



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0061920
(43) 공개일자 2011년06월10일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
C07F 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0118464
(22) 출원일자 2009년12월02일
심사청구일자 2009년12월02일

(71) 출원인

(주)씨에스엘솔라

경기도 성남시 중원구 상대원동 66-1 이노트리아
파트형공장7층

(72) 발명자

김복영

경기도 용인시 수지구 상현동 상현마을 831번지
쌍용2차 218-601

안중복

서울특별시 도봉구 창2동 809번지 금용아파트
101-1301

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

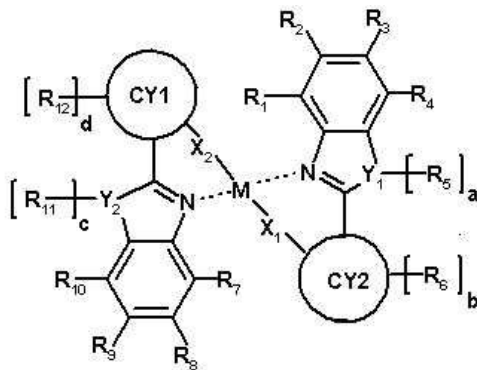
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 시클로메탈화 화합물 및 이를 구비한 유기발광소자

(57) 요약

하기 화학식 A로 표시되는 시클로메탈화 화합물 및 이를 구비한 유기발광소자가 제시된다.

<화학식 A>



상기 화학식 A에서, CY1, CY2, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, M, X₁, X₂, Y₁, Y₂, a, b, c 및 d는 발명의 상세한 설명을 참조한다.

대표도 - 도1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

진성민

경기도 광주시 회덕동 295-3번지 벽산블루밍아파트
104-804

안도환

서울특별시 종로구 창신2동 639-20번지 창림아파트
501호

강지승

서울특별시 강서구 화곡7동 352-20

박재윤

경기도 성남시 중원구 중동 3004번지

박노길

경기도 용인시 기흥구 동백동 호수마을 휴먼시아아
파트 1506-1102

한근희

경기도 광명시 광명4동 한진아파트 109-1305

시상만

경기도 성남시 분당구 야탑1동 주공아파트
104-2005

이대균

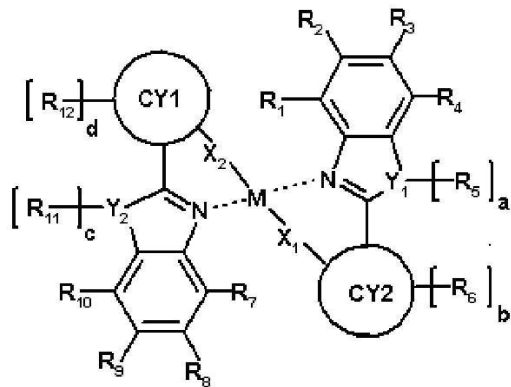
서울특별시 은평구 불광동 241-24번지 신우빌라트
705

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 A로 표시되는 시클로메탈화 화합물:

<화학식 A>



상기 화학식 A에서,

CY1 및 CY2는 서로 독립적으로 C₆-C₃₀ 방향족 고리 또는 C₂-C₃₀방향족 헤테로고리이며;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -(C=O)-Z₁ 또는 ??Si(Z₂)(Z₃)(Z₄)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, 및 Z₄는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기이며;

M은 2A족 금속 또는 전이금속이며;

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 O 또는 S이며;

