

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C07D 417/14
C07D 285/14

(11) 공개번호 10-2005-0042757
(43) 공개일자 2005년05월10일

(21) 출원번호 10-2004-7021544

(22) 출원일자 2004년12월29일

번역문 제출일자 2004년12월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/006287

(87) 국제공개번호 WO 2004/002970

국제출원출원일자 2003년06월14일

국제공개일자 2004년01월08일

(30) 우선권주장 10229370.8 2002년06월29일 독일(DE)

(71) 출원인 코비온 올가닉 세미컨덕터스 게엠베하
독일 65926 프랑크푸르트

(72) 발명자 슈퇴셀필립
독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진-링 17
파르함아미르
독일 60435 프랑크푸르트 암 도르프가르텐 36
페슈베버호르스트
독일 34830 길제르베르크-빈테르샤이트 덴크말슈트라세 6
슈프라이처후베르트
독일 68519 피른하임 브루노-타우트-슈트라세 20

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 전자 활성 성분으로서 사용하기 위한 2,1,3-벤조티아디아졸

명세서

기술분야

유기 화합물은 가까운 장래에는 최광의로 전자 산업의 부품으로 간주될 수 있는 매우 다양한 응용 분야에서 활성 성분 (= 기능성 물질) 으로서 사용될 수 있을 것이다.

배경기술

유기 성분 기재의 유기 전계발광 장치 (US-A-4,539,507 및 US-A-5,151,629 에 일반적 구조가 기재되어 있음) 또는 이들의 개별 성분, 즉 유기 발광 다이오드 (OLED) 의 경우, Pioneer demonstrate 사제 "유기 디스플레이" 가 장착된 차량용 라디오로서 시장에 이미 도입되어 있다. 또한, 이러한 제품은 단기간에 도입될 것이다. 그러나, 이러한 디스플레이가 최근 시장을 점유한 액정 디스플레이 (LCD) 와 효과적으로 경쟁하거나, 이를 능가하도록 하기 위해서는 상당한 개선이 여전히 요구된다.

실제 사용을 위한 중요한 조건은 특히 적절한 이동성 응용을 제조하기 위해, 긴 작동수명, 높은 열안정성 및 낮은 사용 및 작동 전압이다.

유기 전계발광 장치의 일반적 구조는 예컨대 US 4,539,507 및 US 5,151,629 에 기재되어 있다.

유기 전계발광 장치는 통상, 바람직하게는 진공 방법에 의해 서로의 상부에 적용되는 복수의 층을 포함한다. 이러한 개별 층들은 하기와 같다:

1. 지지 플레이트 = 기관 (통상 유리 또는 플라스틱 필름);
2. 투명 애노드 (통상 인듐-주석 산화물, ITO);

3. 정공 주입층 (=HIL): 예컨대, 코퍼 프탈로시아닌(CuPc), 폴리아닐린(PANI)과 같은 전도성 중합체 또는 폴리티오펜 유도체(예컨대, PEDOT)의 기재의 층;
4. 정공 수송층 (=HTL): 통상 트리아릴아민 유도체 기재의 층;
5. 방사층 (=EML): 이 층은 층 4 또는 6 과 부분적으로 일치할 수 있으나, 통상적으로 형광 염료 또는 형광 염료로 도핑된 호스트 분자를 포함함;
6. 전자 수송층 (=ETL): 주로 알루미늄 트리스-8-히드록시퀴놀리네이트 (AlQ_3)에 기재함.
7. 전자 주입층 (=ETL): 이 층은 층 6 과 부분적으로 일치하거나, 또는 캐소드의 소부분이 특정 처리되거나, 특정 석출됨;
8. 캐소드: 여기서, 금속, 금속 조합물 또는 낮은 일함수를 갖는 금속 합금으로는, 예컨대 Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag 가 통상적으로 사용됨.

그러한 전반적인 장치는 응용 분야에 따라 구조화되고, 접촉물이 제공되어 있으며, 최종적으로 용접밀폐되어 있는데, 이는 그러한 장치의 수명이 통상적으로 물 및/또는 공기 존재 하에서 급격하게 감소하기 때문이다.

적절한 전위의 적용시, 애노드로부터의 정공 및 캐소드로부터의 전자가 장치내로 주입되고, 여기서 회합하여 여기 상태를 제공한다. 이것은 광의 방사에 의해 파괴될 수 있다. 이러한 광은 투명 애노드를 통해 방사된다. 일부 응용 분야에서는 배열을 거꾸로 하는 것, 즉 애노드가 예컨대 불투명한 기관(예컨대, 실리콘 칩)에 적용되는 경우에는 (반)투명 캐소드를 사용하는 것이 또한 유용할 수 있다.

어떤 경우든, 개별 OLED 는 EML 에 의해 측정된 색상을 갖는 방사광일 것이다. 이 경우, EML 에 따라, 3 개의 기본 색상(청색, 녹색, 적색)을 발생시킬 수 있다.

다양한 개별 OLED 의 적절한 조합으로, 단순 분획 디스플레이 및 더욱 복잡한 매트릭스 디스플레이를 통한 개별 발광 다이오드에서 충전연색의 대형 (large-format) 디스플레이/VDU 에 이르는 범위의 다양한 장치를 제조할 수 있다.

상술한 OLED 의 EML 작용물질은 집중적으로 최적화되어 왔거나, 최적화되고 있다. 집중적 최적화에도 불구하고, 상술된 OLED 의 특징적 데이터는 많은 약점을 가지며, 그 중 2 개의 약점, 즉 EML 물질의 짧은 수명 및 불리한 효율-휘도 곡선은 시판 제품에서의 OLED 기술의 완성에 대해 특히 방해가 되는 것으로 증명되었다:

1) 실행에 가까운 조건 하에서 현재 이용가능한 OLED 물질의 실제 수명은 매우 제한된다. 일정한 전류 밀도 및 100 Cd/cm^2 의 초기 발광에서의 적색 수명(발광이 초기 발광의 50% 로 떨어진 후의 시간)은 최대 수천 시간이다. 한편, 청색에서는, 통상 단지 수백에서 최대 이천 내지 삼천 시간이 100 Cd/cm^2 의 초기 발광에서 달성된다.

이러한 수명은 실제 응용에 불충분하고, OLED 장치의 시장 도입을 방해한다.

2) 통상적인 물질의 효율-휘도 곡선으로부터, 휘도가 증가할수록 효율이 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 실제로 필요한 고휘도가 높은 전력 소비에 의해서만 달성될 수 있음을 의미한다. 그러나, 높은 전력 소비는 휴대용 가전제품(휴대 전화, 랩탑 컴퓨터 등)에서 높은 배터리 전력을 필요로 한다. 더군다나, 대부분 열로 전환되는 높은 전력 소비는 디스플레이에 열적 손상을 초래할 수 있다.

선행기술의 이러한 결점은 하기의 본 발명의 목적을 유도한다: 편평한 효율-휘도 곡선을 가지며, 공업적으로 사용가능한 발광도에서 긴 작동 수명을 갖는 EML 물질, 즉 고휘도에서도 양호한 효율을 나타내는 물질의 제공.

놀랍게도, 2,1,3-벤조티아디아졸 단위를 포함하는 특정 화합물이 EML 로서(순수 물질로서 또는 호스트 분자 매트릭스 내 도펀트(dopant) 로서) 사용하기에 우수한 특성을 갖는다는 사실이 발견되었다.

2,1,3-벤조티아디아졸 단위를 포함하는 화합물이 본 발명의 주제이다. 이들 화합물은 하기의 특성을 갖는다:

1. 본 발명의 화합물의 발광 색상은 적절한 치환 패턴의 선택에 의해 가시광선 전 영역에 걸쳐, 즉 짙은 청색으로부터 짙은 적색까지 조정될 수 있다(실시에 참조).
2. 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물은 적절한 장치가 사용될 경우 우수한 작동 수명을 초래하며, 이는 예로서 실시에 R1 및 이로써 수행된 작동 수명 측정으로부터 나타난다. 2500 시간의 작동 후에도 발광도의 현저한 감소는 관찰되지 않는다. 2,1,3-벤조티아디아졸 단위로부터 유래하는 이러한 독특한 거동은 예상 수명이 10,000 시간을 훨씬 초과함을 나타낸다.
3. 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물은 전계발광 장치에서 EML 물질로서 사용될 경우, 특히 공업적으로 바람직한 높은 전류밀도에서 장치의 고효율을 초래한다. 상기 화합물은 높은 전류밀도에서도 매우 우수한 효율을 가능하게 한다.

4. 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물은 신뢰성 있는 고순도로, 양호한 재현성을 가지고 제조될 수 있으며, 각 배치(batch)에 따른 (batch-to-batch) 변동을 나타내지 않는다.

5. 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물은 높은 열적 안정성을 갖는다. 적당한 치환 패턴을 선택함으로써 100°C를 초과하는 유리전이온도를 달성할 수 있다.

6. 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물은 유기 용매에서 우수한 용해도를 갖는다. 따라서, 이들 물질은 용액으로부터 코팅 또는 프린팅 기법에 의해 가공될 수 있다. 바람직한 구현예에서는, 용액을, 낮은 분자량 또는 비교적 높거나 높은 분자량을 가질 수 있는 하나 이상의 다른 화합물과 함께 가공할 수 있다. 증발에 의한 통상적 가공에서도, 이러한 특성은 사용된 장비 또는 마스크의 정확화를 상당히 용이하게 하므로 유리하다.

EML로서의 매우 양호한 특성에 더하여, 놀랍게도 특정 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물은 ETL로서, HBL (홀 차단층)로서, 또는 EML에서 호스트 물질로서, 특히 새로운 유형의 인광 OLED 장치에서 호스트 물질로서 사용될 경우 우수한 특성을 나타낸다는 것을 발견하였다. 따라서, 인광 유기 전계발광 장치에서의 이들 화합물의 용도 (일반적 구조 및 작동 모드에 대해서는, M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Tompson, S.R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6을 참조) 또한 마찬가지로 본 발명의 주제이다.

