	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0123106 (43) 공개일자 2011년11월14일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0042577 (22) 출원일자 2010년05월06일 심사청구일자 2010년05월06일	(71) 출원인 주식회사 두산 서울 중구 을지로6가 18-12 (72) 발명자 홍진석 경기도 수원시 장안구 연무동 61-164 302호 이은정 서울시 서대문구 연희3동 337-17 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김기효, 조우제	

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 페난스로카바졸 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 특정 구조의 페난스로카바졸 계열 화합물로 이루어지는 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 상기 페난스로카바졸 계열 화합물을 인광 발광성 및 형광성 유기 발광 소자의 재료로 적용함으로써, 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

(72) 발명자

김신한

경기도 용인시 수지구 성북동 강남빌리지 103동
1201호

김경수

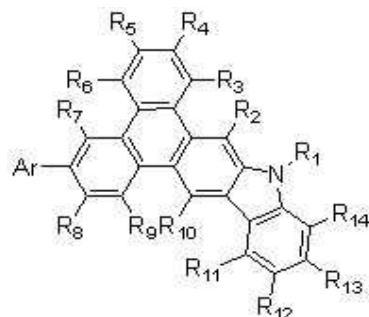
대전시 유성구 하기동 송림마을 305-1905

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar 은 방향족 탄화수소 고리기 또는 방향족 고리 아민기로서, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 페난쓰렌, 파이렌, 페틸렌 및 트리페닐렌 및 트리페닐 아민으로 구성된 군으로부터 선택되며;

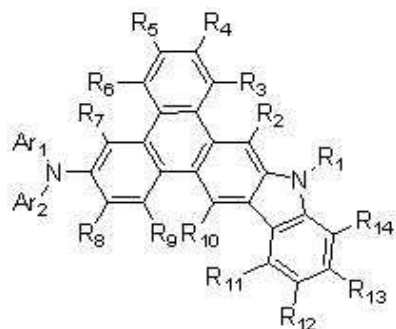
R₁ 에서 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬아미노기, 탄소수 3 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 8 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 7 내지 40의 케토아릴기, 탄소수 1 내지 40의 할로겐화알킬기 및 시아노기로 구성된 군으로부터 선택되며,

이때 R₁ 내지 R₁₄는 각각 인접하는 치환체 끼리 또는 Ar에 도입되는 치환체와 인접하는 치환체끼리 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Ar₁ 과 Ar₂ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 페난쓰렌, 파이렌, 페틸렌 및 트리페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때 Ar₁ 및 Ar₂ 는 인접하는 치환체와 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있으며,

R₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 40의 아릴

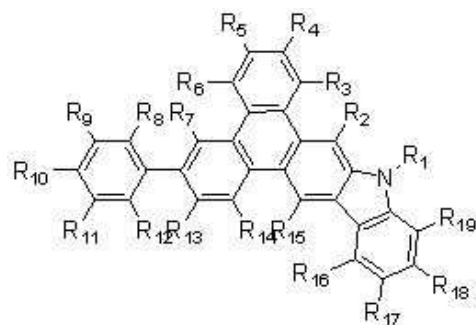
옥시기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬아미노기, 탄소수 3 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 8 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 7 내지 40의 케토아릴기, 탄소수 1 내지 40의 할로젠화알킬기 및 시아노기로 구성된 군으로부터 선택되며,

이때 $R_1 \sim R_4$, $R_5 \sim R_8$, $R_9 \sim R_{12}$, $R_{13} \sim R_{14}$ 는 각각 인접하는 치환체와 결합하거나, 또는 R_{12} 와 R_{13} 에서 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

청구항 3

하기 화학식 3으로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

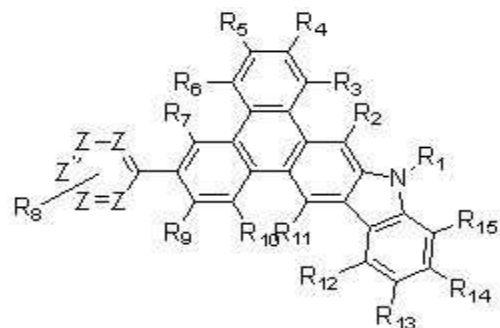
R_1 내지 R_{19} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬아미노기, 탄소수 3 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 8 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 7 내지 40의 케토아릴기, 탄소수 1 내지 40의 할로젠화알킬기 및 시아노기로 구성된 군으로부터 선택되며,

이때 R_7 내지 R_8 , R_8 내지 R_{13} 및 R_8 에서 R_{12} 는 인접하는 것끼리 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

청구항 4

하기 화학식 4로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R_1 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄

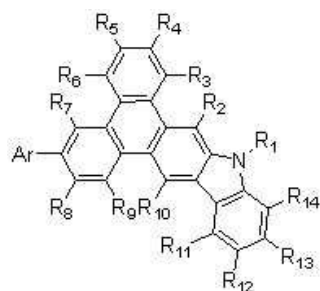
수소 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬아미노기, 탄소수 3 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 8 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 7 내지 40의 케토아릴기, 탄소수 1 내지 40의 할로겐화알킬기 및 시아노기로 구성된 군으로부터 선택되며,

복수 개의 Z는 각각 독립적이며, 동일하게 표기되더라도 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 복수 개의 Z 중 적어도 1개 이상은 질소원자이며, 나머지는 탄소원자이다.

청구항 5

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물 층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물 층 중 적어도 하나는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자:

[화학식 1]



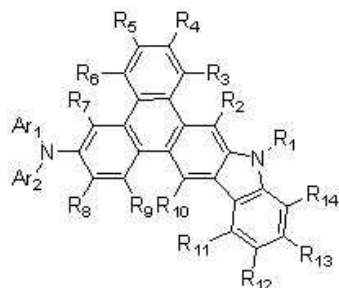
상기 화학식 1에서,

Ar 은 방향족 탄화수소 고리기 또는 방향족 고리 아민기로서, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 페난쓰렌, 파이렌, 페릴렌 및 트리페닐렌 및 트리페닐 아민으로 구성된 군으로부터 선택되며;

R₁ 에서 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬아미노기, 탄소수 3 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 8 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 7 내지 40의 케토아릴기, 탄소수 1 내지 40의 할로겐화알킬기 및 시아노기로 구성된 군으로부터 선택되며,

이때 R₁ 내지 R₁₄는 각각 인접하는 치환체 끼리 또는 Ar에 도입되는 치환체와 인접하는 치환체끼리 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있으며;

[화학식 2]



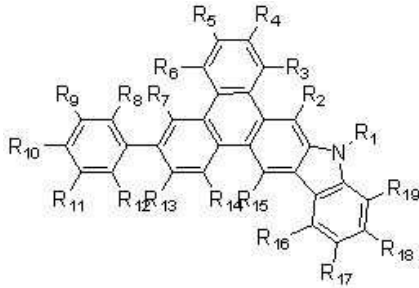
상기 화학식 2에서,

Ar₁ 과 Ar₂ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 페난쓰렌, 파이렌, 페릴렌 및 트리페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때 Ar₁ 및 Ar₂ 는 인접하는 치환체와 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있으며,

R₁ 내지 R₁₄ 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같으며;

이때 R₁ ~ R₄, R₅ ~ R₈, R₉ ~ R₁₂, R₁₃ ~ R₁₄는 각각 인접하는 치환체와 결합하거나, 또는 R₁₂ 와 R₁₃ 에서 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

[화학식 3]

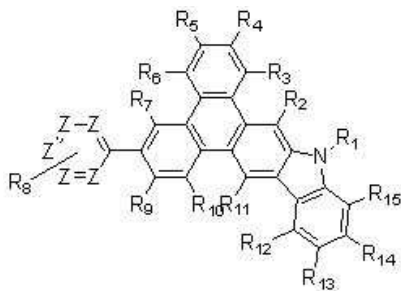


상기 화학식 3에서,

R₁ 내지 R₁₉ 는 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₁₄에서 정의된 바와 같으며;

이때 R₇ 내지 R₈, R₈ 내지 R₁₃ 및 R₉ 에서 R₁₂ 는 인접하는 것끼리 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R₁ 내지 R₁₅는 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₁₄에서 정의된 바와 같으며;

복수 개의 Z는 각각 독립적이며, 동일하게 표기되더라도 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 복수 개의 Z 중 적어도 1개 이상은 질소원자이며, 나머지는 탄소원자이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 화합물은 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 구성된 균으로부터 선택되는 하나 이상의 유기물 층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특정 구조를 갖는 페난스로카바졸 계열 유기 전계 발광 소자용 재료 및 상기 재료를 하나 이상의 유기물 층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 제반특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광 (electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구는

1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 EL 소자가 제시되었다. 이후 고 효율, 고수명의 유기 EL 소자를 만들기 위하여, 소자 내 각각의 특징적인 유기물 층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.

