



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0000006
(43) 공개일자 2011년01월03일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0057331

(22) 출원일자 2009년06월26일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

단국대학교 산학협력단

경기도 용인시 수지구 죽전동 126 단국대학교 내

(72) 발명자

공명선

서울특별시 강남구 일원동 614번지 현대4차아파트 904호

이칠원

경기도 안산시 상록구 사3동 푸르지오아파트 602동 1003호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이수열

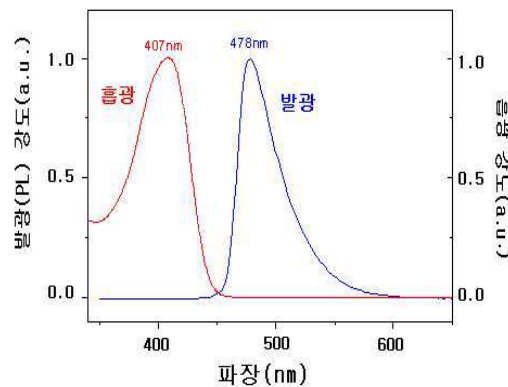
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 아민계 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 아민계 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자에 관한 발명으로서, 본 발명에 따르면, 유기 전기 발광 소자용 화합물인 비대칭 형태의 아민계 스파이로 화합물을 이용함으로써, 기존의 유기 전기 발광 소자용 화합물의 문제점인 불안정한 열안정성과 낮은 효율특성을 개선함으로써, 유기 전기 발광 소자에서 우수한 열안정, 성막 가공성, 및 우수한 효율 특성이 구현될 수 있는 유기 전기 발광 소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 유기 전기 발광 소자용 화합물인 비대칭 형태의 아민계 스파이로 화합물이 제공되며, 이를 포함하는 열안정성과 높은 효율특성을 구현할 수 있는 유기 전기 발광 소자가 제공된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자
김준우
경기도 시흥시 정왕동 대림1단지 6316동 103호

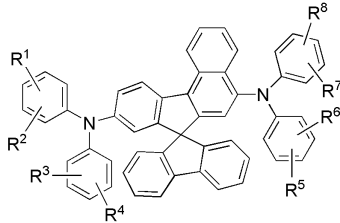
전영민
충청남도 천안시 동남구 신방동 22 쌍용현대 2차
201동 1002호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 및 R², R³ 및 R⁴, R⁵ 및 R⁶, 또는 R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 일부 또는 전부가 수소 원자이거나, 각각 동일하거나 상이한 치환기로서 할로젠원자, 시아노기, 나이트로기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 티오기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 실릴기이고, 여기서, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기는 각각 독립적으로 또는 인접한 기와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며,

상기 R¹ 내지 R⁸에서의 “치환”에 해당하는 기는 할로젠 원자, 시아노기, 나이트로기, 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 3 내지 50의 알킬환기, 탄소수 1 내지 50의 티오기, 또는 탄소수 1 내지 50의 실릴기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R¹ 및 R², R³ 및 R⁴, R⁵ 및 R⁶, 또는 R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

R¹ 내지 R⁸이 각각 독립적으로 일부 또는 전부가 수소원자이거나, 각각 동일하거나 상이한 치환기로서, 할로젠원자, 시아노기, 나이트로기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환된 페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 비페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 터페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 나프틸기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 안트릴기, 또는 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 피렌릴기이며, 여기서, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환된 페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 비페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 터페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 나프틸기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 안트릴기, 또는 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 피렌릴기는 각각 독립적으로 또는 인접한 기와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

상기 R¹ 내지 R⁸에서의 “치환”에 해당하는 기는 할로젠 원자, 시아노기, 나이트로기, 핵 탄소수 6 내지 34의 아릴기, 핵 원자수 5 내지 34의 헤테로 아릴기, 탄소수 1 내지 34의 알킬기, 탄소수 3 내지 34의 알킬환기, 탄소수 1 내지 34의 티오기, 또는 탄소수 1 내지 34의 실릴기인, 유기 전기 발광 소자용 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R¹ 및 R², R³ 및 R⁴, R⁵ 및 R⁶, 또는 R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 이들 사이에 존재하는 원자들

과 함께, 벤조기를 형성하거나, R¹ 내지 R⁸가 각각 독립적으로 일부 또는 전부가 동일하거나 상이한 치환기로서 수소 원자, C₁₋₃알킬기, 또는 트리(C₁₋₃알킬)실릴기이거나, 각각 독립적으로 또는 인접한 기와 함께, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 비페닐기, 또는 테페닐기를 형성하는, 유기 전기 발광 소자용 화합물.

청구항 4

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 제 2전극 사이에 형성되는 적어도 하나의 발광층을 갖는 단층 또는 복수층의 유기층을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서,

상기 유기층은 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 발광층이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 6

제4항에 있어서, 유기층이, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 정공 수송층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 7

제4항에 있어서, 유기층이, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 정공 주입층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유기층이 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 유기 전기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 기존 유기 전기 발광 소자의 열적 안정성을 향상시키고, 낮은 효율 특성, 특히 청색 유기 전기 발광 소자에서의 낮은 효율 특성을 개선하기 위한, 비대칭형 아민계 스퍼airo 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자에 관한 발명이다.

배경기술

[0002] 유기 전기 발광 소자는 기존 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 그리고 전기 방출 디스플레이 (FED)등의 타 평판 표시 소자에 비해 구조가 간단하고, 제조 공정상 다양한 장점이 있으며 높은 휘도 및 시야각 특성이 우수하며, 응답속도가 빠르고 구동전압이 낮아 벽걸이 TV등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로 사용되도록 활발하게 개발이 진행되고 있다.

[0003] 유기 전기 발광 소자는 일반적으로 직류 전압을 인가하였을 때 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 재결합하여 전자-정공 쌍인 엑시톤을 형성하며 이 엑시톤이 안정한 바닥 상태로 돌아오면서 그에 해당하는 에너지를 발광 재료에 전달함에 의해 빛으로 변환된다.

[0004] 유기 전기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위해 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang) 등에 의해 두 개의 반대 전극 사이에 적층형 유기물 박막을 구성하여 저전압 구동 유기 전기 발광 소자가 보고(C. W. Tang, S. A.

Vanslyke, Applied Physics Letters, 51권 913페이지, 1987년)된 이래, 다층 박막 구조형 유기 전기 발광 소자용 유기 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 적층형 유기 전기 발광 소자의 수명은 박막 및 재료의 안정성과 관련이 깊다. 예컨대, 재료의 열안정성이 떨어질 경우 고온 또는 구동온도에서 재료의 결정화가 이루어져 소자의 수명을 단축시키는 원인이 되고 있다. 대표적인 예로, 다이아프틸안트라센 화합물의 경우 좌우 및 상하 대칭성의 분자구조이기 때문에 소자의 온도가 상승하면서 쉽게 결정화가 발생한다.