Y₁ 및 Y₂는 서로 독립적으로 C, S, O, 또는 N이며;

a 및 c는 서로 독립적으로 0 또는 1이며;

b 및 d는 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,

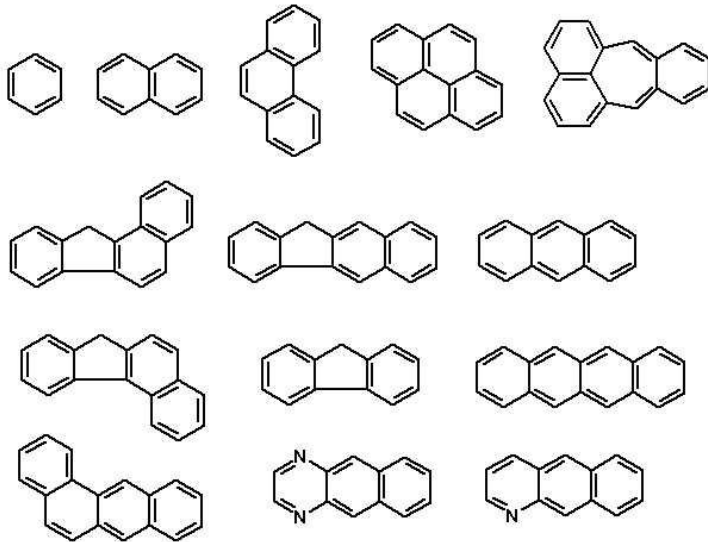
단, 상기 시클로메탈화 화합물이 하나 이상의 중수소를 포함한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알킬기, 아릴기, 및 헤테로아릴기의 치환기가, 중수소; C₁-C₅₀알킬기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 및 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기;로 이루어진 군 으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 시클로메탈화 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 CY1 및 CY2가 서로 독립적으로 하기 고리 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로 메탈화 화합물:



청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 가 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기, 카바졸릴기, 펜타듀트레이티드(pentadeuterated) 페닐기, 테트라듀트레이티드 페닐기, 트리메틸실릴기, 포르밀기(formyl), 아세틸기, 프로피오닐기, 벤조일기(benzoyl) 및 피리딜기로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈화 화합물.

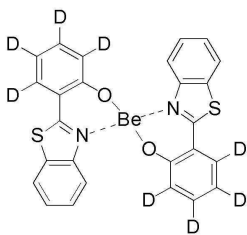
청구항 5

제 1 항에 있어서, M이 Be, Zn, Ni, Al, Ga, In, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈화 화합물.

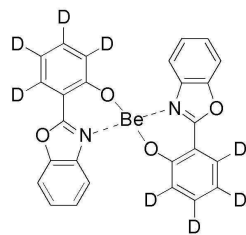
청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈화 화합물:

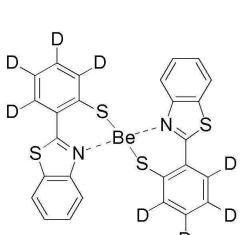
<화학식 1>



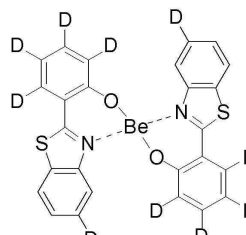
<화학식 2>



<화학식 3>

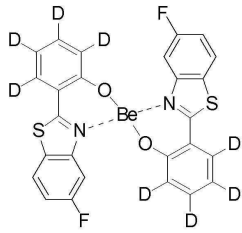


<화학식 4>

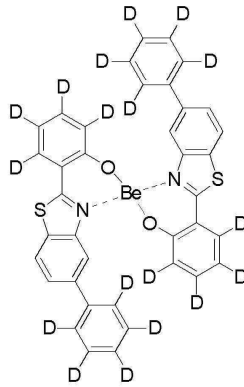


<화학식 5>

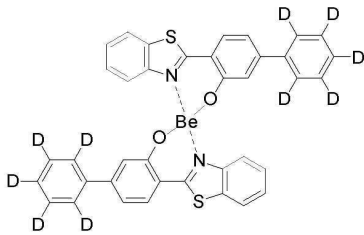
<화학식 6>



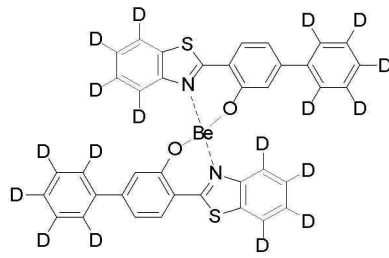
<화학식 7>



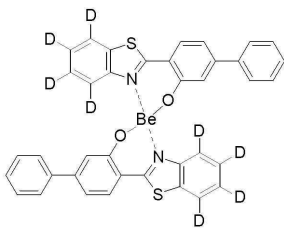
<화학식 8>



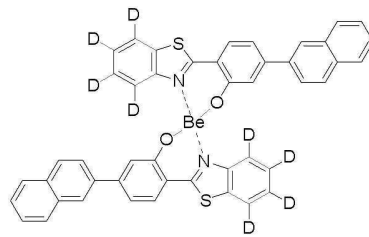
<화학식 9>



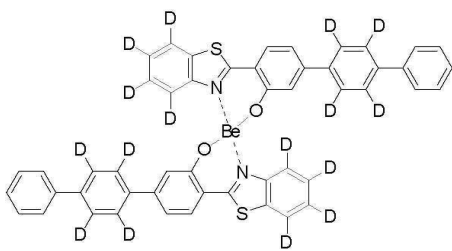
<화학식 10>



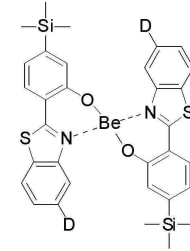
<화학식 11>



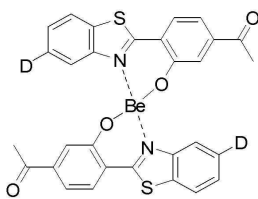
<화학식 12>



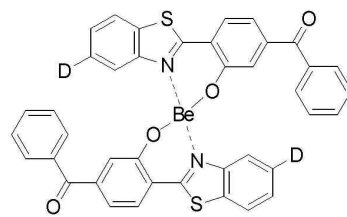
<화학식 13>



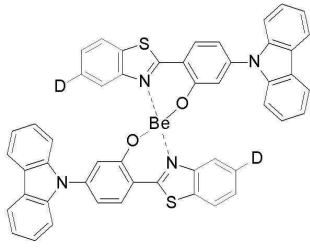