[0003] 이러한 유기 EL 소자는 ITO (Indium tin oxide) 기판, 양극, 선택적으로 양극으로부터 정공을 받아들이는 정공 주입층, 선택적으로 정공을 전달하는 정공 수송층, 정공과 전자가 재결합하여 빛을 내는 발광층, 선택적으로 전자를 전달하는 전자 수송층, 선택적으로 음극으로부터 전자를 받아들이는 전자 주입층 및 음극으로 이루어져 있다. 상기와 같이 유기 EL 소자를 다층으로 제작하는 이유는 정공과 전자의 이동속도가 상이하기 때문인데, 적절한 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층을 만들어 주면 정공과 전자가 효과적으로 전달될 수 있으며, 소자 내 정공과 전자의 균형이 이루어져 발광 효율을 높일 수 있다. 전자 주입층에서 주입된 전자와 정공 주입층에서 전달된 정공은 발광층에서 재결합하여 엑시톤을 형성하게 되며 일중항 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지며 발광하는 것을 형광이라고 하고, 삼중항 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지는 발광을 인광이라고 한다. 이론적으로 캐리어가 발광층에서 재결합하여 엑시톤이 발생될 때 일중항과 삼중항 여기자의 비율이 1:3의 비율로 발생되게 되며, 인광을 이용할 경우 내부 양자 효율이 100%에 이를 수 있다.

[0004] 한편, 일반적으로 인광 호스트 재료로는 CBP (4,4-dicarbazolybiphenyl) 등의 카바졸계 화합물 등이 사용되며, 인광 도판트 재료로는 Ir, Pt 등의 중원자 (heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물이 널리 사용되고 있다. 그러나 현재 사용되는 인광 호스트 재료인 CBP의 경우 유리전이온도 (T_g)가 110℃ 정도로 낮으며, 소자 내의 결정화가 쉽게 일어나 유기 EL 소자의 수명이 150시간 정도로 매우 짧은 문제점이 있다.

발명의 내용

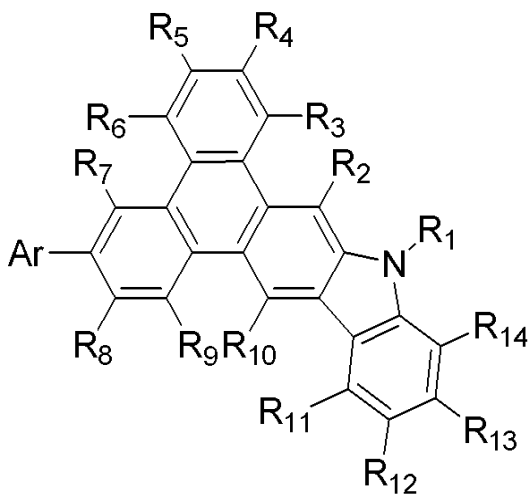
해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 제반 특성이 향상된 유기 발광 소자의 재료 및 상기 재료를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표기되는 화합물, 바람직하게는 페난스로카바졸 화합물 계열 유기 전계 발광 소자용 재료를 제공한다.

화학식 1



[0007]

[0008] 상기 화학식 1에서,

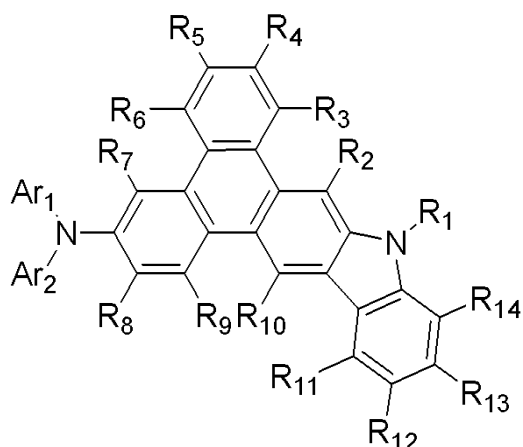
[0009] Ar 은 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 고리 아민기로서, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 페난트렌,

파이렌, 페틸렌 및 트리페닐렌 및 트리페닐 아민으로 구성된 군으로부터 선택되며;

[0010] R_1 에서 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬아미노기, 탄소수 3 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 8 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 7 내지 40의 케토아릴기, 탄소수 1 내지 40의 할로겐화알킬기 및 시아노기로 구성된 군으로부터 선택되며,

[0011] 이때 R_1 내지 R_{14} 는 각각 인접하는 치환체 끼리 또는 Ar에 도입되는 치환체와 인접하는 치환체끼리 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

화학식 2



[0012]

상기 화학식 2에서,

[0013]

[0014] Ar_1 과 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 페난쓰렌, 파이렌, 페틸렌 및 트리페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때, Ar_1 및 Ar_2 는 인접하는 치환체와 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있으며,

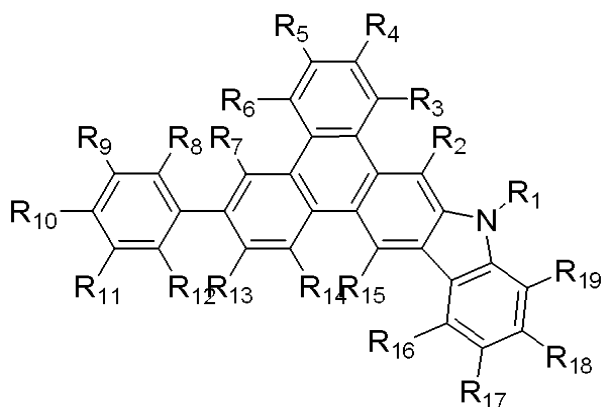
[0015]

R_1 내지 R_{14} 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 동일하며;

[0016]

이때 $R_1 \sim R_4$, $R_5 \sim R_8$, $R_9 \sim R_{12}$, $R_{13} \sim R_{14}$ 는 각각 인접하는 치환체와 결합하거나, 또는 R_{12} 와 R_{13} 에서 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

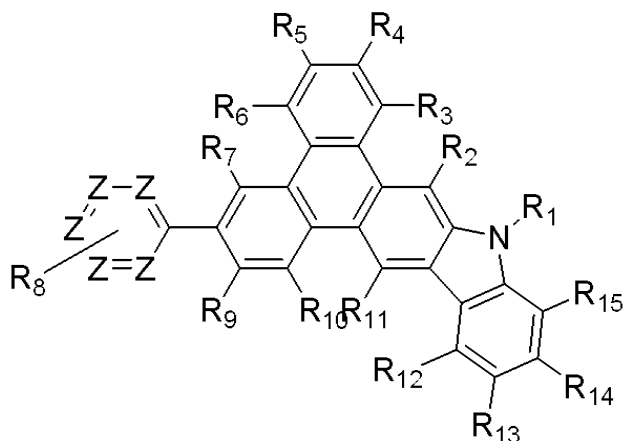
화학식 3



[0017]

- [0018] 상기 화학식 3에서,
- [0019] R_1 내지 R_{19} 는 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_{14} 에서 정의된 바와 같으며,
- [0020] 이때 R_7 내지 R_8 , R_8 내지 R_{13} 및 R_8 에서 R_{12} 는 인접하는 것끼리 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있다.

