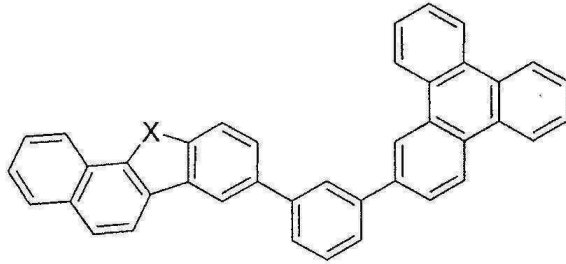
화합물 41



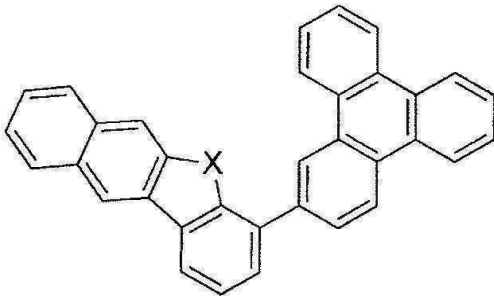
화합물 42



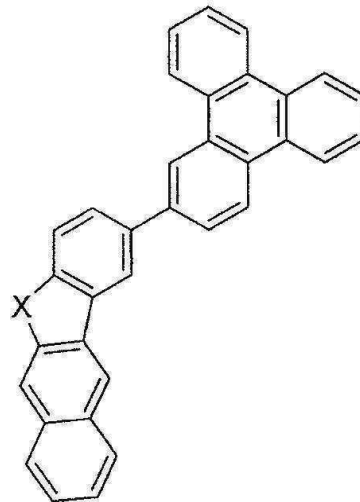
화합물 43



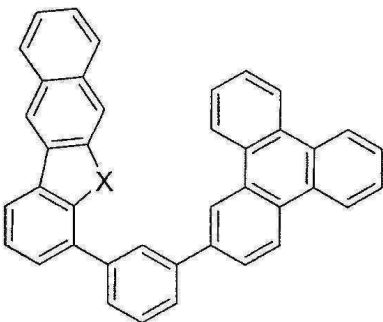
화합물 44



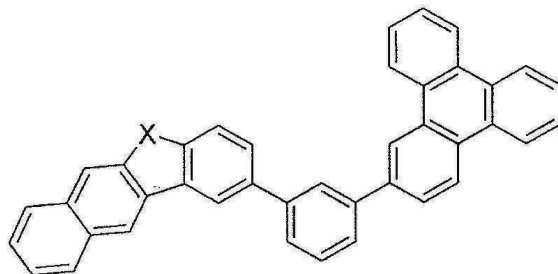
화합물 45



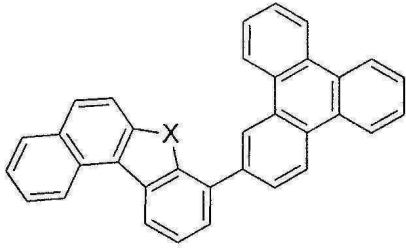
화합물 46



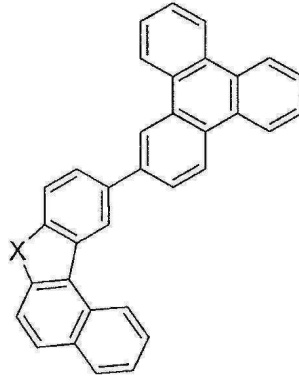
화합물 47



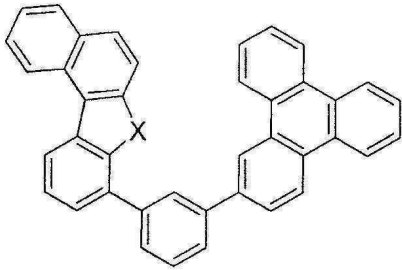
화합물 48



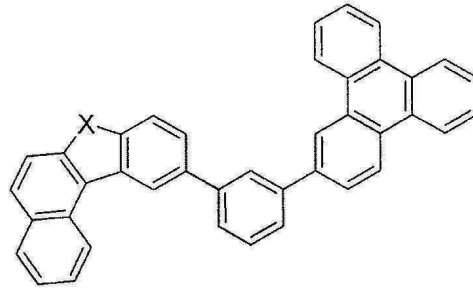
화합물 49



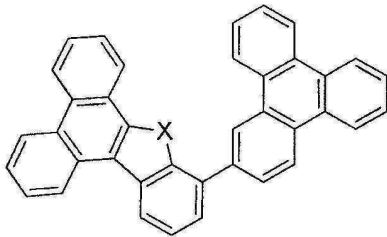
화합물 50



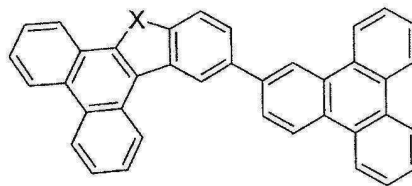
화합물 51



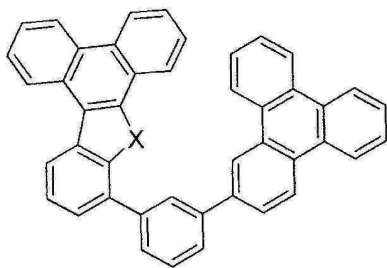
화합물 52



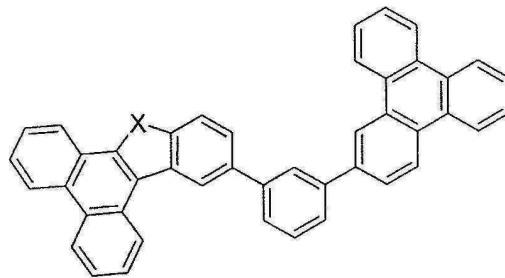
화합물 53



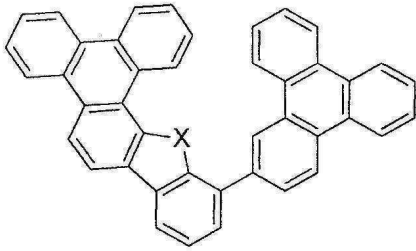
화합물 54



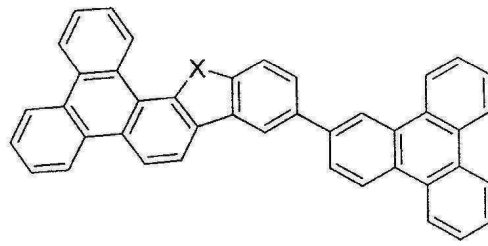
화합물 55



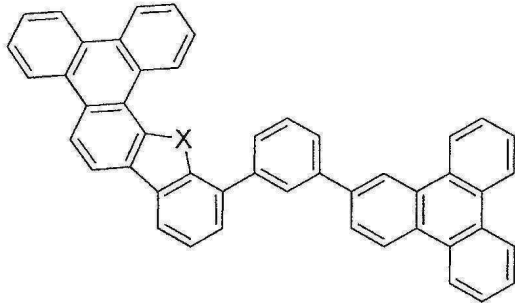
화합물 56



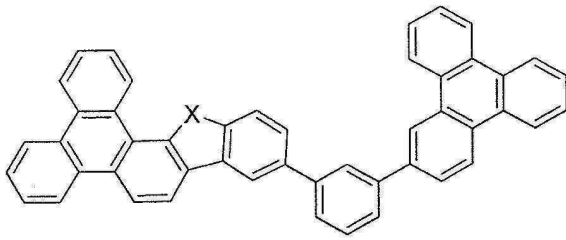
화합물 57



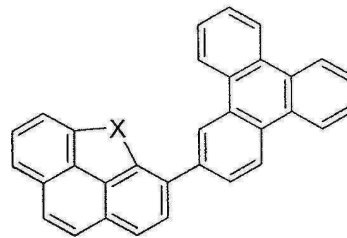
화합물 58



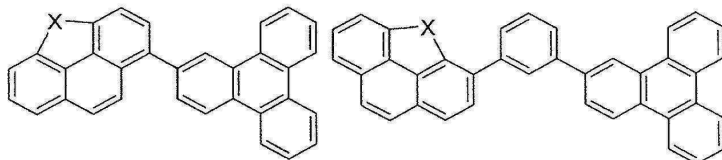
화합물 59



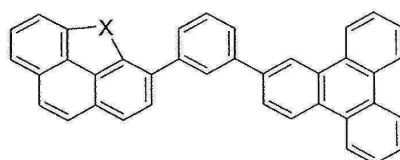
화합물 60



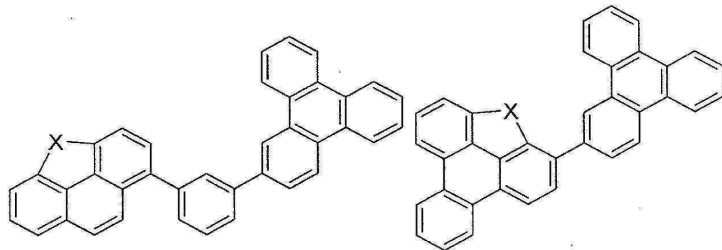
화합물 61



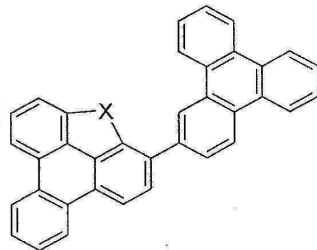
화합물 62



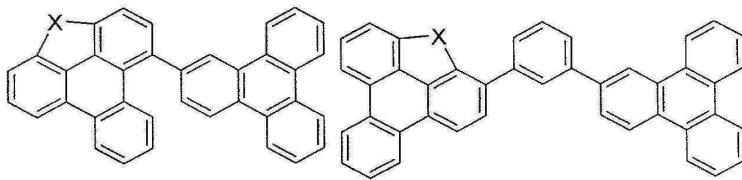
화합물 63



화합물 64

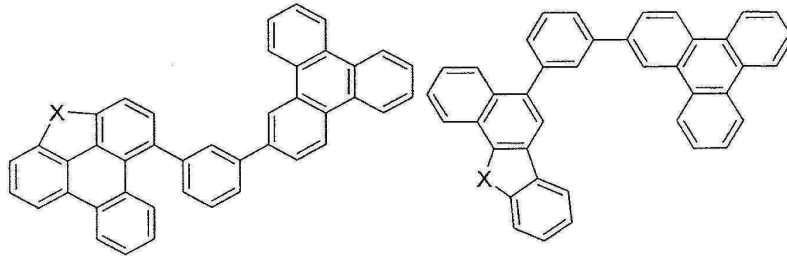


화합물 65



화합물 66

화합물 67



화합물 68

화합물 69

여기서 X는 O, S, 또는 Se인 화합물.

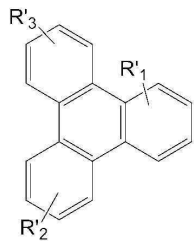
청구항 14

다음을 추가로 포함하는, 유기 발광 소자를 포함하는 제 1 소자:

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 층, 여기서 상기 유기 층은 다음 식을 포함하는 화합물을 포함하고:



식 I,

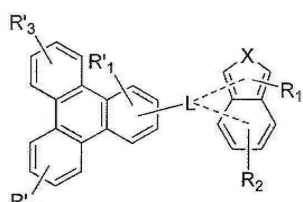
여기서 R₁, R₂, 및 R₃는 독립적으로 수소, 디테름, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되고;

여기서 각각의 R₁, R₂ 및 R₃는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있고; 및

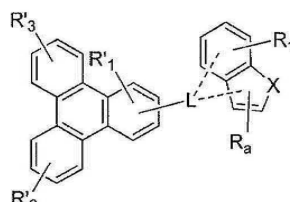
여기서 상기 화합물은 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티의 벤조 링에 융합된 부가적 방향족 또는 헤테로방향족 링을 추가로 포함하는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티를 추가로 포함함.

청구항 15

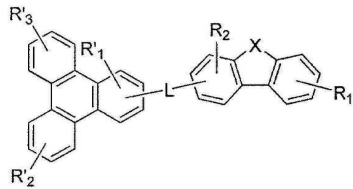
제 14항에 있어서, 상기 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되고:



식 2



식 3



식 4

여기서 X는 O, S 또는 Se;

여기서 R₁, R₂, 및 R₃는 독립적으로로부터 선택되고 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴;

여기서 각각의 R₁ 및 R₂는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있고;

여기서 R₁ 또는 R₂의 적어도 두 개의 치환기는 결합하여 융합된 링을 형성하고;

여기서 R₃는 융합하여 벤조 링을 형성할 수 없는 모노 또는 디 치환기를 나타내고; 및

여기서 L는 스페이서 또는 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 또는 벤조셀레노펜 모이어티에 대한 직접 연결을 나타내는 제 1소자.

청구항 16

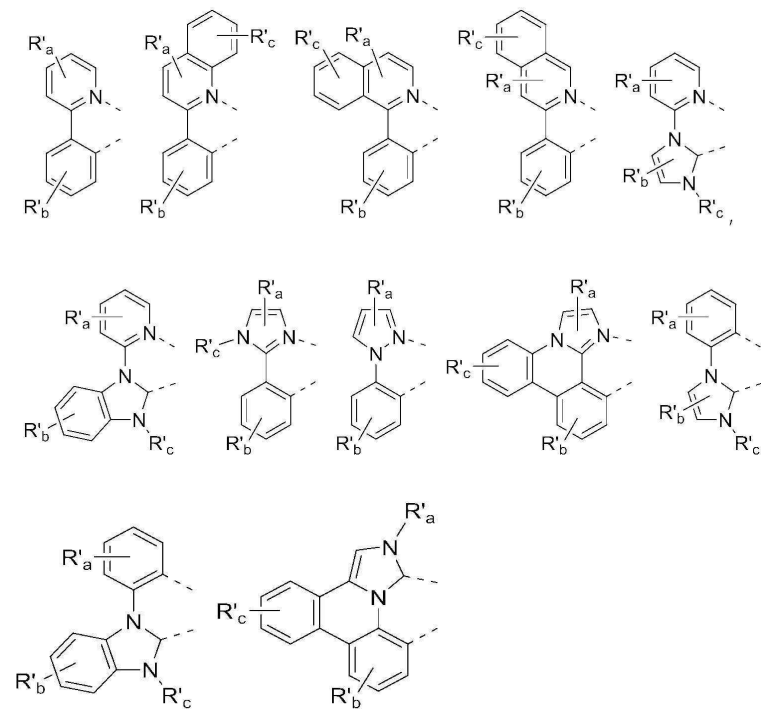
제 14항에 있어서, 상기 유기 층은 발광층이고 식 I을 포함하는 상기 화합물은 상기 호스트인 제 1소자.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 유기 층은 발광 화합물을 추가로 포함하는 제 1소자.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 발광 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 리간드를 가지는 전이 금속 복합체이고;



여기서 각각의 R'_a, R'_b 및 R'_c는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있고;

여기서 각각의 R'_a, R'_b 및 R'。 치환기는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되고; 그리고

여기서 두 개의 인접한 치환기는 링을 형성할 수 있는 제 1소자.

청구항 19

제 14항에 있어서, 상기 소자는 비-발광성인 제 2 유기 층을 포함하고, 식 I을 포함하는 상기 화합물은 상기 제 2 유기 층 내에서 비-발광 물질인 제 1소자.

청구항 20

제 14항에 있어서, 상기 제 1 소자는 유기 발광 소자인 제 1소자.

청구항 21

제 14항에 있어서, 상기 제 1 소자는 소비자 제품인 제 1소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010.4.28 출원된 출원된 미국 특허 가출원 제 61/343,402호에 대해 이전에 우선권을 주장하는, 2011.1.11. 출원된 미국 특허 출원 제13/004,523호에 대한 우선권을 주장하며, 상기 문헌은 그 전체가 본 명세서에 참고문헌으로 명백하게 수록된다.

[0002] 청구된 발명은 합동 대학 협력 연구 협약에 대한 다음 당사자 중 하나 이상에 의해, 이들을 대신하여, 및/또는 이들과 결합하여 완성되었다: 미시건 대학(University of Michigan) 위원회, 프린스턴 대학(Princeton University), 남부 캘리포니아 대학(The University of Southern California), 및 유니버설 디스플레이 코퍼레이션(Universal Display Corporation). 상기 협약은 현재 및 본 청구된 발명이 이루어지기 이전부터 유효하고 본 청구된 발명은 상기 협약의 범위 내에서 행해진 활동의 결과로서 행해졌다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 유기 발광 소자(organic light emitting device, OLED)에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 트리페닐렌 모이어티 및 벤조푸란, 디벤조푸란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 벤조셀레노펜 또는 디벤조셀레노펜 모이어티를 포함하는 인광 물질에 관한 것이다. 이들 물질은 향상된 성능을 가지는 소자를 제공할 수 있다.

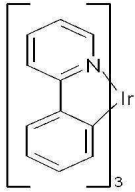
배경 기술

[0005] 유기 물질을 사용하는 광-전자 소자는 많은 이유로 인하여 더욱 각광받고 있다. 이러한 소자를 제조하기 위해 사용되는 많은 물질들은 비교적 저가이며, 따라서 유기 광-전자 소자는 무기 소자에 비하여 비용 장점에 대한 잠재력을 가진다. 또한, 유연성과 같은 유기 물질의 본질적인 특성이 연성 기관 상에서의 제조와 같은 특정 응용분야에 대하여 이들을 적합하게 만든다. 유기 광-전자 소자의 예에는 유기 발광 소자(OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 태양 전지, 및 유기 광검출기가 포함된다. OLED에 대하여, 유기 물질은 종래 물질에 비하여 성능상의 장점을 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 발광층(organic emissive layer)이 빛을 방출하는 파장은 일반적으로 적절한 도판트(dopant)에 의해 용이하게 조절된다.

[0006] OLED는 소자 양단에 전압이 인가될 때 빛을 방출하는 유기 박막을 이용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명, 및 백라이트(backlighting)와 같은 응용분야에서의 사용에 대하여 각광받는 관심 기술이 되고 있다. 몇몇 OLED 물질 및 구성이 미국 특허 5,844,363, 6,303,238, 및 5,707,745에 개시되며, 이들은 그 전체가 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다.

[0007] 인광 발광 분자(organic emissive molecule)에 대한 한 응용분야는 풀 컬러 디스플레이(full color display)이다. 이러한 디스플레이에 대한 산업 표준은 "포화된(saturated)" 색으로 불리는, 특정 색을 방출하도록 구성된 픽셀을 요구한다. 특히, 이러한 표준은 포화된 적색, 녹색, 및 청색 픽셀을 요구한다. 색은 해당 분야에 공지된 CIE 좌표를 사용하여 측정될 수 있다.

[0008] 녹색 발광 분자의 한 예는 Ir(ppy)₃로 표시되는 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐이며, 이는 다음의 구조식을 가진다:



[0009]

[0010] 본 명세서의 지금 그리고 후속하는 그림에서, 질소와 금속(여기서는 Ir)의 배위 결합을 직선으로 표시한다.

[0011] 본 명세서에서 사용되듯이, 용어 "유기"는 폴리머 물질뿐만 아니라 유기 광-전자 소자를 제조하기 위해 사용될 수 있는 소규모 분자 유기 물질을 포함한다. "소규모 분자(Small molecule)"는 폴리머가 아닌 모든 유기 물질을 의미하며, "소규모 분자"는 실제 매우 클 수도 있다. 소규모 분자는 일부 경우에서 반복 단위를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 치환체로서 긴 사슬 알킬 그룹을 사용하는 것은 "소규모 분자" 부류로부터 분자를 제거하지 않는다. 소규모 분자는 또한 예를 들면 폴리머 골격 상의 펜던트 그룹으로서 또는 골격의 일부분으로서, 폴리머에 포함될 수도 있다. 소규모 분자는 또한 덴드리머(dendrimer)의 코어 부분(core moiety)으로서 작용할 수 있으며, 상기 덴드리머는 코어 부분 상에 형성된 일련의 화학적 셸(chemical shell)로 구성된다. 덴드리머의 코어 부분은 형광 또는 인광 소규모 분자 에미터(emitter)일 수 있다. 덴드리머는 "소규모 분자"일 수 있으며, OLED 분야에서 현재 사용되는 모든 덴드리머는 소규모 분자인 것으로 여겨진다.

[0012] 본 명세서에서 사용되듯이, "상단(top)"은 기판으로부터 가장 먼 것을 의미하며, 반면에 "바닥(bottom)"은 기판에 가장 가까운 것을 의미한다. 제1 층이 제2 층 "상부에 배치"되는 것으로 기술될 때, 제1 층은 기판으로부터 가장 멀리 배치된다. 제1 층이 제2 층과 "접촉한다"라는 것이 특정되지 않는 한, 제1 층과 제2 층 사이에는 또 다른 층들이 있을 수 있다. 예컨대, 캐소드가 애노드 "상부에 배치"되는 것으로 설명될 때, 이들 사이에 여러 유기층들이 존재할 수 있다.

[0013] 본 명세서에서 사용되듯이, "용액 가공성(solution processible)"은 용액 또는 현탁액 형태의 액체 매질에 용해, 분산, 또는 이동되거나 및/또는 상기 액체 매질로부터 증착될 수 있음을 의미한다.

[0014] 리간드가 발광 물질의 광활성 특성에 직접적으로 기여한다고 여겨질 때 리간드는 "광활성"이라고 불릴 수 있다. 리간드가 발광 물질의 광활성 특성에 기여하지 않는다고 여겨질 때 리간드는 "보조적(ancillary)"이라고 불릴 수 있으나, 그럼에도 보조적 리간드는 광활성 리간드의 특성을 변화시킬 수도 있다.

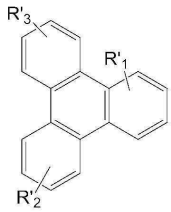
[0015] 본 명세서에서 사용되듯이, 그리고 해당 분야의 통상의 기술자에 의해 일반적으로 이해될 수 있듯이, 제1 "HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)" 또는 "LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)" 에너지 레벨은, 제1 에너지 레벨이 진공 에너지 레벨에 더욱 근접하는 경우, 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 레벨보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 이온화 퍼텐셜(ionization potential, IP)이 진공 레벨에 대한 음성 에너지(negative energy)로서 측정되기 때문에, 더 높은 HOMO 에너지 레벨은 더 작은 절대값을 갖는 IP(및 덜 음성인 IP)에 대응한다. 유사하게, 더 높은 LUMO 에너지 레벨은 더 작은 절대값을 갖는 전자 친화도(EA)(덜 음성인 EA)에 대응한다. 상단에서 진공 레벨을 갖는 종래 에너지 레벨 도표에서, 물질의 LUMO 에너지 레벨은 동일 물질의 HOMO 에너지 레벨보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 레벨은 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 레벨보다 이러한 도표에서 상단에 더 근접하여 나타난다.

