



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0002740
(43) 공개일자 2015년01월07일

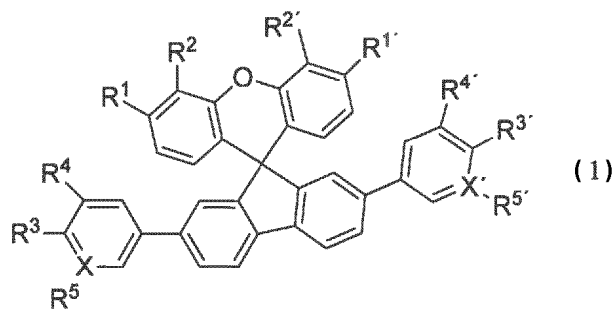
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 311/80 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7030794
(22) 출원일자(국제) 2013년03월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년10월31일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/056785
(87) 국제공개번호 WO 2013/149958
국제공개일자 2013년10월10일
- (30) 우선권주장
12162907.5 2012년04월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
13150284.1 2013년01월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
노발레드 게엠베하
독일 드레스덴 타츠베르크 49 (우: 01307)
- (72) 발명자
죄르너, 미케
독일 01217 드레스덴 쾰켈슈트라세 8
부트케, 옌스
독일 01159 드레스덴 슈톨레슈트라세 68
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자에서의 반도체 화합물의 용도

(57) 요약

본 발명은 전자 소자에서 구성되는 전자 수송층 또는 전자 주입 층에서의 화학식(1)에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다:



화학식(1)

상기 식에서,

R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 의 각각은 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되거나, 잔텐 골격의 동일한 방향족 고리상의 치환체 둘 모두는 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화된(anelated) 이가 C_2-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성하고;

X 및 X'는 C 및 N으로부터 독립적으로 선택되고;

X가 C이면 R^5 는 H이고, X'가 C이면 $R^{5'}$ 는 H이고, X가 N이면 R^5 는 고립전자쌍이고, X'가 N이면 $R^{5'}$ 는 고립전자쌍이고,

R^3 , R^4 , $R^{3'}$, $R^{4'}$ 의 각각은 H 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되고,

단,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



R^3 , R^4 둘 모두뿐만 아니라, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 둘 모두가 동시에 아릴은 아니고,

X가 C이면 R^3 및 R^4 가 동시에 H는 아니고, X'가 C이면 $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 가 동시에 H는 아니거나,

동일한 페닐 또는 피리딜 고리 상의 치환체 둘 모두가 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화되고, 치환 또는 비치환된 6-원 방향족 고리를 나타내는 이가 C_4-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성한다.

(72) 발명자

파델, 움라네

독일 01099 드레스덴 아라운슈트라쎄 104

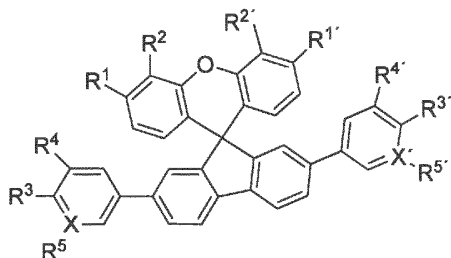
덴케르, 올리히

독일 01307 드레스덴 카에테-콜비츠-우퍼 74

특허청구의 범위

청구항 1

전자 소자에서 구성되는 전자 수송층 또는 전자 주입 층에서의 화학식(1)에 따른 화합물의 용도:



화학식(1)

상기 식에서,

R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 의 각각은 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되거나, 잔텐 골격의 동일한 방향족 고리상의 치환체 둘 모두는 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화된(anelated) 이가 C_2-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성하고;

X 및 X'는 C 및 N으로부터 독립적으로 선택되고;

X가 C이면 R^5 는 H이고, X'가 C이면 $R^{5'}$ 는 H이고, X가 N이면 R^5 는 고립전자쌍이고, X'가 N이면 $R^{5'}$ 는 고립전자쌍이고,

R^3 , R^4 , $R^{3'}$, $R^{4'}$ 의 각각은 H 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되고,

단,

R^3 , R^4 둘 모두뿐만 아니라, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 둘 모두가 동시에 아릴은 아니고,

X가 C이면 R^3 및 R^4 가 동시에 H는 아니고, X'가 C이면 $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 가 동시에 H는 아니거나,

동일한 페닐 또는 피리딜 고리 상의 치환체 둘 모두가 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화되고, 치환 또는 비치환된 6-원 방향족 고리를 나타내는 이가 C_4-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성한다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 전자 소자가 기관 상의 제 1 전극 및 제 2 전극, 제 1 전극과 제 2 전극 사이의 발광층, 발광층과 제 1 전극 사이의 제 1 전자 수송층을 포함하며, 제 1 전자 수송층이 화학식(1)에 따른 화합물을 포함하는 용도.

청구항 3

제 2항에 있어서, 제 1 전자 수송층이 화학식(1)에 따른 화합물로 이루어지는 용도.

청구항 4

제 3항에 있어서, 제 1 전자 수송층이 단일종 화합물로 이루어지는 용도.

청구항 5

제 2항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 전자 수송층이 정공 차폐층인 용도.

청구항 6

제 2항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 전자 소자가 제 1 전자 수송층과 제 1 전극 사이에 제 2 전자 수송층을 추가로 포함하는 용도.

청구항 7

제 6항에 있어서, 제 2 전자 수송층이 전자 수송 매트릭스와 전기적 도펀트를 포함하는 용도.

청구항 8

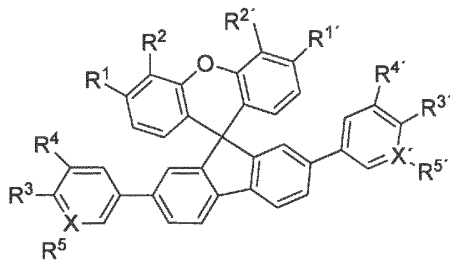
제 7항에 있어서, 제 2 전자 수송층 내의 전자 수송 매트릭스가 화학식(1)의 화합물을 포함하는 용도.

청구항 9

제 2항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 전자 수송층이 전기적 도펀트를 포함하는 용도.

청구항 10

하나 이상의 전기적 도펀트 및 화학식(1)의 화합물을 포함하는 전기적으로 도핑된 반도체 재료:



화학식(1)

상기 식에서,

R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 의 각각은 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되거나, 잔텐 골격의 동일한 방향족 고리상의 치환체 둘 모두는 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화된(anelated) 이가 C_2-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성하고;

X 및 X'는 C 및 N으로부터 독립적으로 선택되고;

X가 C이면 R^5 는 H이고, X'가 C이면 $R^{5'}$ 는 H이고, X가 N이면 R^5 는 고립전자쌍이고, X'가 N이면 $R^{5'}$ 는 고립전자쌍이고,

R^3 , R^4 , $R^{3'}$, $R^{4'}$ 의 각각은 H 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되고,

단,

R^3 , R^4 둘 모두뿐만 아니라, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 둘 모두가 동시에 아릴은 아니고,

X가 C이면 R^3 및 R^4 가 동시에 H는 아니고, X'가 C이면 $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 가 동시에 H는 아니거나,

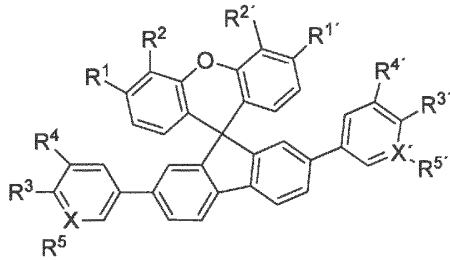
동일한 페닐 또는 피리딜 고리 상의 치환체 둘 모두가 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화되고, 치환 또는 비치환된 6-원 방향족 고리를 나타내는 이가 C_4-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성한다.

청구항 11

제 10항의 전기적으로 도핑된 반도체 재료를 포함하는 전자 소자.

청구항 12

화학식(1)에 따른 구조식을 포함하는 화합물:



화학식(1)

상기 식에서,

R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 의 각각은 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되거나, 잔텐 골격의 동일한 방향족 고리상의 치환체 둘 모두는 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화된(anelated) 이가 C_2-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성하고;

X 및 X'는 C 및 N으로부터 독립적으로 선택되고;

X가 C이면 R^5 는 H이고, X'가 C이면 $R^{5'}$ 는 H이고, X가 N이면 R^5 는 고립전자쌍이고, X'가 N이면 $R^{5'}$ 는 고립전자쌍이고,

R^3 , R^4 , $R^{3'}$, $R^{4'}$ 의 각각은 H 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되고,

단,

R^3 , R^4 둘 모두뿐만 아니라, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 둘 모두가 동시에 아릴은 아니고,

X가 C이면 R^3 및 R^4 가 동시에 H는 아니고, X'가 C이면 $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 가 동시에 H는 아니거나,

동일한 페닐 또는 피리딜 고리 상의 치환체 둘 모두가 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화되고, 치환 또는 비치환된 6-원 방향족 고리를 나타내는 이가 C_4-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성한다.

청구항 13

제 12항에 있어서, R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 가 H이거나, R^1 과 R^2 및 $R^{1'}$ 와 $R^{2'}$ 가 환화된 벤조-고리를 형성하는 화합물.

청구항 14

제 12항 또는 제 13항에 있어서, R^3 및 $R^{3'}$ 가 H 및 페닐로부터 선택되거나, R^3 과 R^4 및 $R^{3'}$ 와 $R^{4'}$ 가 환화된 벤조-고리를 형성하는 화합물.

청구항 15

제 12항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 가 H이고 X 및 X'가 C인 화합물.

명세서

배경 기술

I. 발명의 배경

1987년 Tang 등의 문헌[C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)]에 의한 효율적인 유기 방

광 다이오드의 입증 이래로, OLED는 유망한 후보 기술에서 고급 상업용 디스플레이 및 조명 기구까지 발전되었다. OLED는 두 전극 사이에 실질적으로 유기 물질로 제조된 일련의 얇은 층들을 포함한다. 그러한 층들은 전형적으로 1 nm 내지 5 μ m 범위의 두께를 지닌다. 그러한 층들은 일반적으로는 진공 중에서 기상 증착에 의해서 또는 용액으로부터, 예를 들어, 스핀-코팅 또는 인쇄에 의해서 형성된다.