화학식 4



- [0021]
- [0022] 상기 화학식 4에서,
- [0023] R_1 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_{14} 에서 정의된 바와 같으며,
- [0024] 복수 개의 Z는 각각 독립적이며, 동일하게 표기되더라도 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 복수 개의 Z 중 적어도 1개 이상은 질소원자이며, 나머지는 탄소원자이다.
- [0025] 또한, 본 발명은, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물 층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물 층 중 적어도 하나는 상술된 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.
- [0026] 이때, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물은 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상에 사용될 수 있다.

발명의 효과

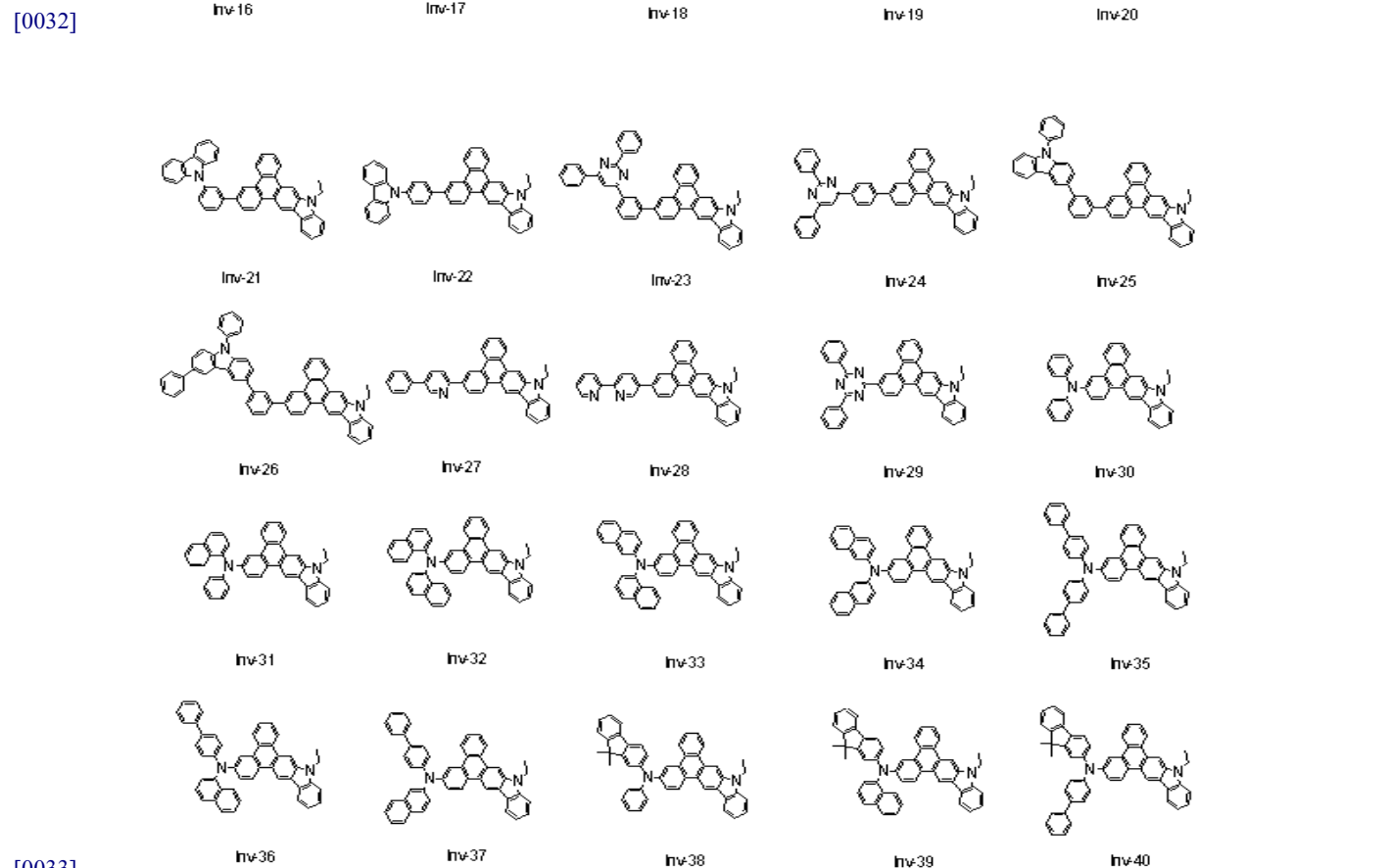
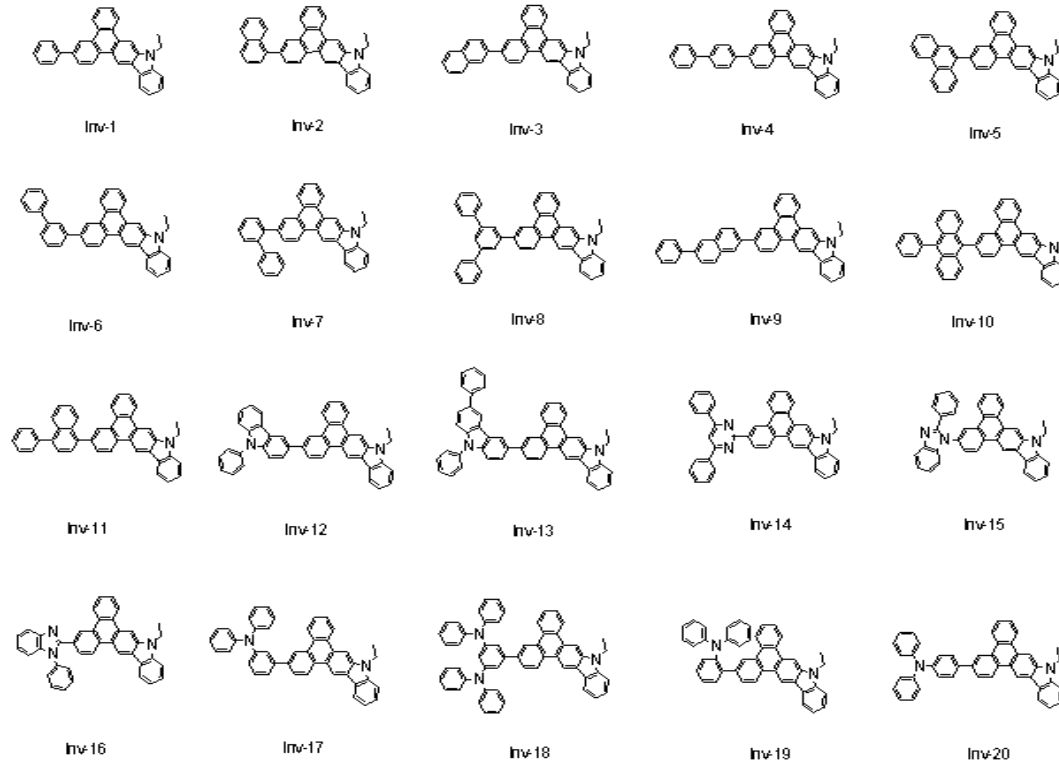
- [0027] 본 발명에서는 대칭 또는 비대칭 분자 구조를 갖는 특정 유기 전계 발광 소자용 재료를 인광성 유기 발광 소자, 바람직하게는 정공 수송층 재료, 전자 수송층 재료 또는 인광 발광층, 특히 녹색이나 적색의 호스트 재료로 적용함으로써, 유기 발광 소자의 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 제반 특성을 향상시킬 수 있다.

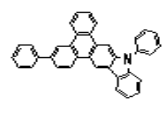
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명에서는 넓은 에너지 밴드갭과 종래 유기 발광소자용 재료 [예, N4,N4'-di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine (이하 α -NPB로 표시)와 4,4-dicarbazolybiphenyl (이하 CBP로 표시)] 보다 높은 분자량을 갖는 특정 구조의 페난스록아바졸 화합물을 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물은 분자량이 증대됨으로써, 유리상 전이온도 (T_g) 향상 및 이로 인한 열적 안정성으로 내구성 및 수명 향상을 발휘할 수 있다. 또한 비대칭적인 분자 구조로 인하여 입체장애를 형성하게 되며, 결정성을 방해할 수 있어 수명 면에서 월등한 성능을 나타낼 수 있다.