<화학식 14>



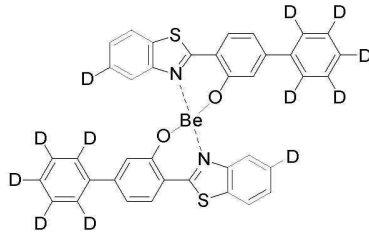
<화학식 15>



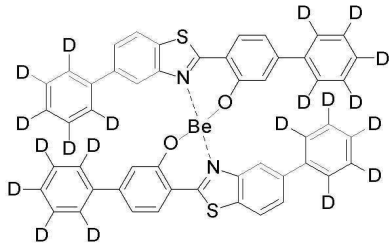
<화학식 16>



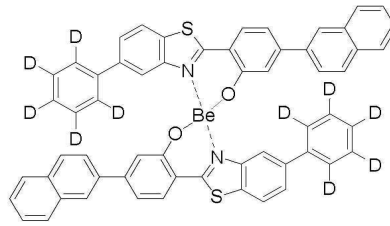
<화학식 17>



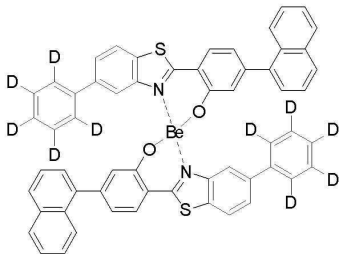
<화학식 18>



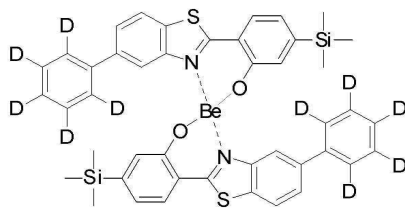
<화학식 19>



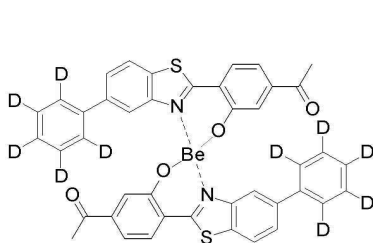
<화학식 20>



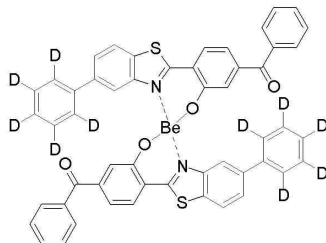
<화학식 21>



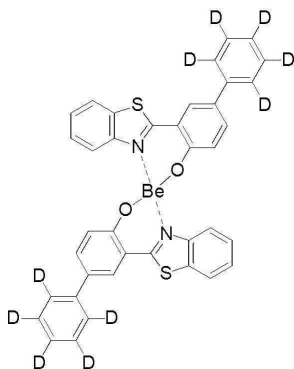
<화학식 22>



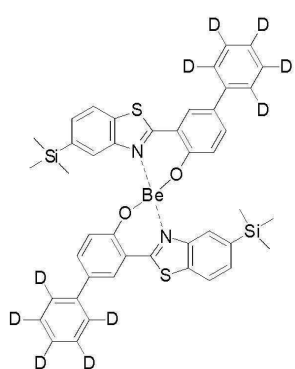
<화학식 23>



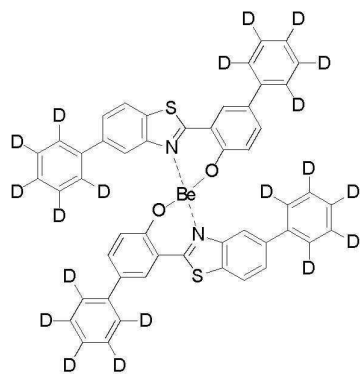
<화학식 24>



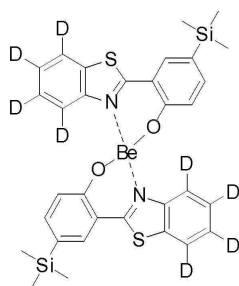
<화학식 25>



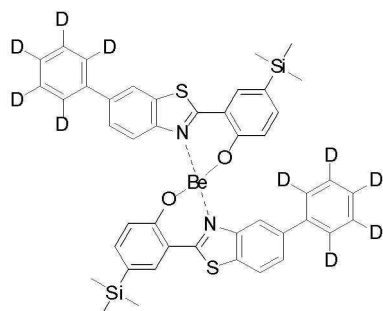
<화학식 26>