[0003] OLED는 캐소드 측으로부터의 전자 형태 및 애노드 측으로부터의 정공 형태의 발광층에서의 전하 캐리어의 주입 후에 빛을 방출한다. 전하 캐리어 주입은 인가된 외부 전압, 발광 영역에서의 여기자(exciton)의 후속 형성 및 이들 여기자의 발광 재결합(radiative recombination)을 기초로 하여 수행된다. 전극 중 하나 이상이 투명 또는 반투명하고, 대부분의 경우에는, 투명한 산화물의 형태, 예컨대, 인듐 주석 옥사이드(indium tin oxide: ITO) 또는 얇은 금속층이다.

[0004] OLED를 기반으로 하는 평판 디스플레이는 패시브 매트릭스(passive matrix)와 액티브 매트릭스(active matrix) 둘 모두로서 실현될 수 있다. 패시브 매트릭스 디스플레이의 경우에, 이미지는, 예를 들어, 연속적으로 선택되는 라인들 및 표현되는 컬럼상에서 선택된 영상 정보 항목에 의해서 생성된다. 그러나, 그러한 디스플레이는 기술적 구성 이유 때문에 약 100 라인의 크기로 제한된다.

[0005] 디스플레이에 사용되는 OLED 층 스택의 예는 문헌[Duan et al (DOI: 10.1002/adfm.201100943)]에 기재되어 있다. Duan은 블루 OLED 및 화이트 OLED를 보여주고 있다. 그는 하나의 발광층을 지니는 소자를 이중 및 삼중 발광층으로 변화시켜서, 더욱 복잡한 소자 스택의 대가로 더 긴 수명을 달성하였다. 다른 종래 기술 스택은 US6878469 B2, WO 2009/107596 A1 및 US 2008/0203905호에 기재되어 있다.

[0006] 디스플레이 외에, OLED는 또한 조명을 위해서 사용될 수 있으며, 현재 시판중인 제품은 45 lm/W까지의 웜-화이트(warm-white)에 효율성이 있다.

[0007] 그러한 효율성을 지속적으로 증가하고 있으며, 그러한 것은 작동 수명이다. 작동 수명의 증가에 의해서, 더 높은 전류 밀도로 OLED를 구동시키고 단위 면적당 더 높은 광도를 얻는 것이 가능하다. 소자가 높은 전력 변환 효율을 지닐지라도, 이는 아직 100%에 매우 못 미치며, 따라서, 높은 전류 밀도는 더 높은 작동 온도를 시사한다.

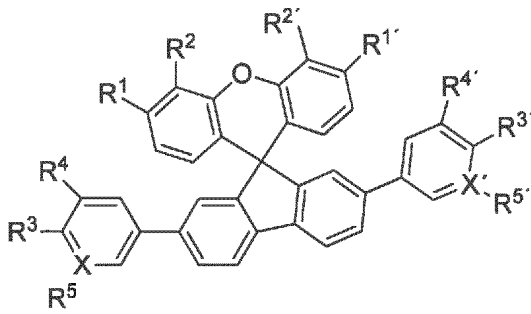
[0008] Xie Linghai(解令海) 등은 증가된 열 안정성을 지니는 OLED에 대한 스피로잔텐-기반 물질을 기재하고 있다 (CN101440082A의 요약서). 상기 문헌은 3가지의 합성 절차를 포함한 6가지의 화합물을 기재하고 있지만, 개시된 화합물에 관한 명확한 데이터(예, 이들의 유리전이 온도 또는 용점)가 주어지지 않았다. 한 가지 화합물이 OLED의 발광층에 사용된다. 스피로잔텐 코어를 포함하는 많은 다양한 화합물이 인용된 문헌에서 OLED 사용에 제안되고 있지만, 이들 중 어느 것이 전자 장치에 일반적으로 유용할 수 있는지, 특히, 이들 중 어느 것이 광 방출과 직접적으로 연결되지 않은 특정한 기능에, 예를 들어, 전자 수송 층으로서 적합할 수 있는지가 명확하지 않다. 특히 명확하지 않은 사항은, 보고된 화합물에서의 정공 차폐 기능을 위한 깊은 HOMO의 결여로 인해서, 발광층과 캐소드 사이의 비도핑된 층으로서 이들의 일반적인 적용성이다. 개시된 화합물중 적어도 일부가 전기적으로 도핑된 층에, 특히 고분자량을 지니는 기술적으로 유리한 분자 도펀트와 조화되어 성공적으로 사용될 수 있는지가 또한 명확하지 않다. 게다가, 데이터 손실 면에서, 모든 제안된 화합물들이 이들을 사용하는 소자의 높은 열적 안정성을 부여하는지가 명확하지 않다.

[0009] 본 발명의 목적은 낮은 작동 전압 및 우수한 효율을 지니는 전자 소자, 특히, 낮은 작동 전압, 우수한 전력 효율 및 동시에 우수한 열적 특성을 지니는 OLED를 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0010] II. 발명의 요약

[0011] 상기 기재된 문제는 전자 소자에서 구성되는 전자 수송층 또는 전자 주입 층에서의 화학식(1)에 따른 화합물의 사용에 의해서 해결된다:



화학식(1)

상기 식에서,

R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 의 각각은 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되거나, 잔텐 골격의 동일한 방향족 고리상의 치환체 둘 모두는 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화된(anelated) 이가 C_2-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성하고;

X 및 X'는 C 및 N으로부터 독립적으로 선택되고;

X가 C이면 R^5 는 H이고, X'가 C이면 $R^{5'}$ 는 H이고, X가 N이면 R^5 는 고립전자쌍이고, X'가 N이면 $R^{5'}$ 는 고립전자쌍이고,

R^3 , R^4 , $R^{3'}$, $R^{4'}$ 의 각각은 H 및 C_6-C_{10} 아릴로부터 독립적으로 선택되고,

단,

R^3 , R^4 둘 모두뿐만 아니라, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 둘 모두가 동시에 아릴은 아니고,

X가 C이면 R^3 및 R^4 가 동시에 H는 아니고, X'가 C이면 $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 가 동시에 H는 아니거나,

동일한 페닐 또는 피리딜 고리 상의 치환체 둘 모두가 서로 하이드로카르빌기 연결되어서 함께 환화되고, 치환 또는 비치환된 6-원 방향족 고리를 나타내는 이가 C_4-C_{10} 하이드로카르빌기를 형성한다.

전자 소자는 유기발광 소자인 것이 바람직할 수 있다.

알킬은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고 고리 구조물을 포함할 수 있음이 이해된다. 알킬 치환체의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실이 있다. 할로겐화된 알킬의 특정 예에는 트리플루오로메틸, 퍼플루오르에틸, 퍼플루오르-*t*-부틸과 같은 퍼플루오르화된 알킬이 있다. 아릴은 하나의 방향족 고리를 포함하며 치환되거나 비치환될 수 있다. 어떠한 치환체가 존재한다면, 이들은 탄소 원자의 전체 수에 포함되는 것으로 이해된다. 아릴의 예는 페닐, 톨릴, 자일릴, 3차-부틸페닐이 있다. 단지 프라임 사인(prim sign)에 의해서만 상이한 동일한 기호를 지니는 치환체(예, R^1 와 $R^{1'}$)가 동일한 화학식(1)의 화합물이 바람직하다. R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 이 H이거나, R^1 과 R^2 및 $R^{1'}$ 과 $R^{2'}$ 가 환화된 벤조-고리를 형성하는 화합물의 사용이 더욱 바람직하다. 화학식(1)에서, R^3 과 $R^{3'}$ 가 H 및 페닐로부터 선택되거나, R^3 과 R^4 및 $R^{3'}$ 과 $R^{4'}$ 가 환화된 벤조-고리를 형성하는 화합물의 사용이 또한 바람직하다. R^3 과 $R^{3'}$ 가 H 및 페닐로부터 선택되거나, R^3 과 R^4 및 $R^{3'}$ 과 $R^{4'}$ 가 환화된 벤조-고리를 형성하고, R^1 , R^2 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ 이 H이고, X 및 X'가 C인 화학식(1)을 지니는 화합물의 사용이 가장 바람직하다. 용어 "환화된 벤조-고리"는 하기 주어진 화합물 C1 및 C4의 예들로 설명될 수 있다. C4는 R^1 과 R^2 , 및 $R^{1'}$ 과 $R^{2'}$ 이 환화된 벤조-고리를 형성하는 C1 유도체로서 보일 수 있다.

화학식(1)에 따른 화합물의 첫 번째 바람직한 사용은, 바람직하게는 기관상에 제 1 전극 및 제 2 전극, 제 1 전극과 제 2 전극 사이의 발광층, 발광층과 제 1 전극 사이의 비발광성의 제 1 전자 수송층을 포함하는 유기 발광 전자 소자에서의 사용이며, 여기서, 제 1 전자 수송층은 화학식(1)에 따른 화합물을 포함한다.

[0026] 바람직하게는, 제 1 전자 수송층은 화학식(1)에 따른 화합물로 이루어진다. 더욱 바람직하게는, 제 1 전자 수송층은 단일종 화합물로 이루어진다. 바람직한 방식에서, 제 1 전자 수송층은 발광층으로부터 제 1 전자 수송층으로의 정공의 주입에 대한 잠재적 배리어(barrier)가 존재함을 의미하는 정공 차폐층이다. 그러한 배리어는 정상 가동 조건하에 발광층으로부터 제 1 전자 수송층으로 기본적으로는 모든 정공 주입을 억제(차폐)하기에 충분히 높다. 전자 수송층은 50 nm 미만의 공칭 두께, 바람직하게는 30 nm 미만의 공칭 두께로 얇음이 제공될 수 있다.

[0027] 대안적으로, 또는 추가로, 전자 소자는 추가로 제 1 전자 수송층과 제 1 전극 사이에 제 2 전자 수송층을 포함한다. 바람직한 방식에서, 발광층, 제 1 전자 수송층 및 제 2 전자 수송층이 층들 사이에 직접 접촉되면서 연속적인 층 순서로 형성된다.