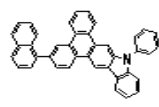
[0030] 상기한 화합물을 유기 발광 소자의 정공 수송층 및 청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트 재료 또는 형광 호스트 재료로 채택할 경우 α -NPB 및 CBP 대비 효율 및 수명 면에서 월등한 성능 향상을 도모할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 화학식 1, 바람직하게는 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 성능 개선 및 수명 향상에 크게 기여할 수 있으며, 특히 이러한 소자 수명 향상은 풀 칼라 유기 발광 패널에서의 성능 극대화에도 큰 효과가 있다.

[0031] 하기 화학식들은 본 발명의 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.

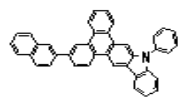




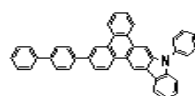
Inv-41



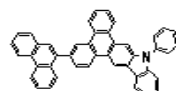
Inv-42



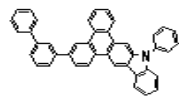
Inv-43



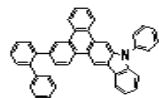
Inv-44



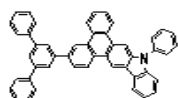
Inv-45



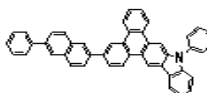
Inv-46



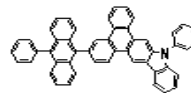
Inv-47



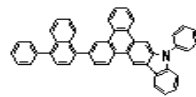
Inv-48



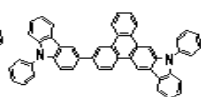
Inv-49



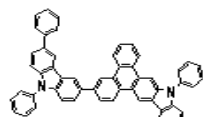
Inv-50



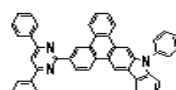
Inv-51



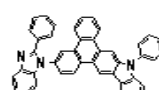
Inv-52



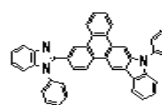
Inv-53



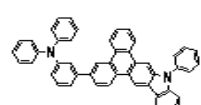
Inv-54



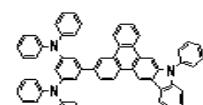
Inv-55



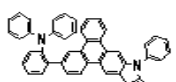
Inv-56



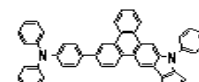
Inv-57



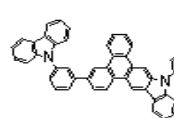
Inv-58



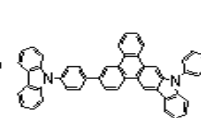
Inv-59



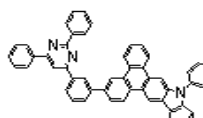
Inv-60



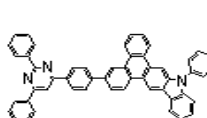
Inv-61



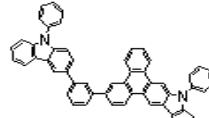
Inv-62



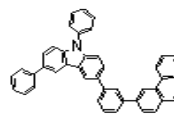
Inv-63



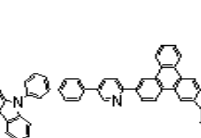
Inv-64



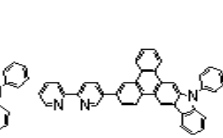
Inv-65



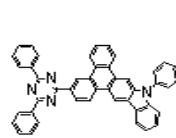
Inv-66



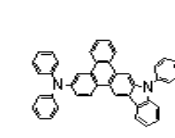
Inv-67



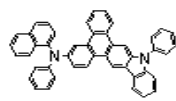
Inv-68



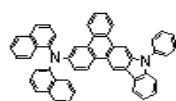
Inv-69



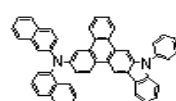
Inv-70



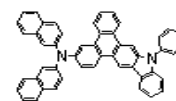
Inv-71



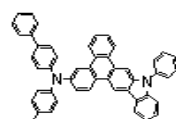
Inv-72



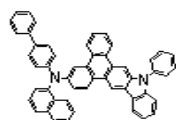
Inv-73



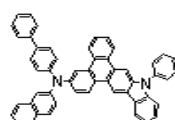
Inv-74



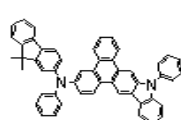
Inv-75



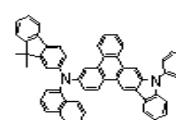
Inv-76



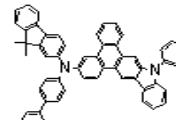
Inv-77



Inv-78



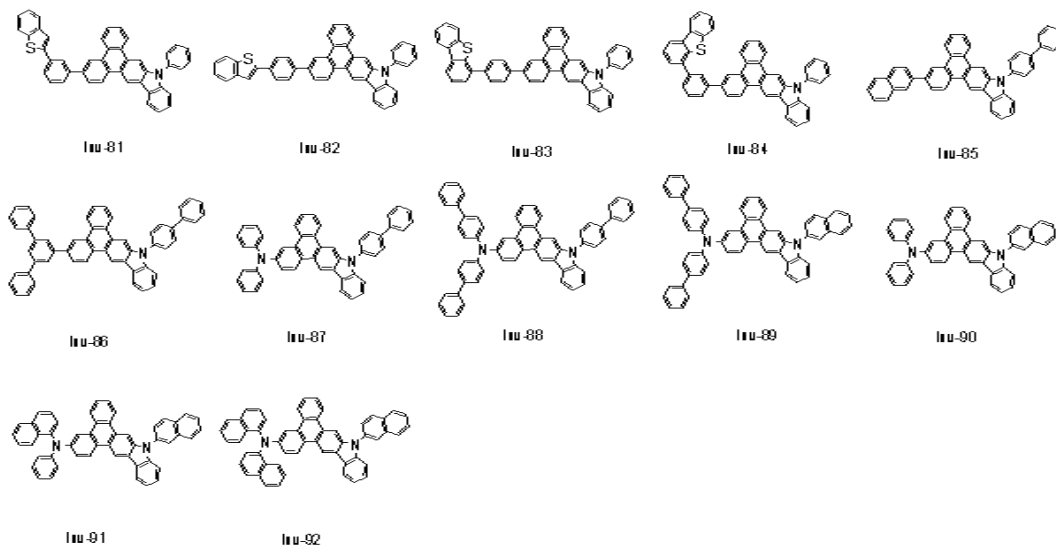
Inv-79



Inv-80

[0034]

[0035]



[0036]

[0037]

본 발명의 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다 (Chem. Rev., 60:313 (1960); J. Chem. SOC. 4482 (1955); Chem. Rev. 95: 2457 (1995) 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.

[0038]

본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0039]

구체적으로, 본 발명은 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물 층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물 층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0040]

상기 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물은 단독 또는 복수로 포함될 수 있다.

[0041]

본 발명의 화학식 1 내지 화학식 4로 표기되는 화합물을 포함하는 유기물 층은 정공주입층, 정공수송층 및 발광층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물은 정공 주입층, 정공 수송층 재료로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있고, 이 경우 유기 EL 소자는 정공 주입/수송 능력을 극대화할 수 있다. 또한 상기 화합물은 유기 EL 소자의 발광층 재료로 사용됨으로써, 향상된 효율 및 수명을 제공할 수 있다.

[0042]

본 발명에서 발광층은 인광 게스트 재료 또는 형광성 게스트 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물은 청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 정공수송 물질 및/또는 정공전달 물질로서 유기 발광 소자에 포함될 수 있다.

[0043]

또한 본 발명에 따른 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물은 150℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가지고 있다. 따라서 상기 화합물을 유기 발광 소자의 유기물 층으로 사용할 경우, 유기 발광 소자 내에서 결정화가 일어나는 것이 최소화되기 때문에 소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0044]

본 발명에 따른 유기 EL 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 것일 수 있다. 이때 상기 발광층, 정공주입층, 정공수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.