[0016] 본 명세서에서 사용되듯이, 그리고 해당 분야의 통상의 기술자에 의해 일반적으로 이해될 수 있듯이, 제1 일함수(work function)가 더 큰 절대값을 갖는 경우, 제1 일함수는 제2 일함수보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 일함수는 일반적으로 진공 레벨에 대하여 음의 숫자로서 측정되기 때문에, 이는 "더 높은" 일함수가 더욱 음(negative)임을 의미한다. 상단에서 진공 레벨을 갖는 종래 에너지 레벨 도표에서, "더 높은" 일함수는 아래 방향으로 진공 레벨로부터 더욱 멀리 도시된다. 따라서, HOMO 및 LUMO 에너지 레벨의 정의는 일함수로 다른 규약을 따른다.

[0017] 전술한 OLED, 및 정의에 대한 더욱 상세한 사항은 미국 특허 7,279,704에서 찾을 수 있으며, 본 문헌은 그 전체가 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다.

발명의 내용

[0018] 트리페닐렌 모이어티 및 융합된 치환기를 가지는 벤조- 또는 디벤조-푸란, 벤조- 또는 디벤조-티오펜, 또는 벤조- 또는 디벤조-셀레노펜 모이어티를 포함하는 화합물을 제공한다. 본 화합물은 다음 식을 포함한다:

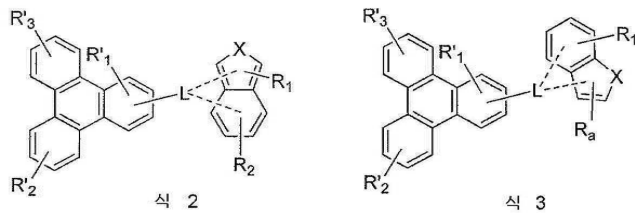


[0019] 식 I.

[0020] R₁, R₂, 및 R₃는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 각각의 R₁, R₂, 및 R₃는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. 본 화합물은 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티의 벤조 링에 융합된 부가적 방향족 또는 헤테로방향족 링을 추가로 포함하는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티를 추가로 포함한다.

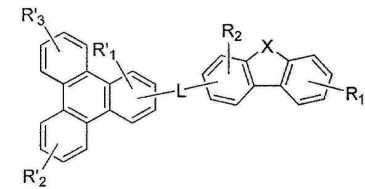
[0021] 하나의 양상에서, 상기 방향족 또는 헤테로방향족 링은 6-원 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭이다. 또다른 양상에서, 상기 방향족 링은 벤젠 링이다.

[0022] 하나의 양상에서, 본 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:



[0023] 식 2

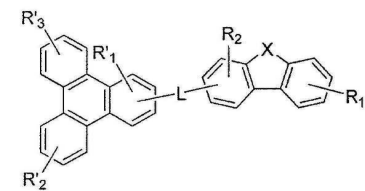
식 3



[0024] 식 4

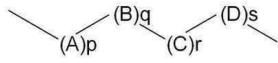
[0025] X는 O, S 또는 Se이다. 하나의 양상에서, X는 S이다. 또다른 양상에서, X는 O이다. R₁, R₂, 및 R_a는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로부터 선택된다. 각각의 R₁ 및 R₂는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. R₁ 또는 R₂의 적어도 두 개의 치환기는 결합하여 융합된 링을 형성한다. R_a는 융합하여 벤조 링을 형성할 수 없는 모노 또는 디 치환기를 나타낸다. L는 스페이서 또는 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 디벤조푸란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 벤조셀레노펜 또는 벤조셀레노펜 모이어티에 대한 직접 연결을 나타낸다.

[0026] 바람직하게는, 본 화합물은 다음 식을 가진다:



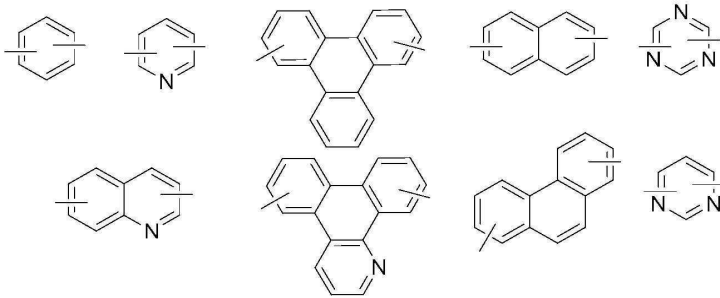
[0027] 식 4

[0028] 하나의 양상에서, L은 직접 연결이다. 또다른 양상에서, L은 다음 식을 가지는 스페이서이다:



[0029]

[0030] A, B, C 및 D는 독립적으로 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:

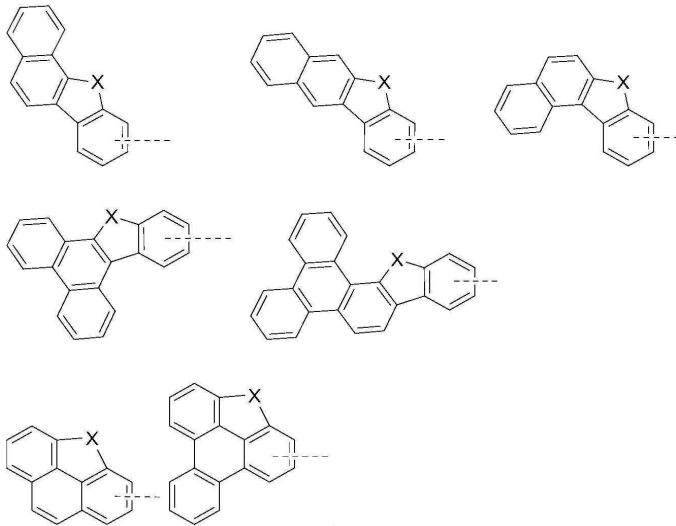


[0031]

[0032] A, B, C 및 D는 임의로 R_a 로 추가로 치환된다. 각각의 p, q, r 및 s은 0, 1, 2, 3, 또는 4이다. $p+q+r+s$ 은 적어도 1이다. 바람직하게는, L은 페닐이다.

[0033]

하나의 양상에서, 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 디벤조푸란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티는 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:



[0034]

[0035] 본 화합물의 예시를 제공하고, 식 4-1 내지 식 4-28로 구성된 그룹으로부터 선택되는 화합물을 포함한다.

[0036]

X는 O, S 또는 Se이다. $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R'_1, R'_2,$ 및 R'_3 는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 각각의 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R'_1, R'_2,$ 및 R'_3 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. L은 스페이서 또는 직접 연결이다.

[0037]

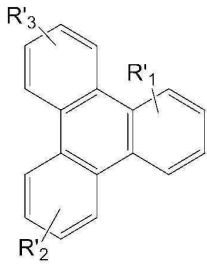
제공된 본 화합물의 구체적인 예시는 화합물 1 - 화합물 69로 구성된 그룹으로부터 선택되는 화합물을 포함한다.

[0038]

X는 O, S, 또는 Se이다.

[0039]

부가적으로, 유기 발광 소자를 포함하는 제 1 소자를 제공한다. 상기 유기 발광 소자는 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 층을 추가로 포함한다. 상기 유기 층은 다음 식을 포함하는 화합물을 포함한다:



식 I.

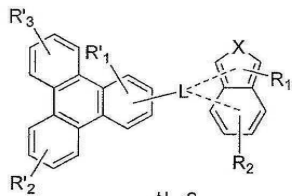
[0040]

[0041]

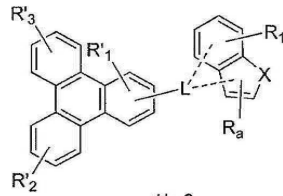
R'1, R'2, 및 R'3는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 각각의 R'1, R'2, 및 R'3는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. 본 화합물은 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티의 벤조 링에 융합된 부가적 방향족 또는 헤테로방향족 링을 추가로 포함하는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티를 추가로 포함한다.

[0042]

하나의 양상에서, 본 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:

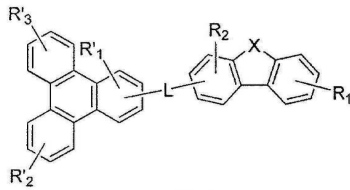


식 2



식 3

[0043]



식 4

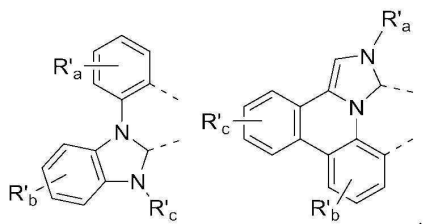
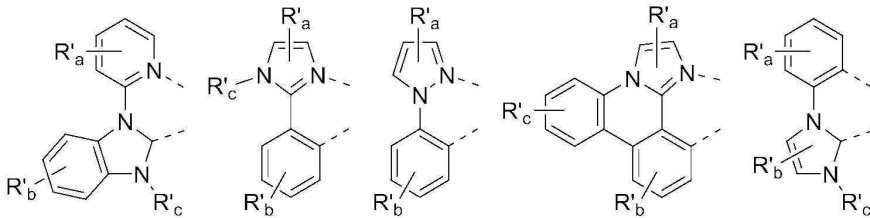
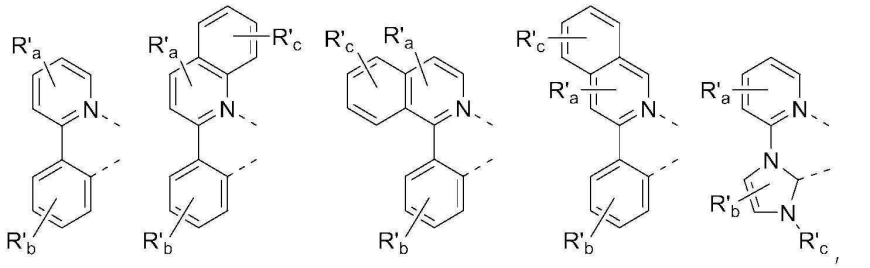
[0044]

[0045]

X는 O, S 또는 Se이다. R1, R2, 및 Ra는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로부터 선택된다. 각각의 R1 및 R2는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. R1 또는 R2의 적어도 두 개의 치환기는 결합하여 융합된 링을 형성한다. Ra는 융합하여 벤조 링을 형성할 수 없는 모노 또는 디 치환기를 나타낸다. L는 스페이서 또는 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 또는 벤조셀레노펜 모이어티에 대한 직접 연결을 나타낸다.

[0046]

하나의 양상에서, 상기 유기 층은 발광층이고 식 I을 가지는 화합물은 상기 호스트이다. 또다른 양상에서, 상기 유기 층은 발광 화합물을 추가로 포함한다. 역시 또다른 양상에서, 상기 발광 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 리간드를 가지는 전이 금속 복합체이다:



[0047]

[0048]

[0049]

각각의 R'_a, R'_b 및 R'_c는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. 각각의 R'_a, R'_b 및 R'_c는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 두 개의 인접한 치환기는 링을 형성할 수 있다.

[0050]

또다른 양상에서, 본 소자는 비-발광성인 제 2 유기 층을 포함하고, 식 I을 포함하는 상기 화합물은 상기 제 2 유기 층 내에서 비-발광 물질이다.

[0051]

하나의 양상에서, 상기 제 1 소자는 유기 발광 소자이다. 또다른 양상에서, 상기 제 1 소자는 소비자 제품이다.

도면의 간단한 설명

[0052]

도 1은 유기 발광 소자를 나타낸다.

도 2는 별도의 전자 수송 층을 갖지 않는 인버티드(inverted) 유기 발광 소자를 나타낸다.

도 3은 트리페닐렌 모이어티 및 융합된 치환기로 추가로 치환된 벤조- 또는 디벤조-모이어티를 포함하는 화합물을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053]

일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 전기적으로 연결된 적어도 하나의 유기층을 포함한다. 전류가 인가될 때, 유기층으로 애노드는 정공을 주입하고 캐소드는 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자는 각각 반대로 하전된 전극을 향하여 이동한다. 전자 및 정공이 동일 분자에서 편재될 때, 여기된(excited) 에너지 상태를 갖는 편재된 전자-정공 쌍인 "엑시톤(exciton)"이 형성된다. 엑시톤이 광방출 메커니즘을 통하여 안정화될 때 빛이 방출된다. 일부 경우에, 엑시톤은 엑시머(excimer) 또는 엑시플렉스(exciplex) 상에서 편재될 수 있다. 열 안정화와 같은 비-복사성 메커니즘(non-radiative mechanisms)이 또한 일어날 수 있으나, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 간주된다.

[0054]

초기 OLED는 자신의 단일항 상태(singlet state)("형광")로부터 빛을 방출하는 발광 분자를 사용하였으며, 이는 예컨대 미국 특허 4,769,292에 개시되며, 본 문헌은 그 전체가 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다. 형광 방출은 일반적으로 10 나노초 미만의 시간 프레임에서 일어난다.

[0055]

더욱 최근에, 삼중항 상태(triplet state)("인광")로부터 빛을 방출하는 발광 물질을 갖는 OLED가 입증되었다.

Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," Nature, vol. 395, 151-154, 1998; ("Baldo-I") 및 Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices electrophosphorescence," Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) ("Baldo-II"), 이들 문헌은 그 전체가 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다. 인광은 미국 특허 7,279,704, 칼럼 5-6에 더욱 상세하게 개시되며, 본 문헌은 그 전체가 참고문헌으로 수록된다.

[0056] 도 1은 유기 발광 소자(100)를 나타낸다. 도면은 반드시 크기에 맞게 도시되는 것은 아니다. 소자(100)는 기관(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155), 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도성 층(162) 및 제2 전도성 층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 소자(100)는 전술한 층들을 순서대로 증착시켜 제조될 수 있다. 이러한 여러 층, 뿐만 아니라 예시적인 물질의 특성 및 기능은 미국 7,279,704의 칼럼 6-10에 더욱 상세하게 개시되며, 이는 참고문헌으로 수록된다.

[0057] 이러한 층들 각각에 대한 더 많은 예가 가능하다. 예를 들면, 연성이며 투명한 기관-애노드 결합이 미국 특허 5,844,363에 개시되며, 이는 그 전체가 참고문헌으로 수록된다. p-도핑된 정공 수송층의 예는 50:1의 몰 비율로 F₄-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이며, 이는 미국 특허 출원 공개공보 2003/0230980에 개시되며, 이는 그 전체가 참고문헌으로 수록된다. 방출 및 호스트 물질의 예는 톰슨(Thompson) 등의 미국 특허 6,303,238에 개시되며, 이는 그 전체가 참고문헌으로 수록된다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 1:1의 몰 비율로 Li로 도핑된 BPhen이며, 이는 미국 특허 출원 공개공보 2003/0230980에 개시되며, 이는 그 전체가 참고문헌으로 수록된다. 그 전체가 참고문헌으로 수록되는 미국 특허 5,703,436 및 5,707,745는 상부의 투명한, 전기-전도성, 스피터-증착된 ITO 층을 갖는 Mg:Ag와 같은 금속의 박막을 갖는 화합물 캐소드를 포함하는 캐소드의 예를 개시한다. 차단층의 이론 및 용도가 미국 특허 6,097,147 및 미국 특허 출원 공개공보 2003/0230980에 더욱 상세하게 개시되며, 이들은 그 전체가 참고문헌으로 수록된다. 주입층의 예가 미국 특허 출원 공개공보 2004/0174116에서 제공되며, 이는 그 전체가 참고문헌으로 수록된다. 보호층의 설명은 미국 특허 출원 공개공보 2004/0174116에서 찾을 수 있으며, 이는 그 전체가 참고문헌으로 수록된다.

[0058] 도 2는 인버티드 OLED(200)를 나타낸다. 소자는 기관(210), 캐소드(215), 발광층(220), 정공 수송층(225), 및 애노드(230)를 포함한다. 소자(200)는 전술한 층들을 순서대로 증착시켜 제조될 수 있다. 가장 흔한 OLED 구성은 애노드 상부에 배치된 캐소드를 가지며, 소자(200)는 애노드(230) 하부에 배치된 캐소드(215)를 갖기 때문에, 소자(200)는 "인버티드(inverted)" OLED라 불린다. 소자(100)에 관하여 설명한 것과 유사한 물질들이 소자(200)의 대응하는 층에서 사용될 수 있다. 도 2는 일부 층들이 소자(100)의 구조로부터 어떻게 생략될 수 있는가에 대한 한 가지 예를 제공한다.

[0059] 도 1 및 2에 도시된 단순한 계층 구조가 비-제한적인 예로서 제공되며, 본 발명의 실시예들이 광범위하게 다양한 또 다른 구조와 연결되어 사용될 수 있음이 이해된다. 기재된 특정 물질 및 구조는 본질적으로 예시적인 것이며, 다른 물질 및 구조가 사용될 수 있다. 기능성 OLED는 기재된 여러 층을 서로 다른 방식으로 결합시켜 달성될 수 있거나, 또는 층이 설계, 성능, 및 비용 요인에 기초하여 전체적으로 생략될 수도 있다. 구체적으로 기재되지 않은 또 다른 층이 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 기재된 것과 다른 물질이 사용될 수 있다. 본 명세서에 제공된 많은 실시예가 단일 물질을 포함하는 것으로 여러 층을 설명하지만, 예컨대 호스트와 도판트의 혼합물과 같이, 물질들의 결합, 또는 더욱 일반적으로 혼합물이 사용될 수 있음이 이해된다. 또한, 층은 여러 하부층을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 여러 층에 부여된 명칭은 엄격한 제한으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 소자(200)에서, 정공 수송층(225)은 정공을 수송하고 정공을 발광층(220) 내로 주입하며, 정공 수송층 또는 정공 주입층으로 기재될 수 있다. 한 실시예에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 "유기층"을 갖는 것으로 기재될 수 있다. 이러한 유기층은 단일 층을 포함할 수 있거나, 또는 예컨대 도 1 및 2와 관련하여 기재한 바와 같이 서로 다른 유기 물질의 다중 층을 더욱 포함할 수 있다.

[0060] 구체적으로 기재되지 않은 구조 및 물질이 또한 사용될 수 있는데, 예컨대 OLED는 그 전체가 참고문헌으로 수록된 프리엔드(Friend) 등의 미국 특허 5,247,190에 기재된 것과 같은 폴리머 물질(PLED)로 구성된다. 추가 실시예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED가 사용될 수 있다. OLED는 예컨대 그 전체가 참고문헌으로 수록되는 포레스트(Forrest) 등의 미국 특허 5,707,745에 기재된 바와 같이 적층될 수 있다. OLED 구조는 도 1 및 2에 도시된 단순한 계층 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들어, 기관은, 포레스트(Forrest) 등의 미국 특허 6,091,195에 기재된 바와 같은 예컨대 메사 구조(mesa structure)와 같이, 아웃-커플링(out-coupling)을 개선하기 위하여 각진 반사 표면을 포함할 수 있거나, 및/또는 불보빅(Bulovic) 등의 미국 특허 5,834,893에 기재된 바와 같은 피트

구조(pit structure)를 포함할 수 있으며, 이들 문헌은 그 전체가 참고문헌으로 수록된다.