[0028] 또한, 제 2 전자 수송층은 적어도 2 가지의 상이한 화합물을 포함하는데, 그들 중 하나는 전자 수송 매트릭스로 작용하고 다른 하나는 전기적 도펀트로서 작용한다. 전기적 도펀트는 소자내의 매트릭스의 전기적 성질, 특히, 이의 전도성 및/또는 이의 전하 주입 특성을 개선시키는 화합물이다.

[0029] 바람직하게는, 제 2 전자 수송층은 전자 수송 매트릭스와 전기적 도펀트를 포함한다. 제 2 전자 수송층 내의 전자 수송 매트릭스가 화학식(1)의 화합물을 포함하는 것이 또한 바람직하다. 제 1 전자 수송층이 전기적 도펀트를 포함하는 것이 추가로 바람직하다.

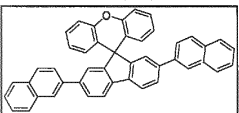
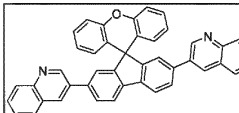
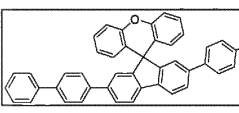
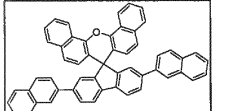
[0030] 본 발명의 추가의 목적은 하나 이상의 전기적 도펀트와 화학식(1)의 화합물을 포함하는 전기적으로 도핑된 반도체 물질이다. 전기적 도펀트는 바람직하게는 순수한 전자 수송 매트릭스로만 이루어진 층에 비해서 도핑된 층에서 이동할 수 있는 전자의 농도를 증가시키는 산화환원 n-도펀트(redox n-dopant)이다.

[0031] 본 발명의 추가의 목적은 화학식(1)을 지니는 화합물을 포함하는 전자 소자이다. 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 전기적으로 도핑된 반도체 물질을 포함하는 전자 소자이다. 본 발명의 또 다른 목적은 화학식(1)을 지니는 매트릭스를 함유하는 전기적으로 도핑된 반도체 물질을 포함하는 전자 소자이다. 본 발명의 또 다른 목적은 화학식(1)에 따른 구조를 지니는 화합물이다.

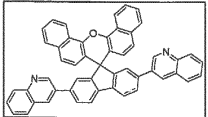
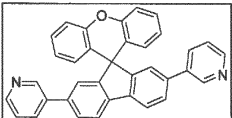
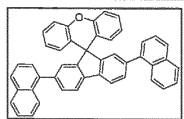
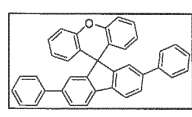
[0032] III. 발명의 유리한 효과

[0033] 표 1은 실시예에서 더욱 상세히 기재된 소자 실험으로부터의 결과를 요약하고 있다. 이는, 전자 소자의 전자 수송층에서 사용하는 경우에, 상기 언급된 앞선 종래 기술 문헌 CN101440082A에서의 OLED 사용에 일반적으로 제안된 화합물들로부터 합리적인 선택이 이루어져야 함을 나타낸다.

[0034] 표 1

| 코드 | 화학식 | 전압 (V) (20 nm HBL) | 전압 (V) (10 nm HBL) | T _g °C |
|----|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| C1 |  | 4.0 | 3.7 | 121 |
| C2 |  | 4.3 | 4.0 | 136 |
| C3 |  | 4.0 | 3.8 | 142 |
| C4 |  | 4.2 | 3.9 | 164 |

[0035]

| | | | | |
|----|---|-----|-----|-----|
| C5 |  | 4.3 | 4.0 | 176 |
| C6 |  | 4.1 | 3.8 | 113 |
| E1 |  | 5.8 | 5.6 | 118 |
| E3 |  | 5.0 | 4.7 | 105 |

예를 들어 매우 유사한 LUMO 준위(CV에 의해서 측정된 산화환원 포텐셜 면에서)을 지니는 매우 유사한 이성질체 화합물 C2와 E1이 전자 수송 매트릭스로서 극히 상이한 성능을 제공함이 놀랍게도 밝혀졌다. 따라서, 화학식 (1)은 양호한 전자 수송 능력을 제공하는 구조를 일반화하고 있다.

맨 위에서, 화학식(1) 화합물은 높은 유리전이 온도를 부여하여 소자의 높은 열적 안정성을 생성시킨다.

도면의 간단한 설명

IV. 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명이 포함될 수 있는 소자의 개략적인 예시를 도시하고 있다.

도 2는 본 발명이 포함될 수 있는 소자의 개략적인 예시를 도시하고 있다.

도 3은 본 발명의 화합물 C3의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 4는 본 발명의 화합물 C1의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 5는 본 발명의 화합물 C2의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 6은 비교 화합물 E1의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 7은 비교 화합물 E3의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 8은 본 발명의 화합물 C6의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 9는 본 발명의 화합물 C4의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 10는 본 발명의 화합물 C5의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

도 11은 본 발명의 실시예와 비교예에 대한 전류 밀도 대 인가된 바이아스를 도시하고 있다.

도 12는 본 발명의 실시예와 비교예에 대한 광도 밀도 대 인가된 바이아스를 도시하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

V. 발명의 상세한 설명

소자 구성

도 1은 애노드(10), 발광층을 포함하는 유기 반도체 층(11), 전자 수송층(ETL)(12) 및 캐소드(13)의 스택을 도시하고 있다. 다른 층들이 본원에서 설명된 바와 같이, 도시된 이들 층 사이에 삽입될 수 있다.

- [0043] 도 2는 애노드(20), 정공 주입 및 수송 층(21), 전자 차폐의 기능을 또한 지닐 수 있는 정공 수송층(22), 발광 층(23), ETL(24), 및 캐소드(25)의 스택을 도시하고 있다. 다른 층들이 본원에서 설명된 바와 같이, 도시된 이들 층 사이에 삽입될 수 있다.
- [0044] 용어 "소자"는 유기 발광 다이오드를 포함한다.
- [0045] 물질 특성 - 에너지 준위
- [0046] 이온화 포텐셜(ionization potential: IP)을 측정하는 방법은 자외선 광 분광법(ultraviolet photo spectroscopy: UPS)이다. 고체상태 물질에 대한 이온화 포텐셜을 측정하는 것이 일반적이지만, 가스 상태에서의 IP를 측정하는 것이 또한 가능하다. 이들 두 값은, 예를 들어, 광 이온화 과정 동안에 생성되는 정공의 편광 에너지인 이들의 고체 상태 효과에 의해서 구분된다. 편광 에너지에 전형적인 값은 약 1eV이지만, 더 큰 값의 차이가 또한 발생할 수 있다. IP는 광전자의 큰 운동 에너지, 즉, 가장 약하게 결합된 전자의 에너지의 영역에서의 광방출 스펙트럼의 시작에 관한 것이다. UPS에 관련된 방법, 즉, 역광전자 분광법(inverted photo electron spectroscopy: IPES)가 사용되어 전자 친화성(electron affinity: EA)을 측정할 수 있다. 그러나, 이러한 방법은 덜 일반적이다. 용액 중의 전기화학적 측정이 고체 상태 산화(E_{ox}) 및 환원(E_{red}) 포텐셜의 측정에 대한 대안이다. 적절한 방법은, 예를 들어, 순환-전압전류법이다. 간단한 규칙이 전자 친화성 및 이온화 포텐셜로의 환원/산화 전위의 전환에 매우 흔히 이용된다: 각각 $IP = 4.8 \text{ eV} + e \cdot E_{ox}$ (페로세늄/페로센(Fc^+/Fc))에 대해) 및 $EA = 4.8 \text{ eV} + e \cdot E_{red}$ (Fc^+/Fc 에 대해)[참조: B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005)]. 다른 기준 전극 또는 다른 산화환원 쌍이 사용되는 경우에서의 전기화학적 포텐셜의 보정을 위한 과정이 공지되어 있다[참조: A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe 2000]. 사용된 용액의 영향에 대한 정보가 문헌[N.G. Connelly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996)]에서 찾아볼 수 있다. 정확하게 올바른 것은 아닐지라도, 이온화 에너지 및 전자 친화성에 대한 동의어로서 각각 용어 "HOMO의 에너지" $E_{(HOMO)}$ 및 "LUMO의 에너지" $E_{(LUMO)}$ 를 사용하는 것이 일반적이다(Koopmans Theorem). 더 큰 값은 방출된 전자 또는 각각의 흡수된 전자의 더 강한 결합을 나타내는 방식으로 이온화 포텐셜과 전자 친화성이 주어짐을 고려해야 한다. 프론티어 분자 궤도(frontier molecular orbitals: HOMO, LUMO)의 에너지 스케일은 이에 반대이다. 따라서, 대략적 근사치가 유효하다: $IP = -E_{(HOMO)}$ 및 $EA = E_{(LUMO)}$. 주어진 포텐셜은 고체 상태 포텐셜에 상응한다.
- [0047] 기관
- [0048] 기관은 가요성 또는 강성, 투명, 불투명, 반사성, 또는 반투명일 수 있다. 기관은 OLED에 의해서 생성되는 빛이 기관을 통해서 전송되어야 한다면(배면 발광) 투명 또는 반투명이어야 한다. 기관은 OLED에 의해서 생성된 빛이 기관의 반대 방향에서 발광되어야 한다면, 즉, 소위 상부-발광 유형이라면, 불투명할 수 있다. OLED는 또한 투명할 수 있다. 기관은 캐소드 또는 애노드와 인접되어 배열될 수 있다.
- [0049] 전극
- [0050] 전극은 애노드 및 캐소드이며, 이들은 특정한 정도의 전도성을 제공해야 하고, 우선적으로는 전도체이다. 우선적으로는, "제 1 전극"은 캐소드이다. 전극들 중 적어도 하나는 반투명 또는 투명하여 소자의 외부로의 빛의 전송이 가능해야 한다. 전형적인 전극은 금속 및/또는 투명한 전도성 옥사이드를 포함하는 층들 또는 층의 스택이다. 다른 가능한 전극은 얇은 모선(busbar)들(예, 얇은 금속 그리드)로 제조되며, 여기서, 그러한 모선들 사이의 공간은 특정의 전도성을 지니는 투명한 물질, 예컨대, 그래핀, 탄소 나노튜브, 도핑된 유기 반도체 등으로 충전(코팅)된다.
- [0051] 한 가지 방식으로, 애노드가, 비-역전 구조로 일컬어지는, 기관에 가장 가까운 전극이다. 또 다른 방식으로, 캐소드가, 역전된 구조로 일컬어지는, 기관에 가장 가까운 전극이다.
- [0052] 애노드에 전형적인 물질은 ITO 및 Ag이다. 캐소드에 전형적인 물질은 Mg:Ag (10 vol.%의 Mg), Ag, ITO, Al이다. 혼합물 및 다층이 또한 가능하다.
- [0053] 바람직하게는 캐소드는 Ag, Al, Mg, Ba, Ca, Yb, In, Zn, Sn, Sm, Bi, Eu, Li으로부터 선택된 금속, 더욱 바람직하게는 Al, Mg, Ca, Ba로부터 선택된 금속, 더욱더 바람직하게는 Al 또는 Mg로부터 선택된 금속을 포함한다. Mg와 Ag의 합금을 포함하는 캐소드가 또한 바람직하다.