[0045]

또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물 층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기물 층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수도 있다.

[0046]

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물을 포함하는 상기 유기물 층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

[0047] 본 발명의 유기 발광 소자는, 소자 내 유기물 층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성하여 제조될 수 있다.

[0048] 예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

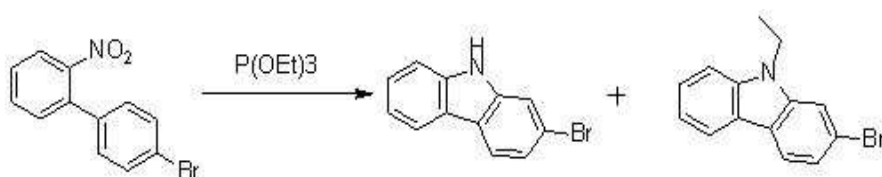
[0049] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물 (ITO), 인듐 아연 산화물 (IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합물; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜] (PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0050] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[0052] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0053] **[합성예 1 : 2-bromo-9H-carbazole의 합성]**



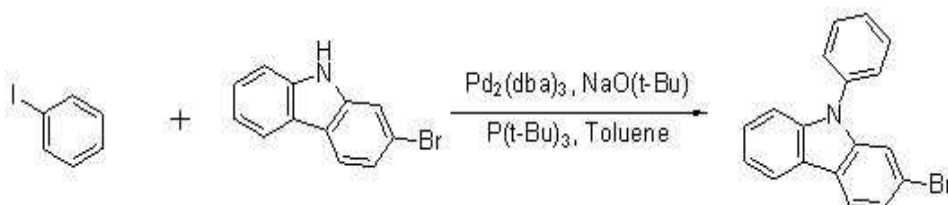
[0054]

[0055] 질소하에서 4'-bromo-2-nitrobiphenyl 17.93 g (64.47 mmol)과 triethylphosphite 56.09 mL (322.37 mmol)를 round bottom flask 에 넣은 후 5 시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 용매를 증류하여 제거하고 Hexane : MC = 3 : 2 (v/v)로 컬럼하여 2-bromo-9H-carbazole 7.2 g 과 2-bromo-9-ethyl-9H-carbazole 4.26g을 획득하였다.

[0056] 2-bromo-9H-carbazole ¹H NMR : 7.13 (t, 1H), 7.25 (dd, 1H), 7.34 (t, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.94 (d, 1H) , 8.02 (d, 1H) , 10.42 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 244.98 g/mol, 측정치: 245 g/mol).

[0057] 2-bromo-9-ethylcarbazole ¹H NMR : 1.35 (t, 3H), 4.37 (dd, 2H), 7.17 (t, 1H), 7.28 (dd, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 8.04 (d, 1H). GC-Mass (이론치: 273.02 g/mol, 측정치: 273 g/mol).

[0058] **[합성예 2 : 2-bromo-9-phenylcarbazole 의 합성]**



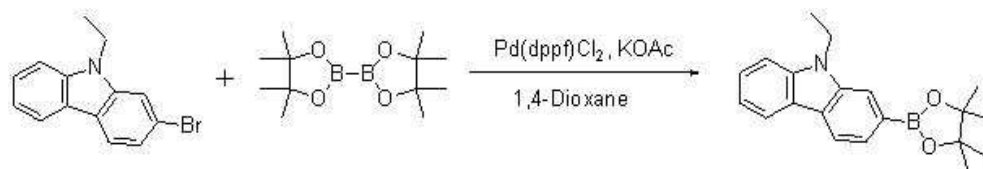
[0059]

[0060] Iodobenzene 30.51 g (149.56 mmol) 과 2-bromo-9H-carbazole 18.32 g (74.78 mmol) Sodium *t*-butoxide 14.37 g (149.56 mmol), Tritertbutylphosphine 1.81 mL (7.48 mmol)을 톨루엔 300 ml에 용해시키고, Pd₂(dba)₃ 0.68 g (0.75 mmol)을 넣은 후, 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 및 실리카겔 필터하고 Hexane : MC = 9 : 1 (v/v)으로 컬럼하여 2-bromo-9-phenylcarbazole 8.99 g (수율 37 %)을

획득하였다.

[0061] ^1H NMR : 7.24 (t, 1H), 7.36 (m, 3H), 7.50 (dd, 2H), 7.58 (t, 2H), 7.65 (t, 2H), 8.06 (d, 1H), 8.13 (d, 1H). GC-Mass (이론치: 321.02 g/mol, 측정치: 321 g/mol).

[0062] **[합성예 3: 9-ethyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole 의 합성]**

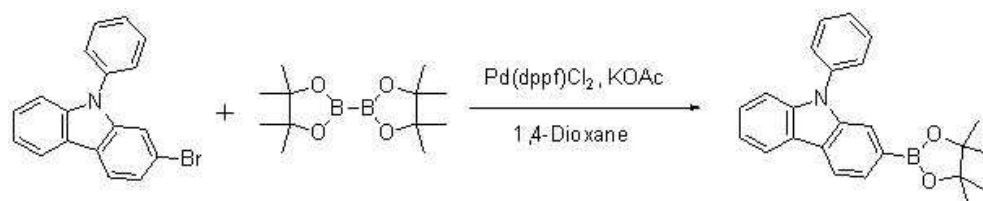


[0063]

[0064] 2-bromo-9-ethylcarbazole 4.26 g (15.60 mmol) 과 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) 5.15 g (20.28 mmol), 포타슘 아세테이트 3.06 g (31.21 mmol), Pd(dppf)Cl₂ 0.25 g (0.31 mmol)을 1,4-Dioxane 50 ml에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 및 실리카겔 필터하고 Hexane : MC = 7 : 3 (v/v)으로 컬럼하여 9-ethyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole 4.8 g (수율 96 %)을 획득하였다.

[0065] ^1H NMR : 1.36 (s, 12H), 1.39 (t, 3H), 4.45 (dd, 2H), 7.14 (t, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.90 (s, 1H), 8.07 (dd, 2H). GC-Mass (이론치: 321.19 g/mol, 측정치: 321 g/mol).

[0066] **[합성예 4: 9-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole 의 합성]**

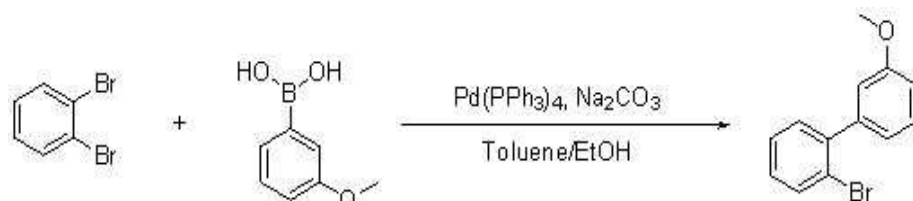


[0067]

[0068] 2-bromo-9-phenylcarbazole 8.3 g (25.86 mmol) 과 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) 8.54 g (33.61 mmol), 포타슘 아세테이트 5.08 g (51.71 mmol), Pd(dppf)Cl₂ 0.42 g (0.52 mmol)을 1,4-Dioxane 100 ml에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 및 실리카겔 필터하고 Hexane : MC = 7 : 3 (v/v)으로 컬럼하여 9-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole 9.2 g (수율 94 %)을 획득하였다.

[0069] ^1H NMR : 1.31 (s, 12H), 7.23 (t, 1H), 7.36 (m, 2H), 7.49 (t, 1H), 7.58 (dd, 2H), 7.64 (t, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.79 (s, 1H), 8.14 (dd, 2H). GC-Mass (이론치: 369.19 g/mol, 측정치: 369 g/mol).