[0005] 본 발명에서는 이러한 문제점을 개선하고자 발광 효율 및 내열성이 우수한 비대칭 형태의 새로운 아민계 스퀘아로 화합물을 개발하고 이를 유기 전기 발광 소자의 물질로서 적용하여 기존 물질의 문제점을 개선하고자 한다.

발명의 내용

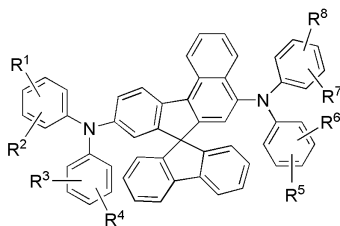
해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 기존의 유기 전기 발광 소자가 갖는 열적 불안정성과 낮은 효율의 문제점을 해결하기 위하여 비대칭형 아민계 스퀘아로 화합물을 사용함으로써, 열안정성이 높아 고온 보존성이 우수하고 장수명이며, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 또는 발광층의 도판트 물질로서 적용할 수 있을 뿐만 아니라, 특히 청색 발광에서 고발광 휘도 및 우수한 효율 특성을 구현하는 비대칭형 아민계 스퀘아로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 화합물이 제공된다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서,

[0011] R¹ 및 R², R³ 및 R⁴, R⁵ 및 R⁶, 또는 R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

[0012] R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 일부 또는 전부가 수소 원자이거나, 각각 동일하거나 상이한 치환기로서 할로젠원자, 시아노기, 나이트로기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 티오기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 실릴기이고, 여기서, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기는 각각 독립적으로 또는 인접한 기와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며,

[0013] 상기 R¹ 내지 R⁸에서의 “치환”에 해당하는 기는 할로젠 원자, 시아노기, 나이트로기, 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 3 내지 50의 알킬환기, 탄소수 1 내지 50의 티오기, 또는 탄소수 1 내지 50의 실릴기이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 일 측면에 의하면,

[0015] 제1 전극;

[0016] 제2 전극; 및

[0017] 상기 제1 전극과 제 2전극 사이에 형성되는 적어도 하나의 발광층을 갖는 단층 또는 복수층의 유기층을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서,

[0018] 상기 유기층은 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자가 제공된다.

[0019] 여기서, 상기 발광층이 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자가 제공될 수 있고; 상기 유기층이, 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 정공 수송층을 포함하는 유기 전기 발광 소자가 제공될 수 있고; 상기 유기층이, 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 정공 주입층을 포함하는 유기 전기 발광 소자가 제공될 수 있고; 또한, 상기 유기층이 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 유기 전기 발광 소자가 제공될 수 있다.

효 과

[0020] 상술한 바와 같이 본 발명은 기존의 유기 전기 발광 소자가 갖는 열적 불안정성과 낮은 효율의 문제점을 해결하기 위하여 비대칭형 아민계 스퀴어로 화합물을 사용함으로써, 열안정성이 높아 고온 보존성이 우수하고 장수명이며, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 또는 발광층의 도판트 물질로서 적용할 수 있을 뿐만 아니라, 특히 청색 발광에서 고발광 휘도 및 우수한 효율 특성을 구현하는 비대칭형 아민계 스퀴어로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명에 따른 비대칭 형태의 아민계 스퀴어로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자의 바람직한 실시예를 화학식 또는 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하되, 첨부도면을 참조함에 있어서 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0022] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

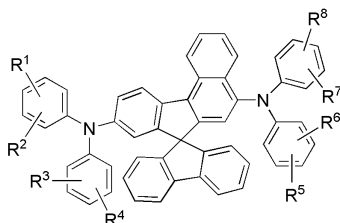
[0023] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 또는 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0024] 본 발명에서는 기존 유기 전기 발광 소자의 낮은 효율의 문제점을 극복하기 위하여 아민 구조를 포함하는 스퀴어로 플루오렌 화합물을 개발하여 이를 유기 발광 소자용 물질로서 적용하였다.

[0025] 이하 본 발명에 의한 비대칭 형태의 아민계 스퀴어로 화합물을 설명하고, 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자를 기술하기로 한다.

[0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 화합물이 제공된다.

[0027] [화학식 1]



[0028] 상기 화학식 1에서,
[0029] 상기 화학식 1에서,

[0030] R¹ 및 R², R³ 및 R⁴, R⁵ 및 R⁶, 또는 R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

[0031] R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 일부 또는 전부가 수소 원자이거나, 각각 동일하거나 상이한 치환기로서 할로젠원자, 시아노기, 나이트로기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내

지 50의 알킬환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 티오기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 실릴기이고, 여기서, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기는 각각 독립적으로 또는 인접한 기와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며,

[0032] 상기 R^1 내지 R^8 에서의 “치환”에 해당하는 기는 할로젠 원자, 시아노기, 나이트로기, 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로 아릴기, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 3 내지 50의 알킬환기, 탄소수 1 내지 50의 티오기, 또는 탄소수 1 내지 50의 실릴기이다.

[0033] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면,

[0034] 상기 화학식 1에서,

[0035] R^1 및 R^2 , R^3 및 R^4 , R^5 및 R^6 , 또는 R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

[0036] R^1 내지 R^8 이 각각 독립적으로 일부 또는 전부가 수소원자이거나, 각각 동일하거나 상이한 치환기로서, 할로젠원자, 시아노기, 나이트로기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환된 페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 비페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 테페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 나프틸기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 안트릴기, 또는 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 피렌일기이며, 여기서, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환된 페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 비페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 테페닐기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 나프틸기, 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 안트릴기, 또는 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 비치환 피렌일기는 각각 독립적으로 또는 인접한 기와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

[0037] 상기 R^1 내지 R^8 에서의 “치환”에 해당하는 기는 할로젠 원자, 시아노기, 나이트로기, 핵 탄소수 6 내지 34의 아릴기, 핵 원자수 5 내지 34의 헤테로 아릴기, 탄소수 1 내지 34의 알킬기, 탄소수 3 내지 34의 알킬환기, 탄소수 1 내지 34의 티오기, 또는 탄소수 1 내지 34의 실릴기인, 유기 전기 발광 소자용 화합물이 제공될 수 있다.

[0038] 본 발명의 바람직한 다른 일 실시예에 따르면,

[0039] 상기 화학식 1에서,

[0040] R^1 및 R^2 , R^3 및 R^4 , R^5 및 R^6 , 또는 R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기를 형성하거나, R^1 내지 R^8 가 각각 독립적으로 일부 또는 전부가 동일하거나 상이한 치환기로서 수소 원자, C_{1-3} 알킬기, 또는 트리(C_{1-3} 알킬)실릴기이거나, R^1 내지 R^8 가 각각 독립적으로 또는 인접한 기와 함께, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 비페닐기, 또는 테페닐기를 형성하는, 유기 전기 발광 소자용 화합물이 제공될 수 있다.