- [0054] 정공-수송층(HTL)
- [0055] 정공-수송층은 애노드로부터의 정공 또는 CGL로부터의 정공을 발광층(LEL)에 수송하는 역할을 하는 큰 갭 반도체를 포함하는 층이다. HTL은 애노드와 LEL 사이에 또는 CGL의 정공 생성층과 LEL 사이에 구성된다. HTL은 또 다른 물질, 예를 들어, p-도펀트와 혼합될 수 있으며, 그러한 경우에, 이는 HTL이 p-도핑된다고 불린다. HTL은 상이한 조성을 지닐 수 있는 몇 개의 층에 의해서 구성될 수 있다. HTL을 p-도핑시키면 이의 저항이 저하되며 달리 비도핑된 반도체의 높은 저항에 기인한 각각의 전력 손실을 피한다. 도핑된 HTL은 또한 광학적 스페이서로서 사용될 수 있는데, 그 이유는 이것이 저항의 상당한 증가 없이 1000nm 또는 그 초과까지 매우 두껍게 제조될 수 있기 때문이다.
- [0056] 정공-주입층(HIL)
- [0057] 정공-주입층은 애노드로부터 또는 CGL의 정공 생성층으로부터의 정공을 인접 HTL내로의 주입을 촉진하는 층이다. 전형적으로는, HIL은 매우 얇은 층(<10 nm)이다. 정공 주입 층은 p-도펀트의 순수한 층일 수 있고 약 1nm 두께일 수 있다. HTL이 도핑되는 때에, HIL은 필요하지 않을 수 있는데, 그 이유는 주입 기능이 HTL에 의해서 이미 제공되기 때문이다.
- [0058] 발광층(LEL)
- [0059] 발광층은 하나 이상의 방출 물질을 포함해야 하고, 임의로 추가의 층을 포함할 수 있다. LEL이 둘 이상의 물질의 혼합물을 포함하면, 전하 캐리어 주입이 상이한 물질에서, 예를 들어, 이미터(emitter)가 아닌 물질에서 발생할 수 있거나, 전하 캐리어 주입이 또한 이미터내로 직접적으로 발생할 수 있다. 많은 상이한 에너지 전달 과정이 LEL 또는 인접 LEL들의 내부에서 발생하여 상이한 유형의 방출을 유도한다. 예를 들어, 여기자가 호스트 물질에서 형성되고 이어서 단일선 또는 삼중선 여기자로서 이미터 물질에 전달될 수 있고, 그러한 이미터 물질은 단일선 또는 삼중선 이미터일 수 있고, 그러한 이미터가 빛을 방출한다. 상이한 유형의 이미터의 혼합이 더 높은 효율을 위해서 제공될 수 있다. 혼합된 빛은 이미터 호스트 및 이미터 도펀트로부터의 방출을 이용함으로써 실현될 수 있다.
- [0060] 차폐층이 사용되어 LEL 내의 전하 캐리어의 감금(confinement)을 개선시킬 수 있고, 이들 차폐층은 US 7,074,500 B2에 추가로 설명되어 있다.
- [0061] 전자-수송층(ETL)
- [0062] 전자-수송층은 캐소드로부터의 전자 또는 CGL로부터의 전자를 발광층(LEL)으로 수송하는 역할을 하는 큰 갭 반도체를 포함하는 층이다. ETL은 캐소드와 LEL 사이에, 또는 CGL의 전자 생성층과 LEL 사이에 구성된다. ETL은 전기적 n-도펀트와 혼합될 수 있으며, 그러한 경우에, 이는 ETL이 n-도핑된다고 불린다. ETL은 상이한 조성을 지닐 수 있는 몇 개의 층에 의해서 구성될 수 있다. ETL을 전기적 n-도핑하면 이의 저항이 저하되고/거나 인접 층내로 전자를 주입하는 이의 능력이 개선되며 달리 비도핑된 반도체의 높은 저항(및/또는 불량한 주입 능력)으로 인한 각각의 전력 손실을 피한다. 도핑된 ETL이 또한 광학적 스페이서로서 사용될 수 있는데, 그 이유는 이것이 저항의 상당한 증가 없이 1000nm 또는 그 초과까지 매우 두껍게 제조될 수 있기 때문이다.
- [0063] 본 발명은 또한 ETL 중에 화학식(1)에 따른 화합물을 사용하며, 그러한 화합물은 다른 물질과의 조합으로, 전체 층에 또는 ETL의 서브-층에 사용될 수 있다.
- [0064] 정공 차폐층 및 전자 차폐층이 일반적으로 사용될 수 있다.
- [0065] 본 발명의 한 가지 방식에서, ETL은 2층, 즉 제 1 ETL(ETL1) 및 제 2 ETL(ETL2)를 포함하고, ETL1은 ETL2보다 LEL에 더 가깝다. 우선적으로는 ETL1은 화학식(1)에 따른 화합물을 포함하며, 더욱더 바람직하게는 화학식(1)에 따른 물질로만 구성된다. 또한 바람직하게는 ETL1은 ETL2보다 기판에 더 가깝다.
- [0066] 대안적으로, 또는 추가로, ETL2가 화학식(1)에 따른 화합물을 포함한다. 바람직하게는 ETL2가 전기적으로 도핑된다.
- [0067] 임의로 ETL1 및 ETL2가 화학식(1)에 따른 동일한 화합물을 포함한다.
- [0068] 상이한 기능을 지니는 다른 층이 포함될 수 있으며, 소자 구축이 당업자에 의해서 공지된 바와 같이 구성될 수 있다. 예를 들어, 전자-주입층(EIL)이 캐소드와 ETL 사이에 사용될 수 있다. 또한, EIL이 본 발명의 매트릭스 화합물을 포함할 수 있다.

- [0069] 전하 생성층(CGL)
- [0070] OLED는 역 접촉부로서, 또는 적층된 OLED내의 접촉 유닛으로서 전극과 함께 사용될 수 있는 CGL을 포함할 수 있다. CGL은 가장 상이한 형태 및 명칭을 지닐 수 있으며, 그러한 예에는 pn-접합, 연결 유닛, 터널 접합 등이 있다. 가장 좋은 예는 US 2009/0045728 A1, US 2010/0288362 A1에 개시된 바와 같은 pn 접합이다. 금속 층 및/또는 절연층이 또한 사용될 수 있다.
- [0071] 적층된 OLED
- [0072] OLED가 CGL에 의해서 분리된 둘 이상의 LEL을 포함하는 때에, OLED는 적층된 OLED로 일컬어지며, 그렇지 않으면, 이는 단일 유닛 OLED로 일컬어진다. 두 개의 가장 가까운 CGL 사이 또는 전극 중 하나와 이에 가장 가까운 CGL 사이의 층들의 그룹은 전자 발광 유닛(electroluminescent unit: ELU)으로 일컬어진다. 따라서, 적층된 OLED는 애노드/ELU₁/{CGL_x/ELU_{1+x}}_x/캐소드로 기재될 수 있으며, 여기서, x는 양의 정수이고, 각각의 CGL_x 또는 각각의 ELU_{1+x}는 동일하거나 상이할 수 있다. CGL은 또한 US2009/0009072 A1에 개시된 바와 같은 두 개의 ELU의 인접 층에 의해서 형성될 수 있다. 추가로, 적층된 OLED는 예를 들어, US 2009/0045728 A1, US 2010/0288362 A1, 및 그 안의 참조에서 설명되어 있다.
- [0073] 유기층의 증착
- [0074] 본 발명의 디스플레이의 어떠한 유기 반도체 층은 공지된 기술, 예컨대, 진공 열 증발법(vacuum thermal evaporation: VTE), 유기 기상 증착, 레이저 강화 열 전달, 스펀 코팅, 블레이드 코팅, 슬롯 염료 코팅(slot dye coating), 잉크젯 인쇄 등에 의해서 증착될 수 있다. 본 발명에 따른 OLED를 제조하는 바람직한 방법은 진공 열 증발법이다.
- [0075] 바람직하게는 ETL은 증발법에 의해서 형성된다. ETL에 추가의 물질을 사용하는 때에, ETL은 전자 수송 매트릭스(electron transporting matrix: ETM)와 그러한 추가의 물질의 동시-증발에 의해서 형성되는 것이 바람직하다. 추가의 물질은 ETL 중에 균일하게 혼합될 수 있다. 본 발명의 한 가지 방식에서, 추가의 물질은, 농도가 층의 스택의 두께 방향으로 변화하는, ETL 내에서의 농도 변화가 있다. ETL이 서브-층에 구성되며, 그러한 서브-층의 전부는 아니지만 일부가 추가의 물질을 포함함이 또한 예상된다.
- [0076] 전기적 도핑
- [0077] 본 발명은 유기 반도체 층의 전기적 도핑을 추가로 또는 그와 함께 이용될 수 있다.
- [0078] 가장 신뢰성이 있고 동시에 효율적인 OLED는 전기적으로 도핑된 층을 포함하는 OLED이다. 일반적으로, 전기적 도핑은 도펀트 없는 순수한 전하-수송 매트릭스에 비해서 도핑된 층의 전기적인 성질, 특히, 전도성 및/또는 주입 능력의 개선을 의미한다. 더 좁은 의미로, 이는 일반적으로 산화환원 도핑 또는 전하 전달 도핑으로 일컬어지며, 각각 정공 수송층은 적합한 업셉터 물질(acceptor material)(p-도핑)로 도핑되거나, 전자 수송층은 도너 물질(donor material)(n-도핑)로 도핑된다. 산화환원 도핑을 통해서, 유기 고체내의 전하 캐리어의 밀도(및 그에 따라서 전도성)가 실질적으로 증가될 수 있다. 달리 설명하면, 산화환원 도핑은 비도핑된 매트릭스의 전하 캐리어 밀도에 비해서 반도체 매트릭스의 전하 캐리어의 밀도를 증가시킨다. 유기 발광 다이오드내의 도핑된 전하-캐리어 수송층(업셉터-유사 분자의 혼합에 의한 정공 수송층의 p-도핑, 도너-유사 분자의 혼합에 의한 전자 수송층의 n-도핑)의 사용이 예를 들어, US 2008/203406호 및 US 5,093,698호에 기재되어 있다.
- [0079] US2008227979호는 무기 도펀트 및 유기 도펀트를 지니는 유기 수송 물질의 전하-전달 도핑을 상세히 개시하고 있다. 기본적으로는, 효과적인 전자 전달은 도펀트로부터 매트릭스로 발생하여 매트릭스의 페르미 준위(Fermi level)를 증가시킨다. p-도핑의 경우에서의 효율적인 전달을 위해서, 도펀트의 LUMO 에너지 준위는 바람직하게는 매트릭스의 HOMO 에너지 준위보다 더 음성이거나, 매트릭스의 HOMO 에너지 준위에 대해서 0.5eV 이하로 적어도 약간 더 양성이다. n-도핑의 경우에, 도펀트의 HOMO 에너지 준위는 바람직하게는 매트릭스의 LUMO 에너지 준위보다 더 양성이거나, 매트릭스의 LUMO 에너지 준위에 대해서 0.5eV 이상으로 적어도 약간 더 음성이다. 도펀트로부터 매트릭스로의 에너지 전달을 위한 에너지 준위 차이는 +0.3eV 미만인 것이 추가로 더 요망된다.
- [0080] 공지된 산화환원 도핑된 정공 수송 물질의 전형적인 예로는 LUMO 준위가 약 -5.2eV인 테트라플루오로-테트라시아노퀴논디메탄(F4TCNQ)으로 도핑된 HOMO 준위가 약 -5.2eV인 구리프탈로시아닌(CuPc); F4TCNQ로 도핑된 아연프탈로시아닌(ZnPc)(HOMO = -5.2 eV); F4TCNQ로 도핑된 a-NPD (N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘); 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴(PD1)로 도핑된 a-NPD; 2,2',2"-(사이클로프로판-