[0070] **[합성예 5 : 2-bromo-5'-methoxybiphenyl 의 합성]**



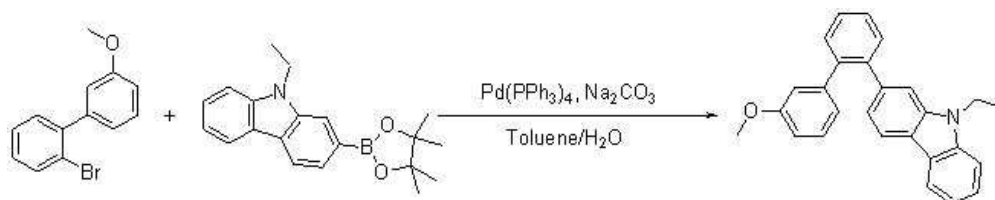
[0071]

[0072] 1,2-dibromobenzene 20.0 g (85.52 mmol) 과 3-methoxyphenylboronic acid 11.70 g (76.97 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.99 g (0.86 mmol), 소듐 카보네이트 18.13 g (171.04 mmol)을 넣은 후 톨루엔 300 ml 및 에탄올 100 ml에 현탁한 후 12시간 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 디클로로 메탄으로 추출 및 실리카겔 필터하고, Hexane:MC =

4:1 (v/v)으로 컬럼하여 목적 화합물인 2-bromo-3'-methoxybiphenyl 14.12 g (수율 63%) 을 획득하였다.

[0073] ^1H NMR : 3.47 (s, 3H), 6.73 (t, 1H), 7.13 (t, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.40 (m, 4H), 7.54 (d, 1H),. GC-Mass (이론치: 262.00 g/mol, 측정치: 262 g/mol).

[0074] **[합성예 6 : 9-ethyl-2-(3'-methoxybiphenyl-2-yl)carbazole 의 합성]**

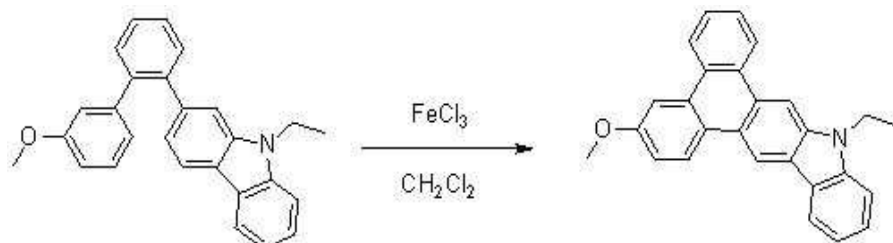


[0075]

[0076] 2-bromo-3'-methoxybiphenyl 3.93 g (15.00 mmol) 과 9-ethyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole 5.3 g (16.50 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.35 g (0.30 mmol)을 톨루엔 50 ml에 용해시키고, Na₂CO₃ 4.77 g (45.00 mmol)을 증류수 25 ml에 넣은 후 5시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 및 실리카겔 필터하고 Hexane : MC = 7 : 3 (v/v)으로 컬럼하여 9-ethyl-2-(3'-methoxybiphenyl-2-yl)carbazole 3.90 g (수율 69 %)을 획득하였다.

[0077] ^1H NMR : 1.17 (t, 3H), 3.48 (s, 3H), 4.23 (dd, 2H), 6.65 (dd, 1H), 6.67 (dd, 2H), 7.03 (m, 2H), 7.11 (t, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.41 (m, 4H), 7.54 (dd, 1H), 7.93 (d, 1H), 8.00 (d, 1H). GC-Mass (이론치: 377.18 g/mol, 측정치: 377 g/mol).

[0078] **[합성예 7 : 10-ethyl-3-methoxy-10H-phenanthro[9,10-b]carbazole 의 합성]**

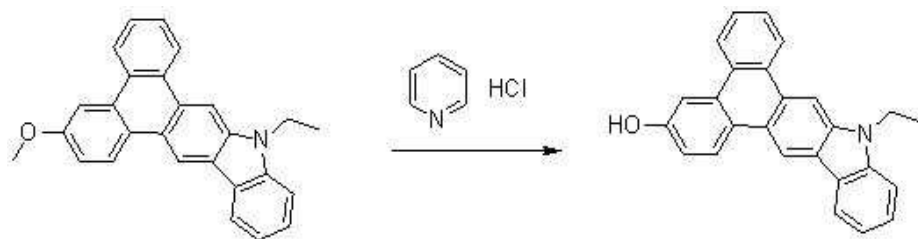


[0079]

[0080] 9-ethyl-2-(3'-methoxybiphenyl-2-yl)carbazole 3.90 g (10.34 mmol) 과 디클로로메탄 50 ml에 용해시키고, 상온에서 FeCl₃ 3.52 g (21.71 mmol)을 천천히 넣은 후 12시간 동안 교반하였다. 교반 후 FeCl₃ 3.52 g (21.71 mmol)을 더 넣어주고 1시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 증류수와 에탄올로 quenching 하고 유기물 층을 분리하여 실리카겔 필터하고 Hexane : MC = 7 : 3 (v/v)으로 컬럼하여 10-ethyl-3-methoxy-10H-phenanthro[9,10-b]carbazole 2.5 g (수율 64 %)을 획득하였다.

[0081] ^1H NMR : 1.51 (t, 3H), 4.00 (s, 3H), 4.61 (dd, 2H), 7.23 (t, 1H), 7.28 (dd, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.61 (m, 2H), 8.12 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.67 (dd, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.88 (d, 1H), 9.38 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 375.16 g/mol, 측정치: 375 g/mol).

[0082] [합성예 8 : 10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-ol 의 합성]

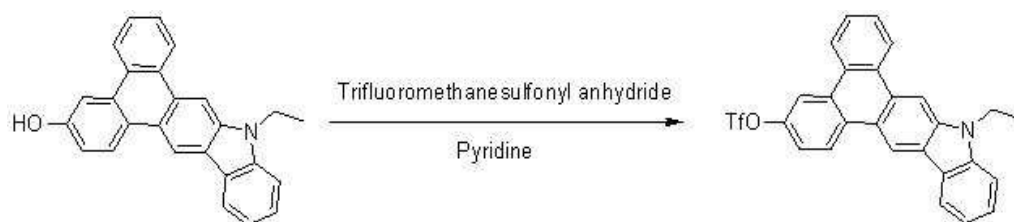


[0083]

[0084] 10-ethyl-3-methoxy-10H-phenanthro[9,10-b]carbazole 2.5 g (6.66 mmol), pyridine hydrochloride 3.85 g (33.32 mmol)을 반응 용기에 넣은 후, 220℃ 에서 2시간 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 천천히 증류수를 첨가하고 생성된 고체를 필터하고, Hexane:EA = 4:1 (v/v)으로 컬럼하여 목적 화합물인 10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-ol 2.2 g (수율 91%)을 획득하였다.

[0085] ^1H NMR : 1.50 (t, 3H), 4.60 (dd, 2H), 7.15 (dd, 1H), 7.21 (t, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.58 (m, 2H), 7.99 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.55 (t, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.74 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 9.34 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 361.15 g/mol, 측정치: 361 g/mol).

[0086] [합성예 9: 10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 의 합성]

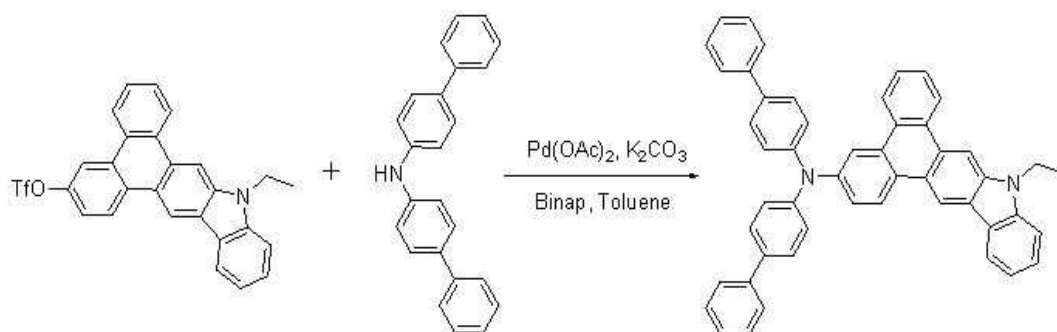


[0087]

[0088] 10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-ol 2.2 g (6.09 mmol) 과 피리딘 35 ml를 반응 용기에 넣고 교반하였다. 반응물에 Trifluoromethanesulfonyl anhydride 1.23 mL (7.31 mmol)을 천천히 넣고 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 피리딘을 제거한 후 메탄올로 세번 워싱하고 난 후 Hexane/MC 재결정하여 목적 화합물인 10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 2.69 g (수율 90%)을 획득하였다.