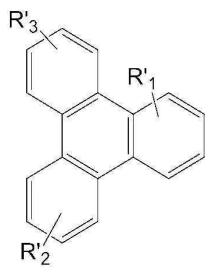
- [0061] 다른 특징이 없는 한, 여러 실시예의 임의 층은 임의 적절한 방법에 의해 증착될 수 있다. 유기층에 대하여, 바람직한 방법은 그 전체가 참고문헌으로 수록되는 미국 특허 6,013,982 및 6,087,196에 기재된 것과 같은 열 증발, 잉크-젯, 그 전체가 참고문헌으로 수록되는 포레스트(Forrest) 등의 미국 특허 6,337,102에 기재된 것과 같은 유기 기상 증착(organic vapor phase deposition, OVPD), 및 그 전체가 참고문헌으로 수록되는 미국 특허 출원 일련번호 10/233,470에 기재된 것과 같은 유기 증기 제트 인쇄(organic vapor jet printing, OVJP)에 의한 증착을 포함한다. 또 다른 적절한 증착 방법은 스핀 코팅 및 또 다른 용액 기반 공정을 포함한다. 용액 기반 공정은 바람직하게는 질소 또는 불활성 분위기에서 수행된다. 또 다른 층에 대하여, 바람직한 방법은 열 증발을 포함한다. 바람직한 패터닝 방법은 마스크를 통한 증착, 그 전체가 참고문헌으로 수록된 미국 특허 6,294,398 및 6,468,819에 기재된 것과 같은 냉간 용접(cold welding), 그리고 잉크-젯 및 OVJD와 같은 증착 방법의 일부와 결합된 패터닝을 포함한다. 또 다른 방법이 또한 사용될 수 있다. 증착될 물질은 특정 증착 방법과 호환되도록 하기 위해 개질될 수 있다. 예를 들어, 가지형 또는 비가지형, 그리고 바람직하게는 최소 3개의 탄소를 함유하는 알킬 및 아릴 그룹과 같은 치환체가 소규모 분자 내에 사용되어 용액 공정을 수행하는 이들의 능력을 강화시킬 수 있다. 20개 탄소 또는 그 이상을 갖는 치환체가 사용될 수 있으며, 3-20개 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 갖는 물질이 대칭 구조를 갖는 것들보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있는데, 왜냐하면 비대칭 물질이 재결정에 대한 더 낮은 경향성을 가질 수 있기 때문이다. 덴드리머 치환체가 사용되어 용액 공정을 수행하는 소규모 분자의 능력을 강화시킬 수 있다.
- [0062] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 장치는 평판 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 게시판, 내부 또는 외부 조명을 위한 조명 및/또는 신호기(signaling), 헤드 업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이(fully transparent display), 연성 디스플레이(flexible display), 레이저 프린터, 전화기, 휴대 전화기, 개인 디지털 단말기(personal digital assistant, PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로-디스플레이, 자동차, 대면적 벽, 영화관 또는 스타디움 스크린, 또는 신호를 비롯한 광범위한 소비자 제품에 포함될 수 있다. 다양한 제어 메커니즘이 사용되어 본 발명에 따라 제조된 장치를 제어할 수 있는데, 수동 매트릭스 및 능동 매트릭스가 포함된다. 많은 장치는 인간에게 안락한 온도 범위, 예컨대 18°C 내지 30°C, 더욱 바람직하게는 실온(20-25 °C)에서의 사용을 위하여 의도된다.
- [0063] 본 명세서에 기재된 물질 및 구조는 OLED 이외의 소자에서의 응용을 포함할 수 있다. 예를 들면, 유기 태양 전지(organic solar cell) 및 유기 광검출기와 같은 또 다른 광전자 소자가 이러한 물질 및 구조를 사용할 수도 있다. 더욱 일반적으로, 유기 트랜지스터와 같은 유기 소자가 이러한 물질 및 구조를 사용할 수도 있다.
- [0064] 용어 할로, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴킬, 헤테로사이클 그룹, 아릴, 방향족 그룹, 및 헤테로아릴은 해당 업계에 공지되어 있으며, 그 전체가 참고문헌으로 수록되는 미국 7,279,704의 칼럼 31-32에 정의되어 있다.
- [0065] 트리페닐렌-함유 벤조-융합된 푸란, 티오펜 또는 셀레노펜을 포함하는 화합물을 제공한다. 트리페닐렌은 높은 삼중항 에너지와, 역시 높은 π -공액 및 제 1 단일항 및 제 1 삼중항 수준 사이의 상대적으로 작은 에너지 차이를 가지는 다중방향족 탄화수소이다. 이는 트리페닐렌이 유사한 삼중항 에너지를 가지는 다른 방향족 화합물(예를 들면, 바이페닐)과 비교하여 상대적으로 쉽게 접근가능한 HOMO 및 LUMO 수준을 가진다는 것을 시사한다. 트리페닐렌 및 그의 유도체를 호스트로서 사용하는 장점은 이것이 적색, 녹색 및 심지어 청색 인광 도판트를 수용할 수 있어서 에너지 쿨링 없이 높은 효율을 얻을 수 있다는 것이다. 트리페닐렌 호스트를 사용하여 PHOLED의 높은 효율 및 안정성을 제공할 수 있다. Kwong 및 Alleyne, 인광 발광 다이오드에서의 트리페닐렌 호스트(Triphenylene Hosts in Phosphorescent Light Emitting Diodes), US 2006/0280965 참조, 상기 문헌은 그 전체가 본 명세서에 참고문헌으로 명백하게 수록된다.
- [0066] 벤조-융합된 티오펜은 정공 수송 유기 전도체로서 사용될 수 있다. 또한, 벤조티오펜, 말하자면 디벤조[b,d]티오펜(본명세서에서 "디벤조티오펜"으로서 언급됨), 벤조[b]티오펜 및 벤조[c]티오펜의 삼중항 에너지는 상대적으로 높다.
- [0067] 벤조-융합된 티오펜 및 트리페닐렌의 조합을 가지는 화합물은 PHOLED에서 호스트로서 유익하게 사용될 수 있다. 더욱 상세하게는, 벤조-융합된 티오펜은 전형적으로 전자 수송성보다는 더욱 정공 수송성이고, 반면 트리페닐렌은 정공 수송성 보다는 더욱 전자 수송성이다. 따라서, 하나의 분자 내의 이들 두 개의 모이어티의 조합은 향상된 전하 균형을 제공할 수 있고, 이에 의해 수명, 효율 및 낮은 전압의 면에서 소자 성능을 향상시킬 수 있다.

[0068] 상기 두 개의 모이어티의 서로 다른 화학적 연결을 사용하여 결과로서 얻어진 화합물의 특성을 조절하여 특정한 인광 에미터, 소자 아키텍처, 및/또는 제작-공정에 대해 가장 적절하도록 만들 수 있다. 예를 들면, m-페닐렌 연결은 더 높은 삼중항 에너지 및 더 높은 용해도를 유발할 것으로 기대되는 반면 p-페닐렌 연결은 더 낮은 삼중항 에너지 및 더 낮은 용해도를 유발할 것으로 기대된다.

[0069] 벤조-융합된 티오펜의 특징과 유사하게, 벤조-융합된 푸란은 또한 전형적으로, 상대적으로 높은 삼중항 에너지를 가지는 정공 수송 물질이다. 벤조-융합된 푸란의 예시는 벤조푸란 및 디벤조푸란을 포함한다. 따라서, 트리페닐렌 및 벤조푸란 모두를 함유하는 물질은 PHOLED에서 호스트 또는 정공 차단 물질로서 유리하게 사용될 수 있다. 이들 두 개의 기를 모두 함유하는 화합물은 전압을 감소시킴에 의해 향상된 전자 안정화를 제공할 수 있고, 이에 의해 소자 안정성 및 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 트리페닐렌 함유 벤조푸란 화합물의 특성은 필요에 따라 상기 트리페닐렌 및 상기 벤조푸란을 연결하기 위해 서로 다른 화학적 연결을 사용함에 의해 조절할 수 있다.

[0070] 트리페닐렌 모이어티 및 벤조푸란, 벤조티오펜, 또는 벤조셀레노펜 모이어티를 가지는 화합물을 함유하는 유기 발광 소자는 우수한 성능 및 안정성을 제공한다고 보고되었다. 예를 들면, W02009021126 및 W02010036765 참조. 부가적 융합된 링을 가지는 트리페닐렌-벤조푸란/벤조티오펜/벤조셀레노펜을 포함하는 소자는 특히 상기 융합된 링이 방향족 또는 헤테로방향족 링인 경우 우수한 성능 및 안정성을 또한 나타낼 수 있는데, 왜냐하면 상기 방향족 융합된 링은 상기 화합물의 공액을 증가시켜, 상기 분자의 산화된 또는 환원된 상태에서의 전하의 더욱 연장된 π-전자 비편재화 및 안정화를 유도하기 때문이다.

[0071] 트리페닐렌 모이어티 및 융합된 치환기를 가지는 벤조- 또는 디벤조-푸란, 벤조- 또는 디벤조-티오펜, 또는 벤조- 또는 디벤조-셀레노펜 모이어티를 포함하는 화합물을 제공한다 (도 3에서 도시됨). 본 화합물은 다음 식을 포함한다:

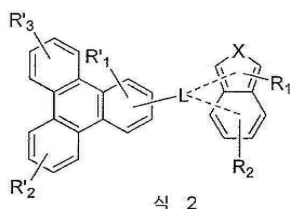


식 I.

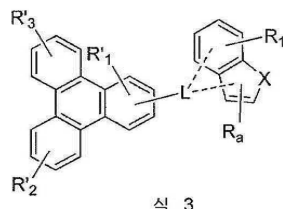
[0072] R₁, R₂, 및 R₃는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 각각의 R₁, R₂, 및 R₃는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. 본 화합물은 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티의 벤조 링에 융합된 부가적 방향족 또는 헤테로방향족 링을 추가로 포함하는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티를 추가로 포함한다.

[0074] 하나의 양상에서, 상기 방향족 또는 헤테로방향족 링은 6-원 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭이다. 또다른 양상에서, 상기 방향족 링은 벤젠 링이다.

[0075] 하나의 양상에서, 본 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:

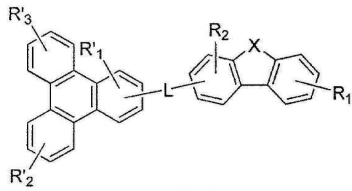


식 2



식 3

[0076]



식 4

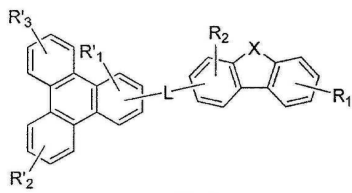
[0077]

[0078]

X는 O, S 또는 Se이다. 하나의 양상에서, X는 S이다. 또다른 양상에서, X는 O이다. R₁, R₂, 및 R_a는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로부터 선택된다. 각각의 R₁ 및 R₂는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. R₁ 또는 R₂의 적어도 두 개의 치환기는 결합하여 융합된 링을 형성한다. R_a는 융합하여 벤조 링을 형성할 수 없는 모노 또는 디 치환기를 나타낸다. L는 스페이서 또는 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 또는 벤조셀레노펜 모이어티에 대한 직접 연결을 나타낸다.

[0079]

바람직하게는, 본 화합물은 다음 식을 가진다:

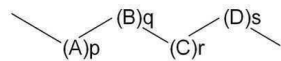


식 4

[0080]

[0081]

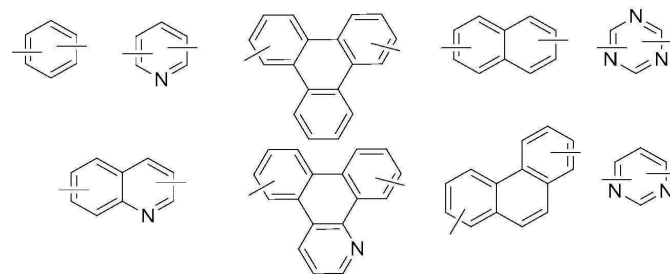
하나의 양상에서, L은 직접 연결이다. 또다른 양상에서, L은 다음 식을 가지는 스페이서이다:



[0082]

[0083]

A, B, C 및 D는 독립적으로 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:



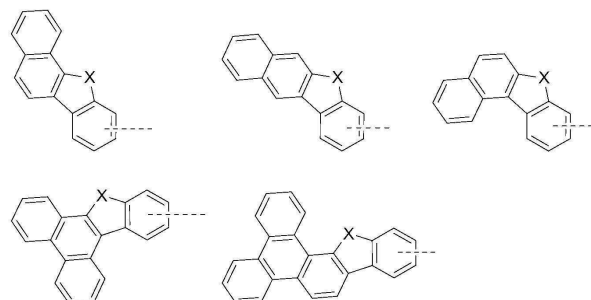
[0084]

[0085]

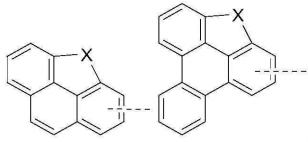
A, B, C 및 D는 임의로 R_a로 추가로 치환된다. 각각의 p, q, r 및 s은 0, 1, 2, 3, 또는 4이다. p+q+r+s은 적어도 1이다. 바람직하게는, L은 페닐이다.

[0086]

하나의 양상에서, 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 또는 벤조셀레노펜 모이어티는 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:



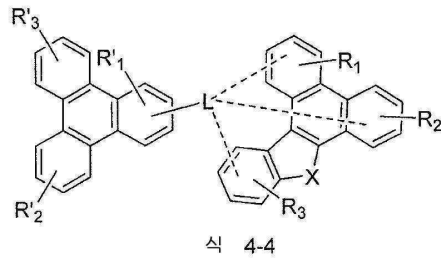
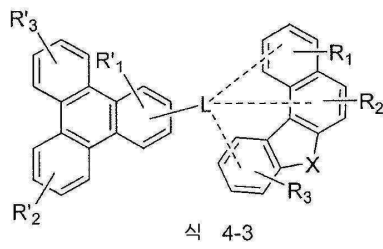
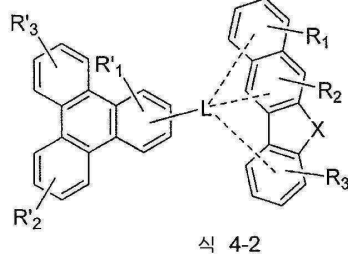
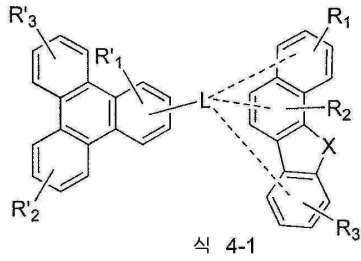
[0087]



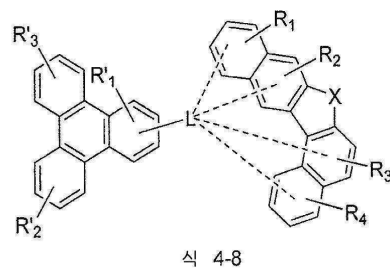
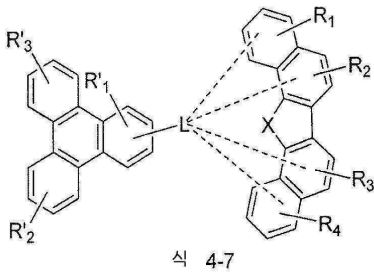
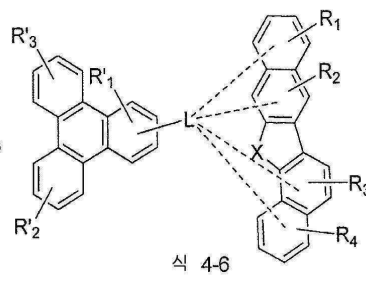
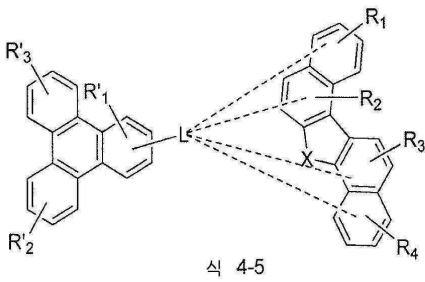
[0088]

[0089]

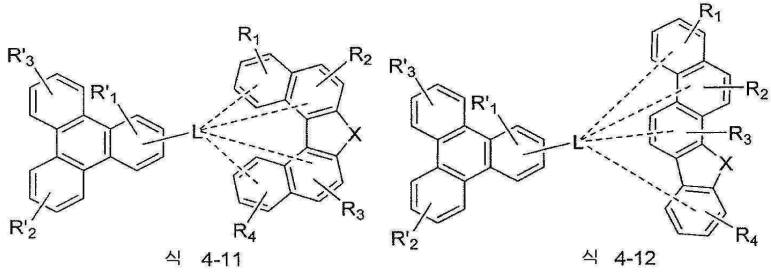
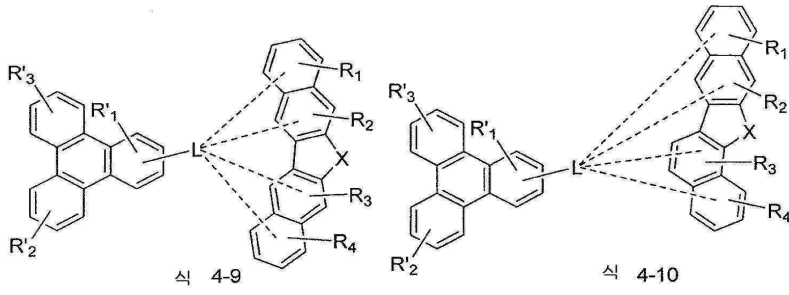
본 화합물의 예시를 제공하고, 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 화합물을 포함한다:



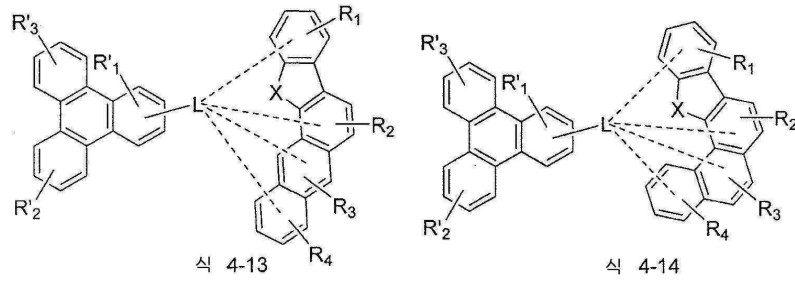
[0090]



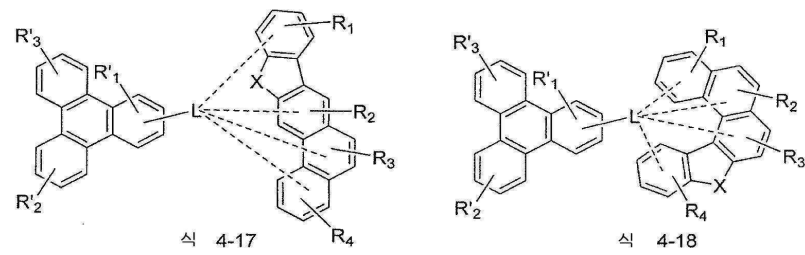
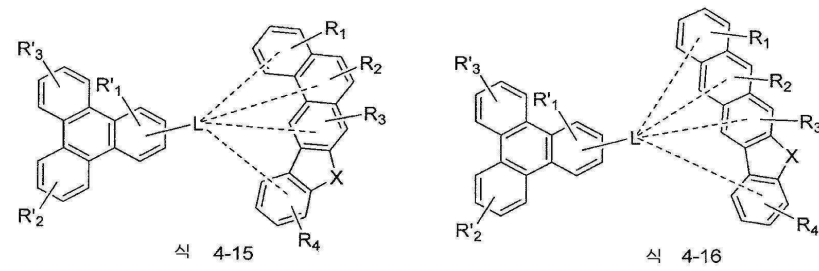
[0091]



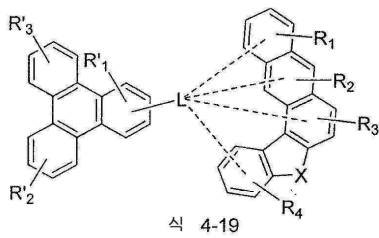
[0092]



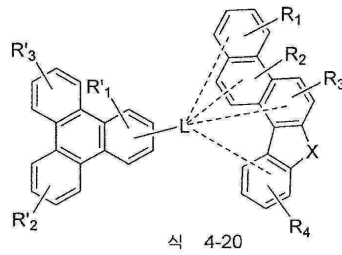
[0093]



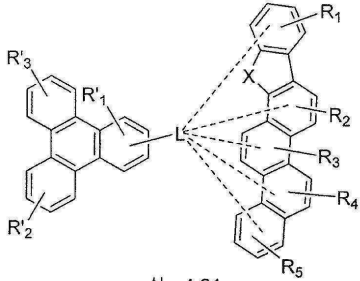
[0094]



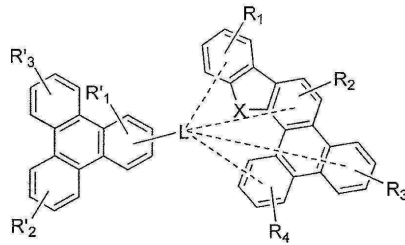
식 4-19



식 4-20

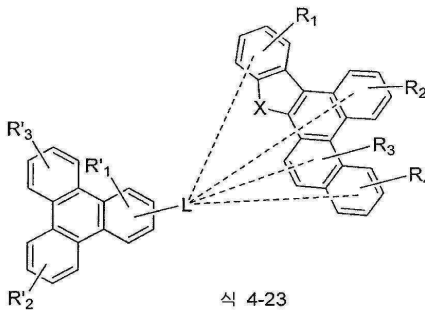


식 4-21

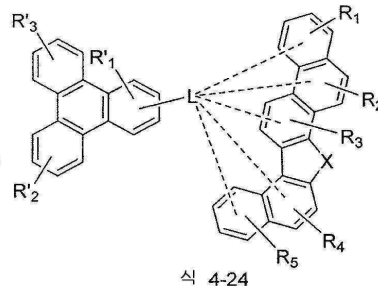


식 4-22

[0095]

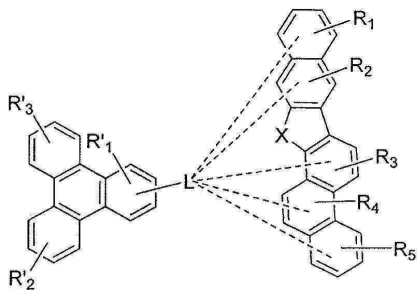


식 4-23

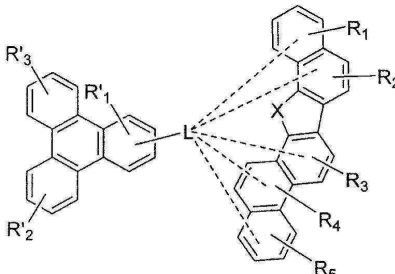


식 4-24

[0096]

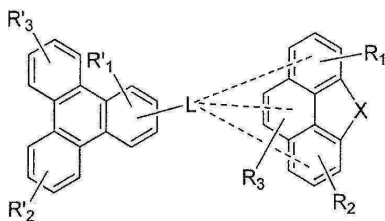


식 4-25

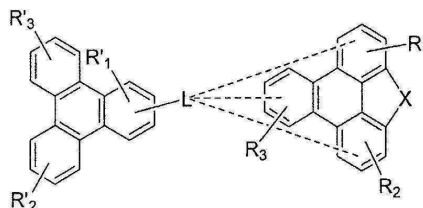


식 4-26

[0097]



식 4-27



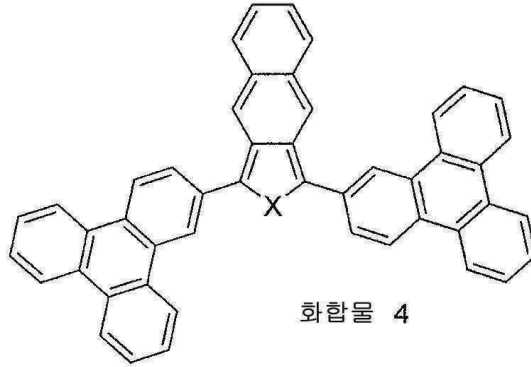
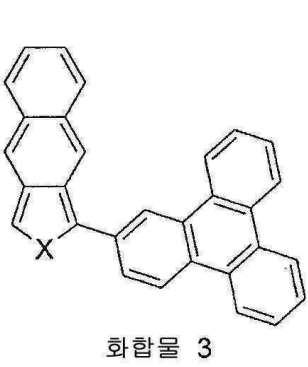
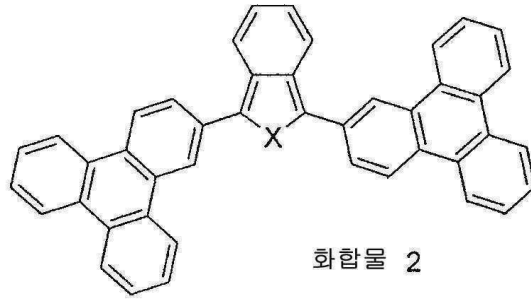
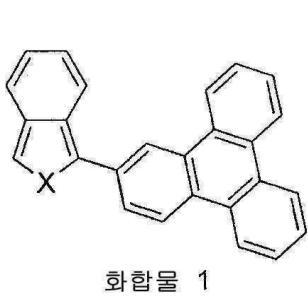
식 4-28

[0098]

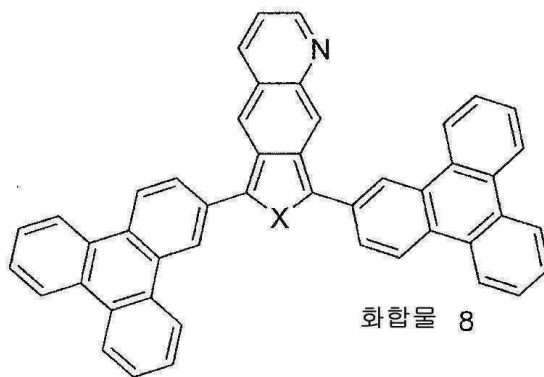
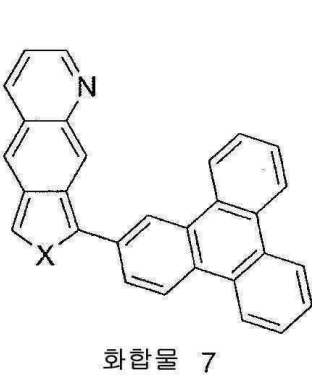
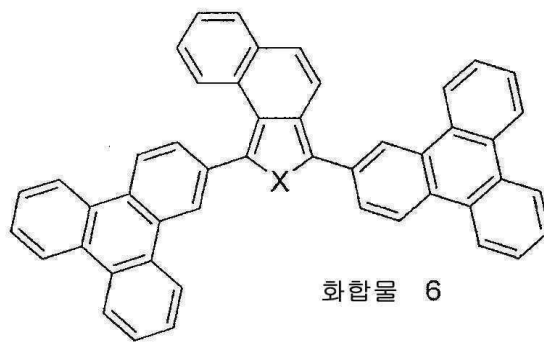
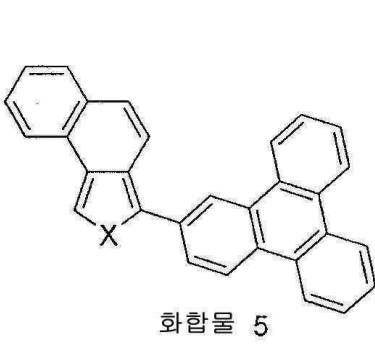
[0099]

X는 O, S 또는 Se이다. R1, R2, R3, R4, R5, R'1, R'2, 및 R'3는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알킬닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 각각의 R1, R2, R3, R4, R5, R'1, R'2, 및 R'3는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. L은 스페이서 또는 직접 연결이다.