ETL 물질의 관점에서 선행기술을 살펴보면, AlQ₃가 모든 장치에서 ETL로서 거의 독자적으로 사용됨이 눈에 띈다. 상기 화합물은 또한 상기 언급한 바와 같이 종종 EML용 호스트 물질로서 부가적으로 사용된다. 상기 화합물을 다른 물질로 대체하려는 노력이 많이 있어왔지만, 현재까지는 성공적이지 못했다. 현재까지는 여전히 AlQ₃가 다양한 요구조건에 대한 최선의 절충안이다. 따라서, 상기 화합물은 높은 열 안정성 (유리전이온도 T_g ~ 190°C) 뿐만 아니라, 고체 상태 형광에 있어 명백하게 사용가능한 밴드 위치 및 허용가능한 양자 효율 (약 40%)을 갖는다. 그러나, 상기 화합물의 고유 색상 (흡수: 황색)은 특히 청색 OLED의 경우에 형광 흡수 및 재발광의 결과로서 색상변이를 유발하는 부정적 측면이 있다. 이는, 빛이 캐소드를 통해, 즉 ETL을 통해서도 발광되는 상술한 장치 구조에 있어 특히 불리하다. 여기서, 청색 OLED의 제조는 효율 또는 색상 위치를 심하게 퇴화시켜야만 가능하다. 새로운 유형의 인광 OLED에서의 AlQ₃의 사용가능성 또한 아직 최종적으로 밝혀지지 않았다.

AlQ₃의 사용의 또다른 단점은 정공에 대한 불안정성인데, 이는 문헌에 이미 공지되어 있으며 [예를 들면, Z. Popovic 등, Proceedings of SPIE, 1999, 3797, 310-315 참조], 장기간 사용 시 장치에 항상 문제를 일으킬 수 있다.

AlQ₃의 결정적인 실제적 단점은 이 화합물의 강한 흡습성 성질이다. 일반 조건 하에서 합성 및 저장된 AlQ₃은 항상 히드록시퀴놀린 리간드에 부가하여, 착물 분자 당 1 분자의 물을 함유한다 [예를 들어: H. Schmidbauer 등, Z. Naturforsch., 1991, 46b, 901-911 참조]. 이는 제거하기가 극히 어렵다. 따라서 OLED에서 사용하기 위해서는, AlQ₃은 복잡한 다단계 승화 공정으로 정제된 후 보호 기체 분위기 하에서 물을 배제하여 저장 및 취급되어야 한다. 또한, 개별 AlQ₃ 배치 품질의 큰 변동 및 불량한 저장 안정성도 밝혀졌다 (S. Karg, E-MARS Conference May 30, 2000-June 2, 2000 Strassbourg).

마찬가지로 AlQ₃은 새로운 유형의 인광성 OLED에서 ETL로 사용되며, 또한 실제 삼중항 발광체에 대한 해당 호스트 물질은 아직 전혀 규명되지 않았다. 단지 현재까지는 소수 물질 (4,4'-비스카르바졸릴비페닐, 폴리비닐카르바졸 및 트리아졸 유도체)의 사용이 보고되어 있다. 그러나 작동 수명은 여전히 최적화를 매우 필요로 하고 있다.

ETL, HBL 또는 EML에서의 호스트 물질로서 사용될 수 있는 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 하기 특성에 의해, AlQ₃ 및 현재까지 인광성 OLED에 대해 공지된 소수의 호스트 물질과 구별된다:

1. 이들은 무색이거나 실질적으로 무색이다; 이는 400 내지 700 nm 파장 범위에서 이들의 UV/VIS 흡광도가 무시할만한 정도임을 의미한다. 본 발명에 따른 전계발광 장치에서, 이는 더 우수한 색상 순도 및 고효율을 도출시킨다. 이는, 이들이 특히 청색 OLED에서 색상 변이 또는 효율 감소를 일으키지 않는다는 장점을 갖는다. 추가 장점은 근본적으로 전도된 (inverted) (상기 참조) 장치 배열에서 호스트 또는 ETL 물질로서의 이들의 사용에 있다.

2. 본 발명에 따른 전계발광 장치에서 호스트 또는 ETL 물질로서 사용되는 경우, 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 특히 사용되는 전류 밀도와는 무관하게 고효율을 도출시킨다. 따라서, 매우 우수한 효율이 고전류 밀도에서도 얻어질 수 있다.

3. 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 높은 산화 안정성을 갖는다. 이들이 본 발명에 따른 적절한 장치에서 사용되는 경우, 이는 작동 수명을 유의미하게 연장시킬 수 있다. 또한, 상기 장치의 제조가 더 간단해진다.

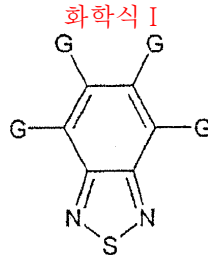
4. 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 현저히 흡습성이 아니며, 대기 산소에 대해 높은 안정성을 나타낸다. 공기 및 수증기의 존재 하에 수일 또는 수주 동안의 저장은 물질에 임의 변화를 일으키지 않는다. 화합물에 의한 수분 흡수는 검출할 수 없다. 이는 근본적으로 물질이 단순화된 조건 하에 정제, 수송, 저장 및 제조될 수 있다는 장점을 갖는다. AlQ₃을 사용하는 공정과는 대조적으로, 전적으로 보호 기체 하에서 사용되지 않는다.

또한, EML 물질로서의 용도에 대해 상술된 바와 같이, 이들은 우수한 수율로 재현성있게 제조될 수 있으며, 열적으로 안정하고 유기 용매 중에 쉽게 용해된다.

OLED 중 분자적으로 규정되고 균일하며 저분자량인 (분자량 < 5000 g/mol) 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물의 사용은 신규한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 하기를 특징으로 하는, 하나 이상의 하기 화학식 I 의 구조 단위를 포함하는 화합물을 제공한다:



(기 G 는 수소, 불소 및/또는 유기 라디칼이고, 화합물은 이상화된 포인트 그룹 S_n , C_n , C_{nv} , C_{nh} , D_n , D_{nh} 또는 D_{nd} ($n = 2, 3, 4, 5$ 또는 6) 에 속하고, 분자량은 450 g/mol 내지 5000 g/mol 범위이며, 용점은 190°C 초과이고, 단 이들은 매크로사이클 (macrocycle) 을 포함하지 않는다).

본원에서 사용되는 포인트 그룹이라는 용어는 예를 들어 하기 문헌에 기재되는 바와 같은 그룹 이론에 사용되는 용어이다 [F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3 판, New York, Wiley, 1990].

본 발명의 목적에 있어서, 매크로사이클은 8 개 초과와 고리 원자를 가진 고리이다 (J. -M. Lehn, Dietrich, Viont, Makrocyclic Compounds Chemistry, Weinheim, VCH Verlag, 1992 및 Tetrahedron 1995, 51, 9241-9284, 9767-9822).

본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물은 전계발광 물질로서 사용되기에 매우 적합하다. 이들은 다수의 호스트 물질에서 도펀트로서 사용될 수 있다.

본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물이 존재하는 대응하는 OLED 는 긴 수명 및 높은 EL 효율을 모두 갖는다.

이들의 요건은 상술된 대칭 특성이다. 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 하나 이상의 2-배수 이상의 회전축을 가져야 하는데, 이는 상기의 경우 형광의 양자 수율 및 그에 따른 전계발광의 양자 수율이 특히 크며, 일반적으로 포인트 C_1 및 C_s 의 비대칭 화합물의 경우에서보다 현저히 더 높기 때문이다.

적합한 OLED 물질이 갖춰야 할 또다른 요건은, 특히 이들이 캐리어 기체 스트림 내에서의 진공 증기 증착 또는 증기 증착에 의해 적용되는 경우, 450 g/mol 내지 5000 g/mol 범위의 물질량이다. 물질량이 상기 언급된 범위 미만인 경우, 증기압이 너무 커서 진공 장치가 저온에서조차 심각하게 오염될 것이다. 두번째로, 경험에서는 상기의 물질량 상한을 초과하는 경우, 비분해 증발이 더 이상 가능하지 않다는 것을 보여준다.

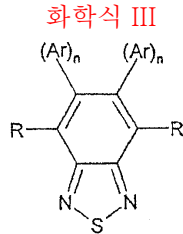
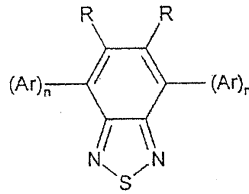
물질량은 화합물의 용점과 밀접하게 관련되어 있다. 이들은 약 190°C 를 초과해야 하는데, 이는 이렇게 해야만 충분히 느리며 균일한 증착이 보장되고, 이러한 경우에 있어서만 균질하고 투명한 필름이 유도되기 때문이다. 그러나, 투명한 필름이 기능성 OLED 에 대한 불가결한 요건은 아니다. 화합물의 용점은, 고체 상태에서 액체 상태로의 상전이가 일어나는 온도이다.

또한, 100°C 를 초과하는 범위 내의 충분히 높은 유리 전이 온도는 장기간에 걸쳐 안정한 OLED 에 대한 필요 조건이다. 경험에 의하면, 적합한 유기 물질에서 유리 전이 온도가 전형적으로는 용점의 적어도 60°C-90°C 미만이며, 190°C 의 용점이 상기 특징을 위한 하한을 나타낸다는 것을 보여준다.

더욱이, 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 임의의 매크로시클릭 구조를 포함해서는 안되는데, 이는 그렇지 않은 경우 이들이 합성 동안 사용되는 팔라듐을 유효하게 착화하여 커플링 촉매를 불활성화시킬 것이기 때문이다. 추가로, 상기 착물들은 생성물로부터 정량적으로 분리하기 어려워, 대응하는 화합물의 정제가 더 이상 수행가능하지 않게 된다.

본 발명은 화학식 II 및 III 의 화합물을 제공한다:

화학식 II



(식 중, 기호 및 지수는 하기의 의미를 갖는다:

라디칼 R 은 각 발생에 대해 동일하며, 각각 H, F, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기이며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -S-, -NR¹ 또는 -CONR²- 로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있으며;

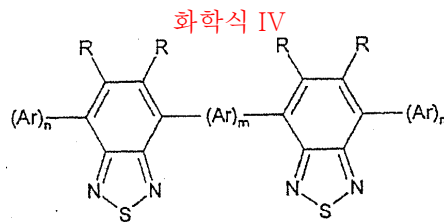
라디칼 Ar 은 각 발생에 대해 동일하거나 또는 상이하며, 각각 탄소수 3 내지 30 의 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 하나 이상의 비방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있으며; 여기서 동일한 고리 또는 2 개의 상이한 고리 상에 있는 복수의 치환기 R 은 또다른 추가적인 모노시클릭 또는 폴리시클릭 고리계를 함께 형성할 수 있으며;

R¹, R² 는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며;

n 은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1, 2 또는 3 이다).