[0089] ^1H NMR : 1.47 (t, 3H), 4.62 (dd, 2H), 7.17 (dd, 1H), 7.20 (t, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.95 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.58 (t, 1H), 8.71 (d, 1H), 8.88 (d, 1H), 9.32 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 493.10 g/mol, 측정치: 493 g/mol).

[0090] [실시예 1 : Inv-35 의 합성]



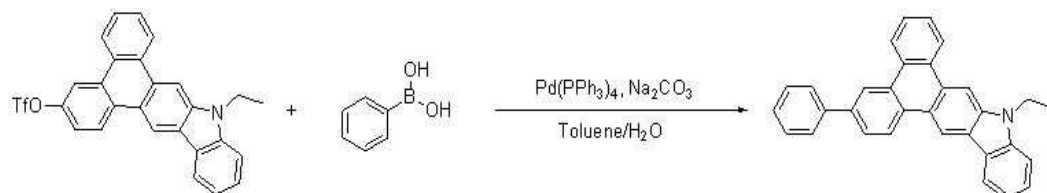
[0091]

[0092] 합성예 9에서 합성한 10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 2.69 g (5.46 mmol), dibiphenyl-4-ylamine 2.63 g (8.18 mmol), Pd(OAc)₂ 0.04 g (0.16 mmol), Binap 0.20 g (0.33 mmol), K₂CO₃ 1.51 g (10.91 mmol)을 넣은 후 톨루엔30 mL 에 현탁하고 12시간 환류 교반시켰다. 반응 종료 후

디클로로 메탄으로 추출 및 실리카겔 필터하고, Hexane:MC = 4:1 (v/v)으로 컬럼하여 목적 화합물인 N,N-di(biphenyl-4-yl)-10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-amine 2.83 g (수율 78%) 을 획득하였다.

[0093] ^1H NMR : 1.48 (t, 3H), 4.61 (dd, 2H), 6.57 (dd, 4H), 7.16 (dd, 1H), 7.19 (t, 1H), 7.46 (m, 12H), 7.55 (m, 2H), 7.78 (dd, 4H), 7.93 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.56 (t, 1H), 8.73 (d, 1H), 8.85 (d, 1H), 9.17 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 664.29 g/mol, 측정치: 664 g/mol).

[0094] **[실시예 2 : Inv-1 의 합성]**



[0095]

[0096] 합성예 9 에서 합성된 10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 10.0 g (20.28 mmol) 과 phenylboronic acid 3.71 g (30.42 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.23 g (0.20 mmol)을 톨루엔 150 ml에 용해시키고, Na₂CO₃ 4.30 g (40.56 mmol)을 증류수 50 ml에 넣은 후 5시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 및 실리카겔 필터하고 Hexane : MC = 7 : 3 (v/v)으로 컬럼하여 10-ethyl-3-phenyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazole 5.81 g (수율 68 %)을 획득하였다.

[0097] ^1H NMR : 1.45 (t, 3H), 4.63 (dd, 2H), 7.16 (dd, 1H), 7.22 (t, 1H), 7.45 (m, 5H), 7.55 (m, 2H), 7.79 (dd, 2H), 7.98 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.59 (t, 1H), 8.68 (d, 1H), 8.89 (d, 1H), 9.31 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 421.18 g/mol, 측정치: 421 g/mol).

[0098] **[실시예 3 : Inv-6 의 합성]**

[0099] biphenyl-3-ylboronic acid 6.03 g (30.42 mmol) 을 넣어 준 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-6 6.96 g (수율 69%)을 획득하였다.

[0100] ^1H NMR : 1.46 (t, 3H), 4.64 (dd, 2H), 7.18 (dd, 1H), 7.23 (t, 1H), 7.46 (m, 8H), 7.56 (m, 2H), 7.80 (dd, 3H), 7.99 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.61 (t, 1H), 8.67 (d, 1H), 8.88 (d, 1H), 9.33 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 497.21 g/mol, 측정치: 497 g/mol).

[0101] **[실시예 4 : Inv-12 의 합성]**

[0102] 9-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole 11.23g (30.42 mmol)을 넣어 준 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-12 8.32 g (수율 70%) 을 획득하였다.

[0103] ^1H NMR : 1.46 (t, 3H), 4.63 (dd, 2H), 7.16 (dd, 1H), 7.21 (m, 3H), 7.46 (m, 10H), 7.61 (m, 3H), 7.96 (d, 1H), 8.23 (m, 2H), 8.43 (s, 1H), 8.59 (t, 1H), 8.70 (d, 1H), 8.90 (d, 1H), 9.28 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 586.24 g/mol, 측정치: 586 g/mol).

[0104] **[실시예 5 : Inv-17 의 합성]**

[0105] N,N-diphenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline 11.23 g (30.42 mmol) 을 넣어 준 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-12 8.32 g (수율 70%)을 획득하였다.

[0106] ^1H NMR : 1.46 (t, 3H), 4.62 (dd, 2H), 6.51 (m, 5H), 6.65 (d, 1H), 6.89 (t, 1H), 7.03 (m, 7H), 7.16 (dd, 1H), 7.20 (t, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.58 (m, 2H), 7.98 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.59 (t, 1H), 8.73 (d, 1H), 8.92 (d, 1H), 9.29 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 588.26 g/mol, 측정치: 588 g/mol).

[0107] **[실시예 6 : Inv-23 의 합성]**

[0108] 2,4-diphenyl-6-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrimidine 13.21 g (30.42 mmol) 을 넣어 준 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-23 7.79 g (수율 59%)을 획득하였다.

[0109] ^1H NMR : 1.46 (t, 3H), 4.61 (dd, 2H), 7.18 (dd, 1H), 7.21 (t, 1H), 7.44 (m, 11H), 7.55 (m, 2H), 7.71 (m, 3H), 7.96 (d, 1H), 8.26 (m, 4H), 8.43 (s, 1H), 8.57 (t, 1H), 8.73 (d, 1H), 8.89 (d, 1H), 9.34 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 651.27 g/mol, 측정치: 651 g/mol).

[0110] **[실시예 7 : Inv-46 의 합성]**

[0111] 합성예 4에서 합성된 물질을 합성예 6 ~ 9 와 동일한 방법으로 합성한 10-phenyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 10.0 g (18.48 mmol) 과 biphenyl-3-ylboronic acid 6.03 g (27.72 mmol) 을 넣어 준 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-46 6.65 g (수율 66%) 을 획득하였다.

[0112] ^1H NMR : 7.15 (dd, 1H), 7.26 (m, 3H), 7.45 (m, 8H), 7.55 (m, 5H), 7.79 (dd, 3H), 7.97 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.60 (t, 1H), 8.69 (d, 1H), 8.89 (d, 1H), 9.31 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 545.21 g/mol, 측정치: 545 g/mol).

[0113] **[실시예 8 : Inv-52 의 합성]**

[0114] 합성예 4에서 합성된 물질을 합성예 6 ~ 9 와 동일한 방법으로 합성한 10-phenyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 10.0 g (18.48 mmol)과 9-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)carbazole 10.23 g (27.72 mmol)을 넣어 준 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-52 8.20 g (수율 70%) 을 획득하였다.