1,2,3-트리일리렌)트리스(2-(p-시아노테트라플루오로페닐)아세토니트릴)(PD2)로 도핑된 a-NPD이 있다. 본 출원의 소자의 예에서의 모든 p-도핑은 5mol%의 PD2로 수행되었다.

[0081]

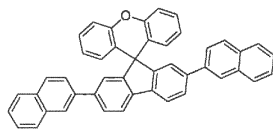
공지된 산화환원 도핑된 전자 수송 물질의 전형적인 예로는 아크리딘 오렌지 베이스(acridine orange base: AOB)로 도핑된 풀러렌 C60(fullerene C60); 류코 크리스탈 바이올렛(leuco crystal violet)으로 도핑된 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실릭-3,4,9,10-디안하이드라이드(PTCDA); 테트라키스(1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도[1,2-a]피리미디네이트)디텅스텐(II) ($W_2(hpp)_4$)로 도핑된 2,9-디(페난트렌-9-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린; 3,6-비스-(디메틸 아미노)-아크리딘으로 도핑된 나프탈렌 테트라카르복실산 디-안하이드라이드(NTCDA); 비스(에틸렌-디티오)테트라티오펜발렌(BEDT-TTF)으로 도핑된 NTCDA가 있다.

[0082]

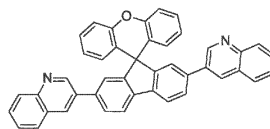
본 발명에서, 강한 환원 n-도펀트에 의한 본 발명의 ETL 매트릭스의 전기적 도핑이 바람직하다. 인접 층 내로의 도펀트의 확산이 실질적으로 억제되는 200 초과의 상대 분자량을 지니는 분자 n-도펀트가 더욱 바람직하다. 본 발명에 따른 전기적으로 도핑된 반도체 물질에서의 가장 바람직한 n-도펀트는, 2.0V 미만(달리 말하면, 이보다 더 음성)의 표준 Fc^+/Fc 에 대한 THF 중 순환 전압전류법(CV)에 의해서 측정된 산화환원 포텐셜을 지니는, $W_2(hpp)_4$ 와 같은 강한 환원 금속 착물이다.

[0083]

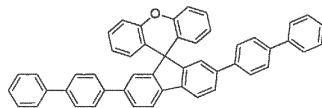
본 발명의 바람직한 ETL 매트릭스 화합물은 이하와 같다.



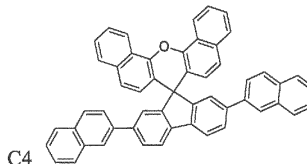
C1



C2

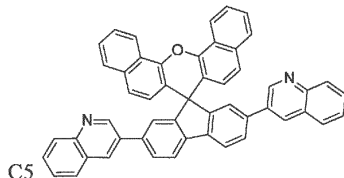


C3

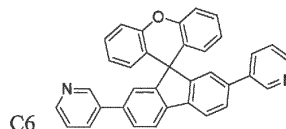


C4

[0084]



C5



C6

[0085]

[0086]

C3 및 C1가 가장 바람직한 화합물이다.

[0087]

VI. 실시예

[0088]

합성 과정

[0089]

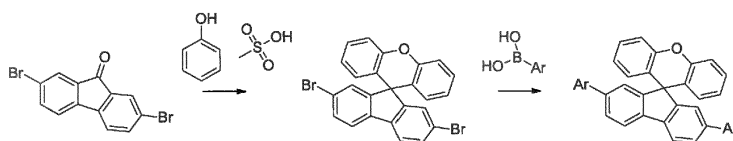
모든 조작은 건조 및 탈기된 용매(용매 정제 시스템(PS) 품질)의 사용을 제외하고는 상업적인 화학물질의 어떠한 추가의 정제 없이, 완전히 건조된 유리 용기내에 아르곤하에 수행되었다. 1H -NMR 스펙트럼은 500.13 MHz에서 측정되며 5.31 ppm을 기준으로 한다.

[0090]

1.1 스피로잔텐에 대한 합성 과정

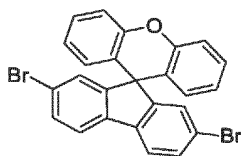
[0091]

일반적인 합성 경로



[0092]

[0093] 2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]의 합성



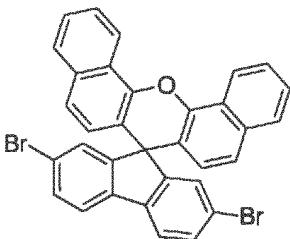
[0094]

[0095] 플라스크에서, 2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-온(50.0 g, 147.9 mmol, 1.0 eq)과 페놀(134.2 g, 1.43 mol, 9.6 eq)을 혼합하였다. 메탄설폰산(56.9 g, 592 mmol, 4.0 eq)을 첨가하였다. 그러한 혼합물을 135℃에서 4일 동안 교반하고, 그 후에 냉각시켰다. 500 mL 물 및 300 mL 디클로로메탄을 첨가하였다. 그러한 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 밝은 고형물이 침전되었으며, 이를 여과하고, 여액이 무색이 될 때까지 메탄올로 세척하였다. 고형물을 200 mL 고온 에탄올로 분쇄하고, 여전히 고온일 때에 여과하였다. 고형물을 에탄올로 세척하고, 그 후에 감압하에 건조시켰다.

[0096] 표적 화합물을 백색 고형물 44.4 g (61 %)로서 수득하였다.

[0097] 융점: 265℃(TGA-DSC, 피크)

[0098] 2',7'-디브로모스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌]의 합성



[0099]

[0100] 불활성 아르곤 대기 중에서, 메탄설폰산(7.7 mL, 11.40 g, 4.0 eq, 118.6 mmol)을 나프탈렌-1-올(17.06 g, 4.0 eq, 118.3 mmol)과 2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-온(10.00 g, 1.0 eq, 29.6 mmol)의 혼합물에 한번에 첨가하였다. 혼합물을 아르곤 대기를 유지하면서 21 시간에 걸쳐서 150℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 물(200mL)과 디클로로메탄(500mL)을 첨가하였다. 층을 분리하고, 유기층을 물(1x 100 mL)로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다.

[0101] 용매를 진공 중에서 제거하고, 남은 잔류물을 에틸 아세테이트(400mL)에 취하고, 5분에 걸쳐서 환류시키고, 고형물을 여과에 의해서 분리하였다. 고온의 에틸 아세테이트(1x 100 mL)로 세척하고 건조한 후에, 2',7'-디브로모스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌]을 얻었다.

[0102] 수율: 13.9 g (79 %)

[0103] 융점: 403℃(TGA-DSC, 피크)

[0104] R¹, R², R^{1'}, R^{2'}가 수소 또는 환화된 벤조-고리가 아닌 다른 부분인 화학식(1)에 따른 다른 화합물은, 각각 치환된 페놀을 사용함으로써, 예를 들어, 3-알킬페놀을 사용하여 2,7-디브로모-3',6'-디-알킬스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]을 제조함으로써, 용이하게 제조될 수 있다.