OLED 적용을 위한 요건에 관한 화학식 II 또는 III 의 상기 언급된 화합물의 특성 프로파일은 치환기 Ar 의 선택에 의해 조절될 수 있다. 이에 따라, 예를 들어 치환기 Ar 의 적절한 선택은, 진한 적색으로부터 진한 녹색 까지의 완전한 가시 영역에 걸쳐 목적하는 방식으로 발광 색상이 조정되도록 할 수 있게 한다 (실시에 참조).

본 발명은 마찬가지로 하기 화학식 IV 의 화합물을 제공한다:



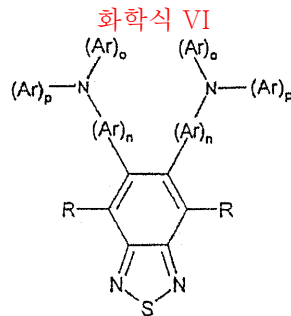
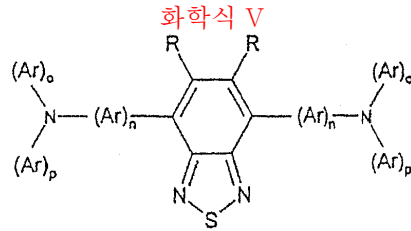
(식 중, 기호 및 지수 R, Ar, R¹, R² 및 n 은 상기 정의한 바와 같고, m 은 하기 의미를 갖는다:

m 은 0 내지 4, 바람직하게는 1 또는 2 이다).

특히 2,1,3-벤조티아디아졸 단위와 방향족 라디칼 Ar 의 복수의 반복으로 이루어지는 비공액 발광 소단위체 (subunit), 즉 상기 화학식 IV 의 화합물의 반복 연결로, 대응되게 짧은 방출 파장 (청색 방출색) 을 가지며 물질량이 큰 물질이 초래되는데, 그 결과 증발 및 유리 전이점에 관해서 상기 언급한 긍정적인 특성이 생긴다.

발광층 내로의 균형 전하 캐리어 주입 (정공 또는 전자 주입) 및 상기 발광층 내로의 균형 전하 캐리어 수송은 수명이 길고 효율적인 OLED 에 있어서 기본적인 요건이다. 상기 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물이 상기 지정한 바와 같이 우수한

전자 전도체이므로, 특정 경우, 정공-전도 단위체, 예컨대 목적한 방식으로 하기 화학식 V 및 VI 의 화합물에서와 같은 트리아릴아민 단위체를 상기 EML 용 발광 물질내로 혼입하는 것이 이로운 것으로 나타날 수 있다. 따라서, 하기 화학식 V 및 VI 의 화합물 역시 본 발명의 대상이다:



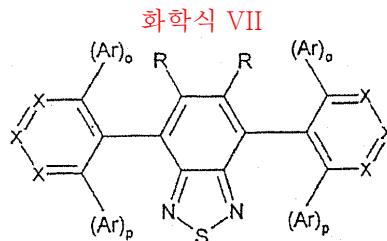
(식 중, 기호 및 지수 R, Ar, R¹, R² 및 n 은 상기 정의한 바와 같고, o 및 p 는 하기 의미를 갖는다:

o 는 1 내지 3, 바람직하게는 1 이고;

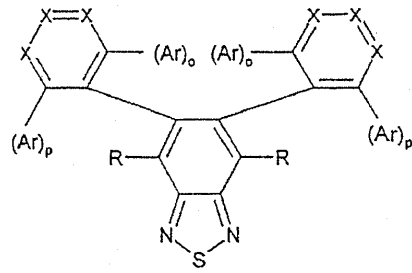
p 는 1 내지 3, 바람직하게는 1 이다).

신규한 화학식 V 및 VI 의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유의 신규한 화학식 V 및 VI 의 화합물, 또한 2,1,3-벤조티아디아졸 단위체 및 그에 연결된 방향족/헤테로방향족기가 서로에 대하여 강하게 얽혀 있는 화학식 VII, VIII 및 IX, X 및 XI 의 화합물 (하기 참조) 은 HOMO 가 낮으며 (진공준위 (vacuum level) 에 대하여 5.5 eV 미만) 따라서 산화에 대하여 안정성이 뛰어나다. 따라서, 이들은 특히 ETL, HBL 로서, 또한 EML 내의 호스트 물질로서 사용하에 특히 적합하다. 또한, 상기 방향족/헤테로방향족 라디칼 Ar 을 적절히 선택하면, 이들이 전자-정공 재조합에 의한 삼중항 상태 (triplet state) 를 발생시킬 수 있으며, 이후 이들은 도펀트로 존재하는 인광 발광체로 효율적으로 옮겨질 수 있다. 이러한 특성은 화학식 VII 및 VIII 의 화합물을 새로운 유형의 인광 OLED 의 호스트 물질로서 사용하는 데에 있어서 특히 유리하다.

본 발명은 또한 하기 화학식 VII 및 VIII 의 화합물을 제공한다:



화학식 VIII



(식 중, 기호 및 지수 R, Ar, R¹ 및 R² 는 상기 정의한 바와 같고, X, o 및 p 는 하기 의미를 갖는다:

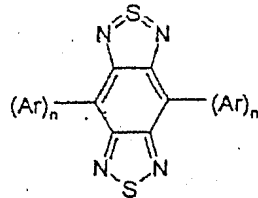
라디칼 X 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각각 C(Ar), CR 또는 N 이고;

o 는 1 내지 3, 바람직하게는 1 이고;

p 는 1 내지 3, 바람직하게는 1 이다).

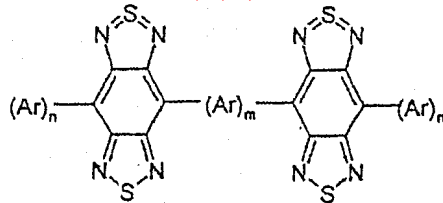
본 발명은 또한 하기 화학식 IX, X 및 XI의 화합물을 제공한다:

화학식 IX



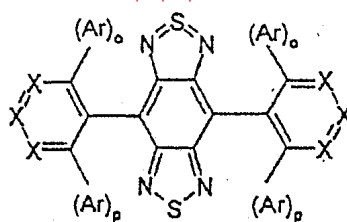
화학식 (IX)

화학식 X



화학식 (X)

화학식 XI



화학식 (XI)

(식 중, 기호 및 지수 X, R, Ar, R¹, R², m, n, o 및 p 는 상기에서 정의한 바와 같다).

화학식 I 내지 XI 의 바람직한 화합물은 아릴 또는 헤테로아릴기 Ar 이 탄소수 3 내지 24 개, 바람직하게는 3 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는다는 점을 특징으로 한다.

화학식 I 내지 XI 의 바람직한 화합물은 라디칼 Ar 이 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 비페닐, 1,2- 또는 1,3- 또는 1,4-테르페닐, 테트라페닐, 나프틸, 플루오렌, 9,9'-스피로비플루오렌, 페난트렌, 안트라센, 1,3,5-트리페닐벤젠, 피렌, 퍼릴렌, 크리센, 트립티센, [2.2]파라시클로판, 피리딘, 피리다진, 4,5-벤조피리다진, 피리미딘, 피라진, 1,3,5-트리아진, 피롤, 인돌, 1,2,5- 또는 1,3,4-옥사디아졸, 2,2'- 또는 4,4'-비피리딜, 퀴놀린, 카르바졸, 5,10H-디히드로페나진, 10H-페녹사진, 페노티아진, 크산텐, 9-아크리딘, 퓨란, 벤조퓨란, 티오펜 또는 벤조티오펜인 것을 특징으로 한다.

상기에 주어진 정보는 OLED 에서의 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물의 사용을 주로 기술하고 있지만, 이러한 화합물이 하기 장치에서도 마찬가지로 매우 양호하게 사용될 수 있음은 지적되어야 한다:

1. 전자 사진에서의 전자 수송 물질로서의 사용.
2. 광전지 장치, 예를 들어 전자 수용체 물질 또는 전자 수송 물질로서의 유기 광검출기 또는 유기 태양전지에서의 사용.
3. 유기 집적 회로 (O-IC) 에서의 사용.
4. 유기 장 효과 트랜지스터 (organic field effect transistor; OFET) 에서의 사용.
5. 유기 박막 트랜지스터 (OTFT) 에서의 사용.
6. 상기 언급된 것의 일부, 예를 들어 유기 고체상태 레이저의 추가적 적용에서의 사용.

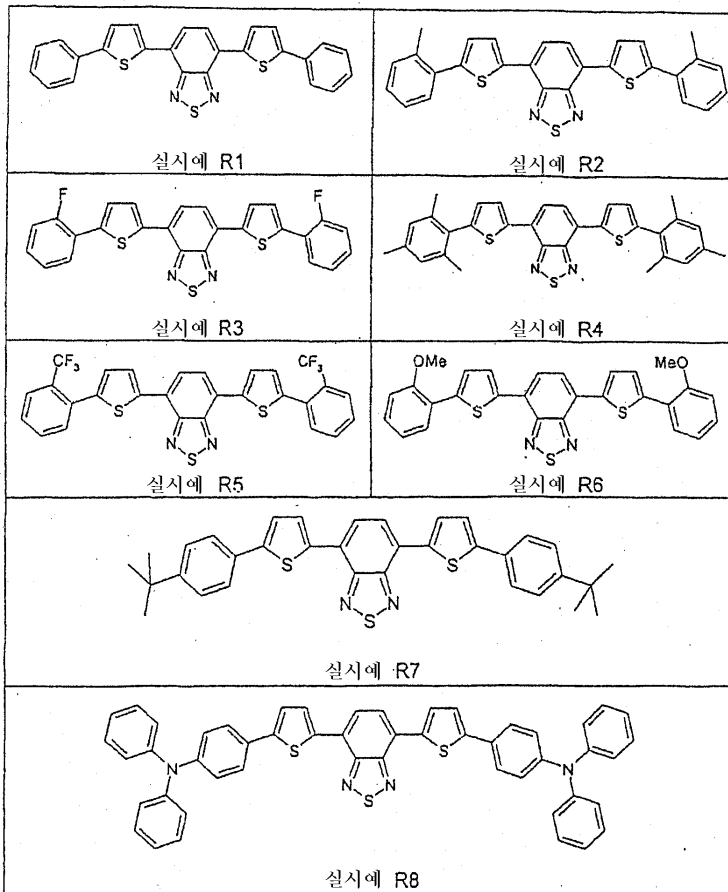
이러한 것들은 마찬가지로 본 발명의 주제이다.