[0041] 상기 R^1 내지 R^8 에서 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 아릴기로서의 구체적인 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, *p*-테페닐-4-일기, *p*-테페닐-3-일기, *p*-테페닐-2-일기, *m*-테페닐-4-일기, *m*-테페닐-3-일기, *m*-테페닐-2-일기, *o*-톨릴기, *m*-톨릴기, *p*-톨릴기, *p*-*tert*-뷰틸페닐기, *p*-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4-메틸바이페닐일기 또는 4-*tert*-뷰틸-*p*-테페닐-4-일기 등을 들 수 있다.

[0042] 상기 R^1 내지 R^8 에서 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로아릴기의 구체적인 예로서는 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 피리미딜기, 피리다질기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아

이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다리아졸릴기, 5-옥사다리아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-*tert*-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-*tert*-뷰틸-1-인돌릴기, 4-*tert*-뷰틸-1-인돌릴기, 2-*tert*-뷰틸-3-인돌릴기 또는 4-*tert*-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

[0043] 상기 R¹ 내지 R⁸에서, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기의 구체적인 예로서는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *n*-펜틸기, *n*-뷰틸, *n*-헥실기, *n*-헵틸기, *n*-옥틸기, *n*-데카닐, *n*-에이코사닐 아이소프로필기, *sec*-뷰틸기, 아이소뷰틸기, *tert*-뷰틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시메틸기, 2-하이드록시메틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시메틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-*tert*-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-*tert*-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-*tert*-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도메틸기, 2-아이오도메틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도메틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-*tert*-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-*tert*-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-*tert*-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-*tert*-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 R¹ 내지 R⁸에서, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 티오기의 구체적인 예로, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 뷰틸티오, 펜틸티오, 헥실티오, 트라이(아이소프로필)티오, 트라이(아이소뷰틸)티오, 트라이(*tert*-뷰틸)티오, 트라이(2-뷰틸)티오, 페닐티오, 나프틸티오, 바이페닐티오, (3-메틸페닐)티오, (4-메틸나프틸)티오, (2-메틸바이페닐)티오기 등을 들 수 있다.

[0045] 상기 R¹ 내지 R⁸에서, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 실릴기의 구체적인 예로, 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴, 트라이뷰틸실릴, 트라이(아이소프로필)실릴, 트라이(아이소뷰틸)실릴, 트라이(*tert*-뷰틸)실릴, 트라이

이(2-뷰틸)실릴, 트라이페닐실릴, 트라이나프틸실릴, 트라이바이페닐실릴, 트라이(3-메틸페닐)실릴, 트라이(4-메틸나프틸)실릴, 트라이(2-메틸바이페닐)실릴, 페닐메틸실릴, 페닐에틸실릴, 나프틸메틸실릴, 나프틸에틸실릴, 바이페닐메틸실릴, 3-메틸-페닐메틸실릴, 페닐(아이소프로필)실릴, 나프틸(아이소프로필)실릴 또는 바이페닐(아이소프로필)실릴기 등을 들 수 있다.

[0046] 이하에서, 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 화합물 1 내지 8의 구조식을 표 1에 예시하지만, 본 발명이 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.

표 1

[0047] 본 발명에 따른 유기 전기 발광소자용 화합물들의 예

화합물	구조식	화합물	구조식
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

[0048] 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 설명하기로 한다.

[0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다. 상기한 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자는 다양한 구조로 실현될 수 있다.

[0050] 도 1에서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 전극(110); 제2 전극(150); 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 형성되는 적어도 하나의 발광층(130);을 갖는 단층 또는 복수층의 유기층(120, 130, 140)을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 상기 유기층(120, 130, 140)이 상기에 기재된 본 발명에 따른 화학식 1의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공한다.

[0051] 상기 복수층의 유기층은 10개 이하의 층으로 적층하는 것이 바람직하고, 8개 이하의 층으로 적층하는 것이 더욱 바람직하다. 유기층의 층의 개수가 10개를 초과하면 유기 전기 발광 소자의 유기층 적층이 공정상 어렵고 경제적으로도 불리하다.

[0052] 기본적으로, 도 1에 도시된 구조와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 전기 발광 소자는 제1전극으로서 양극(110)과 제2전극으로서 음극(150)의 사이에 발광층(130), 정공 수송층(120) 및 전자 수송층(140)이 적층된 구조를 갖는다. 또한, 상기 발광층(130), 정공 수송층(120) 또는 전자 수송층(140) 이외에 전자 주입층, 정공 주

입층, 정공 저지층, 또는 전자 저지층을 일부 또는 전부 별도로 적층시켜 유기 전기 발광 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다

- [0053] 유기 전기 발광 소자는 바람직하게는 투명기관에 의하여 지지된다. 투명기관의 재료로는 양호한 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 한 특별한 제한은 없다. 구체적인 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 유기 전기 발광 소자의 양극재료로서는 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO₂ 및 ZnO와 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 양극 필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 유기 전기 발광 소자의 음극 재료로서는 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/AI₂O₃, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 음극필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다. 유기 EL 소자의 발광효율을 높이기 위해서는 하나 이상의 전극은 바람직하게는 10% 이상의 광투과율을 가져야 한다. 전극의 쉬트 저항은 바람직하게는 수백 Ω/mm 이하이다. 전극의 두께는 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 400nm 이다. 이러한 전극은 화학적 기상증착(CVD), 물리적 기상증착(PVD) 등의 기상증착법 또는 스퍼터링법을 통하여 상기한 전극 재료를 박막으로 형성하여 제조할 수 있다.
- [0056] 상기 본 발명의 화학식 1의 화합물 이외에 정공 수송 물질 및 정공 주입 물질로서는 광전도성 재료 중에서 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료 및 유기 EL 소자의 정공 수송층 또는 정공 주입층의 형성에 사용되는 공지된 재료로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin)화합물 유도체, 주쇄 또는 측쇄내에 방향족 3차아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체, N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체, 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체, 스타버스트 아민 유도체, 엔아민스틸벤젠 유도체, 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체, 및 폴리실란 등을 들 수 있다.
- [0057] 전자 수송층에는 공지의 전자 수송 물질, 예를 들면 AIQ3, 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P), Octasubstituted cyclooctatetraene 화합물(COTs) 등이 혼합될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 유기 전기 발광 소자에 있어서, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 주입층 및 정공 수송층은 상기한 화합물의 하나 이상의 종류를 함유하는 단일 층으로 형성되거나, 또는 상호 적층된, 상이한 종류의 화합물을 함유하는 복수의 층으로 구성될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 유기 전기 발광 소자에 사용되는 다른 발광 재료로서는 공지된 발광재료, 예를 들면 촉광 형광재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터 및 형광 분석용 시약을 사용할 수 있다. 구체적으로는, AIQ3, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나크리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물, 퀴터페닐과 같은 올리고페닐렌 화합물, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-t-부틸-2-벤즈옥사졸릴)티오펜, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔과 같은 액체신틸레이션용 신틸레이터, 옥신 유도체의 금속착체, 쿠마린 색소, 디시아노메틸렌피란 색소, 디시아노메틸렌티오피란 색소, 폴리메틴 색소, 옥소벤즈안트라센 색소, 크산텐 색소, 카르보스티릴 색소, 페릴렌 색소, 옥사진 화합물, 스티벤 유도체, 스피로 화합물, 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.
- [0060] 본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 층은 진공 증착, 스핀 코팅 또는 캐스팅과 같은 공지된 방법을 통하여 박막으로 형성시키거나, 각 층에서 사용되는 재료를 이용하여 제조할 수 있다. 이들 각층의 막두께에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 재료의 특성에 따라 알맞게 선택할 수 있으나, 보통 2nm 내지 5000nm의 범위에서 결정될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 따른 화학식 1의 화합물은 진공 증착법에 의하여 형성될 수 있으므로, 박막 형성 공정이 간편하고,