[0105] 스즈키-커플링(Suzuki-coupling)의 일반적인 절차

[0106] 2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐] 또는 2',7'-디브로모스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌] 중 하나와 요망되는 생성물에 상응하는 보론산을 플라스크에서 혼합하였고, 그 후에 배기시켰다. 아르곤으로 재충전시킨 후에, 테트라키스(트리페닐포스핀)-팔라듐(0) 및 톨루엔을 첨가하였다. 최종적으로, 탈기된 2M 탄산칼륨 수용액을 적가하였다. 혼합물을 85℃로 19시간 동안 가열하였다. 박층 크로마토그래피(TLC)에 의해서 반응이 완료됨이 입증되었다.

[0107] 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 달리 언급되지 않는 한 물(2부) 및 에틸아세테이트(3부)를 첨가하였다. 혼합

물을 30분 동안 격렬하게 교반하였다. 고형물을 여과하고 여액이 무색이 될 때까지 메탄올로 세척하였다. 고형물을 에틸아세테이트로 분쇄하였다. 진공 중에서 건조시킨 후에, 회색빛 고형물을 얻었다. 추가의 정제가 구배 고진공 승화(gradient high vacuum sublimation)에 의해서 성공적으로 수행되었다. 화합물을 백색 내지 담황색 결정상 고형물로서 얻었다.

2,7-디([1,1'-바이페닐]-4-일)스피로[플루오렌-9,9'-잔텐](C3)

2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]: 20.0 g (1.0 eq, 40.8 mmol)

1,1'-바이페닐-4-일-보론산: 16.2 g (2.0 eq, 81.6 mmol)

Pd(PPh₃)₄: 2.83 g (6 mol.%, 2.45 mmol)

2M K₂CO₃: 45.1 g (8.0 eq, 326.4 mmol)

톨루엔: 400 mL

수율: 25.8 g (99 %) 승화전 회색빛 고형물; 승화후: 백색, 결정상 고형물

융점: 297 °C (시차주사열량계 (DSC), 피크)

유리전이온도: 142 °C (DSC, 개시)

순환 전압전류법: THF 중의 Fc⁺/Fc에 대해 -2.63 V에서의 환원

¹H-NMR (CDCl₃)은 도 3에 도시됨.

2,7-디(나프탈렌-2-일)스피로[플루오렌-9,9'-잔텐](C1)

2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]: 21.66 g (1.0 eq, 44.19 mmol)

나프탈렌-2-일-보론산: 15.2 g (2.0 eq, 88.38 mmol)

Pd(PPh₃)₄: 3.06 g (6 mol.%, 2.65 mmol)

2M K₂CO₃: 176 mL

톨루엔: 400 mL

수율: 21.2 g (82 %) 승화전 회색빛 고형물; 승화후: 백색, 결정상 고형물

융점: 297 °C (DSC, 피크)

유리전이온도: 121 °C (DSC, 개시)

순환 전압전류법: THF 중의 Fc⁺/Fc에 대해 -2.63 V에서 환원

¹H-NMR (CD₂Cl₂)은 도 4에 도시됨.

2,7-디(퀴놀린-3-일)스피로[플루오렌-9,9'-잔텐] (C2)

2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]: 10.0 g (1.0 eq, 20.4 mmol)

퀴놀린-3-일-보론산: 8.82 g (2.5 eq, 51.0 mmol)

Pd(PPh₃)₄: 1.41 g (10 mol.%, 1.22 mmol)

2M K₂CO₃: 83 mL

톨루엔: 200 mL

후처리 후에 얻은 회색빛 고형물을 추가로 고온의 에틸아세테이트(100 mL), 메탄올(100 mL) 및 디클로로메탄(200 mL)으로 후속적으로 분쇄하였다. 여과 후에, 고형물을 톨루엔에 용해시키고, 셀라이트 상에서 여과하였다. 용매의 증발은 침전물을 생성시켰다. 이를 여과하고, 진공 중에서 건조시켰다. 생성물을 황색빛

고형물로서 얻었다.

- [0137] 수율: 5.45 g (46 %) 승화전 담황색 고형물; 승화후: 담황색 고형물
- [0138] 융점: 367 °C (DSC, 피크)
- [0139] 유리전이온도: 136 °C (DSC, 개시)
- [0140] 순환 전압전류법: THF 중의 Fc^+/Fc 에 대해 -2.45 V에서 환원
- [0141] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 도 5 참조.
- [0142] 2,7-디(나프탈렌-1-일)스피로[플루오렌-9,9'-잔텐] (E1)
- [0143] 2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]: 3.0 g (1.0 eq, 6.1 mmol)
- [0144] 나프탈렌-1-일-보론산: 2.63 g (2.5 eq, 15.3 mmol)
- [0145] $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: 424 mg (6 mol.%, 0.37 mmol)
- [0146] 2M K_2CO_3 : 25 mL
- [0147] 톨루엔: 60 mL
- [0148] 후처리 후에 얻은 회색빛 고형물을 추가로 고온의 클로로포름에 의한 셀라이트 패드를 통해서 여과하였다. 용매의 증발 후에, 고형물을 고온의 에틸아세테이트로 분쇄하고, 여과하고, 감압하에 건조시켰다. 생성물을 백색 고형물로서 얻었다.
- [0149] 수율: 2.92 g (82 %) 승화전 백색 고형물; 승화후: 백색, 결정상 고형물
- [0150] 융점: 331 °C (DSC, 피크)
- [0151] 유리전이온도: 118 °C (DSC, 개시)
- [0152] 순환 전압전류법: THF 중의 Fc^+/Fc 에 대해 -2.78 V에서 환원
- [0153] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 도 6 참조
- [0154] 2,7-디페닐스피로[플루오렌-9,9'-잔텐](E3)
- [0155] 2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]: 20.0 g (1.0 eq, 40.8 mmol)
- [0156] 페닐보론산: 9.95 g (2.0 eq, 81.6 mmol)
- [0157] $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: 2.83 g (6 mol.%, 2.45 mmol)
- [0158] 2M K_2CO_3 : 163 mL
- [0159] 톨루엔: 400 mL
- [0160] 물과 에틸아세테이트의 첨가 후에 침전물이 관찰되지 않았다. 유기층을 분리하고 수성층을 에틸 아세테이트로 2회 추출하였다. 합한 유기상을 증발시키고 보유했던 고형물을 후속하여 메탄올 및 에틸아세테이트로 분쇄하였다.
- [0161] 수율: 15.3 g (77 %) 승화전 회색빛 고형물; 승화후: 백색, 결정상 고형물
- [0162] 융점: 216 °C (DSC, 피크)
- [0163] 유리전이온도: 105 °C (DSC, 개시)
- [0164] 순환 전압전류법: THF 중의 Fc 에 대해 -2.75 V에서 환원
- [0165] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 도 7 참조

- [0166] 2,7-디피리딘-3-일스피로[플루오렌-9,9'-잔텐] (C6)
- [0167] 2,7-디브로모스피로[플루오렌-9,9'-잔텐]: 4.94 g (1.0 eq, 10 mmol)
- [0168] 3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)피리딘: 4.51 g (2.2 eq, 22 mmol)
- [0169] Pd(PPh₃)₄: 0.69 g (6 mol.%, 0.6 mmol)
- [0170] 2M K₂CO₃: 40 mL
- [0171] 톨루엔: 100 mL
- [0172] 수율: 2.85 g (59 %) 승화전 백색 고형물; 승화후: 백색 고형물
- [0173] 융점: 284 °C (DSC, 피크)
- [0174] 유리전이온도: 113 °C (DSC, 개시)
- [0175] 순환 전압전류법: THF 중의 Fc⁺/Fc에 대해 -2.60 V에서 환원
- [0176] ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 도 8 참조
- [0177] 2',7'-디(나프탈렌-2-일)스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌] (C4)
- [0178] 2',7'-디브로모스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌]: 6.72 g (1.0 eq, 10 mmol)
- [0179] 나프탈렌-2-일-보론산: 3.92 g (2.0 eq, 22.8 mmol)
- [0180] Pd(PPh₃)₄: 0.79 g (6 mol.%, 0.68 mmol)
- [0181] 2M K₂CO₃: 46 mL
- [0182] 톨루엔: 115 mL
- [0183] 물을 첨가한 후에, 혼합물을 디클로로메탄으로 3회 추출하였다. 합한 유기상을 MgSO₄로 건조시키고, 건조한 상태로 감소시켰다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 2:1의 헥산:디클로로메탄)를 통해서 정제한 후에 생성물을 얻었다.
- [0184] 수율: 5.25 g (67 %) 승화전 담황색 고형물; 승화후: 담황색 고형물
- [0185] 융점: 293 °C (TGA-DSC, 피크)
- [0186] 유리전이온도: 164 °C (DSC, 개시)
- [0187] 순환 전압전류법: THF 중의 Fc⁺/Fc에 대해 -2.64 V에서 환원
- [0188] ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 도 9 참조
- [0189] 2',7'-디(퀴놀린-3-일)스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌] (C5)
- [0190] 2',7'-디브로모스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌]: 2.0 g (1.0 eq, 3.4 mmol)
- [0191] 퀴놀린-3-일-보론산: 1.47 g (2.5 eq, 8.5 mmol)
- [0192] Pd(PPh₃)₄: 0.23 g (6 mol.%, 0.2 mmol)
- [0193] 2M K₂CO₃: 14 mL
- [0194] 톨루엔: 35 mL
- [0195] 물을 첨가한 후에, 혼합물을 디클로로메탄으로 3회 추출하였다. 합한 유기상을 MgSO₄로 건조시키고, 건조한 상태로 감소시켰다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 에틸아세테이트)를 통해서 정제한 후에 생성물을 얻었다.