[0115] ^1H NMR : 7.17 (dd, 1H), 7.26 (m, 5H), 7.46 (m, 10H), 7.60 (m, 6H), 7.95 (d, 1H), 8.22 (m, 2H), 8.42 (s, 1H), 8.61 (t, 1H), 8.75 (d, 1H), 8.91 (d, 1H), 9.29 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 634.24 g/mol, 측정치: 634 g/mol).

[0116] **[실시예 9 : Inv-63 의 합성]**

[0117] 합성예 4에서 합성된 물질을 합성예 6 ~ 9 와 동일한 방법으로 합성한 10-phenyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 10.0 g (18.48 mmol)과 2,4-diphenyl-6-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrimidine 12.04 g (27.72 mmol)을 넣어 준 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-63 8.40 g (수율 65%) 을 획득하였다.

[0118] ^1H NMR : 7.17 (dd, 1H), 7.26 (m, 3H), 7.42 (m, 11H), 7.55 (m, 5H), 7.76 (m, 3H), 7.98 (d, 1H), 8.21 (m, 4H), 8.44 (s, 1H), 8.59 (t, 1H), 8.74 (d, 1H), 8.90 (d, 1H), 9.26 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 699.27 g/mol, 측정치: 699 g/mol).

[0119] **[실시예 10 : Inv-72 의 합성]**

[0120] 합성예 4에서 합성된 물질을 합성예 6 ~ 9 와 동일한 방법으로 합성한 10-phenyl-10H-phenanthro[9,10-

b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 10.0 g (18.48 mmol)과 dinaphthalen-1-ylamine 7.46 g (27.72 mmol)을 넣어준 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-72 8.66 g (수율 71%) 을 획득하였다.

[0121] ^1H NMR : 6.61 (d, 2H), 7.17 (dd, 1H), 7.25 (m, 7H), 7.44 (m, 6H), 7.57 (m, 7H), 7.96 (d, 1H), 8.21 (m, 3H), 8.44 (s, 1H), 8.56 (t, 1H), 8.69 (d, 1H), 8.85 (d, 1H), 9.35 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 660.26 g/mol, 측정치: 660 g/mol).

[0122] **[실시예 11 : Inv-75 의 합성]**

[0123] 합성예 4에서 합성된 물질을 합성예 6 ~ 9 와 동일한 방법으로 합성한 10-phenyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 10.0 g (18.48 mmol)과 dibiphenyl-4-ylamine 8.76 g (27.72 mmol)을 넣어준 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-75 9.21 g (수율 70%) 을 획득하였다.

[0124] ^1H NMR : 6.59 (dd, 4H), 7.17 (dd, 1H), 7.26 (m, 3H), 7.45 (m, 12H), 7.55 (m, 5H), 7.77 (dd, 4H), 7.94 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.57 (t, 1H), 8.71 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 9.19 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 712.29 g/mol, 측정치: 712 g/mol).

[0125] **[실시예 12 : Inv-80 의 합성]**

[0126] 합성예 4에서 합성된 물질을 합성예 6 ~ 9 와 동일한 방법으로 합성한 10-phenyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-3-yl trifluoromethanesulfonate 10.0 g (18.48 mmol)과 N-(biphenyl-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine 10.01 g (27.72 mmol) 을 넣어준 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-80 14.18 g (수율 68%)을 획득하였다.

[0127] ^1H NMR : 1.58 (s, 6H), 6.53 (dd, 4H), 7.16 (dd, 1H), 7.25 (m, 3H), 7.44 (m, 10H), 7.54 (m, 5H), 7.78 (m, 4H), 7.95 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.55 (t, 1H), 8.72 (d, 1H), 8.89 (d, 1H), 9.17 (s, 1H). GC-Mass (이론치: 752.32 g/mol, 측정치: 752 g/mol).

[0128] **[실시예 13 ~ 17] 유기 EL 소자의 제조 및 평가**

[0129] 1500Å의 두께로 ITO (Indium tin oxide)가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0130] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 NPB(40nm)/Inv + 10%Ir(ppy)₃(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(40nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성한 다음 이들의 발광 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 여기서, Inv에 적용되는 화합물은 하기 표 1과 같다.

[0131] **[실시예 18 ~ 24] 유기 EL 소자의 제조 및 평가**

[0132] 1500Å의 두께로 ITO (Indium tin oxide)가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

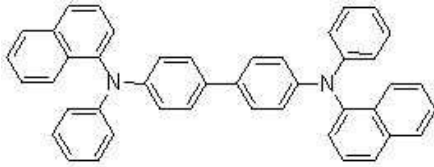
[0133] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 Inv(40nm) /CBP + 10%Ir(ppy)₃(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(40nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성한 다음 이들의 발광 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다. 여기서, Inv에 적용되는 화합물은 하기 표 2과 같다.

[비교예 1]

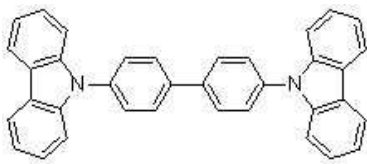
상기 실시예 13 ~ 24에서 준비된 전극 위에 NPB(40nm)/CBP + 10%Ir(ppy)₃(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(40nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성한 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 발광 특성을 평가하였다.

참고로, NPB, CBP 및 Ir(ppy)₃, BCP의 구조는 아래와 같다.

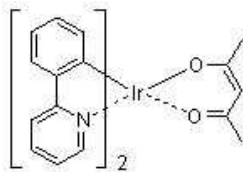
NPB



CBP



Ir(ppy)₂(acac)



BCP

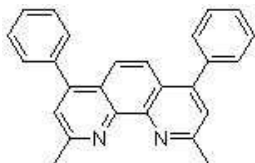


표 1

	전압(V)	휘도(cd/m ²)	Color	효율(cd/A)
Inv-1 (실시예 13)	6.43	212	녹색	21.2
Inv-6 (실시예 14)	6.03	265	녹색	26.5
Inv-23 (실시예 15)	5.65	325	녹색	32.5
Inv-46 (실시예 16)	6.01	273	녹색	27.3
Inv-63 (실시예 17)	5.54	336	녹색	33.6
비교예 1	7.94	174	녹색	17.4

표 2

	전압(V)	휘도(cd/m ²)	Color	효율(cd/A)
Inv-12 (실시예 18)	6.13	185	녹색	18.5
Inv-17 (실시예 19)	6.35	179	녹색	17.9
Inv-35 (실시예 20)	5.86	204	녹색	20.4
Inv-52 (실시예 21)	6.02	187	녹색	18.7
Inv-72 (실시예 22)	5.98	199	녹색	19.9
Inv-75 (실시예 23)	5.64	235	녹색	23.5
Inv-80 (실시예 24)	5.71	213	녹색	21.3
비교예 1	7.94	174	녹색	17.4

[0146]

[0147]

실험 결과, 본 발명에 따른 페난스로카바졸 계열 화합물을 사용하는 실시예 13~24의 유기 발광 소자는 종래 CBP를 사용하는 비교예 1의 유기 발광 소자 보다 전압 및 효율 면에서 월등히 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다(표 1~2 참조).

[0148]

이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범주에 속하는 것은 당연하다.

专利名称(译)	Phenanthracarbazole化合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110123106A	公开(公告)日	2011-11-14
申请号	KR1020100042577	申请日	2010-05-06
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	HONG JIN SEOK 홍진석 LEE EUN JUNG 이은정 KIM SHIN HAN 김신한 KIM KYOUNG SOO 김경수		
发明人	홍진석 이은정 김신한 김경수		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1092 H05B33/14 C07D403/04 H01L51/0085 C09K2211/1059 C07D209/80 C09K2211/1044 C07D409/10 C07D401/04 C09K11/06 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5088		
代理人(译)	JE讨好		
其他公开文献	KR101196093B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明中，更具体地，菲基扔基于咔唑的化合物的磷光和荧光的有机发光元件涉及包括该材料的有机发光器件，并且包括具有特定结构它的菲咯啉掷基于咔唑的化合物的有机电致发光器件通过施加到该材料可以是发光效率，亮度和性能，例如热稳定性，驱动电压，寿命提供一种改进的有机发光器件。