핀홀(pin hole)이 거의 없는 균질한 박막으로 용이하게 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0062] 도 1에서, 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 발광층(130)이 본 발명의 따른 화학식 1의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함할 수 있다.

[0063] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 유기층(120, 130, 140)이 정공 수송층(120)을 포함할 수 있으며, 상기 정공 수송층(120)이 본 발명의 따른 화학식 1의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0064] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 유기층(120, 130, 140)이 정공 주입층을 포함할 수 있으며, 상기 정공 주입층이 본 발명의 따른 화학식 1의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공할 수 있다.

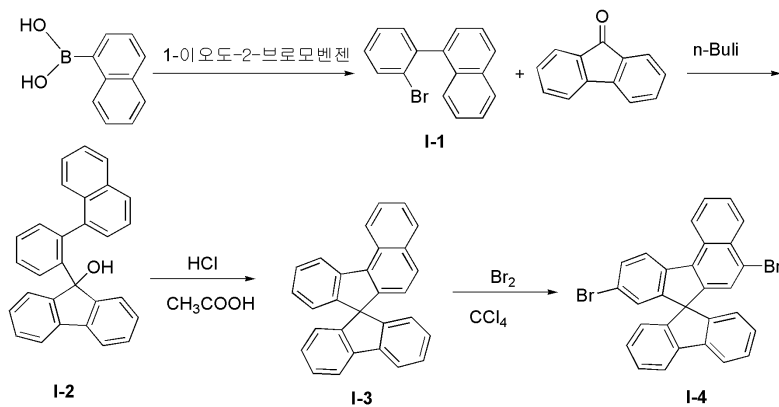
[0065] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 유기층(120, 130, 140)이 발광층(130) 외에 정공 주입층, 정공 수송층(120), 전자 수송층(140) 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있으며, 상기 발광층(120)이 본 발명에 따른 화학식 1의 유기 전기 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0066] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

실시예

[0067] 본 발명에서 구현하고자 하는 유기 전기 발광 소자용 화합물을 제조하였고, 이 화합물을 사용하여 유기 전기 발광 소자를 제조하였다. 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것으로, 이로써 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0068] [제조예]



반응식 1

[0069]

[0070] 제조예 1. 중간체 I-1의 합성 (반응식 1 참조)

[0071] 테트라하이드로퓨란 380mL에 2-브로모-1-아이오도벤젠 (37g, 215mmol), 1-나프탈렌 보론산(67g, 237mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(12.42g, 11mmol)을 용해시킨 후 2 노르말의 탄산칼륨 수용액 300 mL를 첨가하여 24시간 동안 환류반응 하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 다음 헥산 컬럼을 통해 정제하여 중간체 I-1을 85%(52g)의 수율로 얻었다.

[0072] 제조예 2. 중간체 I-2의 합성 (반응식 1 참조)

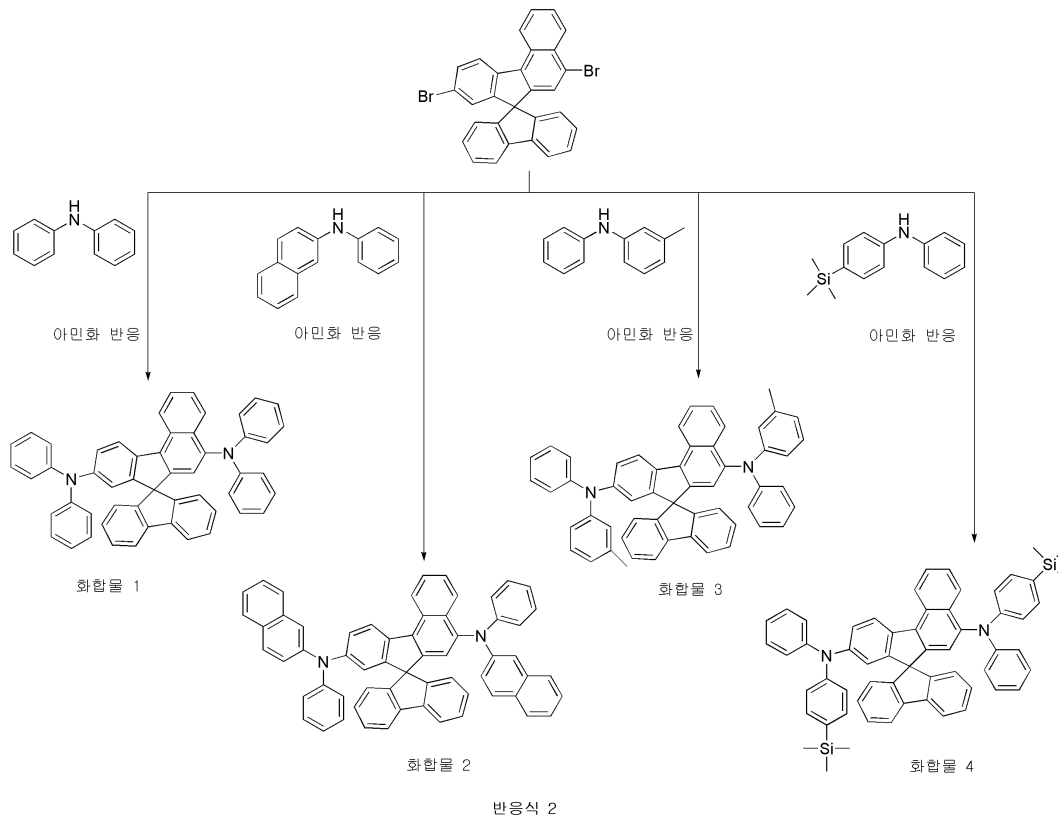
[0073] 아르곤 분위기하에서 테트라하이드로퓨란 360 mL에 중간체 I-1(52 g, 184 mmol)을 용해시키고 -78℃에서 n-부틸리튬(100.1 mL, 250 mmol)을 첨가한 다음, 약 1 시간 동안 교반하였다. 9-플루오레논(33.2 g, 184 mmol)을 테트라하이드로퓨란 156 mL에 용해시킨 용액을 같은 온도에서 천천히 적하한 후 2 시간 동안 교반한 다음 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 감압 하에 용매를 제거하고 다이에틸에테르로 재결정하여 중간체 I-2를 77%(54 g)의 수율로 얻었다.