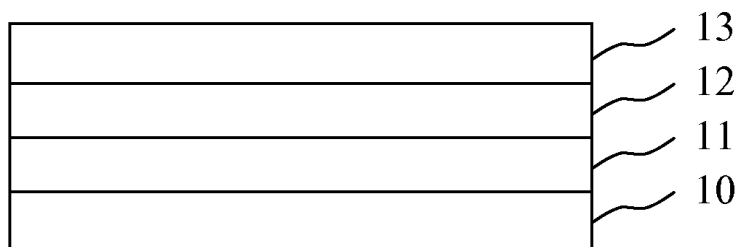
- [0196] 수율: 1.62 g (70 %) 승화전 회색빛 고형물; 승화후: 담황색 고형물
- [0197] 융점: 282 °C (DSC, 피크)
- [0198] 유리전이온도: 176 °C (DSC, 개시)
- [0199] 순환 전압전류법: THF 중의 Fc^+/Fc 에 대해 -2.42 V에서 환원
- [0200] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 도 10 참조
- [0201] 실시예 1
- [0202] 배면 발광 블루 OLED를, 하기 층 순서에 따라서, 패터화된 ITO(90nm 두께)로 코팅된 유리 기판상에 제조하였다.
- [0203] 1. 130 nm 두께의 정공 주입 및 수송층으로서의 p-도핑된 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(a-NPD) (5 mol. %의 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리덴)트리스(2-(p-시아노테트라플로오로페닐)아세토니트릴)(PD2);
- [0204] 2. 10 nm 두께의 비도핑된 4,4',4''-트리스(카르바졸-9-일)-트리페닐아민 (TCTA);
- [0205] 3. 15 nm 두께의 TPBI:Firpic (몰비 4:1)에 의한 이미터 층. TPBI는 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠이고 Firpic는 비스(3,5-디플루오로-2-(2-페리딜-(2-카르복시페리딜)이리듐(III)임);
- [0206] 4. 20 nm TPBI;
- [0207] 5. 테트라키스(1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-페리미도[1,2-a]페리미디네이트)디텅스텐(II)($\text{W}_2(\text{hpp})_4$)로 도핑된 40 nm의 화합물 C1(30:70 mol. %);
- [0208] 6. 100 nm Al 캐소드.
- [0209] 소자를 게터(getter)를 함유하는 유리 커버로 캡슐화하였다. 10 mA/cm^2 에서의 전압은 4.0V이고, 소자는 4.3 V의 전압에서 1000 cd/m^2 를 달성한다.
- [0210] 실시예 2
- [0211] 두 번째 OLED를, 화합물 C1을 화합물 C2로 대체시킴을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 10 mA/cm^2 에서의 전압은 4.3V이고, 소자는 4.8 V의 전압에서 1000 cd/m^2 를 달성한다.
- [0212] 실시예 3
- [0213] 세 번째 OLED를, 화합물 C1을 화합물 C3으로 대체시킴을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 10 mA/cm^2 에서의 전압은 4.0V이고, 소자는 4.2 V의 전압에서 1000 cd/m^2 를 달성한다.
- [0214] 비교예 1
- [0215] 비교 OLED를, 화합물 C1을 2,7-디(나프탈렌-1-일)스피로[플루오렌-9,9'-잔텐](E1)으로 대체시킴을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 10 mA/cm^2 에서의 전압은 5.8V이고, 소자는 6.5V의 전압에서 1000 cd/m^2 를 달성하며, 이는 본 발명에 따른 실시예들의 경우보다 상당히 더 높다.
- [0216] 추가의 비교 OLED를, 화합물 C1을 2,7-디페닐스피로[플루오렌-9,9'-잔텐] (E3)으로 대체시킴을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 10 mA/cm^2 에서의 전압은 5.0V이고, 소자는 5.6V의 전압에서 1000 cd/m^2 를 달성하며, 이는 본 발명에 따른 실시예들의 경우보다 상당히 더 높다.
- [0217] 도 11은 상기 기재된 소자의 전류 밀도 대 인가된 바이아스를 도시하고 있다. (1)은 화합물 C1을 나타내며, (2)는 화합물 E1을 나타내고, (3)은 화합물 C2를 나타내고, (4)는 화합물 C3을 나타내며, (5)는 화합물 E3을 나타낸다. 전형적인 작동 전압 범위에서 한쪽에서의 본 발명의 화합물 C1, C2, C3와 다른 쪽에서의 비교 화합물 E1 및 E3 사이의 전류 크기에서, 한 차수의 크기 초과와 극적인 차이가 존재함을 알 수 있다.
- [0218] 도 12는 상기 기재된 소자의 광도 밀도 대 인가된 바이아스를 도시하고 있다. (1)은 화합물 C1을 나타내며, (2)는 화합물 E1을 나타내고, (3)은 화합물 C2를 나타내고, (4)는 화합물 C3을 나타내며, (5)는 화합물 E3을 나

타낸다. 비교예와 비교하여 본 발명의 화합물의 극적인 차이가 존재함을 알 수 있다.

- [0219] 작업 실시예 및 비교예를 두께 10nm를 지니는 TPBI 차폐층과 함께 동일한 배열로 반복하였다. 결과를 표 1에 요약한다.
- [0220] 본 발명의 화합물은 구조적 유사성 또는 동일한 LUMO 또는 이들 둘 모두를 지니는 비교 화합물에 비해서 예상치 못한 이점을 명확하게 나타내고 있다. 유사한 LUMO 준위는 본 발명 및 비교 화합물이 유사하게 도핑 가능하게 한다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 화합물은 구조적으로뿐만 아니라 기능적으로(LUMO 준위 면에서) 아주 가까운 비교 화합물에 비해서 예상치 못한 우수한 도핑성을 나타내고 있다. 이러한 놀라운 발견의 실제 이용성은 본 발명의 화합물을 포함하는 OLED 소자의 개선된 성능을 통해서 성공적으로 입증되었다.
- [0221] 앞선 상세한 설명, 특허청구범위 및 첨부된 도면에서 개시된 특징은 개별적으로 그리고 어떠한 조합으로 본 발명을 다양한 형태로 실현시키기 위한 재료일 수 있다.
- [0222] 사용된 약어
- [0223] CV 순환 전압전류법
- [0224] DCM 디클로로메탄
- [0225] DSC 시차주사열량계
- [0226] Fc^+/Fc 페로세늄/세로센 기준 시스템
- [0227] HPLC 고성능 액체 크로마토그래피
- [0228] SPS 용매 정제 시스템
- [0229] TGA 열중량측정 열 분석(thermogravimetry thermal analysis)
- [0230] THF 테트라하이드로푸란
- [0231] TLC 박막 크로마토그래피
- [0232] UV UV/Vis 분광분석
- [0233] eq 화학 당량
- [0234] mol.% 몰 백분율
- [0235] vol.% 체적 백분율