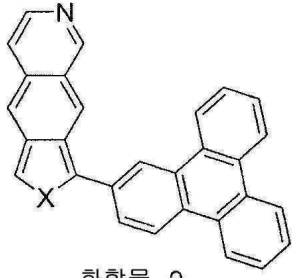
[0100] 제공된 본 화합물의 구체적인 예시는 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 화합물을 포함한다:



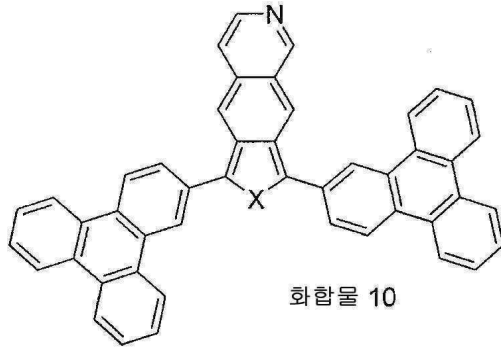
[0101]



[0102]

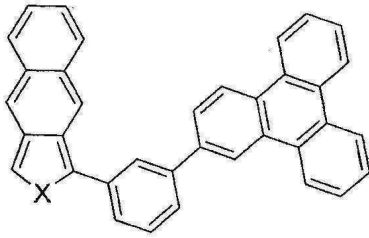


화합물 9

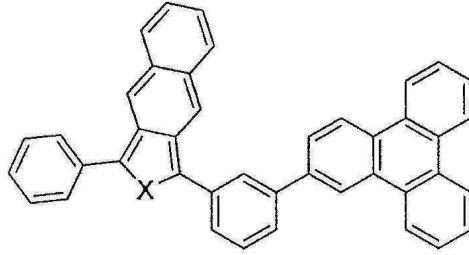


화합물 10

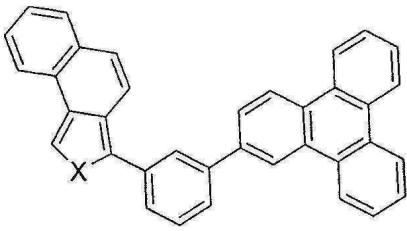
[0103]



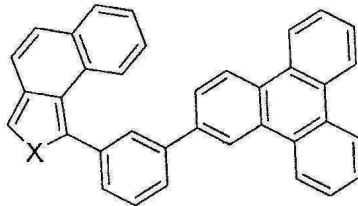
화합물 11



화합물 12

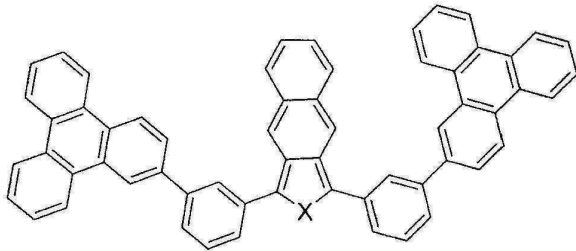


화합물 13

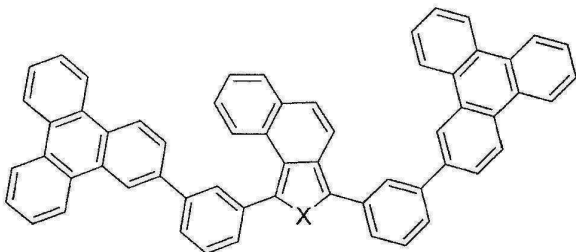


화합물 14

[0104]

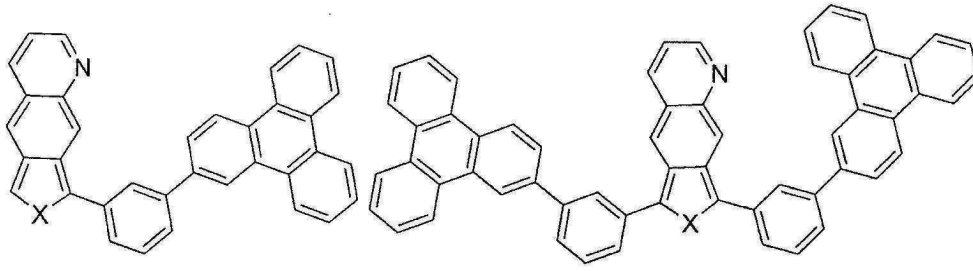


화합물 15



화합물 16

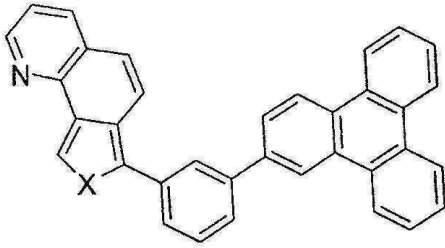
[0105]



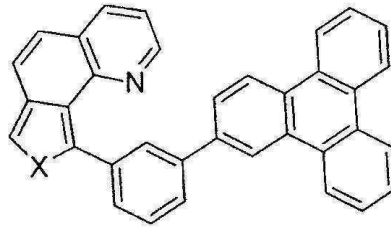
화합물 17

화합물 18

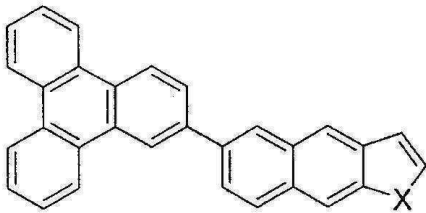
[0106]



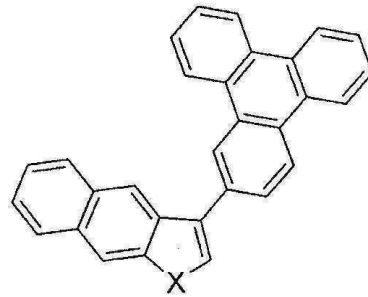
화합물 19



화합물 20

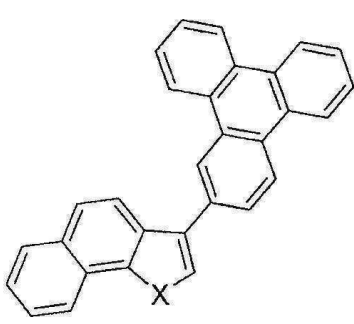


화합물 21

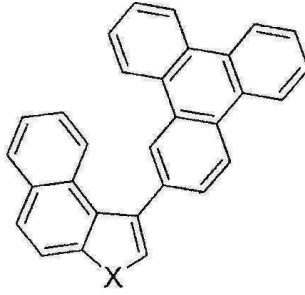


화합물 22

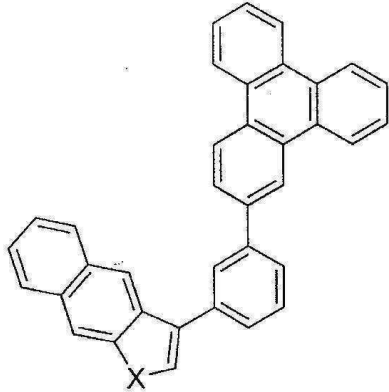
[0107]



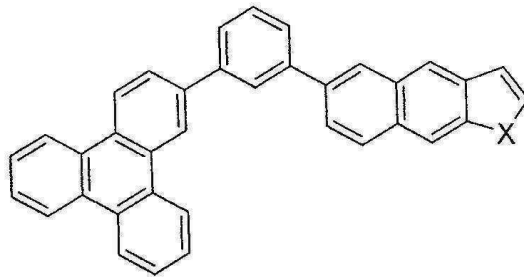
화합물 23



화합물 24

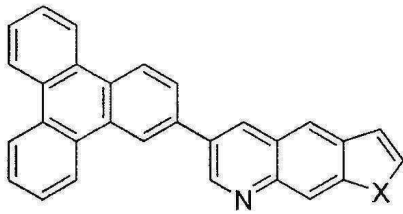


화합물 25

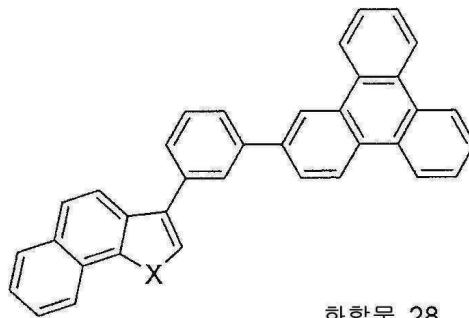


화합물 26

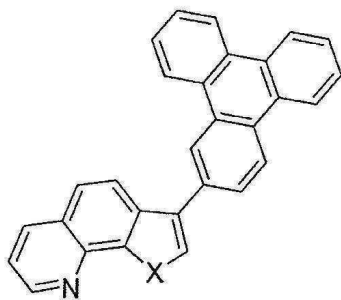
[0108]



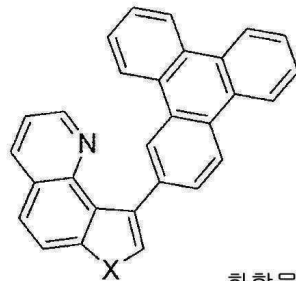
화합물 27



화합물 28

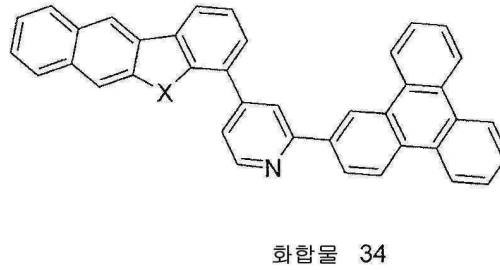
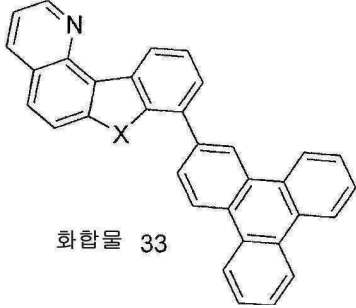
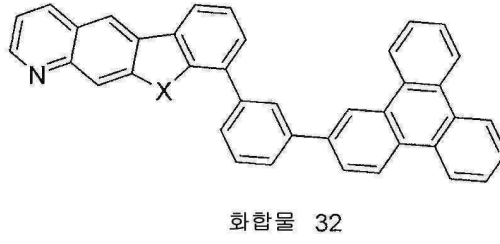
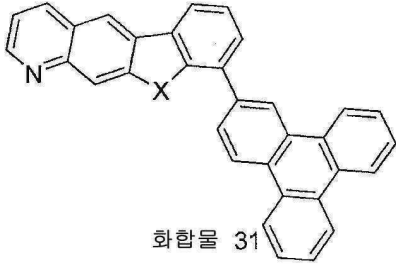


화합물 29

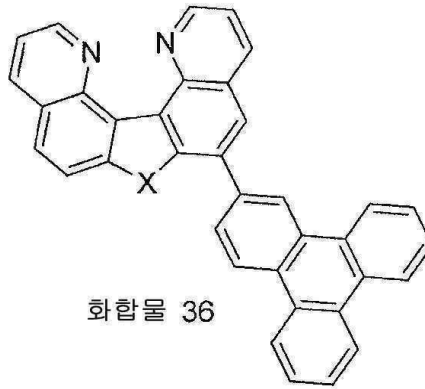
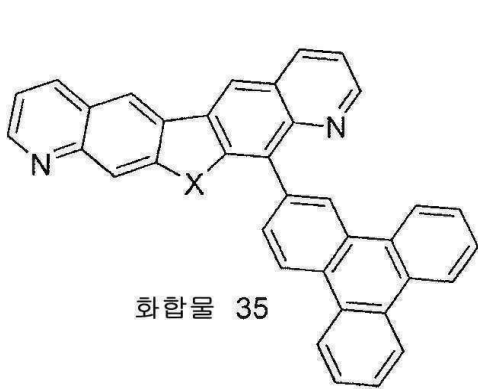


화합물 30

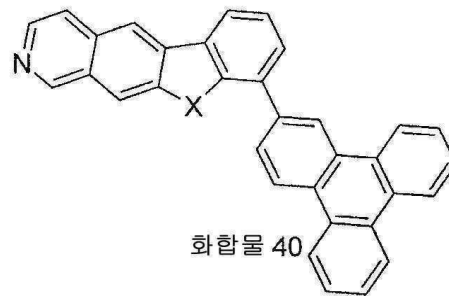
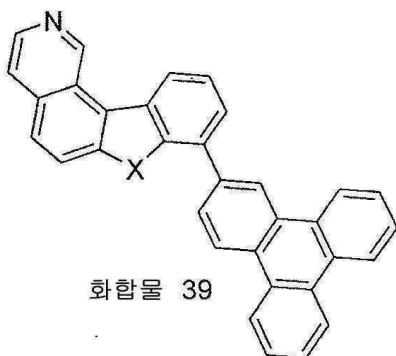
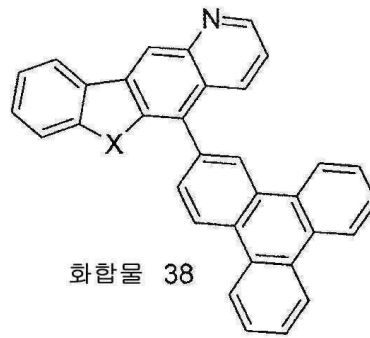
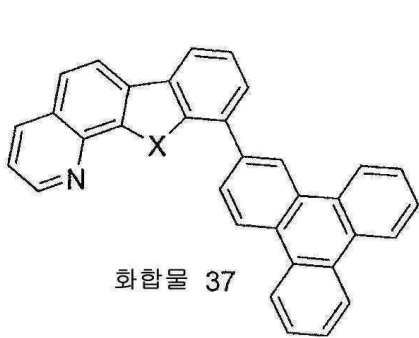
[0109]



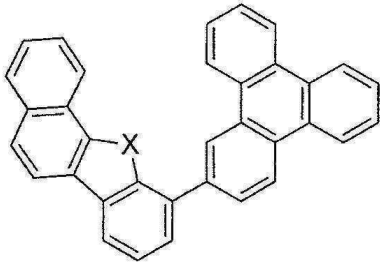
[0110]



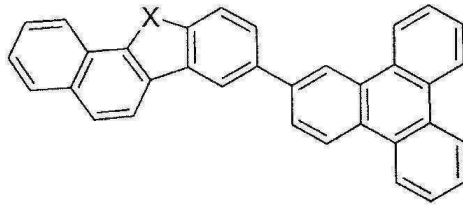
[0111]



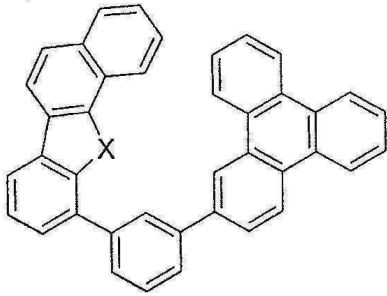
[0112]



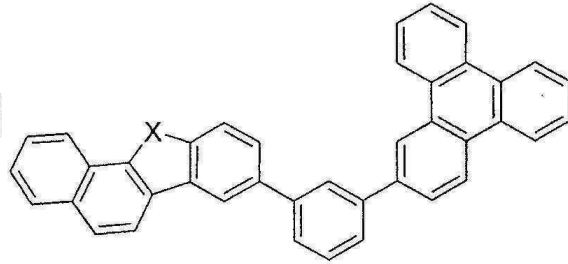
화합물 41



화합물 42

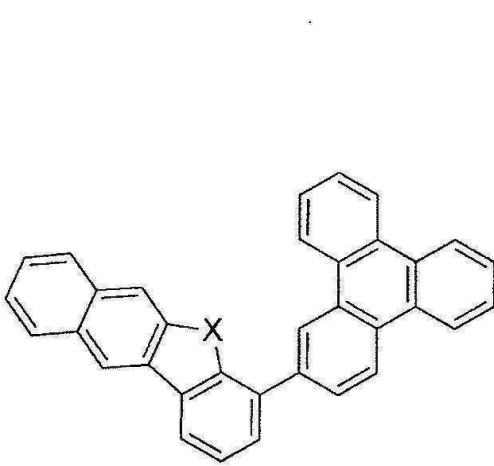


화합물 43

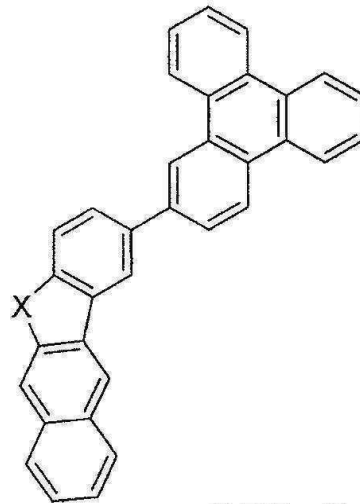


화합물 44

[0113]

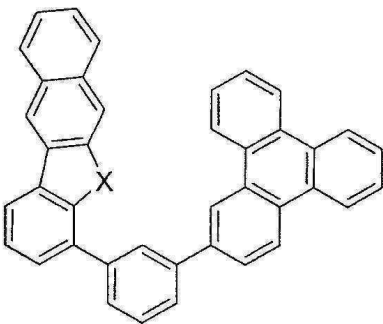


화합물 45

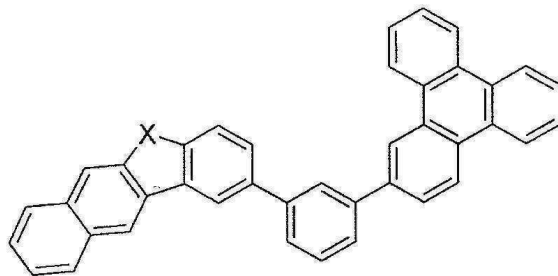


화합물 46

[0114]

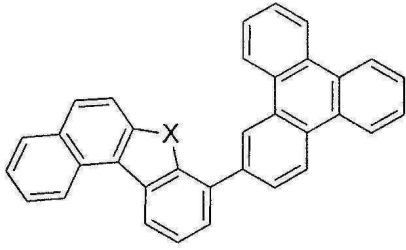


화합물 47

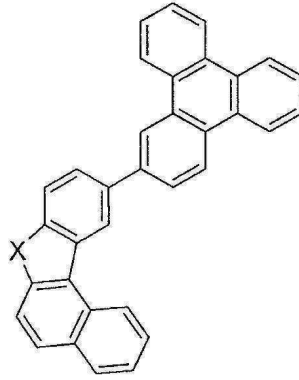


화합물 48

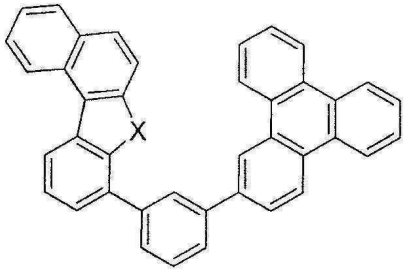
[0115]