[0074] 제조예 3. 중간체 I-3의 합성 (반응식 1 참조)

[0075] 아세트산 506 mL에 중간체 I-2(54 g)를 용해시킨 후 촉매로 염산 16 mL를 첨가하여 12 시간 동안 환류 반응하였다. 반응 종료 후 뜨거운 상태에서 차가운 물에 침전시켜 필터를 이용하여 고형분과 용액을 분리시켰다. 고형분을 아세트산에틸로 녹여 추출한 후 유기층을 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조한 다음 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 중간체 I-3을 93%(48 g) 수율로 얻었다.

[0076] 제조예 4. 중간체 I-4의 합성 (반응식 1 참조)

[0077] 아르곤 분위기하에서 사염화탄소 530 mL에 스파이로형 중간체 I-3(48 g, 131 mmol)을 넣고 완전히 녹을 때까지 가열하였다. 스파이로형 중간체 I-3이 완전히 녹은 것을 확인한 후, 브로민(15 mL, 275 mmol)을 넣고 48 시간동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 상온에서 감압필터 한 후 수산화나트륨 수용액으로 세척한 후 걸러진 고형분을 진공 건조하여 스파이로형 중간체 I-4를 73%(50 g) 수율로 얻었다.



[0078]

[0079] 제조예 5. 화합물 1의 합성 (반응식 2 참조)

[0080] 아르곤 분위기하에서 톨루엔 80mL에 스파이로형 중간체 I-4(5 g, 9.53 mmol), 다이페닐아민(4.2 g, 24.8 mmol)과 팔라듐아세테이트(0.15 g, 0.67 mmol)를 넣고 60°C 까지 가열하였다. 트리 tert 부틸 포스핀(0.42 g, 1.9 mmol)과 포타슘 터트 부록사이드(4.2 g, 38.1 mmol)을 2시간동안 적하하였고 100°C에서 12시간 반응하였다. 반응 종료 후 메틸렌클로라이드와 증류수로 추출하여 유기층을 건조하여 연푸른색의 파우더를 얻었고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 화합물 1을 67%(4.47 g) 수율로 얻었다.

[0081] 화합물 1의 녹는점은 278°C였고, 자외선 분광 분석하여 얻은 그래프를 도 2에 나타내었고, 자외선 분광 분석, 수소 핵자기 공명(¹HNMR) 분석, 탄소13 핵자기 공명(¹³C NMR)분석 및 가스 크로마토그래피-질량(GC-MASS)분석을 하여 얻은 분석자료는 아래와 같았다.

[0082] UV-vis(THF): λ_{max}(흡광)=407nm, λ_{max}(발광)=478nm.

[0083] ¹HNMR(500 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8.77-8.76(d, J=8.47Hz, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.23-8.22(d, J=8.54Hz, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.02-8.00(d, J=8.37Hz, 1H, Ar-CH-benzene), 7.69-7.67(d, J=7.61Hz, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.61-7.59(t, J=8.15Hz, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.39-7.38(t, J=8.00Hz, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.28-7.26(t, J=7.05Hz, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.12-7.10(s, 2H, Ar-CH-benzene), 7.12-

7.10(t, 4H, Ar-CH-benzene), 7.10-7.08(d, 2H, Ar-CH-fluorene), 6.96-6.94(t, 4H, Ar-CH-benzene), 6.90-6.89(t, 4H, Ar-CH-benzene), 6.89-6.87(d, 1H, Ar-CH-naphthalene), 6.82-6.81(d, 4H, Ar-CH-benzene), 6.71-6.69(d, 1H, Ar-CH-benzene), 6.56-6.56(d, 1H, Ar-CH-benzene).

[0084] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 151.6, 148.0, 147.9, 147.8, 147.5, 146.8, 142.7, 142.1, 137.1, 135.4, 131.9, 130.8, 129.2, 127.9, 127.8, 127.0, 126.1, 125.7, 124.4, 124.1, 123.9, 123.5, 123.4, 122.9, 121.5, 121.4, 120.3, 119.5, 77.4, 77.2, 76.9, 66.4ppm.

[0085] MS(FAB) m/z 700.29[(M+1)+].

[0086] 제조예 6. 화합물 2의 합성 (반응식 2 참조)

[0087] 아르곤 분위기하에서 톨루엔 90mL에 스파이로형 중간체 I-4(5 g, 9.53 mmol), 3-메틸-N-페닐아민 (4.54 g, 24.8 mmol)과 팔라듐아세테이트(0.15 g, 0.67 mmol)를 넣고 60°C 까지 가열하였다. 트리 터트 뷰틸 포스핀 (0.42 g, 1.9 mmol)과 포타슘 터트 부톡사이드(4.2 g, 38.1 mmol)을 2시간동안 적하하였고 100°C에서 12시간 반응하였다. 반응 종료 후 메틸렌클로라이드와 증류수로 추출하여 유기층을 건조하여 연푸른색의 파우더를 얻었고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 화합물 2을 64%(4.45 g) 수율로 얻었다.

[0088] 화합물 2의 녹는점은 192°C였으며, 자외선 분광 분석하여 얻은 그래프를 도 3에 나타내었고, 자외선 분광 분석, 수소 핵자기 공명(^1H NMR) 분석, 탄소13 핵자기 공명(^{13}C NMR)분석 및 가스 크로마토그래피-질량(GC-MASS)분석을 하여 얻은 분석자료는 아래와 같았다.

[0089] UV-vis(THF): λ_{max} (흡광)=411nm, λ_{max} (발광)=464nm.

[0090] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.80-8.78(d, $J=8.50\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.26-8.24(d, $J=8.54\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.06-8.05(d, $J=8.39\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-benzene), 7.69-7.68(d, $J=7.62\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.65-7.63(d, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.65-7.63(d, 2H, Ar-CH-naphthalene), 7.60-7.57(t, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.51-7.50(d, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.43-7.42 (d, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.40-7.38(d, 2H, Ar-CH-naphthalene), 7.28-7.27 (t, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.26-7.24(t, 2H, Ar-CH-naphthalene), 7.24-7.21(d, 2H, Ar-CH-naphthalene), 7.18-7.16(d, 2H, Ar-CH-naphthalene), 7.16-7.14(d, 2H, Ar-CH-naphthalene), 7.12-7.10(s, 2H, Ar-CH-benzene), 7.10-7.08(d, 2H, Ar-CH-benzene), 7.08-7.06(d, 1H, Ar-CH-benzene), 7.06-7.04(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.99-6.97 (d, 2H, Ar-CH-fluorene), 6.96-6.94(d, 1H, Ar-CH-benzene), 6.92-6.91(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.90-6.88(d, 1H, Ar-CH-benzene), 6.89-6.87 (d, 1H, Ar-CH-naphthalene), 6.85-6.83(s, 1H, Ar-CH-benzene), 6.73-6.71 (s, 1H, Ar-CH-benzene), 6.63-6.62 (d, 1H, Ar-CH-benzene).