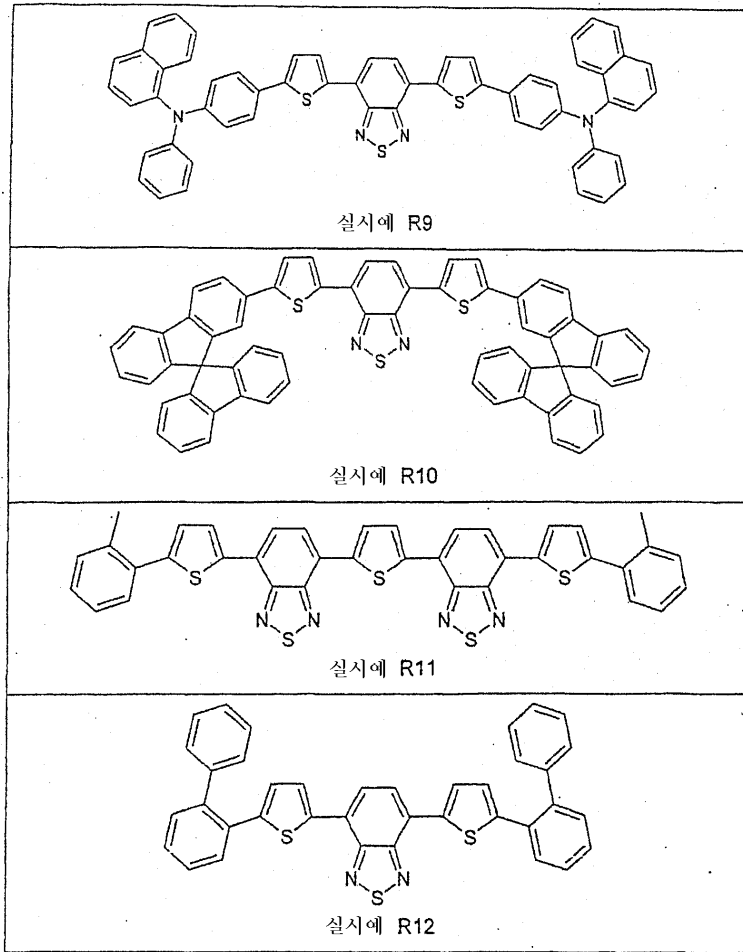
기능성 물질로서 사용 가능하기 위해서, 본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 일반적으로 당업자에게 익숙한 공지된 방법, 예를 들어 진공 기상 증착, 캐리어 기체 스트림에서 또는 스핀 코팅에 의한 또는 다양한 프린팅 방법(예를 들어, 잉크젯 프린팅, 오프셋 프린팅 등) 을 사용한 용액으로부터의 증기 증착에 의해 기판에 필름 형태로 적용된다.

실시예

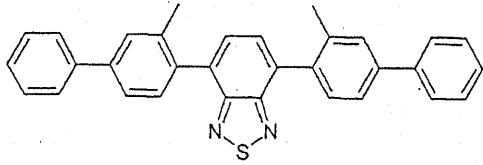
본 발명의 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물의 일부 실시예들을 하기에 나타낸다:

- 오렌지색 내지 적색 발광을 갖는 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물의 실시예:

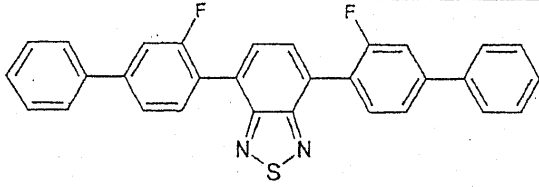




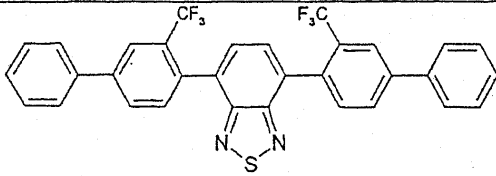
- 녹색 내지 황색 발광을 갖는 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물의 실시예:



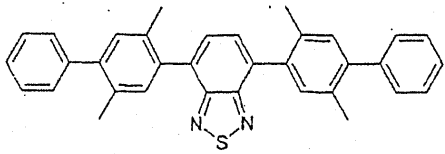
실시예 G1



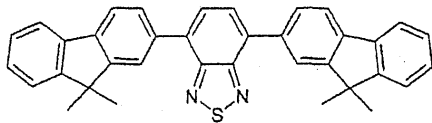
실시예 G2



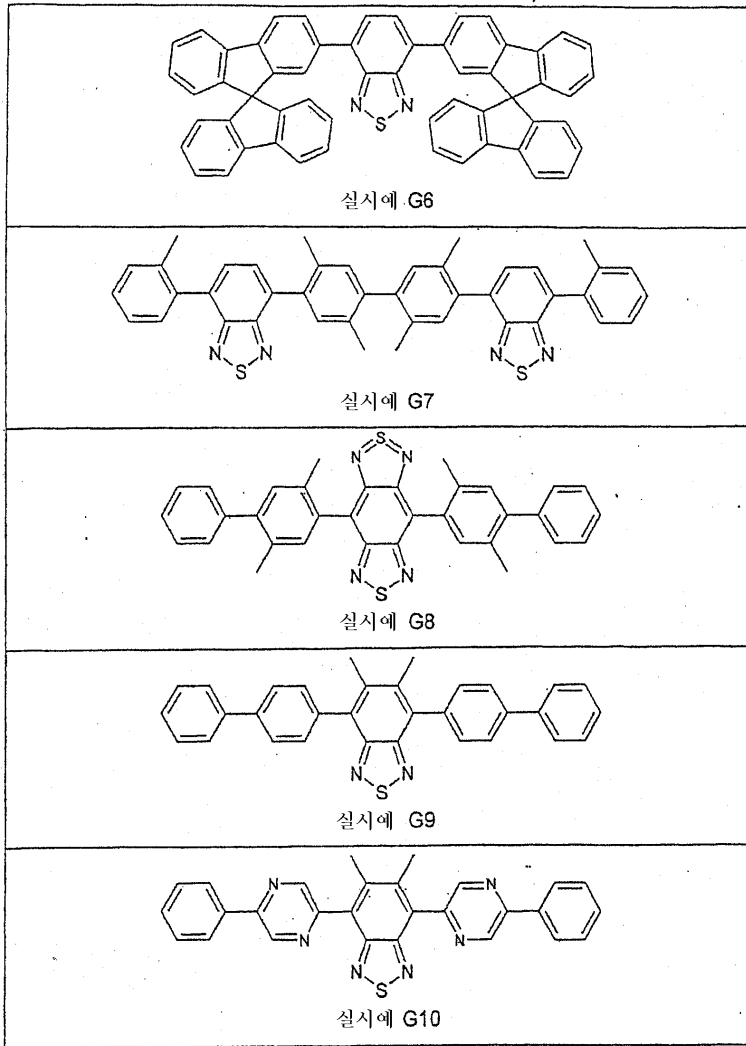
실시예 G3



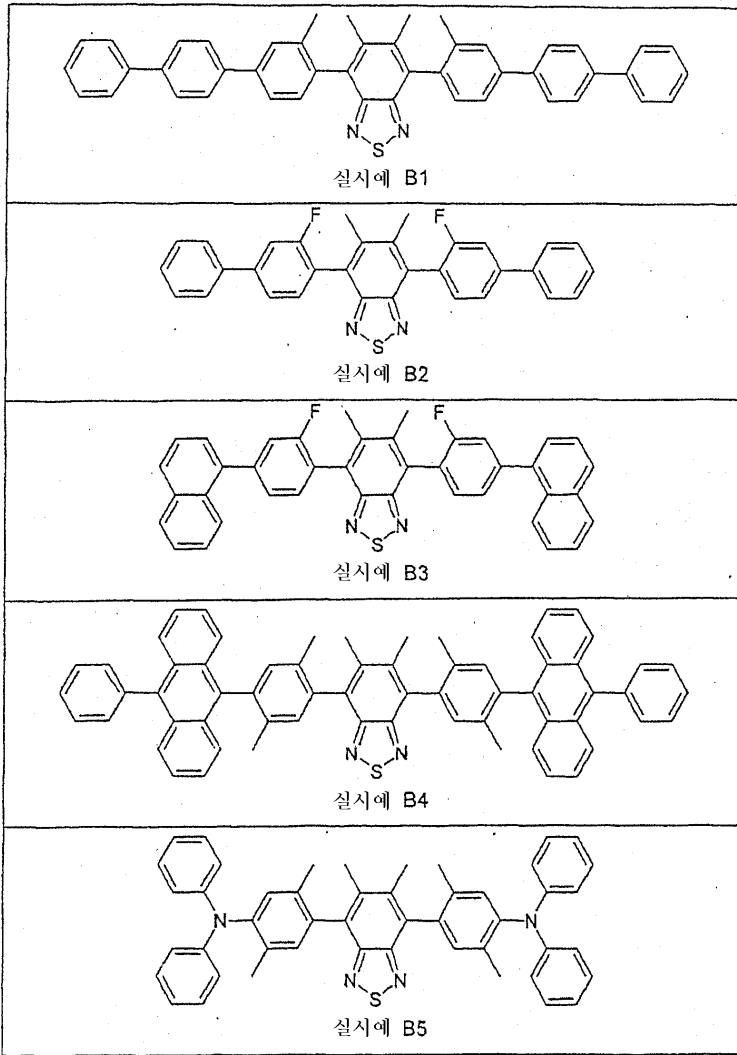
실시예 G4

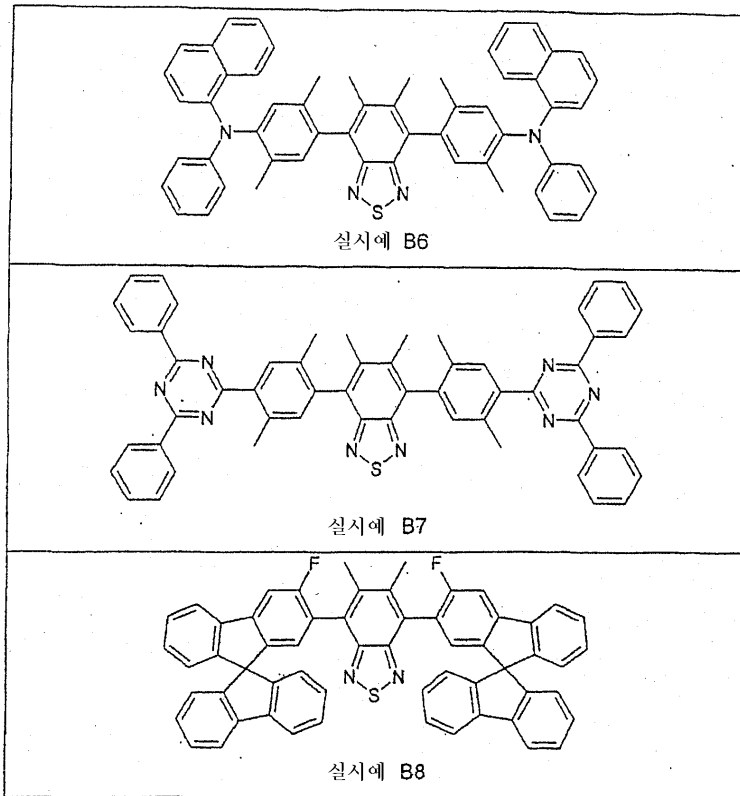


실시예 G5

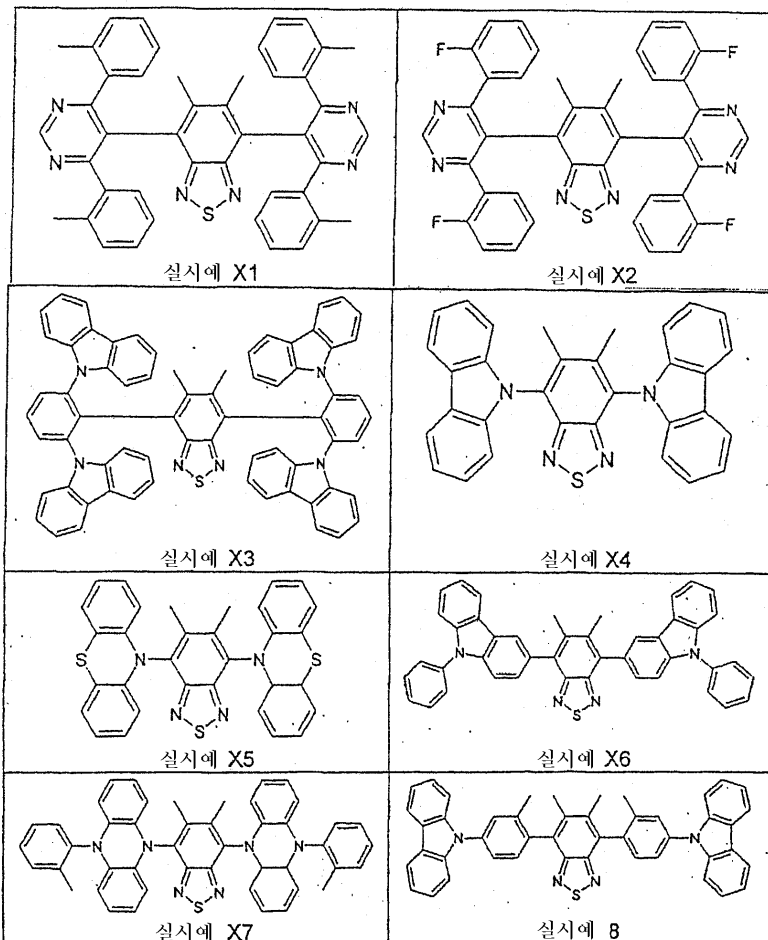


- 암청색 내지 청녹색 발광을 갖는 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물의 실시예:





- ETL, HBL 로서 및 EML에서의 호스트 물질로서 사용되는 2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물의 실시에:



2,1,3-벤조티아디아졸 함유 화합물은 당업자에게 익숙한 통상적 방법, 특히 팔라듐-촉매 C-C 커플링 반응 (예를 들어 Suzuki 커플링) 또는 C-N 커플링 반응 (예를 들어 Hartwig-Buchwald 커플링) 에 의해 브롬화 2,1,3-벤조티아디아졸 및 아릴보론산 또는 아릴아민으로부터 제조된다.

본 발명을 하기 실시예로 설명하지만, 이에 제한되지는 않는다. 당업자는 추가의 독창적 단계를 생성할 필요 없이 주어진 정보를 기초로 본 발명에 따른 추가 유도체들을 제조할 수 있을 것이다.

1. 2,1,3-벤조티아디아졸-함유 화합물의 합성

달리 지시되지 않는 한, 보호된 기체 분위기 하에서 하기 합성을 수행하였다. 출발 물질을 ALDRICH[2,1,3-벤조티아디아졸, N-브로모숙신이미드, 티오펜보론산, 페닐보론산, o-톨릴보론산, o-플루오로보론산, 칼륨 포스페이트, 나트륨 시아나이드, 트리-tert-부틸포스핀, 팔라듐(II) 아세테이트, Pd(PPh₃)₄] 또는 ALFA[4-클로로-2-메틸페닐보론산]으로부터 제조하거나, 문헌의 방법으로 제조하였다 [4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸, 4,7-브로모-5,6-디메틸-2,1,3-벤조티아디아졸:K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles J. Heterocycl. Chem. 1970, 7, 629].

1.1 적절한 전구체의 합성

실시예 P1: 비스-4,7-(2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸

13.52 g (11.7 mmol) 의 Pd(PPh₃)₄ 를, 52.92 g (180.0 mmol) 의 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸, 60.14 g (470.0 mmol) 의 티오펜-2-보론산, 149.02 g (702.0 mmol) 의 K₃PO₄, 1000 ml 의 디옥산 및 1000 ml 의 물의 탈기된 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 7시간 동안 가열한 후, 4.58 g (93.6 mmol) 의 NaCN을 첨가하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수상을 분리하였다. 유기상을 H₂O로 두 번 세척하고 이어서 Na₂SO₄ 상에서 건조하였다. 용매를 제거하고 디옥산으로부터 암적색 고체를 두 번 재결정화시킨 후, 적색 침상형의 생성물을 수득하였다. 99.8%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 43.28 g (144.1 mmol)(80.0%)이었다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 8.11 (dd, ³J_{HH} = 3.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.46 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 2H).

실시예 P2: 비스-4,7-(5'-브로모-2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸

770 ml 의 클로로포름 중의 7.72 g 의 비스-4,7-(2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸 용액을, 실온에서 빛을 배제하면서, 9.51 g (54.0 mmol) 의 N-브로모숙신이미드와 혼합하였다. 상기 혼합물을 6시간 동안 교반하고, 이어서 100 ml 의 부피로 증발시키고, 300 ml 의 에탄올과 혼합하고, 고체를 흡입 여과 제거하고, 100 ml 의 에탄올로 세 번 세척하였다. 감압 (70°C, 1 mbar) 하에서 건조시킨 후, 잔사를 DMF로부터 세 번 재결정화하였다. 적색 결정 형태의 생성물을 수득하였다. 99.8%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 10.31 g (22.5 mmol)(87.5%)이었다.

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): [ppm]= 8.17 (s, 2H), 7.95 (d, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2H).

실시예 P3: 비스-4,7-(4-클로로-2-메틸페닐)-5,6-디메틸-2,1,3-벤조티아디아졸

1800 ml 의 물과 1800 ml 의 디옥산의 혼합물 중의, 91.13 g (283.0 mmol) 의 4,7-디브로모-5,6-디메틸-2,1,3-벤조티아디아졸, 125.41 g (736.0 mmol) 의 4-클로로-2-메틸벤젠보론산 및 300.19 g (2832.0 mmol) 의 Na₂CO₃의 잘-교반된, 탈기된 현탁액을, 809 mg(0.70 mmol) 의 Pd(PPh₃)₄와 혼합하고, 이어서 16시간 동안 환류하였다. 이를 냉각시킨 후, 침전되는 고체를 흡입 여과 제거하고, 300 ml 의 물로 세 번, 300 ml 의 에탄올로 세 번 세척하였다. 이를 건조시킨 후, 150 ml 의 톨루엔 및 260 ml 의 에탄올로부터 고체를 두 번 재결정화시켰다. 무색 결정 형태의 생성물을 수득하였다. 99.6%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 98.57 g (238.4 mmol)(84.2%)이었다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 7.28, 7.27 (2 × s, 2H), 7.19, 7.18 (2 × br. s, 2H), 7.06, 7.03 (2 × br. s, 2H), 2.23 (s, 6H), 1.99, 1.98 (2 × s, 6H).

1.2 적색 발광체의 합성:

실시예 R1: 비스-4,7-(5'-페닐-2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸

400 ml 의 디옥산과 400 ml 의 물 중의, 4.53 g (10.0 mmol) 의 비스-4,7-(2'-브로모-5'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸 (실시예 P2), 3.66 g (30.0 mmol) 의 벤젠보론산, 8.92 g (42.0 mmol) 의 K₃PO₄ 및 1.16 g (1.0 mmol) 의 Pd(PPh₃)₄ 의 탈기된 혼합물을 80°C에서 7시간 동안 가열하였다. 이를 냉각시킨 후, 혼합물을 0.49 g (10.0 mmol) 의 NaCN과 혼합하

고, 15분 동안 교반한 후, 수상을 분리 제거하고, 유기상을 H₂O로 두 번 세척하고, 이어서 Na₂SO₄ 상에서 건조하였다. 용매를 제거하고 DMF로부터 두 번 재결정화한 후, 적색 침상형의 생성물을 수득하였다. 99.9%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 4.31 g (9.5 mmol)(95.2%)이었다.