도면

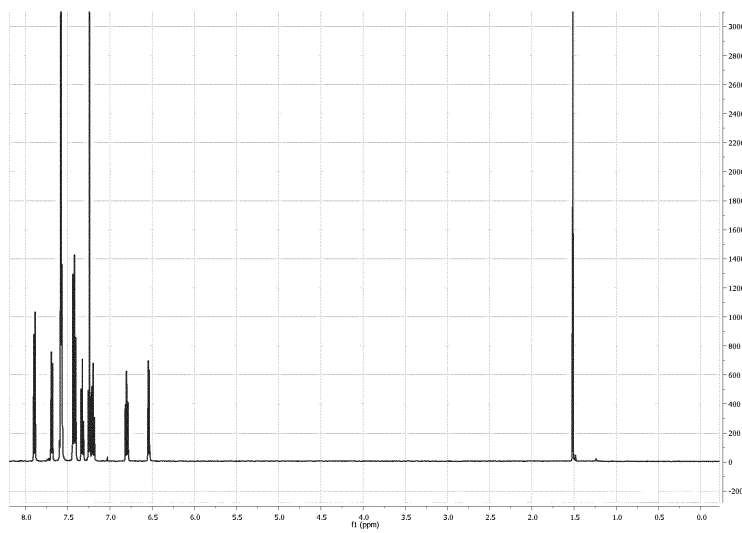
도면1



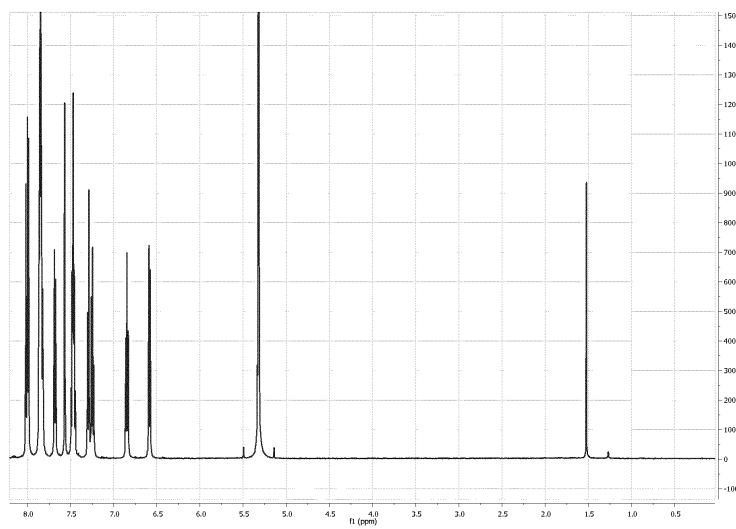
도면2



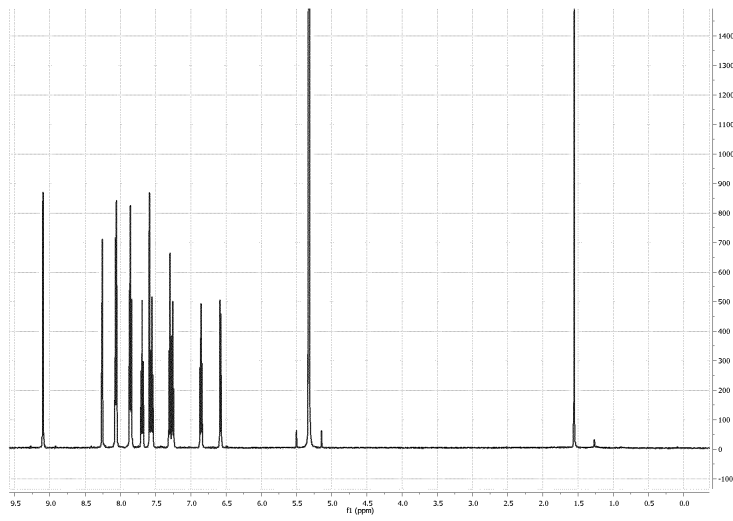
도면3



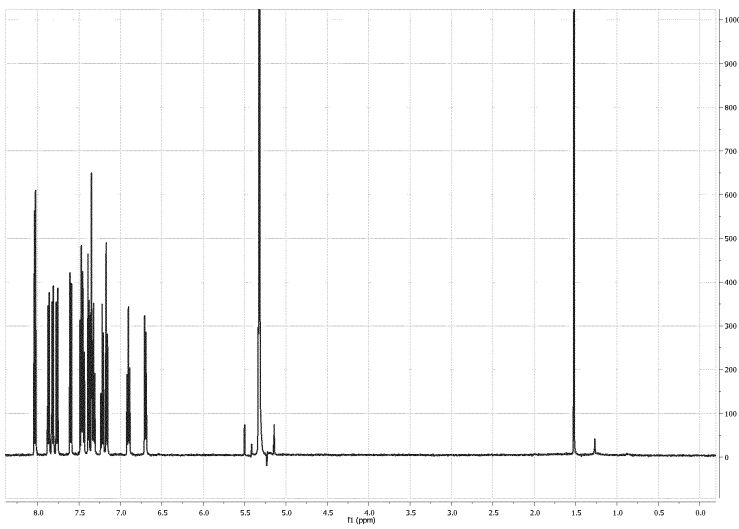
도면4



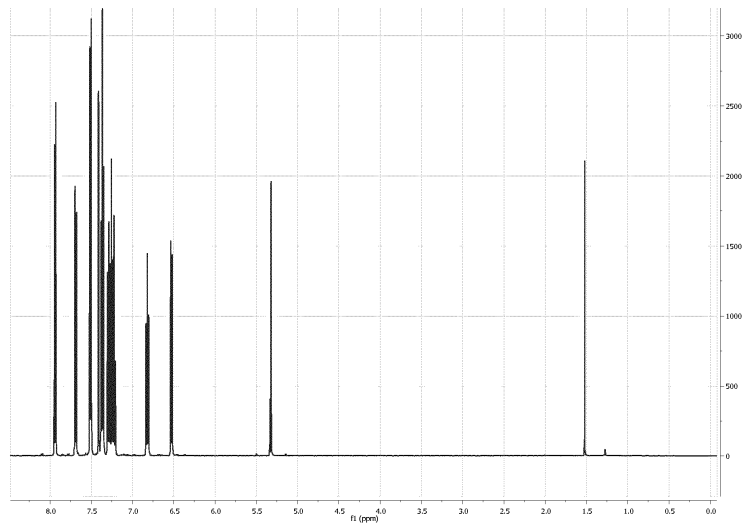
도면5



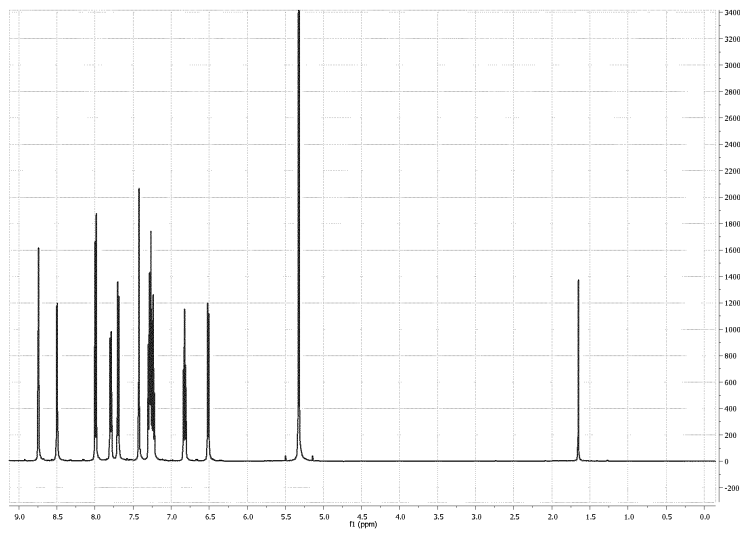
도면6



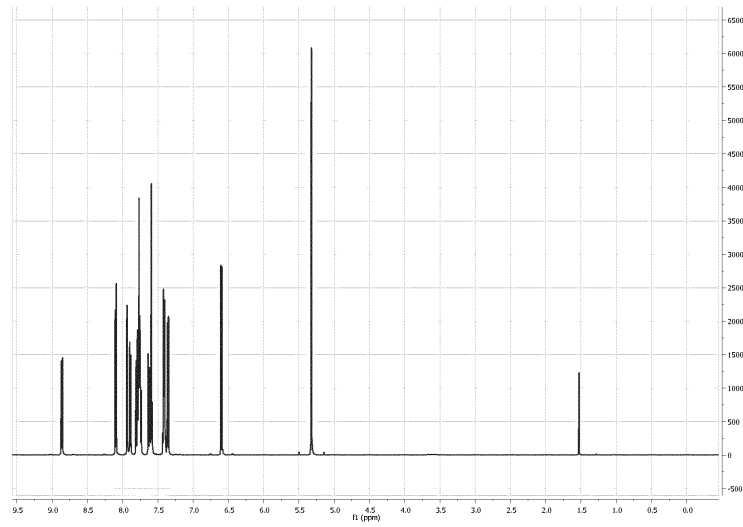
도면7



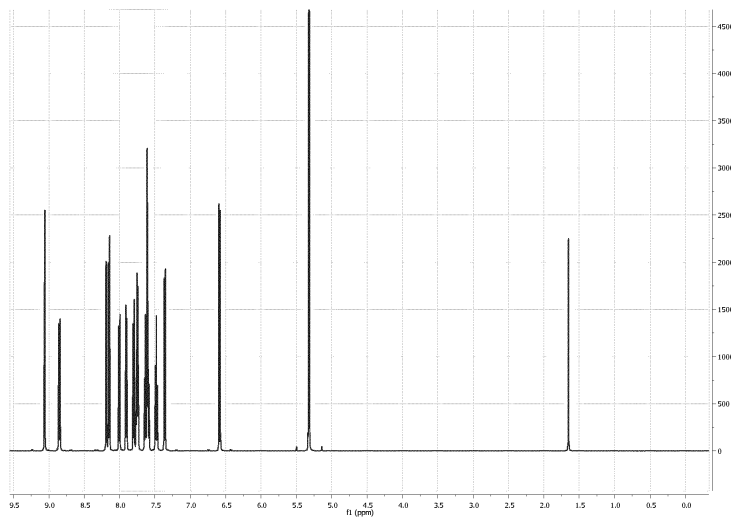
도면8



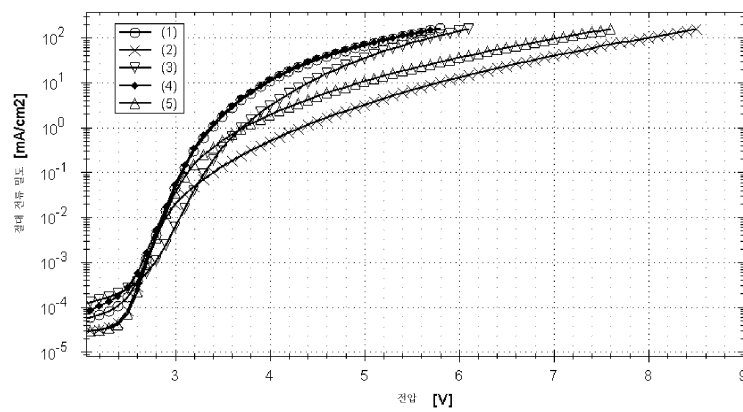
도면9



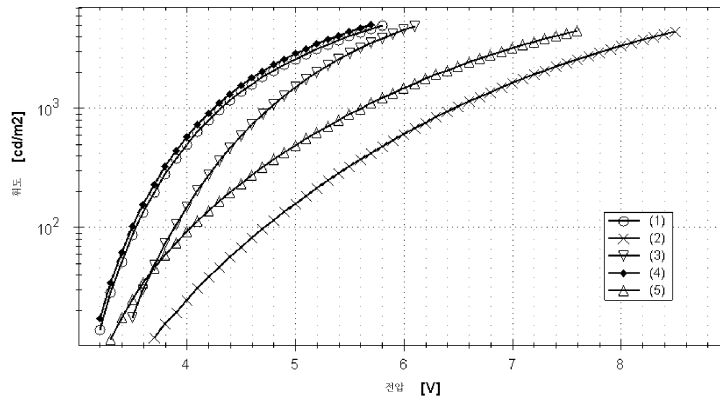
도면10



도면11



도면12



| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 半导体化合物在有机发光器件中的用途 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020150002740A | 公开(公告)日 | 2015-01-07 |
| 申请号 | KR1020147030794 | 申请日 | 2013-03-28 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 诺瓦莱德公开股份有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | Nobal红geem BEHA | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | Nobal红geem BEHA | | |
| [标]发明人 | ZOELLNER MIKE 조르너미케 WUTKE JENS FADHEL OMRANE 파델옴라네 DENKER ULRICH 덴케르올리히 | | |
| 发明人 | 조르너,미케 부트케,엔스 파델,옴라네 덴케르,올리히 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07D311/80 H01L51/50 H05B33/14 | | |
| CPC分类号 | H05B33/14 C09K2211/1088 C09K11/06 H01L51/0058 C07D311/96 C07D405/14 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5096 | | |
| 优先权 | 2012162907 2012-04-02 EP 2013150284 2013-01-04 EP | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明涉及根据式 (1) 的化合物的用途，其中R 1，R 2，R 1，R 2中的每一个独立地选自H，C 1 -C 6烷基，C 1 -C 6卤代烷基和C 6 -C 10芳基或两者上的取代基。x吨骨架的相同芳环是彼此连接的烃基，以形成耦合的二价C2-C10烃基; X和X'独立地选自C和N，如果X是C，则R5是H，如果X'是C，则R5是H，如果X是N，则R5是孤电子对，如果X'是N，则R5是孤电子对， R3，R4，R3，R4各自独立地选自H和C6-C10芳基，条件是R3，R4和R3，R4均不是同时为芳基，如果X为C，则R3和R4为不是H同时，如果X'是C，则R3和R4不同时为H，或者同一苯基或吡啶基环上的两个取代基是相互连接的烃基，形成二价C4-C10烃基表示π化，取代或未取代的六元芳香环;在电子传输层中或在电子器件中包含的电子注入层中。