[0091] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 151.7, 148.0, 147.9, 147.7, 147.5, 146.7, 145.7, 145.1, 142.7, 142.1, 137.2, 135.5, 134.4, 131.8, 130.8, 130.1, 129.5, 129.3, 129.1, 128.8, 128.7, 127.9, 127.8, 127.6, 127.1, 127.0, 126.9, 126.3, 126.2, 125.7, 124.6, 124.5, 124.2, 124.1, 124.0, 123.8, 123.5, 123.3, 122.6, 121.8, 121.6, 120.4, 120.0, 119.4, 117.2, 77.4, 77.2, 76.9, 66.4 ppm.

[0092] MS(FAB) m/z 800.32[(M+1)+].

[0093] 제조예 7. 화합물 3의 합성 (반응식 2 참조)

[0094] 아르곤 분위기하에서 톨루엔 90mL에 스파이로형 중간체 I-4(5 g, 9.53 mmol), 나프틸페닐아민(5.4 g, 24.8 mmol)과 팔라듐아세테이트(0.15 g, 0.67 mmol)를 넣고 60°C 까지 가열하였다. 트리 터트 뷰틸 포스핀(0.42 g, 1.9 mmol)과 포타슘 터트 부톡사이드(4.2 g, 38.1 mmol)을 2시간동안 적하하였고 100°C에서 12시간 반응하였다. 반응 종료 후 메틸렌클로라이드와 증류수로 추출하여 유기층을 건조하여 연푸른색의 파우더를 얻었고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 화합물 1을 61%(4.65 g) 수율로 얻었다.

[0095] 화합물 3의 녹는점은 172°C였으며, 자외선 분광 분석하여 얻은 그래프를 도 4에 나타내었고, 자외선 분광 분석, 수소 핵자기 공명(^1H NMR) 분석, 탄소13 핵자기 공명(^{13}C NMR)분석 및 가스 크로마토그래피-질량(GC-MASS)분석을 하여 얻은 분석자료는 아래와 같았다.

- [0096] UV-vis(THF): λ_{\max} (흡광)=408nm, λ_{\max} (발광)=468nm.
- [0097] ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.77-8.75(d, $J=8.47\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.22-8.20(d, $J=8.53\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.02-8.01(d, $J=8.45\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-benzene), 7.69-7.67(d, $J=7.60\text{Hz}$, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.60-7.59(t, $J=8.00\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.39-7.38(t, $J=7.57\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.28-7.27(t, $J=7.90\text{Hz}$, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.12-7.10(s, 2H, Ar-CH-benzene), 7.12-7.10(t, 4H, Ar-CH-benzene), 7.10-7.08(d, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.04-7.02(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.96-6.94(d, 1H, Ar-CH-benzene), 6.90-6.89(t, 4H, Ar-CH-benzene), 6.89-6.87(d, 2H, Ar-CH-naphthalene), 6.80-6.78(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.74-6.72(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.71-6.68(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.62-6.60(d, $J=7.92\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-benzene), 6.57-6.57(s, 1H, Ar-CH-benzene), 2.08-2.09(s, 6H, Ar-CH₃).
- [0098] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 151.5, 148.1, 147.9, 147.8, 147.5, 147.4, 146.8, 142.7, 142.1, 139.0, 138.8, 136.9, 135.4, 131.9, 130.8, 129.2, 129.0, 128.8, 127.9, 127.8, 126.9, 126.1, 125.7, 124.5, 124.4, 124.1, 123.8, 123.6, 123.3, 123.0, 122.5, 122.1, 121.4, 121.3, 121.1, 120.4, 119.2, 118.6, 77.4, 77.2, 76.9, 66.4, 21.5, 21.4ppm.
- [0099] MS(FAB)m/z 728.32[(M+1)+].
- [0100] 제조예 8. 화합물 4의 합성 (반응식 2 참조)
- [0101] 아르곤 분위기하에서 톨루엔 90mL에 스퀴아로형 중간체 I-4(5 g, 9.53 mmol), 터트메틸실릴아민 (5.98 g, 24.8 mmol)과 팔라듐아세테이트(0.15 g, 0.67 mmol)를 넣고 60°C 까지 가열하였다. 트리 터트 뷰틸 포스핀(0.42 g, 1.9 mmol)과 포타슘 터트 부톡사이드(4.2 g, 38.1 mmol)을 2시간동안 적하하였고 100°C에서 12시간 반응하였다. 반응 종료 후 메틸렌클로라이드와 증류수로 추출하여 유기층을 건조하여 연푸른색의 파우더를 얻었고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 화합물 1을 53%(4.27 g) 수율로 얻었다.
- [0102] 화합물 4의 녹는점은 190°C였으며, 자외선 분광 분석하여 얻은 그래프를 도 5에 나타내었고, 자외선 분광 분석, 수소 핵자기 공명(^1H NMR) 분석, 탄소13 핵자기 공명(^{13}C NMR)분석 및 가스 크로마토그래피-질량(GC-MASS)분석을 하여 얻은 분석자료는 아래와 같았다.
- [0103] UV-vis(THF): λ_{\max} (흡광)=407nm, λ_{\max} (발광)=459nm.
- [0104] ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.78-8.76(d, $J=8.50\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.24-8.23(d, $J=8.53\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 8.02-8.00(d, $J=8.42\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-benzene), 7.69-7.67(d, $J=7.60\text{Hz}$, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.61-7.59(t, $J=7.38\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.39-7.38(t, $J=7.70\text{Hz}$, 1H, Ar-CH-naphthalene), 7.28-7.27(t, 2H, Ar-CH-fluorene), 7.24-7.22(d, 2H, Ar-CH-benzene), 7.12-7.10(s, 2H, Ar-CH-benzene), 7.12-7.10(t, 4H, Ar-CH-benzene), 7.10-7.08(d, 2H, Ar-CH-fluorene), 6.96-6.94(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.90-6.89(d, 2H, Ar-CH-benzene), 6.89-6.87(d, 1H, Ar-CH-naphthalene), 6.82-6.81(d, 4H, Ar-CH-benzene), 6.71-6.69(s, 1H, Ar-CH-benzene), 6.567-6.56(s, 1H, Ar-CH-benzene), 0.21-0.20(s, 9HAr-Si-(CH₃)₃), 0.16-0.15(s, 9HAr-Si-(CH₃)₃).
- [0105] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 151.7, 148.5, 148.1, 148.0, 147.8, 147.6, 147.3, 146.6, 142.4, 142.1, 137.3, 135.6, 134.3, 134.2, 133.7, 132.0, 131.8, 130.8, 129.2, 129.1, 127.9, 127.8, 127.0, 126.2, 125.7, 124.4, 124.3, 123.9, 123.8, 123.4, 123.1, 122.7, 121.9, 121.4, 120.3, 120.0, 119.9, 77.4, 77.2, 76.9, 66.4, -0.7ppm.
- [0106] MS(FAB)m/z 844.37[(M+1)+].
- [0107] 실시예 1 (유기 전기발광 소자 제조)
- [0108] 박막두께가 100 nm인 ITO 투명 전극을 40 mm × 40 mm × 0.7 mm 크기로 재단한 기판을 세제가 용해된 증류수 속에서 10 분 동안 초음파로 세정하고, 증류수에서 10 분 동안 2 회 반복 세정하였다. 증류수 세정이 끝나면 아 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제를 순차적으로 초음파 세척하고 건조시켰다. 습식세정 후 산소/아 르곤 플라즈마를 이용하여 건식세정을 거친 다음 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀