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): [ppm]= 8.21 (d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 2H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (m, 4H). Mp.: 229°C

실시에 R2: 비스-4,7-(5'-(2-메틸페닐)-2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸

실시에 R1 과 유사한 방식으로 이를 제조하였다. 벤젠보론산 대신, 4.08 g (30.0 mmol) 의 2-메틸페닐보론산을 사용하였다.

99.9%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 4.37 g (9.1 mmol)(91.0%)이었다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 8.15 (d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.52 (m, 2H), 7.29 (m, 6H), 7.19 (d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 2H), 2.53 (s, 6H). Mp.: 198°C

실시에 R3: 비스-4,7-(5'-(2-플루오로페닐)-2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸

실시에 R1과 유사한 방식으로 이를 제조하였다. 벤젠보론산 대신, 4.20 g (30.0 mmol) 의 2-플루오로보론산을 사용하였다.

99.9%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 4.28 g (7.2 mmol)(72.0%)이었다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 8.14 (dd, ³J_{HH} = 4.0 Hz, ⁶J_{HF} = 0.67 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.59 (dd, ³J_{HH} = 4.0 Hz, ⁵J_{HF} = 1.34 Hz, 2H), 7.21 (m, 6H). Mp.: 193°C

실시에 R12: 비스-4,7-(5'-(2-비페닐)-2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸

실시에 R1 과 유사한 방식으로 이를 제조하였다. 벤젠보론산 대신, 5.90 g (30.0 mmol) 의 2-비페닐보론산을 사용하였다.

99.9%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 5.11 g (8.5 mmol)(84.5%)이었다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 8.88 (dd, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.40 (m, 6H), 7.32 (m, 10H), 6.68 (d, 2H). Mp.: 191°C.

1.3 녹색 발광체의 합성:

실시에 G6: 비스-4,7-(2-스피로-9,9'-비플루오레닐)-2,1,3-벤조티아디아졸

실시에 R1 과 유사한 방식으로 이를 제조하였다. 벤젠보론산 대신, 10.81 g (30.0 mmol) 의 스피로-9,9'-비플루오렌-2-보론산을 사용하였다.

99.9%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 5.58 g (7.3 mmol)(73.0%)이었다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.93 (s, 2H), 7.84 (m, 4H), 7.80 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.38 (m, 4H), 7.35 (m, 2H), 7.11 (m, 6H), 6.85 (m, 2H), 6.71 (m, 6H). Mp. >350°C

1.4 청색 발광체의 합성:

실시에 B1:비스-4,7-(2-메틸테르페닐)-5,6-디메틸-2,1,3-벤조티아디아졸

1500 ml 의 디옥산 중의, 41.34 g (100.0 mmol) 의 비스-4,7-(4-클로로-2-메틸페닐)-5,6-디메틸-2,1,3-벤조티아디아졸, 55.51 g (280 mmol) 의 비스페닐-4-보론산 및 136.84 g (420 mmol) 의 Cs₂CO₃ 의 잘-교반된, 탈기된 혼합물을 243 mg (1.2 mmol) 의 트리-tert-부틸포스펜 및 225 mg (1.0 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트와 혼합하고, 이어서 16시간 동안 환류하였다. 이를 냉각시킨 후, 1500 ml 의 물을 첨가하고, 생성된 침전물을 300 ml 의 물로 세 번, 300 ml 의 에탄올로 세 번 세척하였다. 이를 건조시킨 후, 고체를 300 ml 의 톨루엔 및 100 ml 의 에탄올로부터 네 번 재결정화하였다. 무색 결정 형태의 생성물을 수득하였다. 99.9%(HPLC) 초과 순도로, 수율은 53.14 g (81.9 mmol)(81.9%)이었다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.88 (m, 4H), 7.69 (m, 4H), 7.61 (m, 4H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 7.26, 7.25 (2 × s, 2H), 7.14, 7.13 (2 × br. s, 2H), 7.09, 7.08 (2 × br. s, 2H), 2.22 (s, 6H), 1.97, 1.96 (2 × s, 6H). Mp.: 281°C

2. 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 장치의 제조 및 특징화

하기에 약술된 통상적 방법에 의해 LED 를 제조하였다. 상기 방법은 당연히 각각의 경우에 있어서 개별적인 상황에 맞게 조정해야 했다 (예를 들어, 최적의 효율 또는 색상을 달성하기 위한 층 두께의 변동).

2.1 OLED 제조의 일반적 방법

ITO 코팅 기관 (예를 들어, 유리 지지체, PET 필름) 을 정확한 크기로 자른 후, 초음파 증탕 (예를 들어, 비누 용액, Millipore 수(水), 이소프로판올) 에서의 수 차례의 세정 단계에서 세정하였다. 기관을 건조시키기 위해, N₂ 건(gun)으로 불어넣고 데시케이터 (desiccator) 에 보관하였다. 유기층을 증기 증착시키기 전에, 상기 기관을 오존 플라즈마 장치로 약 20 분간 처리하였다. 첫 번째 유기층으로서 중합체계 정공 주입층을 사용하는 것이 바람직하다. 이는 통상적으로 공액, 전도성 중합체, 예컨대 폴리아닐린 유도체 (PANI) 또는 폴리티오펜 유도체 (예를 들어, BAYER 사제 PEDOT, BAYTRON P™) 이다. 이어서 이를 스핀 코팅법으로 도포한다.

상기 유기층을 고진공 유닛에서 증착에 의해 도포한다. 각 층의 층 두께 및 증착 속도를 결정 진동기 (crystal oscillator) 에 의해 모니터링 및 조절한다. 상술한 바와 같이, 각 층이 하나 이상의 화합물로 이루어질 수 있으며, 즉 통상적으로 호스트 물질을 게스트 물질로 도핑할 수 있다. 두 가지 이상의 소스 (source) 로부터의 공동증발 (covaporation) 에 의해 이를 수행한다.

그 후, 전극을 유기층에 적용한다. 이는 통상적으로 열 증기 증착에 의해 수행된다 (Balzer BA360 또는 Pfeiffer PL S 500).

이어서, 투명 ITO 전극을 이어서 애노드로서 연결하고, 금속 전극 (예컨대, Ca, Yb, Ba-Al) 을 캐소드로서 연결하고 장치 파라미터를 측정한다.

2.2 적색 OLED 의 제조 공정

실시예 1 : 실시예 R1 의 발광체 물질을 갖는 적색 OLED

상기의 일반적 방법과 유사한 방법을 이용하여, 하기의 구조를 가진 적색-발광 OLED 를 제조하였다:

PEDOT 20 nm (물로부터 스핀 코팅에 의해 도포됨; BAYER AG 사로부터 입수된 PEDOT; 폴리[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜])

MTDATA 20 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 MTDATA; 트리스-4,4',4''-(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)

S-TAD 20 nm (증기 증착됨; W099/12888 에 기재된 바와 같이 제조된 S-TAD ; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)-9,9'-스피로플루오렌)

AlQ₃ 30 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 AlQ₃; 트리스(퀴녹살리나토)알루미늄(III)) 및 하기 R1 으로 도핑됨

R1 10 중량% (증기 증착됨; 실시예 R1 에 기재된 바와 같이 제조된 비스-4,7-(5'-페닐-2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸)

AlQ₃ 10 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 AlQ₃; 트리스(퀴녹살리나토)알루미늄(III))

Ba 캐소드로서 10 nm

Ag 캐소드 보호층으로서 100 nm

상기 비최적화된 OLED 를 표준 방식으로 특징화하였다; 측정된 데이터를 도 1 내지 3 에 나타낸다. 효율 곡선의 편평함 (이는 휘도가 매우 높은 경우(예컨대, 10000 Cd/m²)에도 여전히 고효율을 달성할 수 있음을 의미함) 과는 별도로, 상기 OLED 의 탁월한 작동 수명은 큰 이점이다.

실시예 2 : 실시예 R12 의 발광체 물질을 갖는 적색 OLED

상기의 일반적 방법과 유사한 방법을 이용하여, 하기의 구조를 가진 적색-발광 OLED 를 제조하였다:

PEDOT 20 nm (물로부터 스핀 코팅법에 의해 도포됨; BAYER AG 사로부터 입수된 PEDOT; 폴리[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜])

MTDATA 20 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 MTDATA; 트리스-4,4',4''-(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)

S-TAD 20 nm (증기 증착됨; W099/12888 에 기재된 바와 같이 제조된 S-TAD ; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)-9,9'-스피로플루오렌)

AlQ₃ 30 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 AlQ₃; 트리스(퀴녹살리나토)알루미늄(III)) 및 하기 R12 로 도핑됨

R12 10 중량% (증기 증착됨; 실시예 R12 에 기재된 바와 같이 제조된 비스-4,7-(5'-(2-비페닐)-2'-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸)

AlQ₃ 10 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 AlQ₃; 트리스(퀴녹살리나토)알루미늄(III))

Ba 캐소드로서 10 nm

Ag 캐소드 보호층으로서 100 nm

상기 최적화된 OLED 를 표준 방식으로 특징화하였다; 측정된 데이터를 도 4 내지 6 에 나타낸다. 효율 곡선의 편평함 (이는 휘도가 매우 높은 경우(예컨대, 10000 Cd/m²)에도 여전히 고효율을 달성할 수 있음을 의미함) 과는 별도로, 상기 OLED 의 탁월한 작동 수명은 큰 이점이다.