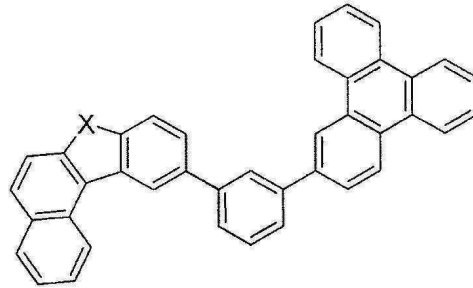
화합물 49



화합물 50

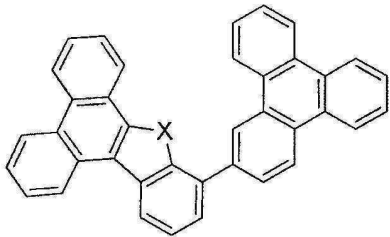


화합물 51

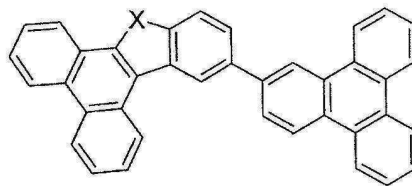


화합물 52

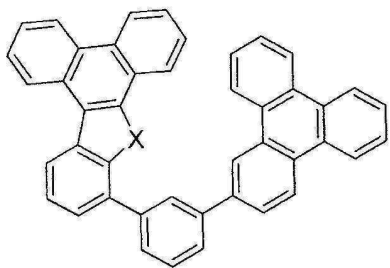
[0116]



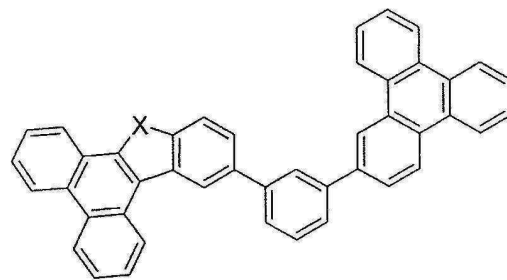
화합물 53



화합물 54

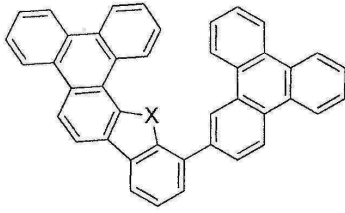


화합물 55

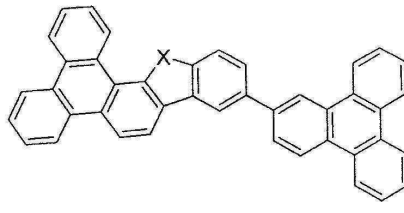


화합물 56

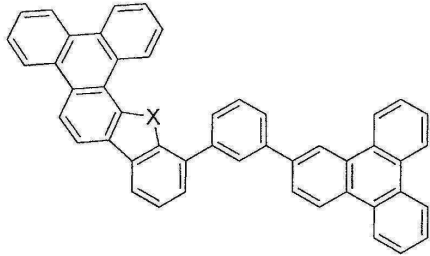
[0117]



화합물 57

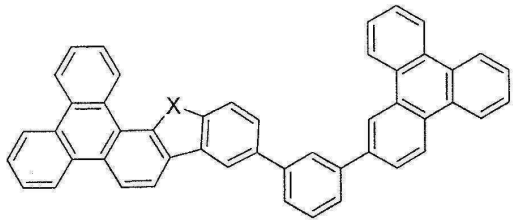


화합물 58

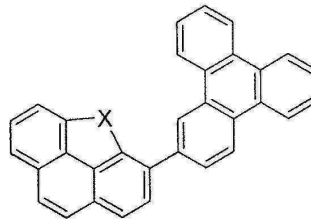


화합물 59

[0118]

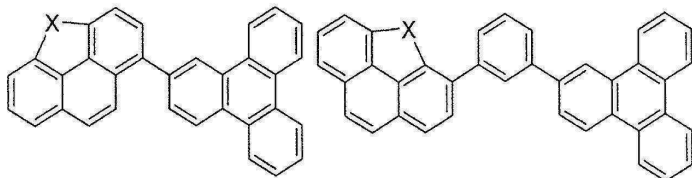


화합물 60

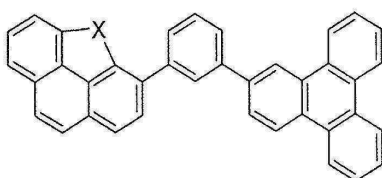


화합물 61

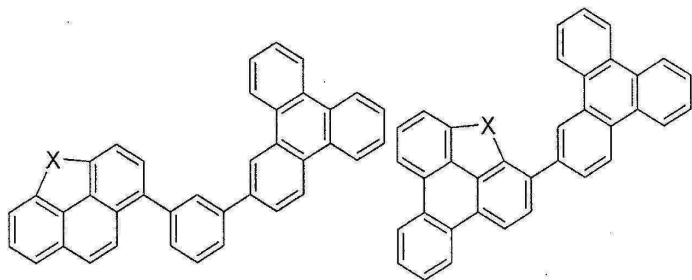
[0119]



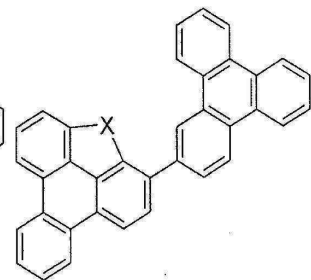
화합물 62



화합물 63

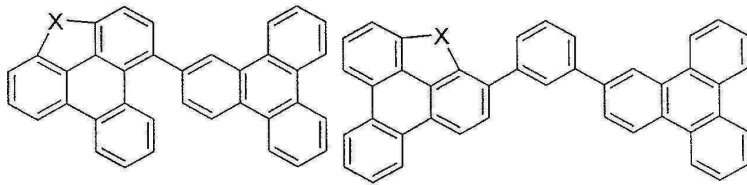


화합물 64



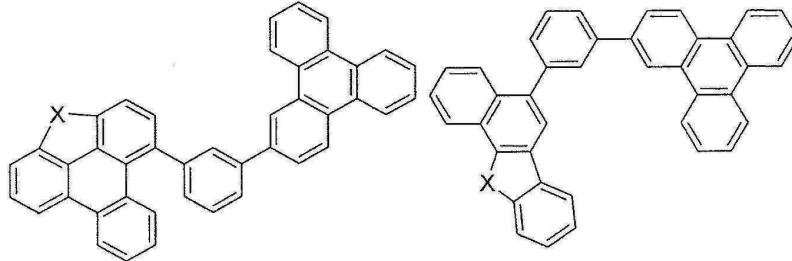
화합물 65

[0120]



화합물 66

화합물 67



화합물 68

화합물 69

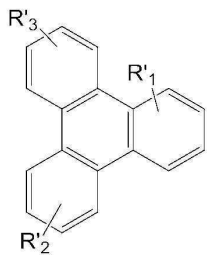
[0121]

[0122]

X는 O, S, 또는 Se이다.

[0123]

부가적으로, 유기 발광 소자를 포함하는 제 1 소자를 제공한다. 상기 유기 발광 소자는 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 층을 추가로 포함한다. 상기 유기 층은 다음 식을 포함하는 화합물을 포함한다:



식 I.

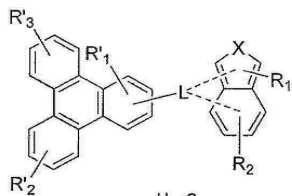
[0124]

[0125]

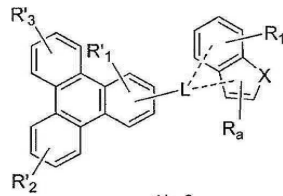
R'₁, R'₂, 및 R'₃는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 각각의 R'₁, R'₂, 및 R'₃는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. 본 화합물은 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티의 벤조 링에 융합된 부가적 방향족 또는 헤테로방향족 링을 추가로 포함하는 상기 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 또는 디벤조셀레노펜 모이어티를 추가로 포함한다.

[0126]

하나의 양상에서, 본 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택된다:

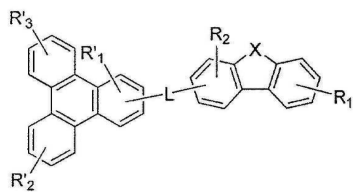


식 2



식 3

[0127]



식 4

[0128]

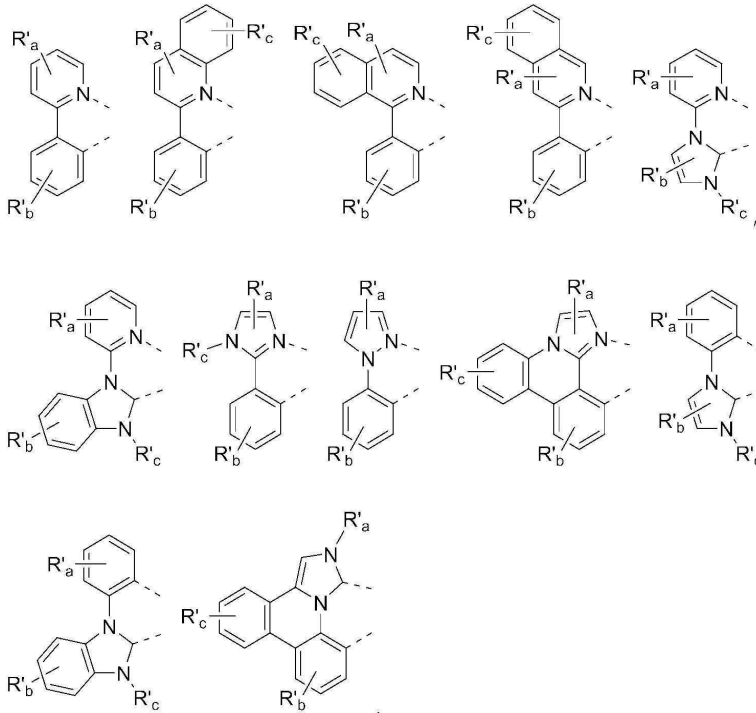
[0129]

X는 O, S 또는 Se이다. R₁, R₂, 및 R_a는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴

알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로부터 선택된다. 각각의 R_1 및 R_2 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. R_1 또는 R_2 의 적어도 두 개의 치환기는 결합하여 융합된 링을 형성한다. R_3 는 융합하여 벤조 링을 형성할 수 없는 모노 또는 디 치환기를 나타낸다. L는 스페이서 또는 부가적 융합된 링을 가지는 상기 벤조푸란, 디벤조푸란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 벤조셀레노펜 또는 디벤조셀레노펜 모이어티에 대한 직접 연결을 나타낸다.

[0130] 하나의 양상에서, 상기 유기 층은 발광층이고 식 I을 포함하는 상기 화합물은 상기 호스트이다. 또다른 양상에서, 상기 유기 층은 발광 화합물을 추가로 포함한다. 역시 또다른 양상에서, 상기 발광 화합물은 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 리간드를 가지는 전이 금속 복합체이다:

[0131]



[0132]

[0133] 각각의 R'_a , R'_b 및 R'_c 는 모노, 디, 트리, 또는 테트라 치환기를 나타낼 수 있다. 각각의 R'_a , R'_b 및 R'_c 는 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 두 개의 인접한 치환기는 링을 형성할 수 있다.

[0134] 또다른 양상에서, 본 소자는 비-발광성인 제 2 유기 층을 포함하고, 식 I을 포함하는 상기 화합물은 상기 제 2 유기 층 내에서 비-발광 물질이다.

[0135] 하나의 양상에서, 상기 제 1 소자는 유기 발광 소자이다. 또다른 양상에서, 상기 제 1 소자는 소비자 제품이다.

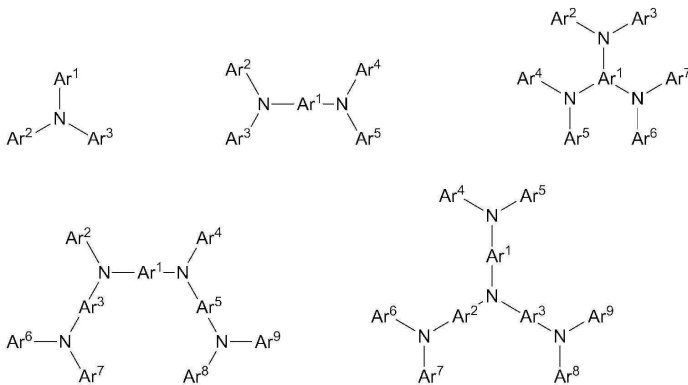
[0136] 다른 물질과의 조합

[0137] 유기 발광 소자 내의 특정한 층에 대해 유용하다고 본 명세서에서 기술된 상기 물질은 본 소자 내에 존재하는 넓은 다양한 다른 물질과 조합하여 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 명세서에서 개시된 발광 도판트는 존재할 수 있는 넓은 다양한 호스트, 수송 층, 차단층, 주입층, 전극 및 다른 층과 함께 사용될 수 있다. 아래에서 기술된 또는 언급된 물질은 본 명세서에서 개시된 본 화합물과 조합하여 유용할 수 있는 물질의 비-제한적 예시이고, 본 업계에서의 숙련가는 상기 문헌을 용이하게 참조하여 조합에 유용할 수 있는 다른 물질을 확인할 수 있다.

[0138] HIL/HTL:

[0139] 본 발명에서 사용되는 정공 주입/수송 물질은 특별히 제한되지 않고, 정공 주입/수송 물질로서 전형적으로 사용되는 화합물인 한 어떠한 화합물도 사용될 수 있다. 상기 물질의 예시는 다음을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다: 프탈로시아닌 또는 포르피린 유도체; 방향족 아민 유도체; 인돌로카바졸 유도체; 중합체 함유 플루오로 탄화수소; 전도성 도판트를 가지는 중합체; 전도성 중합체, 가령 PEDOT/PSS; 화합물 가령 포스폰산 및 실란 유도체로부터 유래한 자기-조립 단량체; 금속 옥사이드 유도체, 가령 MoO_3 ; p-타입 반전도성 유기 화합물, 가령 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴; 금속 복합체, 및 가교결합가능한 화합물.

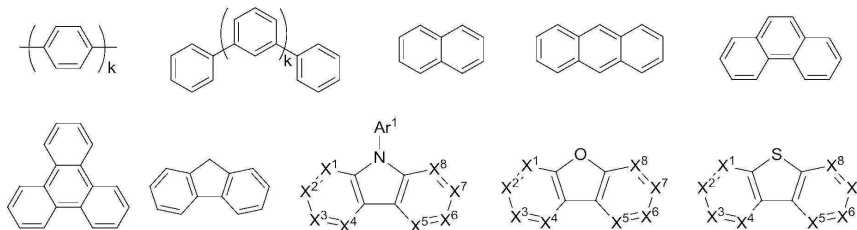
[0140] HIL 또는 HTL에서 사용되는 방향족 아민 유도체의 예시는 다음 일반적 구조를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다:



[0141]

[0142] 각각의 Ar¹ 내지 Ar⁹은 방향족 탄화수소 시클릭 화합물 가령 벤젠, 바이페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페날렌, 페난트렌, 플루오렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 아줄렌으로 구성된 그룹; 방향족 헤테로시클릭 화합물 가령 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 푸란, 티오펜, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카바졸, 인돌로카바졸, 피리딜인돌, 피롤로디피리딘, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 옥사진, 옥사티아진, 옥사디아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 인독사진, 벤족사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 시놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 잔텐, 아크리딘, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘, 티에노디피리딘, 벤조셀레노페노피리딘, 및 셀레노페노디피리딘으로 구성된 그룹; 및 상기 방향족 탄화수소 시클릭 기 및 상기 방향족 헤테로시클릭 기로부터 선택된 같은 타입 또는 다른 타입의 기이고 서로 직접 또는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 실리콘 원자, 인 원자, 붕소 원자, 사슬 구조 단위 및 상기 지방족 시클릭 기 중 적어도 하나를 통해 결합되어 있는 2 내지 10 시클릭 구조 단위로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 여기서 각각의 Ar은 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알킬닐, 아릴알킬, 헤테로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되는 치환기에 의해 추가로 치환된다.

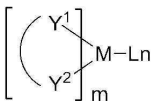
[0143] 하나의 양상에서, Ar¹ 내지 Ar⁹은 독립적으로 다음으로 구성된 그룹으로부터 선택되고:



[0144]

[0145] k은 1 내지 20의 정수; X¹ 내지 X⁸은 CH 또는 N; Ar¹는 상기에서 정의된 바와 같은 기를 가진다.

[0146] HIL 또는 HTL에서 사용되는 금속 복합체의 예시는 다음 일반식을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다:



[0147]

[0148] M은 40보다 큰 원자량을 가지는 금속; (Y¹-Y²)은 두자리 리간드이고, Y¹ 및 Y²는 독립적으로 C, N, O, P, 및 S로부터 선택되고; L은 보조 리간드; m은 1 내지 상기 금속에 부착될 수 있는 리간드의 최대수인 정수 값; 및 m+n은 상기 금속에 부착될 수 있는 리간드의 최대수이다.

[0149] 하나의 양상에서, (Y¹-Y²)은 2-페닐피리딘 유도체이다.

[0150] 또다른 양상에서, (Y^1-Y^2) 은 카르벤 리간드이다.

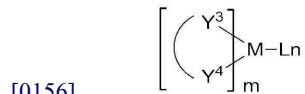
[0151] 또다른 양상에서, M은 Ir, Pt, Os, 및 Zn로부터 선택된다.

[0152] 추가의 양상에서, 상기 금속 복합체는 약 0.6 V보다 작은, 가장 작은 Fc^+/Fc 커플 대 용액 내 산화 전위를 가진다.

[0153] 호스트:

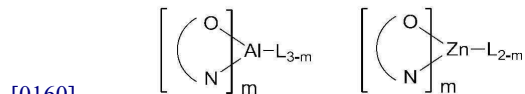
[0154] 본 발명의 어떤 구체예에서 상기 유기 EL 소자의 상기 발광층은 바람직하게는 발광 물질로서 적어도 금속 복합체를 함유하고, 도판트 물질로서 상기 금속 복합체를 사용하는 호스트 물질을 함유할 수 있다. 상기 호스트 물질의 예시는 특별히 제한되지 않고, 상기 호스트의 삼중항 에너지가 상기 도판트의 그것보다 큰 한 어떠한 금속 복합체 또는 유기 화합물도 사용될 수 있다.

[0155] 호스트로서 사용되는 금속 복합체의 예시는 바람직하게는 다음 일반식을 가진다:



[0157] M은 금속; (Y^3-Y^4) 은 두자리 리간드이고, Y^3 및 Y^4 는 독립적으로 C, N, O, P, 및 S로부터 선택되고; L은 보조 리간드; m은 1 내지 상기 금속에 부착될 수 있는 리간드의 최대수인 정수 값; 및 m+n은 상기 금속에 부착될 수 있는 리간드의 최대수이다.

[0159] *하나의 양상에서, 상기 금속 복합체는 다음과 같다:



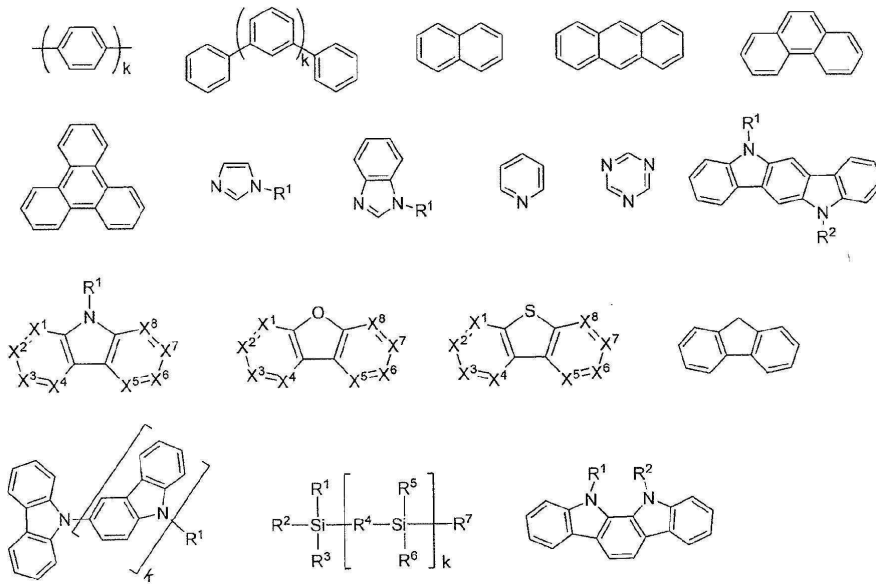
[0161] (O-N)은 두자리 리간드이고, 원자 O 및 N에 배위결합된 금속을 가진다.

[0162] 또다른 양상에서, M은 Ir 및 Pt로부터 선택된다.

[0163] 추가의 양상에서, (Y^3-Y^4) 은 카르벤 리간드이다.

[0164] 호스트로서 사용되는 유기 화합물의 예시는 방향족 탄화수소 시클릭 화합물 가령 벤젠, 바이페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페날렌, 페난트렌, 플루오렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 아줄렌으로 구성된 그룹; 방향족 헤테로시클릭 화합물 가령 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 푸란, 티오펜, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카바졸, 인돌로카바졸, 피리딘인돌, 피롤로디피리딘, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 옥사진, 옥사티아진, 옥사디아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 인독사진, 벤족사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 시놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 잔텐, 아크리딘, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘, 티에노디피리딘, 벤조셀레노페노피리딘, 및 셀레노페노디피리딘으로 구성된 그룹; 및 상기 방향족 탄화수소 시클릭 기 및 상기 방향족 헤테로시클릭 기로부터 선택된 같은 타입 또는 다른 타입의 기이고 서로 직접 또는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 실리콘 원자, 인 원자, 붕소 원자, 사슬 구조 단위 및 상기 지방족 시클릭 기 중 적어도 하나를 통해 결합되어 있는 2 내지 10 시클릭 구조 단위로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 여기서 각각의 기는 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알킬닐, 아릴알킬, 헤테로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되는 치환기에 의해 추가로 치환된다.

[0165] 하나의 양상에서, 상기 호스트 화합물은 분자 내에 다음 기 중 적어도 하나를 함유한다:



[0166]

[0167] R¹ 내지 R⁷은 독립적으로 수소, 듀테륨, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 헤테로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 아릴 또는 헤테로아릴일 때는, 위에서 언급된 Ar의 정의와 유사한 정의를 가진다.

[0168] k은 0 내지 20의 정수이다.

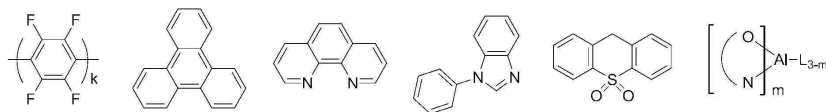
[0169] X¹ 내지 X⁸은 CH 또는 N로부터 선택된다.