더에 장착하여, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 층의 면상에, 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60 nm의 N,N'-다이페닐-N,N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴아미노)페닐]-바이페닐-4,4'-다이아민 막(이하, DNTPD 막)을 성막하였다. 상기 DNTPD 막은, 정공 주입층으로서 기능을 한다. 다음에, DNTPD 막상에 막 두께 30 nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐 막(이하, NPB 막)을 성막하였다. 이 NPB 막은 정공 수송층으로서 기능을 한다. 다음에, NPB 막상에 막 두께 30 nm의 2-메틸-9, 10-다이(2-나프틸닐)안트라센(이하, MADN)과 본 발명의 화합물 1을 100 대 5의 중량비율로 동시에 성막하여 30 nm의 발광층 막을 형성하였다. MADN은 발광층의 호스트 역할을 하며, 화합물 1은 발광층의 도판트 역할을 한다. 상기 막상에 막 두께 20 nm의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄 막(이하, Alq3 막)을 성막하였다. 이 Alq3 막은, 전자 수송층으로서 기능한다. 다음에 LiF를 증착시켜, 전자 주입층 막을 형성했다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는 ITO/DNTPD(60nm)/NPB(30nm)/MADN:화합물 1(100wt:5wt,30nm)/Alq3(20nm)/LiF/A1이다.

[0109] 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정된 결과 전류밀도가 11.6 mA/cm²로 형성되었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 x=0.135, y=0.175에 해당하는 892.6 cd/m² 밝기의 순청색에 가까운 스펙트럼이 관찰되었으며 효율은 7.69 cd/A이었다.

[0110] 실시예 2 (유기 전기발광 소자 제조)

[0111] 발광 도판트 재료인 화합물 1을 대신해 화합물 2를 발광 도판트 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는 ITO/DNTPD(60nm)/NPB(30nm)/MADN:화합물 2(100wt:5wt,30nm)/Alq3(20nm)/LiF/A1이다.

[0112] 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정된 결과 전류밀도가 30.3 mA/cm²로 형성되었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 x=0.134, y=0.168에 해당하는 2544 d/m² 밝기의 순청색에 가까운 스펙트럼이 관찰되었으며 효율은 8.40 cd/A이었다.

[0113] 실시예 3 (유기 전기발광 소자 제조)

[0114] 발광 도판트 재료인 화합물 1을 대신해 화합물 3을 발광 도판트 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는 ITO/DNTPD(60nm)/NPB(30nm)/MADN:화합물 3(100wt:5wt,30nm)/Alq3(20nm)/LiF/A1이다.

[0115] 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정된 결과 전류밀도가 28.5 mA/cm²로 형성되었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 x=0.135, y=0.156에 해당하는 2520 cd/m² 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 효율은 8.84 cd/A이었다.

[0116] 실시예 4 (유기 전기발광 소자 제조)

[0117] 발광 도판트 재료인 화합물 1을 대신해 화합물 4를 발광 도판트 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는 ITO/DNTPD(60nm)/NPB(30nm)/MADN:화합물 4(100wt:5wt,30nm)/Alq3(20nm)/LiF/A1이다.

[0118] 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정된 결과 전류밀도가 31.2 mA/cm²로 형성되었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 x=0.135, y=0.151에 해당하는 2503 cd/m² 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 효율은 8.02 cd/A이었다.

[0119] 비교예 1 (유기 전기발광 소자 제조)

[0120] 실시예 1에서와 동일한 방법으로 습식 및 건식 세정한 ITO 투명 기판에 DNTPD 막과 NPB 막의 성막 두께를 각각 60 nm 및 30 nm로 증착한 후 MADN과 diphenyl-[4-(2-[1,1;4,1]terphenyl-4-yl-vinyl)-phenyl]-amine(이하, BD-1)을 100 대 5의 중량비율로 동시에 성막하여 30 nm의 발광층 막을 형성하였다. 화합물 MADN은 발광층의 호스트 역할을 하며, 화합물 BD-1은 발광층의 도판트 역할을 한다. 다음에 20 nm의 두께로 Alq3 막을 증착하고 LiF를 증착시켰다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는 ITO/DNTPD(60nm)/NPB(30nm)/MADN:BD-1(100wt:5wt,30nm)/Alq3(20nm)/LiF/A1이다.

[0121] 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정된 결과 전류밀도가 35.11 mA/cm²로 형성되었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 x=0.159, y=0.124에 해당하는 846.4 cd/m² 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 효율은 2.41 cd/A 이었다.

표 2

[0122] 비교예와 실시예의 소자 특성 비교

유형	전류효율 (cd/A) @ 7V	전류밀도 (mA/cm ²) @ 7V	휘도 (cd/m ²) @ 7V	최대발광파장 (nm) @ 7V	색좌표 @ 7V	
					x	y
실시예 1	7.69	11.6	892.6	463	0.135	0.175
실시예 2	8.40	30.3	2544	465	0.134	0.168
실시예 3	8.84	28.5	2520	462	0.135	0.156
실시예 4	8.02	31.2	2503	462	0.135	0.151
비교예 1	2.41	35.11	846.4	448	0.159	0.124

[0123] 표 2에서, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1을 비교하면, 비대칭 아민계 스페이로 화합물인 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자의 발광효율 및 휘도 등이 비대칭 아민계 스페이로 화합물이 아닌 기존에 공지된 도판트 재료인 BD-1을 사용한 유기 전기 발광 소자에 비해 매우 우수함을 나타내었다.