2.3 청색 OLED 의 제조 방법

실시예 3 : 실시예 B1 의 발광체 물질을 포함한 청색 OLED

상술한 일반 방법과 유사한 방법을 사용하여, 하기의 구조를 갖는 청색 발광 OLED 를 제조하였다:

PEDOT 20 nm (물로부터 스핀 코팅법에 의해 도포됨; BAYER AG 사로부터 입수된 PEDOT; 폴리[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜])

MTDATA 20 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 MTDATA; 트리스-4,4',4''-(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)

S-TAD 20 nm (증기 증착됨; W099/12888 에 기재된 바와 같이 제조된 S-TAD ; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)-9,9'-스피로플루오렌)

S-DPVBi 30 nm {증기 증착됨; 문헌 (H. Spreitzer, H. Schenk, J. Salbeck, F. Weissoertel, H. Riel, W. Ries 저, Proceedings of SPIE, 1999, Vol. 3797) 에 기재된 바와 같이 제조된 S-DPVBi; 2,2',7,7'-테트라키스(2,2'-디페닐비닐)스피로-9,9'-비플루오렌) 및 하기 B1 으로 도핑됨

B1 10 중량% (증기 증착됨; 실시예 B1 에 기재된 바와 같이 제조된 5,6-디메틸비스-4,7-(2,5-디메틸페닐)-2,1,3-벤조티아디아졸), 상기 S-DPVBi 층으로 도핑됨

AlQ₃ 10 nm (증기 증착됨; SynTec 사로부터 입수된 AlQ₃; 트리스(퀴녹살리나토)알루미늄(III))

Ba 캐소드로서 10 nm

Ag 캐소드 보호층으로서 100 nm

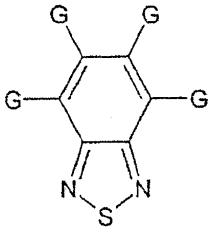
상기 최적화된 OLED 를 표준 방식으로 특징화하였다; 측정된 데이터를 도 7 및 8 에 나타낸다. 색채와는 별도로, 휘도가 매우 높은 경우(예컨대, 10000 Cd/m²)에도 여전히 고효율을 달성할 수 있음을 의미하는 효율 곡선의 편평함이 상기 OLED 의 탁월한 이점이다. 이는 수동 매트릭스 디스플레이에 사용시 특히 매우 중요하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기를 특징으로 하는, 하나 이상의 하기 화학식 I 의 구조 단위를 포함하는 화합물:

[화학식 I]

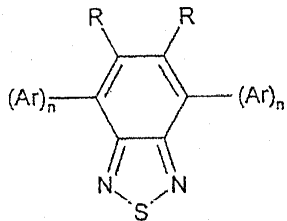


(기 G 는 수소, 불소 및/또는 유기 라디칼이고, 상기 화합물은 이상화된 포인트 그룹 S_n , C_n , C_{nv} , C_{nh} , D_n , D_{nh} 또는 D_{nd} ($n = 2, 3, 4, 5$ 또는 6) 에 속하고, 분자량은 450 g/mol 내지 5000 g/mol 범위이며, 용점은 190°C 초과이고, 단 이들은 매크로사이클 (macrocycle) 을 포함하지 않는다).

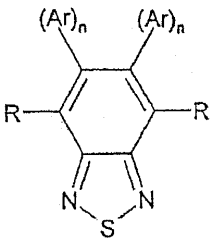
청구항 2.

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 II 또는 III 을 갖는 화합물:

[화학식 II]



[화학식 III]



(식 중, 기호 및 지수는 하기의 의미를 갖는다:

라디칼 R 은 각 발생에 대해 동일하고 각각 H, F, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기이고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$ 또는 $-\text{CONR}^2-$ 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있고;

라디칼 Ar 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고 각각 탄소수 3 내지 30 의 아릴 또는 헤테로아릴기이고 하나 이상의 비방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있고; 동일한 고리 및 두개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R 은 교대로 함께 또다른 모노시클릭 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

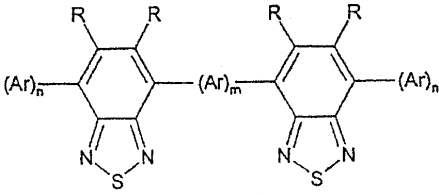
R^1 , R^2 는 동일하거나 상이하고 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고,

n 은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1, 2 또는 3 이다).

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 IV 를 갖는 화합물:

[화학식 IV]



(식 중, 기호 및 지수는 하기의 의미를 갖는다:

라디칼 R 은 각 발생에 대해 동일하고 각각 H, F, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 알킬 또는 알콕 시기이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -S-, -NR¹- 또는 -CONR²- 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있고;

라디칼 Ar 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고 각각 탄소수 3 내지 30 의 아릴 또는 헤테로아릴기이고 하나 이상의 비 방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있고; 동일한 고리 및 두개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R 은 교대로 함께 또다른 모 노시클릭 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

R¹, R² 는 동일하거나 상이하고 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고,

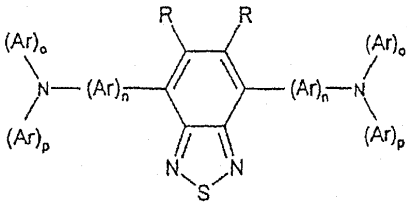
M 은 0 내지 4, 바람직하게는 1 또는 2 이고,

n 은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1, 2 또는 3 이다).

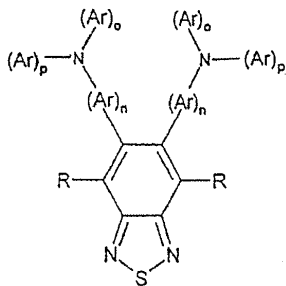
청구항 4.

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 V 또는 VI 을 갖는 화합물:

[화학식 V]



[화학식 VI]



(식 중, 기호 및 지수는 하기의 의미를 갖는다:

라디칼 R 은 각 발생에 대해 동일하고 각각 H, F, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 알킬 또는 알콕 시기이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -S-, -NR¹- 또는 -CONR²- 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있고;

라디칼 Ar 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고 각각 탄소수 3 내지 30 의 아릴 또는 헤테로아릴기이고 하나 이상의 비 방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있고; 동일한 고리 및 두개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R 은 교대로 함께 또다른 모 노시클릭 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

R¹, R² 는 동일하거나 상이하고 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고,

n 은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1, 2 또는 3 이고;

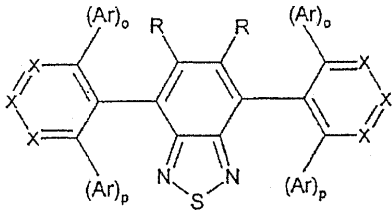
o 는 1 내지 3, 바람직하게는 1 이고;

p 는 1 내지 3, 바람직하게는 1 이다).

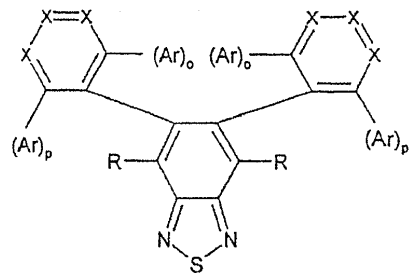
청구항 5.

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 VII 또는 VIII 을 갖는 화합물:

[화학식 VII]



[화학식 VIII]



(식 중, 기호 및 지수는 하기의 의미를 갖는다:

라디칼 X 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고 각각 C(Ar), CR 또는 N 이고;

라디칼 R 은 각 발생에 대해 동일하고 각각 H, F, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -S-, -NR¹- 또는 -CONR²- 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있고;

라디칼 Ar 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고 각각 탄소수 3 내지 30 의 아릴 또는 헤테로아릴기이고 하나 이상의 비방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있고; 동일한 고리 및 두개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R 은 교대로 함께 또다른 모노시클릭 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

R¹, R² 는 동일하거나 상이하고 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고,

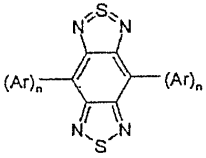
o 는 1 내지 3 이고;

p 는 1 내지 3 이다).

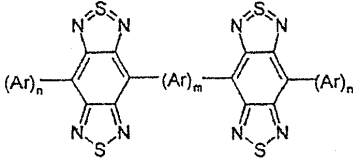
청구항 6.

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 IX, X 또는 XI 을 갖는 화합물:

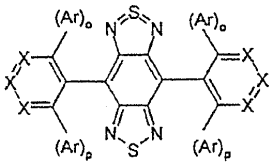
[화학식 IX]



[화학식 X]



[화학식 XI]



(식 중, 기호 및 지수는 하기의 의미를 갖는다:

라디칼 X 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고 각각 C(Ar), CR 또는 N 이고;

라디칼 R 은 각 발생에 대해 동일하고 각각 H, F, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 알킬 또는 알콕 시기이고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -O-, -S-, -NR¹- 또는 -CONR²- 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있고;

라디칼 Ar 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고 각각 탄소수 3 내지 30 의 아릴 또는 헤테로아릴기이고 하나 이상의 비 방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있고; 동일한 고리 및 두개의 상이한 고리 상의 복수의 치환기 R 은 교대로 함께 또다른 모 노시클릭 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

R¹, R² 는 동일하거나 상이하고 각각 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고,

m 은 0 내지 4, 바람직하게는 1 또는 2 이고;

n 은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1, 2 또는 3 이고;

o 는 1 내지 3 이고;

p 는 1 내지 3 이다).

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 Ar 이 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 비페닐, 1,2- 또는 1,3- 또는 1,4-테르페닐, 테트라페닐, 나프탈, 플루오렌, 9,9'-스피로비플루오렌, 페난트렌, 안트라센, 1,3,5-트리페닐벤젠, 피렌, 페릴렌, 크리센, 트립티센, [2.2]파라시클로판, 피리딘, 피리다진, 4,5-벤조피리다진, 피리미딘, 피라 진, 1,3,5-트리아진, 피롤, 인돌, 1,2,5- 또는 1,3,4-옥사디아졸, 2,2'- 또는 4,4'-비피리딜, 퀴놀린, 카르바졸, 5,10H-디 히드로페나진, 10H-페녹사진, 페노티아진, 크산텐, 9-아크리딘, 푸란, 벤조푸란, 티오펜 또는 벤조티오펜인 것을 특징으 로 하는 화합물.

청구항 8.

유기 전계발광 및/또는 전계인광 장치에서의, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 9.

발광층 (EML) 으로서의, 전계발광 및/또는 전계인광 장치에서 호스트 물질로서의, 전자 수송층 (ETL) 및/또는 정공-차단층 (HBL) 으로서의, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 10.