[0170] HBL:

[0171] 정공 차단층 (HBL)은 상기 발광층을 떠나는 정공 및/또는 엑시톤의 갯수를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 소자 내 그러한 차단층의 존재는 차단층이 결여된 유사한 소자와 비교하여 실질적으로 더 높은 효율을 유발할 수 있다. 또한, 차단층은 OLED의 소정의 영역으로의 방출을 구속하기 위해 사용될 수 있다.

[0172] 하나의 양상에서, HBL에서 사용되는 본 화합물은 위에서 기술된 호스트로서 사용되는 것과 같은 분자를 함유한다.

[0173] 또다른 양상에서, HBL에서 사용되는 본 화합물은 분자 내에 다음 기 중 적어도 하나를 함유하고:



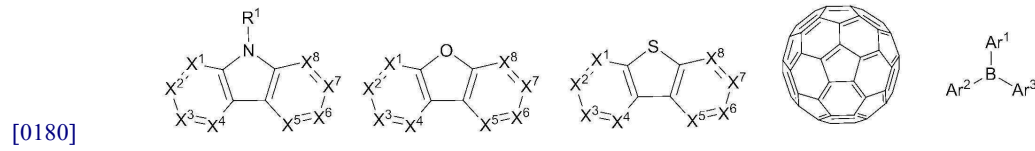
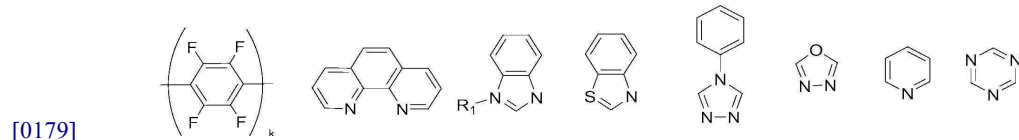
[0174]

[0175] k은 0 내지 20의 정수이고; L은 보조 리간드이고, m은 1 내지 3의 정수이다.

[0176] ETL:

[0177] 전자 수송 층 (ETL)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송 층은 진성(intrinsic)이거나 (도핑되지 않음), 또는 도핑될 수 있다. 도핑은 전도성을 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 상기 ETL 물질의 예시는 특별히 제한되지 않고, 전자를 수송하기 위해 전형적으로 사용되는 한 어떠한 금속 복합체 또는 유기 화합물도 사용될 수 있다.

[0178] 하나의 양상에서, ETL에서 사용되는 본 화합물은 분자 내에 다음 기 중 적어도 하나를 함유한다:



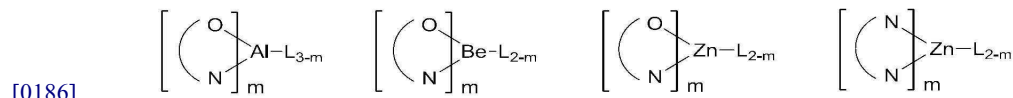
[0181] R¹은 수소, 디테름, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 헤테로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 아릴 또는 헤테로아릴일 때는, 위에서 언급된 Ar의 정의와 유사한 정의를 가진다.

[0182] Ar¹ 내지 Ar³는 위에서 언급된 Ar의 정의와 유사한 정의를 가진다.

[0183] k은 0 내지 20의 정수이다.

[0184] X¹ 내지 X⁸은 CH 또는 N로부터 선택된다.

[0185] 또다른 양상에서, ETL에서 사용되는 상기 금속 복합체는 다음 일반식을 함유하지만, 이에 제한되지는 않는다:

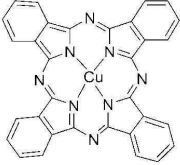
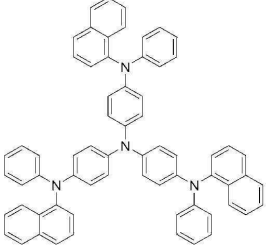
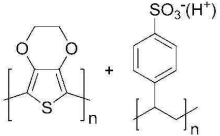


[0187] (O-N) 또는 (N-N)은 원자 O, N 또는 N, N에 배위결합된 금속을 가지는 두자리 리간드이고; L은 보조 리간드; m은 1 내지 상기 금속에 부착될 수 있는 리간드의 최대수인 정수 값이다.

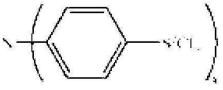
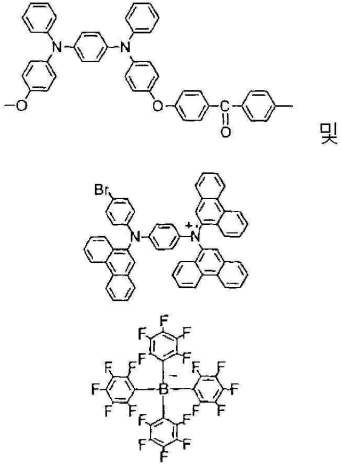
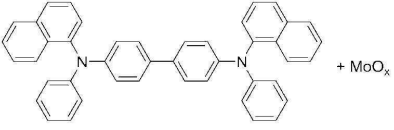
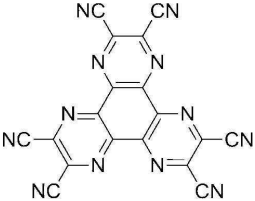
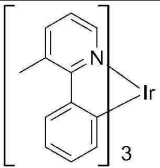
[0188] OLED 소자의 각각의 층에서 사용되는 어떠한 상기한 화합물에서, 상기 수소 원자는 부분적으로 또는 완전히 중 수소화될 수 있다.

[0189] 본 명세서에서 개시된 물질에 대해 부가적으로 및/또는 이와 조합하여, 많은 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 호스트 물질, 도판트 물질, 엑시톤(exiton)/정공 차단층 물질, 전자 수송 및 전자 주입 물질이 OLED에서 사용될 수 있다. 본 명세서에서 개시된 물질과 조합하여 OLED에서 사용될 수 있는 물질의 비-제한적 예시를 아래에서 표 1에 나열한다. 표 1은 물질의 비-제한적 부류, 각 부류에 대한 화합물의 비-제한적 예시, 및 상기 물질을 개시하는 참고문헌을 나열한다.

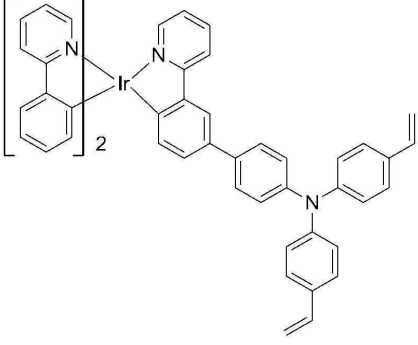
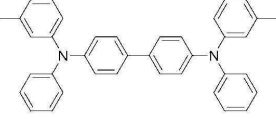
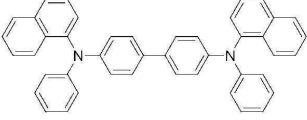
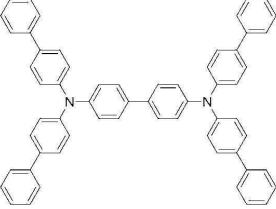
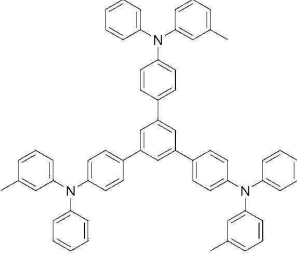
[0190] [표 1]

물질	물질의 예시	간행물
정공 주입 물질		
프탈로시아닌 및 포르피린 화합물		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
스타버스트(Starburst) 트리아릴아민		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 플루오로탄화수소 중합체	$\left[\text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
전도성 중합체 (예를 들면, PEDOT:PSS, 다중아닐린, 다중티오펜)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683

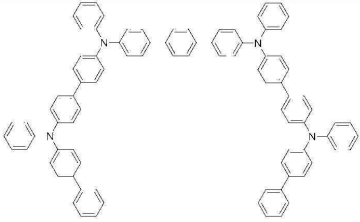
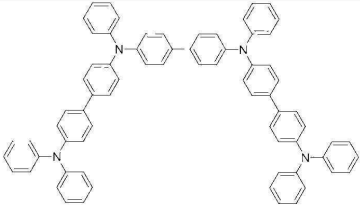
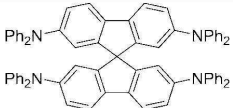
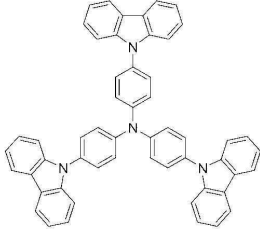
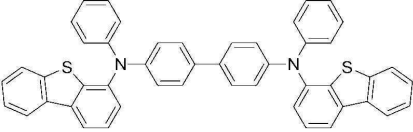
[0191]

<p>포스폰산 및 실란 SAMs</p>		<p>US20030162053</p>
<p>트리아릴아민 또는 전도성 도판트를 가지는 다중티오펜 중합체</p>		<p>EA01725079A1</p>
<p>금속 옥사이드와 복합체를 이루는 아릴아민 가령 몰리브데늄 및 텅스텐 옥사이드</p>		<p>SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009</p>
<p>p-타입 반전도성 유기 복합체</p>		<p>US20020158242</p>
<p>금속 유기금속 복합체</p>		<p>US20060240279</p>

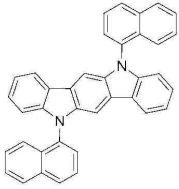
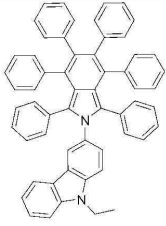
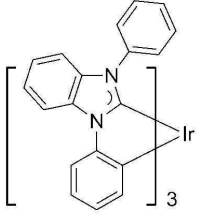
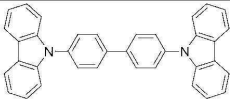
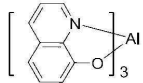
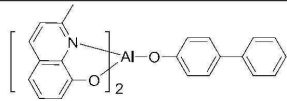
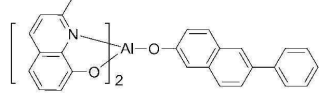
[0192]

<p>가교결합가능한 화합물</p>		<p>US20080220265</p>
<p>정공 수송 물질</p>		
<p>트리아릴아민 (예를 들면, TPD, α-NPD)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)</p>
		<p>US5061569</p>
		<p>EP650955</p>
		<p>J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)</p>

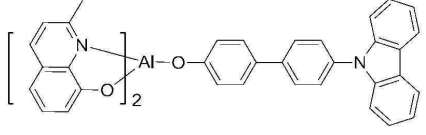
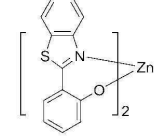
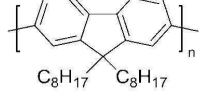
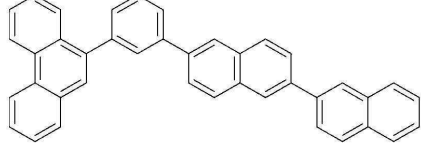
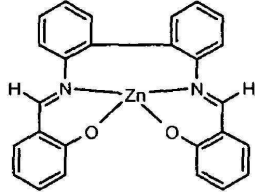
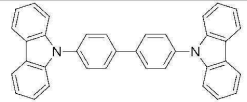
[0193]

		<p>Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)</p>
		<p>Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)</p>
<p>스피로플루오렌 코어 상의 트리아릴아민</p>		<p>Synth. Met. 91, 209 (1997)</p>
<p>아릴아민 카바졸 화합물</p>		<p>Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572</p>
<p>(디)벤조티오펜/(디)벤조푸 란을 가지는 트리아릴아민</p>		<p>US20070278938, US20080106190</p>

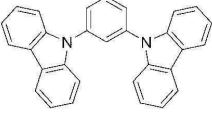
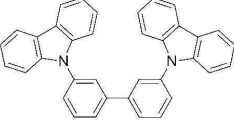
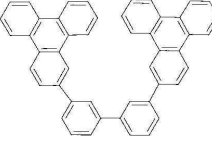
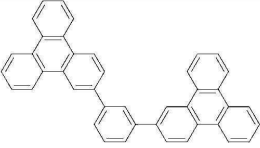
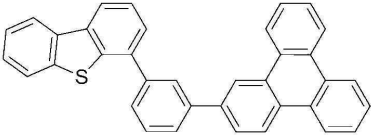
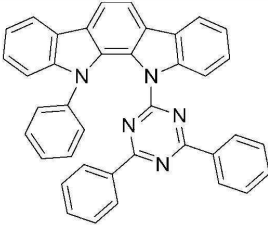
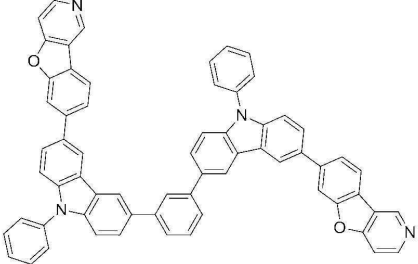
[0194]

인돌로카바졸		Synth. Met. 111, 421 (2000)
이소인돌 화합물		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
금속 카르벤 복합체		US20080018221
인광 OLED 호스트 물질		
적색 호스트		
아릴카바졸		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
금속 8-하이드록시퀴놀레이트 (예를 들면, Alq ₃ , BALq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551

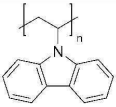
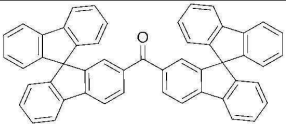
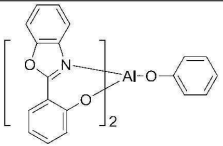
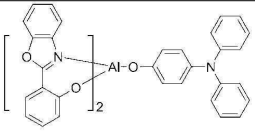
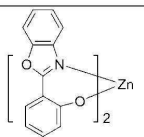
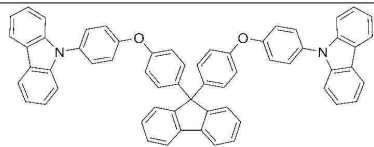
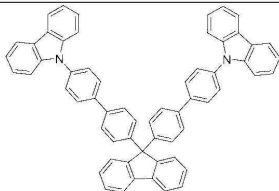
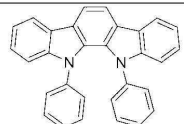
[0195]

		<p>WO2006072002</p>
<p>금속 페녹시벤조티아졸 화합물</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)</p>
<p>공액 올리고머 및 중합체 (예를 들면, 다중플루오렌)</p>		<p>Org. Electron. 1, 15 (2000)</p>
<p>방향족 융합된 링</p>		<p>WO2009066779, WO2009066778, WO2009063833, US20090045731, US20090045730, WO2009008311, US20090008605, US20090009065</p>
<p>아연 복합체</p>		<p>WO2009062578</p>
<p>녹색 호스트</p>		
<p>아릴카바졸</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)</p>

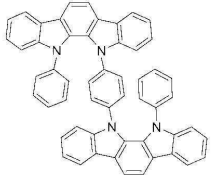
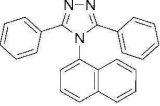
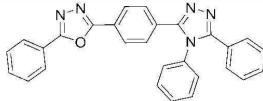
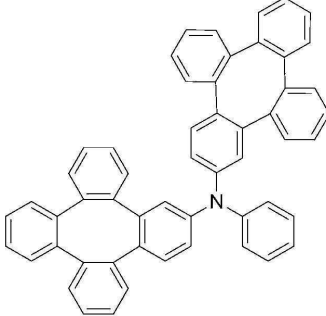
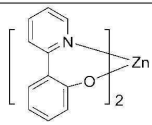

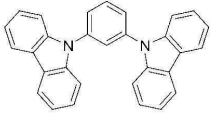
[0196]

		US20030175553
		WO2001039234
아릴트리페닐렌 화합물		US20060280965
		US20060280965
		WO2009021126
도너 엑셉터 타입 분자		WO2008056746
아자-카바졸/DBT/DBF		JP2008074939

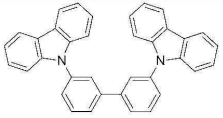
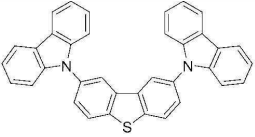
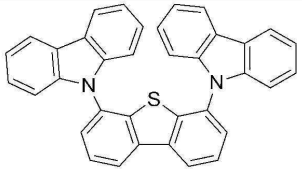
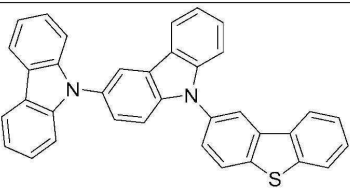
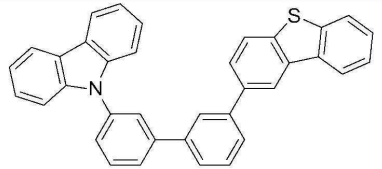
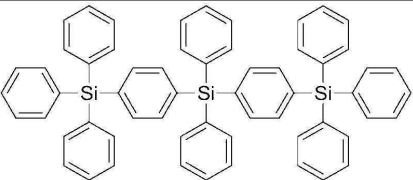
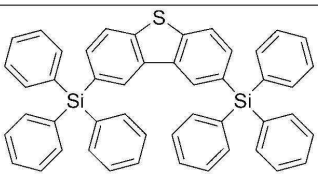
[0197]

<p>중합체 (예를 들면, PVK)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)</p>
<p>스피로플루오렌 화합물</p>		<p>WO2004093207</p>
<p>금속 페녹시벤조옥사졸 화합물</p>		<p>WO2005089025</p>
		<p>WO2006132173</p>
		<p>JP200511610</p>
<p>스피로플루오렌-카바졸 화합물</p>		<p>JP2007254297</p>
		<p>JP2007254297</p>
<p>인돌로카바졸</p>		<p>WO2007063796</p>

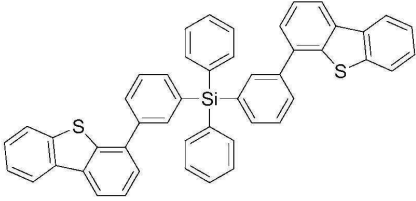
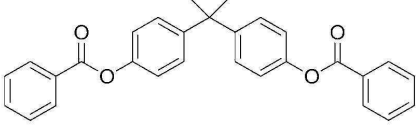
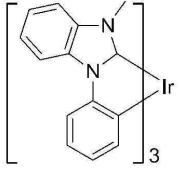
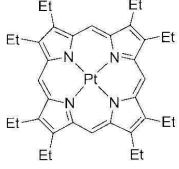
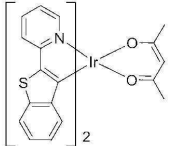
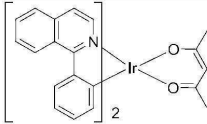
[0198]

		WO2007063754
5-원 링 전자 결핍 헤테로사이클 (예를 들면, 트리아졸, 옥사디아졸)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
테트라페닐렌 복합체		US20050112407
금속 페녹시피리딘 화합물		WO2005030900
금속 배위 복합체 (예를 들면, N^N 리간드를 가지는 Zn, Al)		US20040137268, US20040137267
청색 호스트		
아릴카바졸		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)

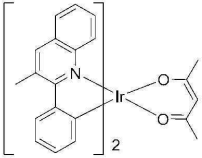
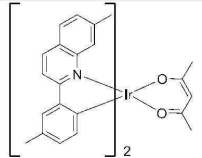
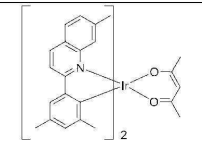
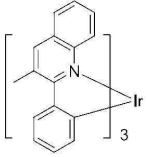
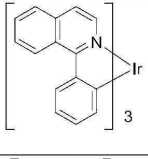
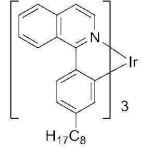
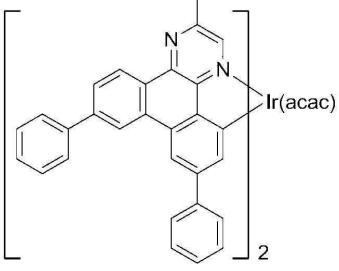
[0199]

		US20070190359
디벤조티오펜/디벤조푸란-카바졸 화합물		WO2006114966, US20090167162
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202, US20090017330
실리콘 아릴 화합물		US20050238919
		WO2009003898

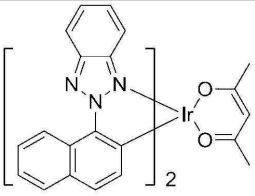
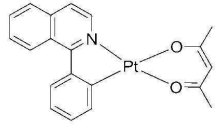
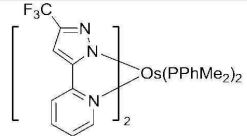
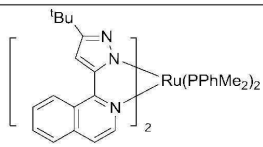
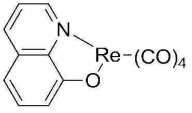
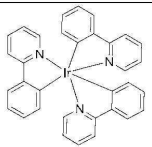
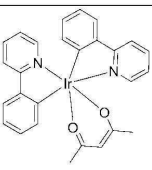
[0200]

<p>실리콘/게르마늄 아릴 화합물</p>		<p>EP2034538A</p>
<p>아릴 벤조일 에스테르</p>		<p>WO2006100298</p>
<p>고 삼중항 금속 유기금속 복합체</p>		<p>US7154114</p>
<p>인광 도판트</p>		
<p>적색 도판트</p>		
<p>중금속 포르피린 (예를 들면, PtOEP)</p>		<p>Nature 395, 151 (1998)</p>
<p>이리듐(III) 유기금속 복합체</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)</p>
		<p>US2006835469</p>

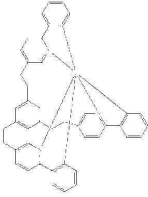
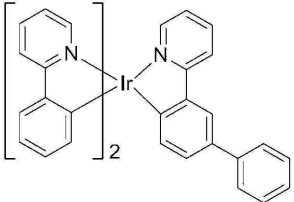
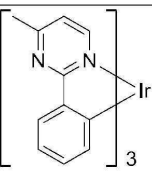
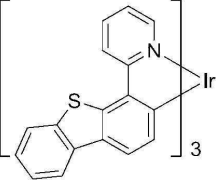
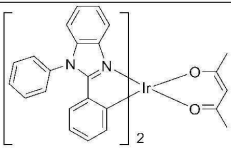
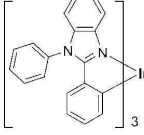
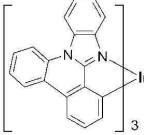
[0201]