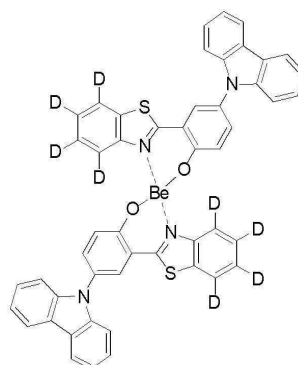
<화학식 27>



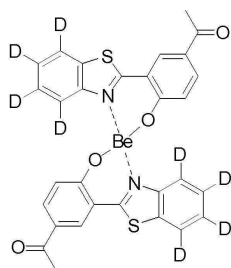
<화학식 28>



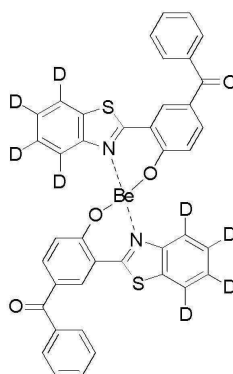
<화학식 29>



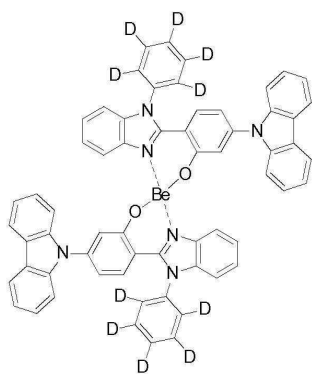
<화학식 30>



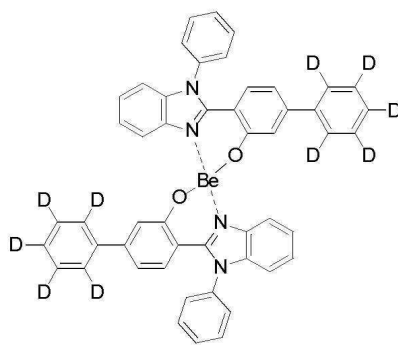
<화학식 31>



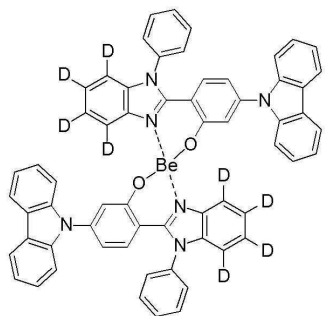
<화학식 32>



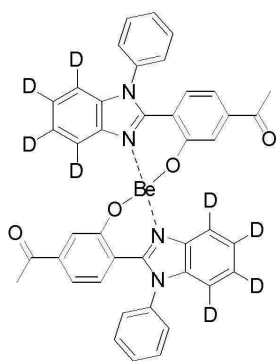
<화학식 33>



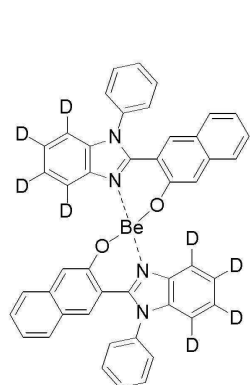
<화학식 34>



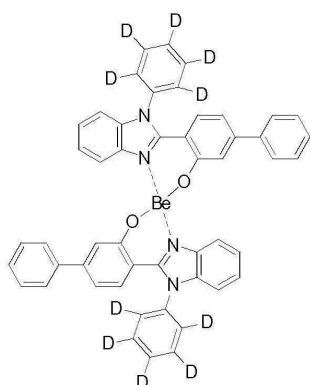
<화학식 35>



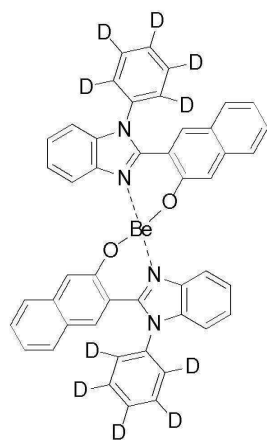
<화학식 36>



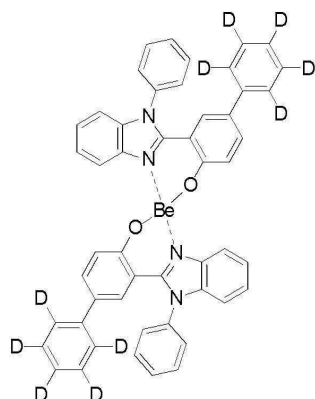
<화학식 37>



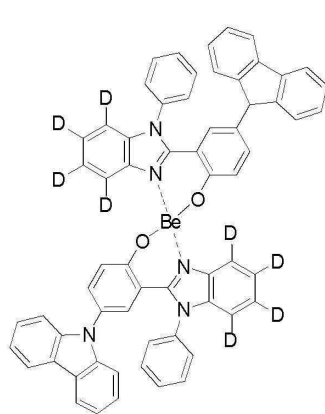
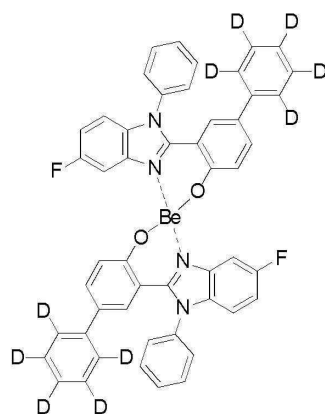
<화학식 38>