[0124] 또한, 본 발명 유기 전기 발광 소자의 전기 발광 스펙트럼의 최대 발광 파장이 모두 460nm 부근에서 관찰되었고, CIE 색좌표 역시 순청색 부근에서 나타나 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자가 매우 우수한 청색 유기 전기 발광 소자임을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0125] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0126] 도 2는 본 발명의 화합물 1의 흡광 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

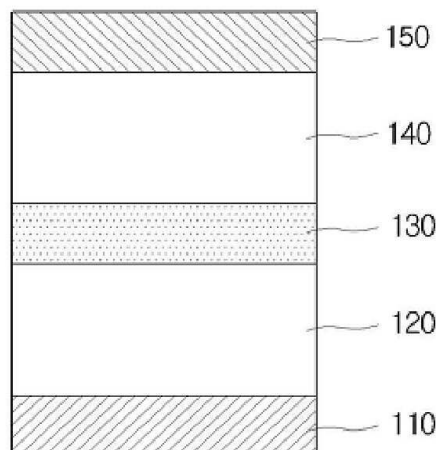
[0127] 도 3은 본 발명의 화합물 2의 흡광 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0128] 도 4는 본 발명의 화합물 3의 흡광 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

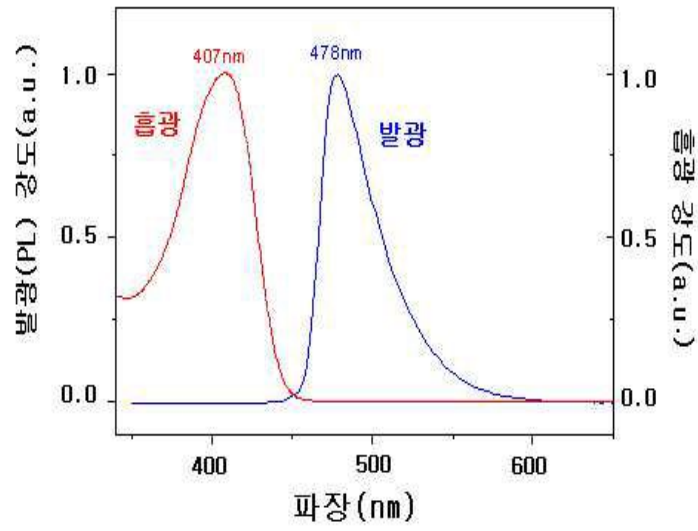
[0129] 도 5는 본 발명의 화합물 4의 흡광 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도면

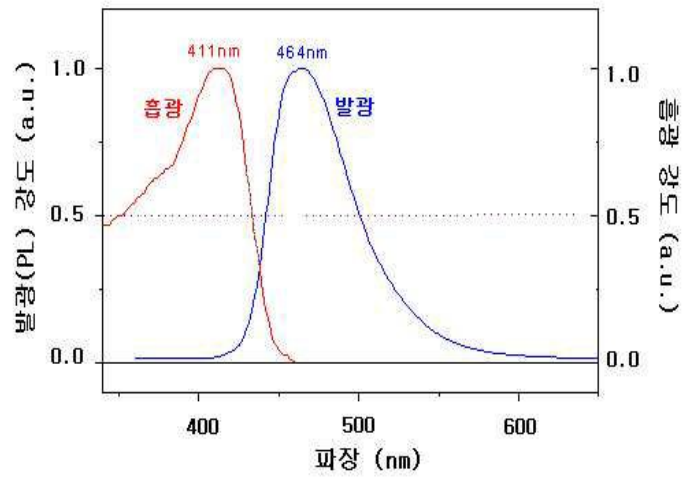
도면1



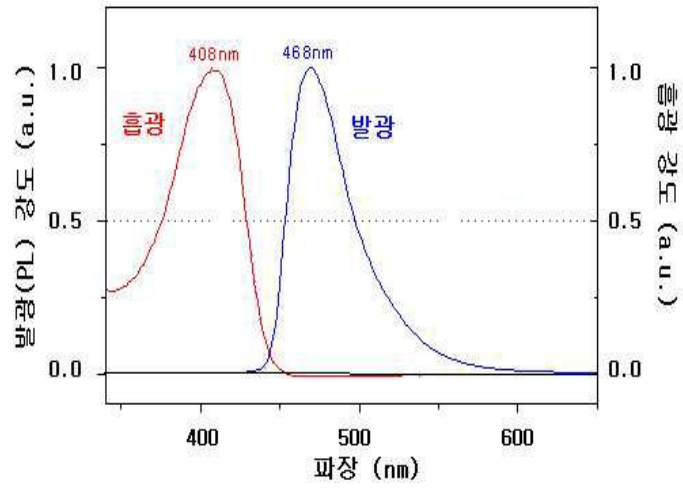
도면2



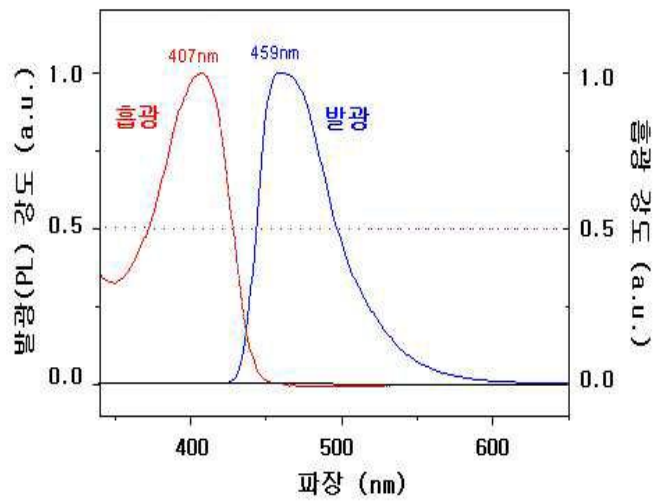
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	作为胺基间隙的化合物和包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR102011000006A	公开(公告)日	2011-01-03
申请号	KR1020090057331	申请日	2009-06-26
[标]申请(专利权)人(译)	檀国大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
[标]发明人	GONG MYOUNG SEON 공명선 LEE CHIL WON 이철원 KIM JOON WOO 김준우 JEON YOUNG MIN 전영민		
发明人	공명선 이철원 김준우 전영민		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1011 H01L51/50 H05B33/14		
代理人(译)	Yisuyeol		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供胺类螺环化合物，以确保高温储存，长寿命和优异的热稳定性，并用作空穴注入材料，空穴传输材料或发光层的掺杂材料。组成：有机电致发光化合物由化学式1表示，其中R1和R2，R3和R4，R5和R6，或R7和R8可以形成苯并基，环己基或环庚基；R1-R8独立地为氢原子，或者相同或不同的不同取代基。一种有机电致发光器件，包括第一电极，第二电极，以及在第一电极和第二电极之间具有至少一个电致发光层的一个或多个有机层。COPYRIGHT KIPO 2011