		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194
		US20070087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991

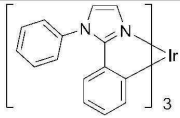
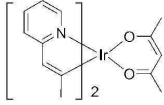
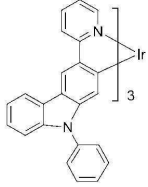
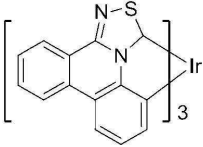
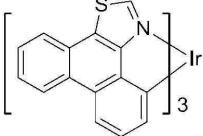
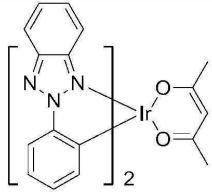
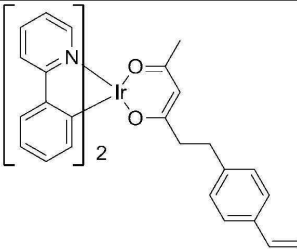
[0202]

		WO2008101842
백금(II) 유기금속 복합체		WO2003040257
오스뮴(III) 복합체		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
루테튬(II) 복합체		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
레늄 (I), (II), 및 (III) 복합체		US20050244673
녹색 도판트		
이리듐(III) 유기금속 복합체	 및 그의 유도체	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US20020034656

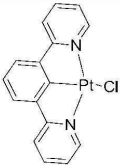
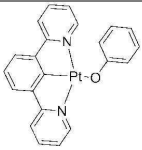
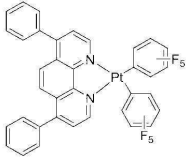
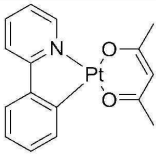
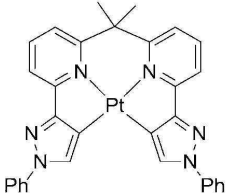
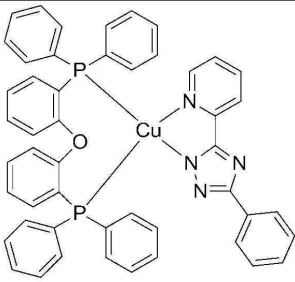
[0203]

		US7332232
		US20090108737
		US20090039776
		US6921915
		US6687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359

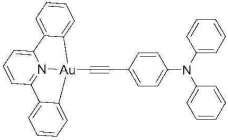
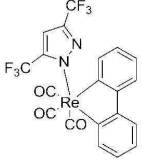
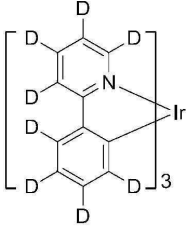
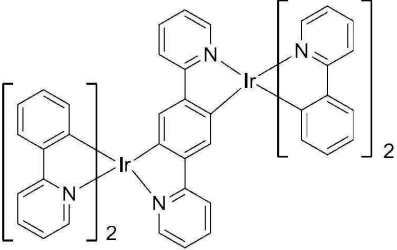
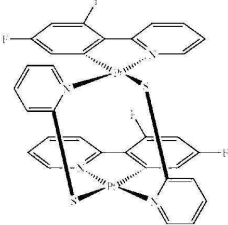
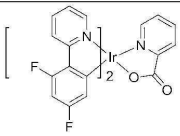
[0204]

		US 20060008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
중합성 금속 유기금속 화합물에 대한 단량체		US7250226, US7396598

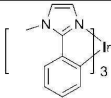
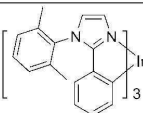
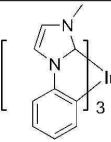
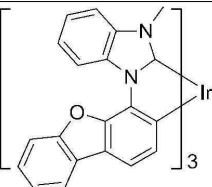
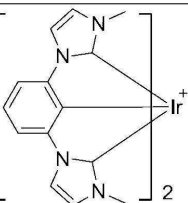
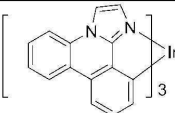
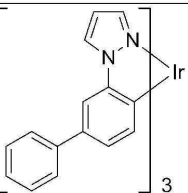
[0205]

<p>다중자리 리간드를 포함하는 Pt(II) 유기금속 복합체</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)</p>
		<p>Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)</p>
		<p>Chem. Lett. 34, 592 (2005)</p>
		<p>WO2002015645</p>
		<p>US20060263635</p>
<p>Cu 복합체</p>		<p>WO2009000673</p>

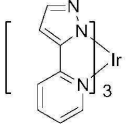
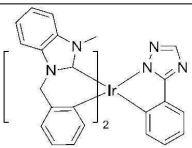
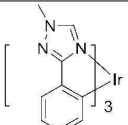
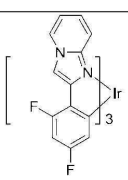
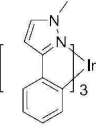
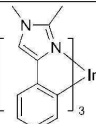
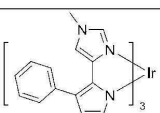
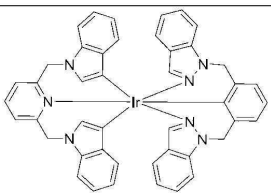
[0206]

<p>금 복합체</p>		<p>Chem. Commun. 2906 (2005)</p>
<p>레늄(III) 복합체</p>		<p>Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)</p>
<p>중수소화된 유기금속 복합체</p>		<p>US20030138657</p>
<p>두 개 이상의 금속 중심을 가지는 유기금속 복합체</p>		<p>US20030152802</p>
<p>청색 도판트</p>		<p>US7090928</p>
<p>이리듐(III) 유기금속 복합체</p>		<p>WO2002002714</p>

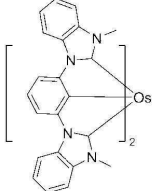
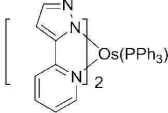
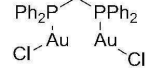
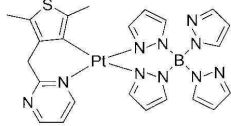
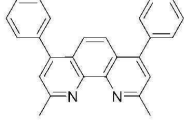
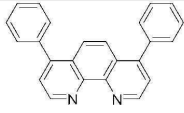
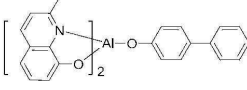
[0207]

		WO2006009024
		US20060251923
		US7393599, WO2006056418, US20050260441, WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359, US20080297033
		US7338722

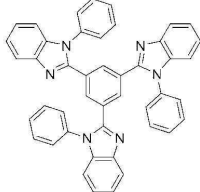
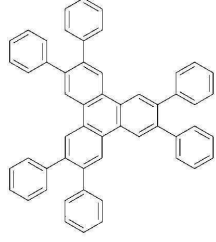
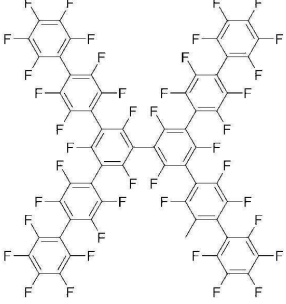
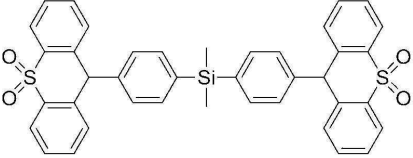
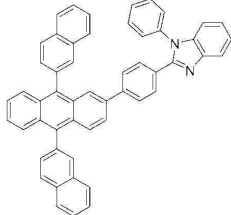
[0208]

		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742

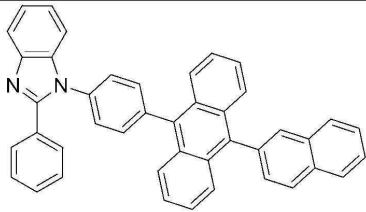
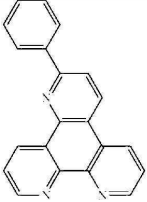
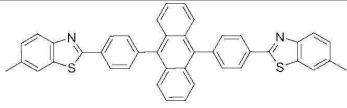
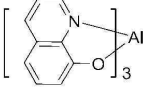
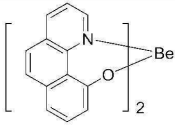
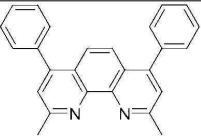
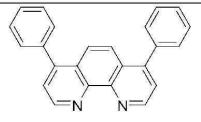
[0209]

<p>오스뮴(II) 복합체</p>		<p>US7279704</p>
		<p>Organometallics 23, 3745 (2004)</p>
<p>금 복합체</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)</p>
<p>백금(II) 복합체</p>		<p>WO2006098120, WO2006103874</p>
<p>엑시톤/정공 차단층 물질</p>		
<p>바소큐프로인 화합물 (예를 들면, BCP, BPhen)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)</p>
		<p>Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)</p>
<p>금속 8-하이드록시퀴놀레이트 (예를 들면, BAlq)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)</p>

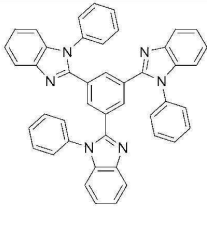
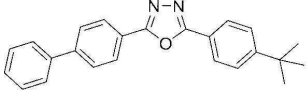
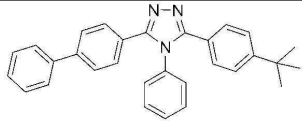
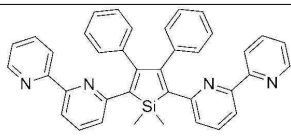
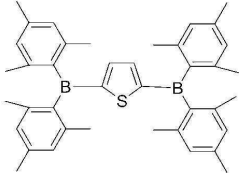
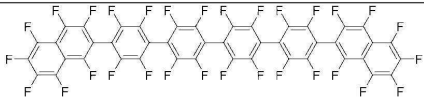
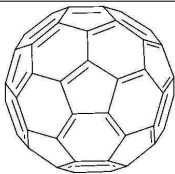
[0210]

<p>5-원 링 전자 결핍 헤테로사이클 가령 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)</p>
<p>트리페닐렌 화합물</p>		<p>US20050025993</p>
<p>불소화 방향족 화합물</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)</p>
<p>페노티아진-S-옥사이드</p>		<p>WO2008132085</p>
<p>전자 수송 물질</p>		
<p>안트라센-벤조이미다졸 화합물</p>		<p>WO2003060956</p>

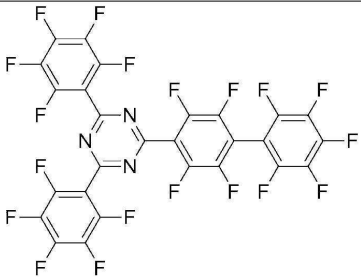
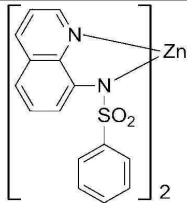
[0211]

		US20090179554
아자 트리페닐렌 유도체		US20090115316
안트라센-벤조티아졸 화합물		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
금속 8- 하이드록시퀴놀레이트 (예를 들면, Alq ₃ , Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
금속 하이드록시베노퀴놀레이 트		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
바소큐프로인 화합물 가령 BCP, BPhen, 등		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)

[0212]

<p>5-원 링 전자 결핍 헤테로사이클</p> <p>(예를 들면, 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)</p>
		<p>Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)</p>
		<p>Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)</p>
<p>실릴 화합물</p>		<p>Org. Electron. 4, 113 (2003)</p>
<p>아릴보란 화합물</p>		<p>J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)</p>
<p>불소화 방향족 화합물</p>		<p>J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)</p>
<p>플레렌 (예를 들면, C60)</p>		<p>US20090101870</p>

[0213]

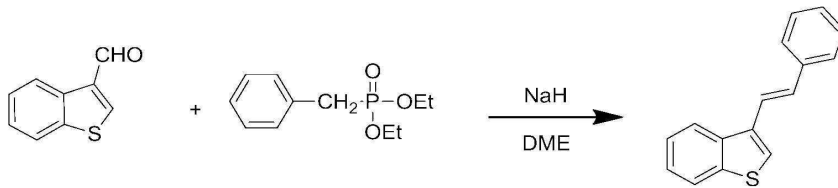
<p>트리아진 복합체</p>		<p>US20040036077</p>
<p>Zn (N^N) 복합체</p>		<p>US6528187</p>

[0214]

[0216] 실험

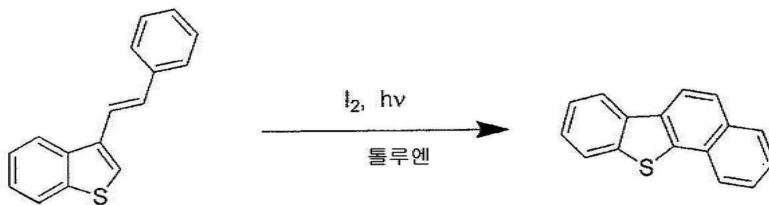
[0217] 화합물 실시예

[0218] 실시예 1. 5-(3-(트리페닐렌-2-일)페닐)벤조[b]나프토[2,1-d]티오펜의 합성 (또는 화합물 69S).



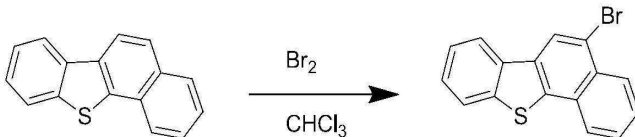
[0219]

[0220] 3-스티릴벤조[b]티오펜의 합성. 이 합성은 Journal of Heterocyclic Chemistry, 18(5), 967-72, 1981에 기초한다. NaH (1.3 g, 28 mmol)을 50 mL의 1,2-디메톡시에탄 내 3-카르보알데히드벤조[b]티오펜 (4.27 g, 25 mmol), 디에틸 벤질포스포네이트 (5.76 g, 25 mmol)의 혼합물에 0 °C에서 N₂ 하에서 부가하고 15분 동안 0 °C에서 및 3 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물을 이후 얼음 물 내로 붓고 여과하였다. 상기 여과로부터의 고체를 에탄올로부터 재결정화하여 수율 4.5 g의 소정의 생성물을 황색 고체로서 얻었다.



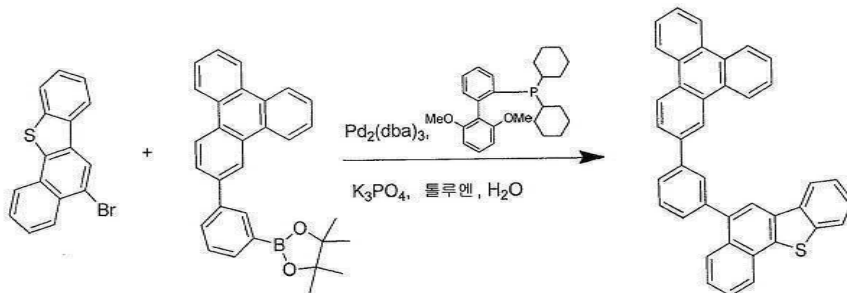
[0221]

[0222] 벤조[b]나프타[2,1-d]티오펜의 합성. 3-스티릴벤조[b]티오펜 (13.8 g, 58 mmol), I₂ (0.13 g, 3 mmol) 및 1.1 L의 톨루엔을 광 반응 플라스크 내에 부가하였다. 상기 혼합물을 6시간 동안 교반하면서 수은 램프로 조사하였다. 상기 혼합물을 이후 농축하고 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다 (헥산 내 15% EtOAc). 상기 생성물을 추가로 메탄올 내 20% EtOAc로부터 재결정화하여 12.9 g의 순수한 생성물을 얻었다.



[0223]

[0224] 5-브로모벤조[b]나프토[2,1-d]티오펜의 합성. ~50 mL CHCl₃ 내 Br₂ (1.53 g, 9.4 mmol)을 300 mL의 CHCl₃ 내 벤조[b]나프타[2,1-d]티오펜 (2.2 g, 9.4 mmol)의 용액에 실온에서 한방울씩 부가하였다. 상기 혼합물을 22시간 동안 교반하였다. 반응을 수성 Na₂SO₃에 의해 퀀칭하였다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산 내 50% CH₂Cl₂) 및 최소 양의 메탄올 및 헥산으로 세척 작업 후, 2.8 g의 생성물을 얻었다.



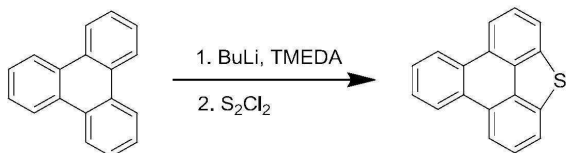
화합물 69S

[0225]

[0226] 화합물 69S의 합성. 5-브로모벤조[b]나프토[2,1-d]티오펜 (1.45 g, 4.6 mmol), 4,4,5,5-테트라메틸-2-(3-(트리페닐렌-2-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 (2.4 g, 5.58 mmol), K₃PO₄ (5.85 g, 27.6 mmol), 100 mL의 톨루엔 및

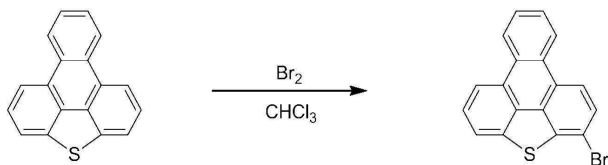
10 mL의 물의 혼합물을 N₂로 15분 동안 발포시켰다. 이후 Pd₂(dba)₃ (212 mg, 0.23 mmol) 및 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐 (378 mg, 0.92 mmol)을 부가하였다. 상기 혼합물을 N₂로 다시 20분 동안 발포시키고 이후 밤새 환류시켰다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (40% CH₂Cl₂ 헥산 내) 작업 후, 2.2 g의 생성물을 백색 고체로서 얻었다. 화합물 4S은 77 K에서 2-메틸THF 내에서 491 nm의 삼중항 에너지를 나타내었다.

[0227] 실시예 2. 7-(3-(트리페닐렌-2-일)페닐)트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜의 합성 (또는 화합물 67S).



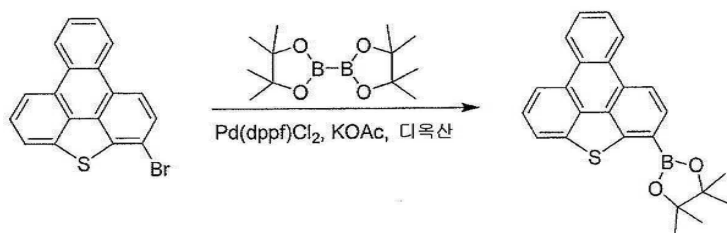
[0228]

[0229] **트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜의 합성.** 농축기 및 두 개의 고무 격막을 장착한 오븐-건조 3-목 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 캐놀라를 통해 100 mL의 건조 헥산을 부가하였다. 상기 플라스크를 아세톤/건조 얼음 배쓰를 사용하여 -50 °C까지 냉각하였다. TMEDA (3.3 mL, 21.0 mmol)을 시린지를 통해 부가하고, 뒤이어 시린지를 통해 n-BuLi (1.6 M, 13.7 mL, 21.9 mmol)을 부가하였다. 상기 용액을 실온까지 가온되도록 방치하였다. 30분 동안 교반 후, 트리페닐렌 (1.0 g, 4.38 mmol)을 부가하고 N₂ 하에서 환류가열하였다. 상기 혼합물은 어두운 적색이 되었고 3시간 동안 환류하였다. S₂Cl₂ (0.9 mL, 10.95 mmol)을 상기 냉각된 용액에 부가하였다. 격렬한 반응이 일어났고, 뒤이어 고체 침전이 일어났다. 물을 이후 부가하고 상기 혼합물을 CH₂Cl₂로 두 번 추출하였다. 상기 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하고, 증발시키고 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산 내 0-2.5% CH₂Cl₂)에 의해 정제하였다. 0.5 g의 트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜을 수집하였다.



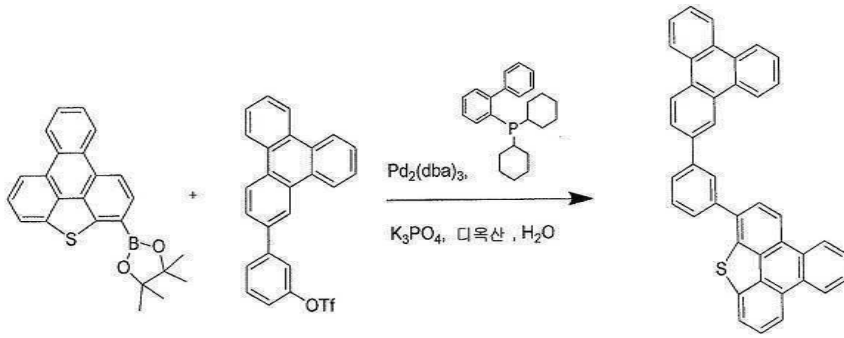
[0230]

[0231] **7-브로모트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜의 합성.** 트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜 (1.5 g, 5.8 mmol)을 100 mL의 클로로포름 내에 용해시켰다. Br₂을 반응 용액 내로 천천히 부가하였다. 반응물을 실온에서 3일 동안 교반한 후, 상기 혼합물을 셀라이트 플러그를 통해 여과하고 CH₂Cl₂에 의해 세척하였다. 상기 조합한 여과물을 농축하여 2.2 g의 7-브로모트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜을 얻었고 이를 다음 단계에 대해 추가 정제 없이 사용하였다.



[0232]

[0233] **4,4,5,5-테트라메틸-2-(트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜-3-일)-1,3,2-디옥사보롤란의 합성.** 7-브로모트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜 (2.2 g, 6.5 mmol), KOAc (1.6 g, 20 mmol) 및 300 mL의 디옥산의 혼합물을 25분 동안 N₂로 발포시켰다. 이후 Pd(dppf)Cl₂ (0.16 g, 0.2 mmol)을 부가하고 상기 혼합물을 N₂로 다시 25분 동안 발포시켰다. 반응물을 90 °C까지 밤새 가열하였다. 상기 혼합물을 이후 온도까지 냉각하고, 셀라이트 플러그를 통해 여과하고 CH₂Cl₂에 의해 세척하였다. 상기 조합한 여과물을 농축하였다. 크루드 생성물을 용리액으로서 실리카겔 실리카 칼럼 크로마토그래피 (헥산 내 3% EtOAc)에 의해 정제하여 0.25 g의 생성물을 얻었다.