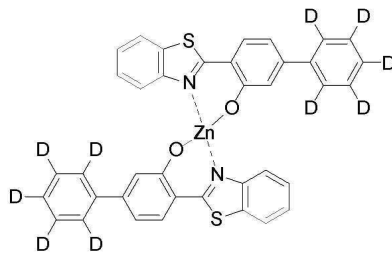
<화학식 39>



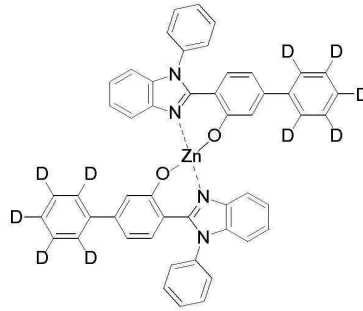
<화학식 40>



<화학식 41>



<화학식 42>



청구항 7

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기막이 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

시클로메탈화 화합물 및 이를 구비한 유기발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광소자 적용시, 우수한 발광 효율 및 발광 휘도를 구현할 수 있는 시클로메탈화 화합물과 상기 화합물을 포함한 유기막을 채용한 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가진다. 상기 발광 소자는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기발광소자(Organic Light Emitting Device: OLED)로 구분된다. 유기 발광소자는 무기 발광 소자에 비하여 높은 휘도, 낮은 구동전압, 짧은 응답속도 등의 물성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구의 대상이 된다.

[0003]

상기 유기발광소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조를 가질 수 있다.

[0004]

상기 유기발광소자의 발광층 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 물질과, 삼중항 상태의 엑시톤을 이용하는 인광 물질로 구분된다. 상기 형광 물질 또는 인광 물질을 자체적으로 또는

적절한 호스트 물질에 도핑하여 발광층을 형성하며, 전자 여기 결과, 호스트에 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 형성된다. 이 때 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤의 통계적 생성비율은 1:3이다.

[0005] 발광층 형성재료로서 형광물질을 사용하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 호스트에서 생성된 삼중항이 낭비된다는 불리한 점을 안고 있는 반면, 발광층 형성재료로서 인광물질을 사용하는 경우에는 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 사용할 수 있어 내부양자효율 100%에 도달할 수 있는 장점을 갖고 있다. 따라서, 발광층 형성재료로 인광물질을 사용할 경우, 형광물질보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

[0006] 유기 분자에 Ir, Pt, Rh, Pd과 같은 중금속을 도입하게 되면 중금속원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 삼중항 상태와 일중항 상태가 섞이게 되는데, 이로 인해 금지되었던 전이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있게 된다.

[0007] 최근 내부 양자효율이 100%에 이르는 인광을 이용한 고효율의 녹색 물질이 개발되었다.

[0008] 그러나, 이러한 인광을 이용한 고효율 발광 재료로서, 이리듐(Iridium), 백금(Platinum) 등의 전이 금속을 포함한 전이 금속 화합물을 이용한 여러 물질들이 발표되고 있지만, 고효율의 풀컬러 디스플레이나 저소비전력 백색발광 응용을 실현하기 위해 요구되는 특성인 발광 효율 등을 만족시키지 못하고 있는 실정이다.

[0009] 특히, 적색의 경우 풀컬러화시 약 3 lm/W의 발광 효율이 요구되지만, 현재 최대 1 lm/W 정도 밖에는 도달하지 못하고 있는 실정이다.

[0010] 따라서, 적색 발광 물질의 발광 효율, 발광 휘도 등이 추가적으로 개선되어야 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

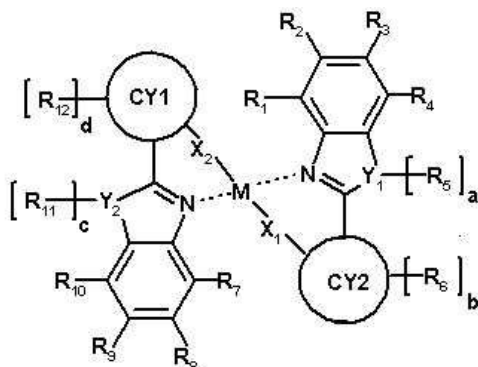
[0011] 첫번째 기술적 과제는 새로운 시클로메탈화 화합물을 제공하는 것이다.