전자 사진 (electrophotography) 에서의 전자 수송 물질로서의, 유기 광검출기 또는 유기 태양 전지로서의, 유기 IC (유기 집적 회로) 에서 하전된 수송 물질과 같은 광전지 장치에서의 전자 수용체 물질 또는 전자 수송 물질로서의, 유기 장 효과 트랜지스터 (organic field effect transistor; OTFT) 에서 하전된 수송 물질 및/또는 도펀트 (dopant) 로서의, 유기 박막 트랜지스터에서 및 유기 고체상태 레이저에서 전자 수송 물질 및/또는 도펀트로서의, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 전자 성분.

요약

본 발명은 2,1,3-벤조티아디아졸을 함유하는 신규한 화합물에 관한 것이다. 상기 화합물은 최광의로 전자 산업으로 귀결될 수 있는 일련의 상이한 응용 분야에서 활성 성분 (= 기능성 물질) 로서 사용될 수 있다. 본 발명의 화합물은 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X 및 XI 에 의해 한정된다.

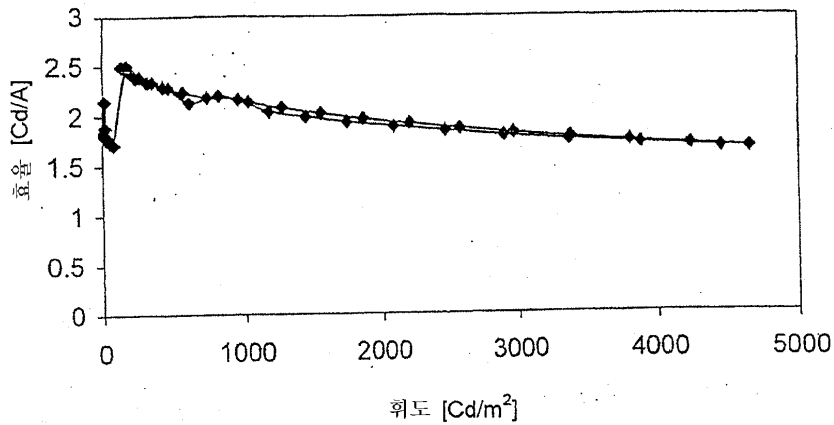
대표도

도 4

도면

도면1

실시예 1 의 OLED 데이터
휘도의 함수로서의 효율

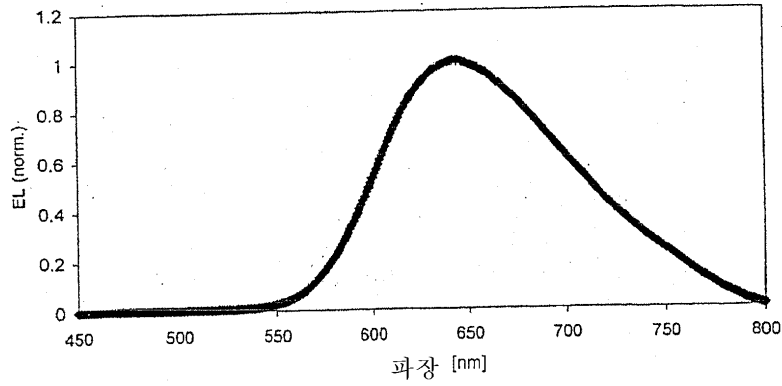


도면2

실시에 1 의 OLED 데이터

EL 스펙트럼

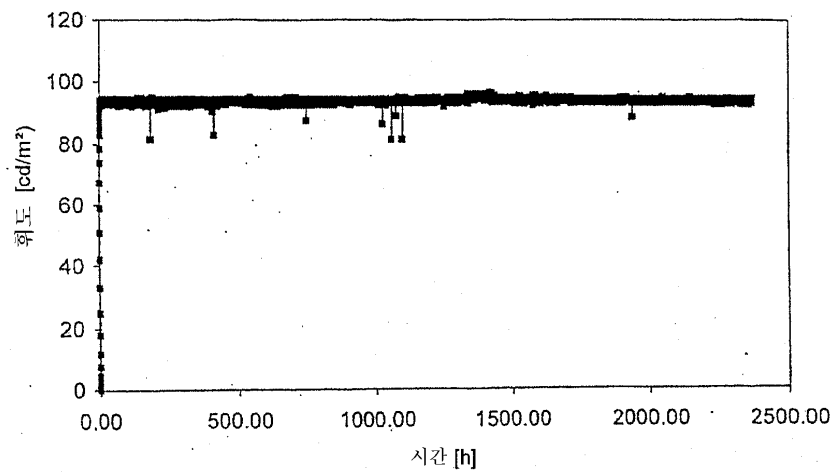
CIE: $x=0.65 \cdot y=0.35$



도면3

실시에 1 의 OLED 데이터

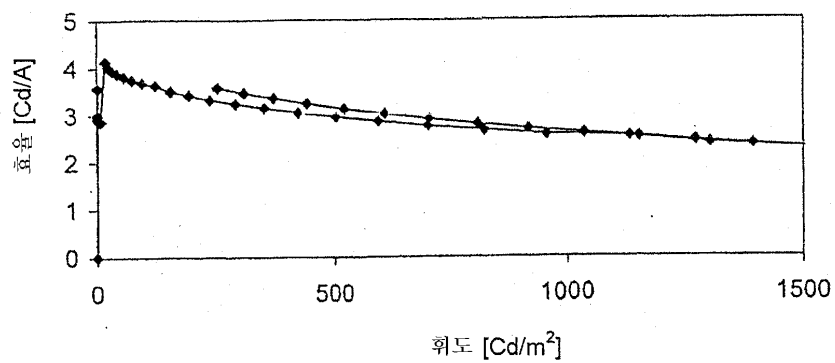
시간의 함수로서의 휘도



도면4

실시에 2 의 OLED 데이터

휘도의 함수로서의 효율

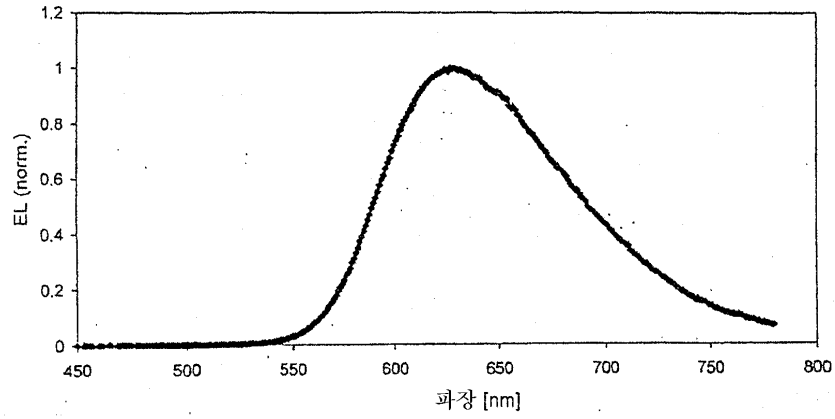


도면5

실시에 2 의 OLED 데이터

EL 스펙트럼

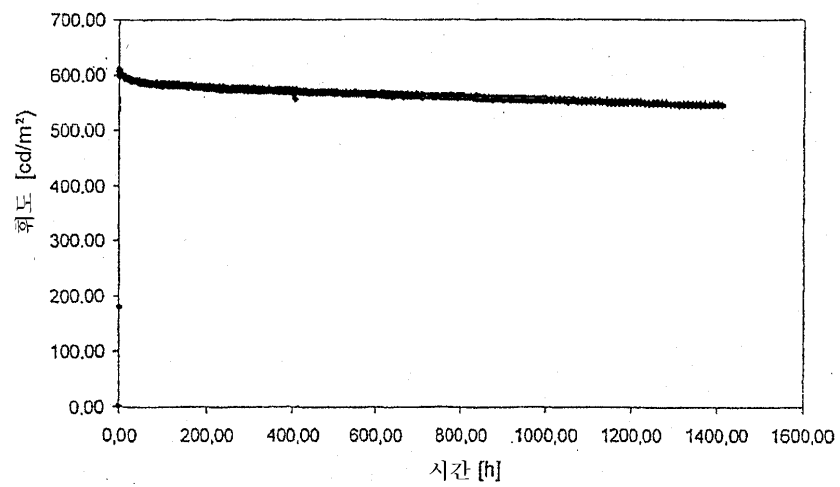
CIE: $x=0.64 \cdot y=0.36$



도면6

실시에 2 의 OLED 데이터

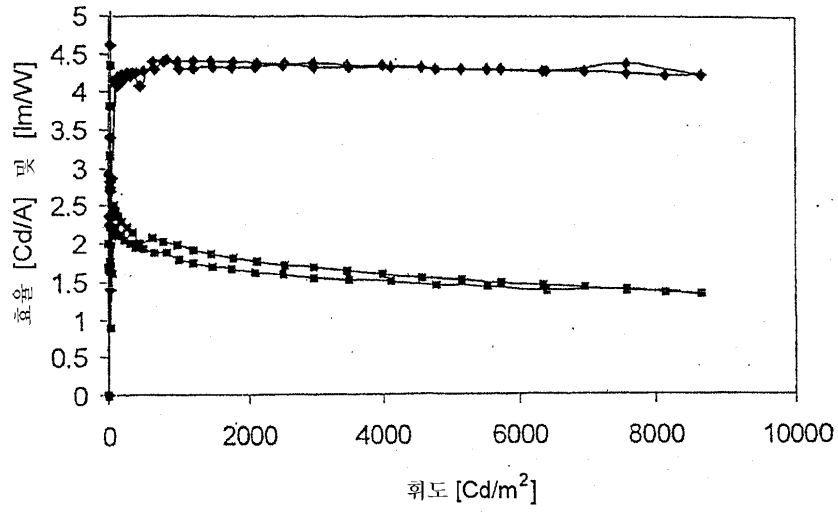
시간의 함수로서의 휘도



도면7

실시예 3 의 OLED 데이터

휘도의 함수로서의 효율



도면8

실시예 3 의 OLED 데이터

EL 곡선

CIE: $x = 0.15, y = 0.16$