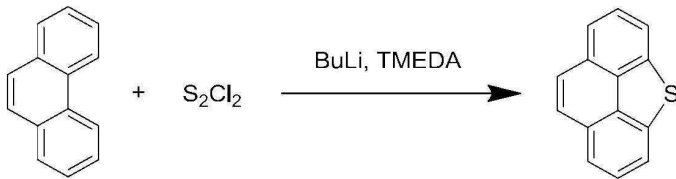
화합물 67S

[0234]

[0235] **화합물 67S의 합성.** 4,4,5,5-테트라메틸-2-(트리페닐레노[1,12-bcd]티오펜-7-일)-1,3,2-디옥사보롤란 (0.24 g, 0.62 mmol), 3-(트리페닐렌-2-일)페닐 트리플루오로메탄설포네이트 (0.26 g, 0.57 mmol), K_3PO_4 (0.36 g, 1.7 mmol), 디옥산 (30 mL) 및 물 (3 mL)의 혼합물을 N_2 로 1시간 동안 발포시켰다. 이후 $Pd_2(dba)_3$ (5.2 mg, 0.0057 mmol) 및 (바이페닐-2-일)디시클로헥실포스핀 (8 mg, 0.023 mmol)을 부가하고 상기 혼합물을 N_2 로 다시 15분 동안 발포시켰다. 실온에서 밤새 교반 후, 부가적 $Pd_2(dba)_3$ (5.2 mg, 0.0057 mmol) 및 (바이페닐-2-일)디시클로헥실포스핀 (8 mg, 0.023 mmol)을 부가하였다. 반응물을 실온에서 3일 동안 교반하였다. 침전물을 여과에 의해 수집하고 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산 내 0-40%의 CH_2Cl_2)에 의해 정제하여 50 mg의 생성물을 백색 고체로서 얻었고, 이 고체는 77 K에서 2-메틸THF 내에서 490 nm의 삼중항 에너지를 나타내었다.

[0236]

실시예 3. 페난트로[4,5-bcd]티오펜의 합성

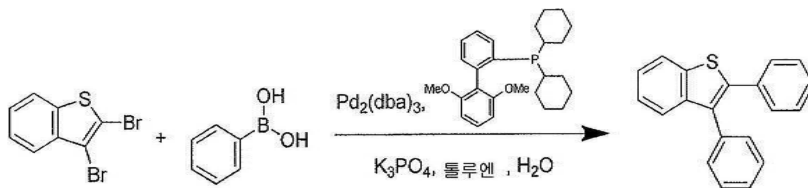


[0237]

[0238] 상기 합성은 Heteroatom Chemistry, 5(2), 113-19, 1994에 기초한다. 농축기 및 점적 피펫을 장착한 오븐-건조 3-목 1L 둥근 바닥 플라스크에 페난트렌 (5.7 g, 32 mmol) 및 220 mL의 건조 헥산을 부가하였다. TMEDA (24 mL, 160 mmol)을 부가하고, 뒤이어 n-BuLi (1.6 M, 100 mL, 160 mmol)을 한방울씩 점적 피펫을 통해 부가하였다. 상기 용액을 3시간 동안 N_2 하에서 환류가열하였다. 반응 혼합물을 얼음 배스 내에서 냉각하고 S_2Cl_2 (6.4 mL, 80.0 mmol)을 천천히 부가하였다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 교반되도록 방치하였다. 물 및 CH_2Cl_2 을 부가하고 층을 분리하였다. 수층을 CH_2Cl_2 로 추출하였다. 상기 유기 추출물을 $MgSO_4$ 상에서 건조하고, 여과하고, 증발시켰다. 상기 물질을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 (헥산 내 0-10% CH_2Cl_2) 황으로 오염된 2.3 g의 회백색 고체를 얻었다. 헥산으로 용리하는 추가의 칼럼 크로마토그래피에 의해 0.42 g의 순수한 물질을 얻었다. 페난트로[4,5-bcd]티오펜은 77 K에서 2-메틸THF 내에서 508 nm의 삼중항 에너지를 나타내었다.

[0239]

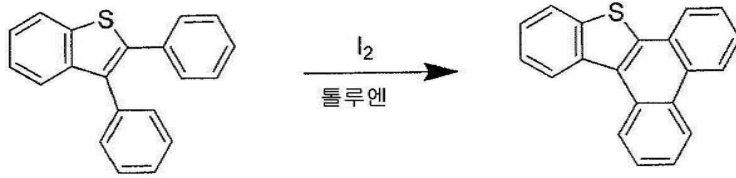
실시예 4. 벤조[b]페난트로[9,10-d]티오펜의 합성



[0240]

[0128]상기 합성은 Tetrahedron, 37(1), 75-81, 1981에 기초한다. 500 mL 3-목 둥근 바닥 플라스크에 2,3-디브로모벤조[b]티오펜 (5.0 g, 17.12 mmol), 페닐보론산 (5.2 g, 42.81 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐 (281 mg, 0.68 mmol), K_3PO_4 (11.8 g, 51.36 mmol), 150 mL의 톨루엔 및 5 mL의 물을 부가하였

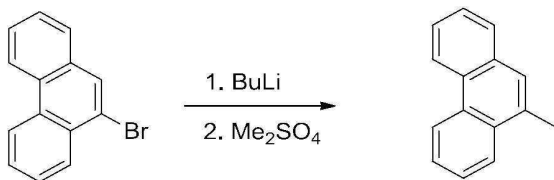
다. N₂를 직접 상기 플라스크 내로 20분 동안 발포시켰다. Pd₂(dba)₃ (157 mg, 0.171 mmol)을 반응 혼합물에 부가하였고 이를 이후 5시간 동안 환류가열하였다. 물을 상기 냉각된 반응 혼합물에 부가하였고 층을 분리하였다. 수층을 두 번 CH₂Cl₂로 추출하였고 상기 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하고, 증발시켜 적색 오일을 얻었고, 이를 건조하여 5.71 g의 적색 고체를 얻었다. 상기 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 (헥산 내 10-20% CH₂Cl₂) 4.81 g의 생성물을 백색 고체로서 얻었다.



[0242]

[0243] 광반응기에 2,3-디페닐벤조[b]티오펴 (4.81 g, 16.8 mmol) 및 800 mL 톨루엔을 넣었다. 상기 용액을 중간 압력 수은 램프를 사용하여 12시간 동안 조사하였다. 상기 용매를 증발시키고 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다 (헥산 내 0-20%의 EtOAc). 생성물을 수집하고 헥산으로부터 재결정화하여 (초기에 상기 물질을 용해하기 위해 소량의 EtOAc과 함께) 1.61 g의 생성물을 회색 고체로서 얻었다. 벤조[b]페난트로[9,10-d]티오펴은 77 K에서 2-메틸THF 내에서 488 nm의 삼중항 에너지를 나타내었다.

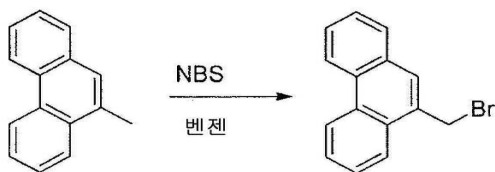
[0244] **실시예 5. 벤조[b]트리페닐레노[2,1-d]티오펴의 합성**



[0245]

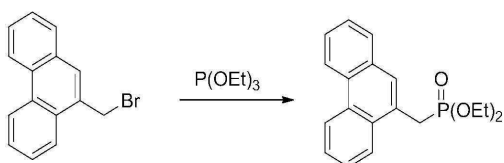
[0246] 이 합성은 Journal of Heterocyclic Chemistry, 21(6), 1775-9, 1984에 기초한다.

[0247] **9-메틸페난트렌의 합성.** 9-브로모페난트렌 (27 g, 102 mmol)를 400 mL의 건조 에테르 내에 용해시키고 -78 °C까지 냉각하였다. 170 mL의 BuLi (1.6 M 헥산 내)을 천천히 이 용액 내에 45분 내에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온까지 데웠다. 상기 혼합물을 이후 실온에서 2시간 동안 교반하고 이후 다시 -78 °C까지 냉각하고 에테르 내 Me₂SO₄ (17.6 g, 133 mmol)를 천천히 부가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 10시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 15% HCl 수성 용액 내로 붓고 CH₂Cl₂로 추출하고MgSO₄ 상에서 건조하였다. 상기 용매를 증발시켜 잔사를 얻었고 이를 헥산으로부터 재결정화하여 수율 14.2 g의 생성물을 백색 고체로서 얻었다.



[0248]

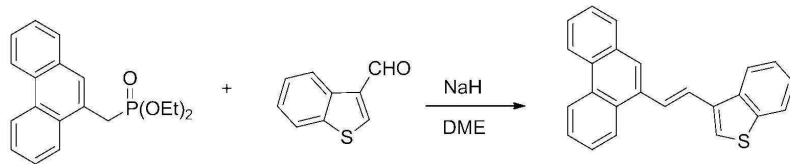
[0249] **9-(브로모메틸)페난트렌의 합성.** 210 mL의 벤젠 내 9-메틸페난트렌 (14.2 g, 74 mmol), 벤조일 퍼옥사이드 (40 mg, 0.16 mmol) 및 NBS (13.3 g, 74.6 mmol)의 혼합물을 5시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 0 °C까지 냉각하고 침전된 상기 숙신이미드를 여과에 의해 제거하였다. 상기 여과물을 15% NaOH에 의해 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고 농축하여 18 g의 생성물을 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계를 위해 사용하였다.



[0250]

[0251] **디에틸 (페난트렌-9-일메틸)포스포네이트의 합성.** 9-(브로모메틸)페난트렌 (18 g, 66.4 mmol) 및 트리에틸 포스

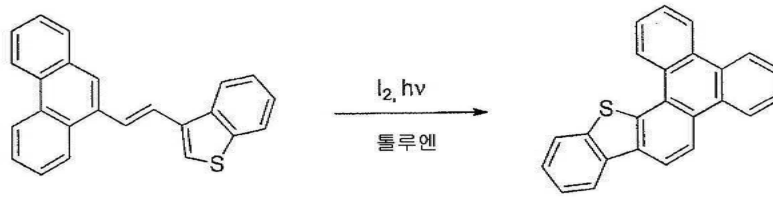
파이트 (10.7 g)를 혼합하고 150 °C까지 N₂ 하에서 4시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 농축하고 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 12 g의 생성물을 얻었다.



[0252]

[0253]

3-(2-(페난트렌-9-일)비닐)벤조[b]티오펜의 합성. 디에틸(페난트렌-9-일메틸)포스포네이트 (11 g, 33.5 mmol) 및 3-카르보알데히드벤조[b]티오펜 (5.5 g, 33.5 mmol)을 250 mL의 1,2-디메톡시에탄 내에 용해시켰다. 상기 혼합물을 0 °C까지 냉각하고 NaH (6 g, 150 mmol)을 조금씩 부가하였다. 반응 혼합물을 실온까지 데우고 2.5시간 동안 환류가열하였다. 반응 혼합물을 농축하고 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 (헥산 내 30% CH₂Cl₂) 6 g의 생성물을 얻었다.



[0254]

[0255]

벤조[b]트리페닐레노[2,1-d]티오펜의 합성. 3-(2-(페난트렌-9-일)비닐)벤조[b]티오펜 (0.5 g, 1.5 mmol), I₂ (38 mg, 0.15 mmol) 및 250 mL의 톨루엔을 광 반응기 내에 충전하였다. 반응 혼합물을 3.5시간 동안 수은 램프로 조사하였다. 반응 혼합물을 농축하여 잔사를 얻었고 이를 실리카겔 크로마토그래피 (헥산 내 10% CH₂Cl₂)에 의해 정제하여 0.3 g의 생성물을 얻었다. 벤조[b]트리페닐레노[2,1-d]티오펜은 77 K에서 2-메틸THF 내에서 463 nm의 삼중항 에너지를 나타내었다.

[0256]

소자 실시예

[0257]

모든 소자 실시예를 높은 진공 (<10⁻⁷ Torr) 열 증발에 의해 제작하였다. 애노드 전극은 1200Å의 인듐 주석 옥사이드 (ITO)이다. 캐소드는 10 Å의 LiF, 뒤이어 1000 Å의 Al로 구성되었다. 모든 소자를 제작 직후 질소 글로브 박스 (<1 ppm의 H₂O 및 O₂) 내에서 에폭시 수지로 밀봉된 유리 뚜껑으로 캡슐화하고, 수분제거제(moisture getter)를 상기 포장 내로 함입하였다.

[0258]

표 1 내 실시예 1-4의 소자 실시예의 유기 스택은 ITO 표면으로부터 순차적으로, 정공 주입층 (HIL)으로서의 100 Å의 화합물 A, 정공 수송층 (HTL)으로서의 300 Å의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐 (α-NPD), 발광층 (EML)으로서의 10% 또는 15%의 화합물 A로 도핑된 300 Å의 화합물 4S, ETL2로서의 100 Å 또는 50 Å의 화합물 69S 또는 화합물 B 및 ETL1로서의 400 Å 또는 450 Å의 Alq₃ (트리스-8-하이드록시퀴놀린 알루미늄)로 구성되었다.

[0259]

호스트로서 상기 CBP를 사용하는 것을 제외하고 소자 실시예 3와 유사하게 비교 소자 실시예 1을 제작하였다.

[0260]

본 소자 실시예 및 비교 소자 실시예에 대한 소자 데이터는 표 2에 나타낸다. 예를 들면 Ex.은 실시예의 약어이다. Comp.는 비교(comparative)의 약어이다. Compd.은 화합물의 약어이다.

[0262]

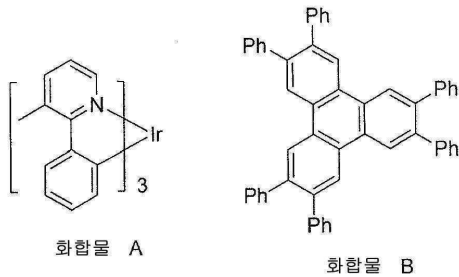
*[표 2]

[0263] 소자 실시예 및 비교 소자 실시예 데이터.

소자 실시예	화합물 A %	ETL2 (Å)	ETL1 (Å)	1000 cd/m ² 에서						40 mA/cm ² 에서	
				x	x	V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	L ₀ (cd/m ²)	LT ₈₀ (h)
1	10	69S (100)	Alq ₃ (400)	0.371	0.595	7.2	31	8.6	13.5	8,878	80
2	15	69S (100)	Alq ₃ (400)	0.369	0.598	6.9	34.6	9.6	15.7	9,816	141
3	10	B (50)	Alq ₃ (450)	0.369	0.598	6.5	35.5	9.8	17.1	9,497	72
4	15	B (50)	Alq ₃ (450)	0.367	0.602	6.1	46.8	12.9	24.1	11,974	95
비교예 1	10	B (50)	Alq ₃ (450)	0.345	0.615	5.8	61	16.7	33.0	16,118	82

[0264]

[0265] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 다음 화합물은 다음 구조를 가진다:



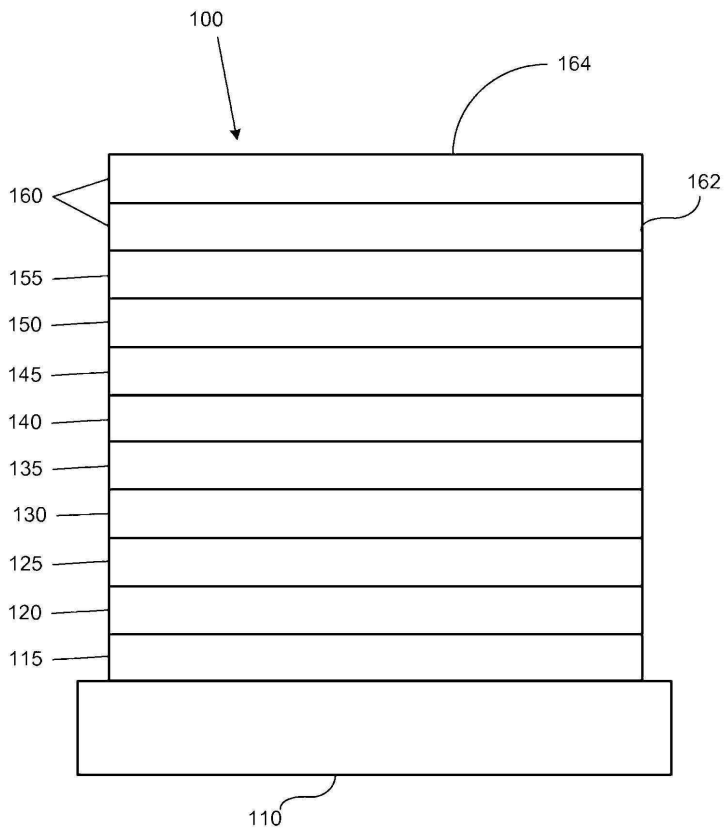
[0266]

[0267] 소자 실시예는 상기 호스트로서 화합물 69S를 사용한다. 외부 양자 효율은 8.8-12.9 %이고, 이는 상기 호스트로서 CBP를 사용하는 비교 소자 실시예의 효율보다 더 낮다. 그 이유는 유사한 삼중항 에너지 (화합물 69S T₁=491 nm; 화합물 A T₁=525 nm)에 기인한 화합물 69S에 의한 화합물 A의 인광의 특정한 정도의 휘도 퀀칭일 수 있다. 그렇지만, 본 소자 실시예의 작동 수명은 상기 비교 소자 실시예의 그것과 비교하여 훌륭하다. 소자 실시예 2는 141시간의 LT₈₀ (초기 휘도 L₀가 80%로 떨어질 때까지 필요한 시간)을 가지는 반면 비교 소자 실시예 1는 82시간의 LT₈₀을 가진다. 상기 결과는 용합된 링을 가지는 상기 트리페닐렌-벤조-/디벤조-모이어티 화합물의 안정성을 증명한다. 벤조 용합된 링을 가지는 트리페닐렌-벤조-/디벤조-모이어티 화합물의 삼중항 에너지는 490 nm보다 더 낮을 수 있기 때문에, 이들은 황색, 오렌지색, 적색 또는 IR 인광 에미터에 대한 호스트 물질로서 특히 적합할 수 있다.

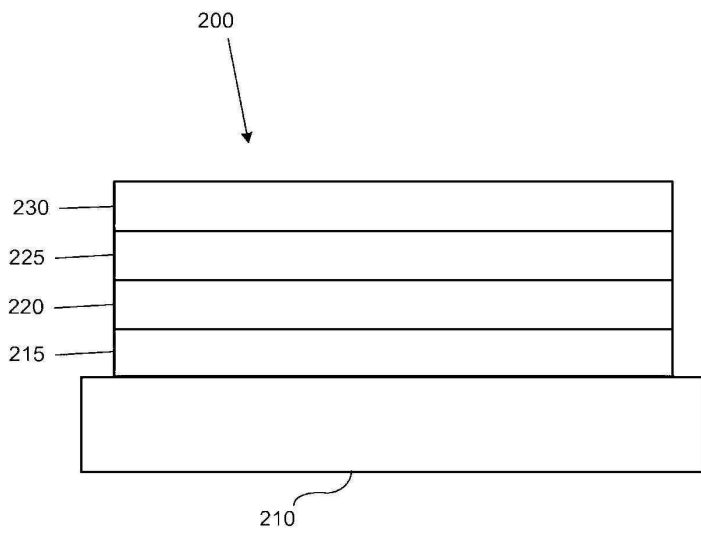
[0268] 본 명세서에 기재된 다양한 실시예는 단지 예시적인 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않음이 이해된다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 많은 물질 및 구조는 본 발명의 사상을 벗어나지 않으면서 다른 물질 및 구조로 대체될 수 있다. 청구되는 본 발명은 따라서 본 명세서에 기재된 특정 실시예 및 바람직한 실시예로부터의 변형을 포함하며, 이는 해당 분야의 통상의 기술자에게 자명할 것이다. 본 발명이 작동되는 것에 대한 여러 이론은 제한적으로 의도되지 않음이 이해된다.

도면

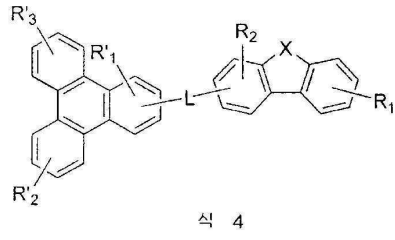
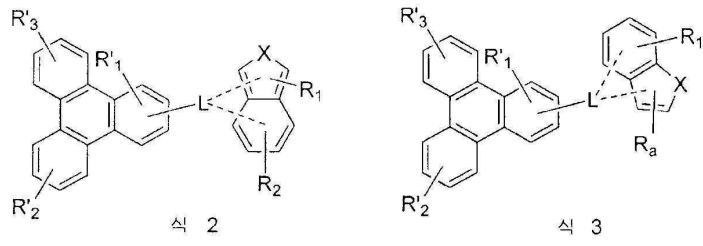
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	具有取代基的三亚苯 - 苯并呋喃/苯并噻吩/苯并硒吩化合物，其结合形成稠合环		
公开(公告)号	KR1020180033602A	公开(公告)日	2018-04-03
申请号	KR1020187008114	申请日	2011-04-27
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
[标]发明人	MA BIN 마빈 FIORDELISO JAMES 포르델리소제임스 WU YONGGANG 유용강 KWONG RAYMOND 광레이먼드		
发明人	마빈 포르델리소제임스 유용강 광레이먼드		
IPC分类号	H01L51/00 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/20 H05B33/22		
CPC分类号	C07D333/50 C07D345/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1092 C09K2211/1096 H01L51/0054 H01L51/0071 H01L51/0074 H01L51/50 H01L51/5012 C09K2211/1088 H01L51/0072 H05B33/20 H05B33/22		
代理人(译)	Gimjinhoe Gimtaehong		
优先权	61/343402 2010-04-28 US 13/004523 2011-01-11 US		
其他公开文献	KR102084336B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

三亚苯基部分和苯并 - 或二苯并 - 部分。特别地，苯并 - 或二苯并 - 部分具有稠合的取代基。这些化合物可以与黄色，橙色和红色发光体组合用于有机发光器件中，特别是为了提供具有改进性能的器件。