[0012] 두 번째 기술적 과제는 발광 효율 및 발광 휘도가 향상된 유기발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0013] 한 측면에 따라 하기 화학식 A로 표시되는 시클로메탈화 화합물이 제공된다.

[0014] <화학식 A>



[0015]

[0016] 상기 화학식 A에서,

[0017] CY1 및 CY2는 서로 독립적으로 C₆-C₃₀ 방향족 고리 또는 C₂-C₃₀방향족 헤테로고리이며;

[0018] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -(C=O)-Z₁ 또는 -Si(Z₂)(Z₃)(Z₄)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, 및 Z₄는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기이며;

[0019] M은 2A족 금속 또는 전이금속이며;

을, 발광 휘도, 전류 효율, 전력 효율, 열안정성 등이 향상될 수 있다.

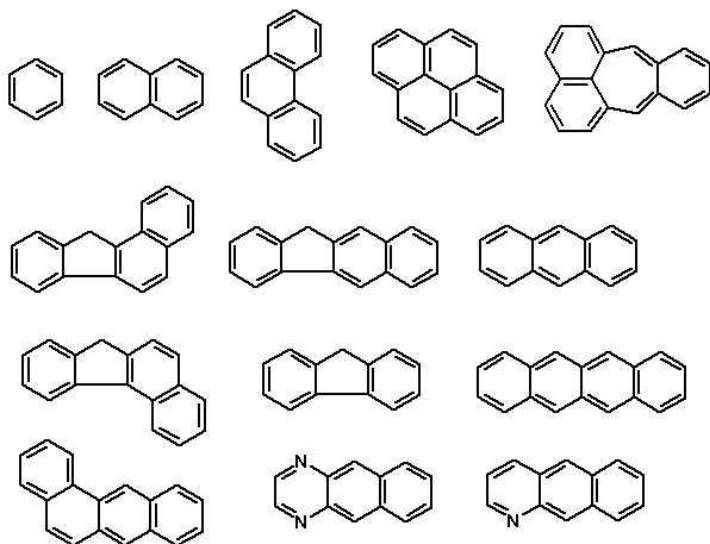
[0035] 예를 들어, 무거운 원자는 위치에너지 준위(potential energy level)가 낮으므로, 더 낮은 바닥상태 에너지(zeropoint energy)를 갖게 되며, 무거운 원자일수록 진동 모드가 작아지므로 진동 에너지 준위 역시 더 낮아진다. 따라서, 화합물 중에 존재하는 수소 원자가 중수소로 치환되는 경우에 반데르발스 힘이 감소하고, 분자간 진동에 의한 출돌에 기인하는 양자효율 감소가 방지될 수 있다.

[0036] 상기 방향족 고리는 방향족 고리 시스템을 갖는 2가 이상의 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 방향족 헤테로 고리는 방향족 고리 중 하나 이상의 탄소가 N, S, O 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다.

[0037] 상기 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 상기 아릴기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다.

[0038] 상기 알킬기, 아릴기, 및 헤테로아릴기가 치환될 경우, 이들의 치환기는 할로젠; 중수소; C₁-C₅₀알킬기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 및 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0039] 보다 구체적으로, 상기 CY1 및 CY2가 서로 독립적으로 하기 고리 중에서 선택될 수 있다:



[0040]

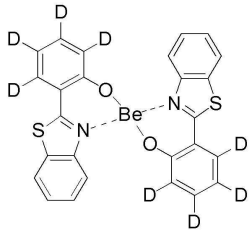
[0041] 상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기, 카바졸릴기, 펜타듀트레이티드(pantadeuterated) 페닐기, 테트라듀트레이티드 페닐기, 트리메틸실릴기, 포르밀기(formyl), 아세틸기, 프로피오닐기, 벤조일기(benzoyl) 및 피리딜기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0042] 상기 M은 Be, Zn, Mg, Cu, Ni, Al, Ga, In, 및 B로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0043] 보다 상세하게는, 상기 시클로메탈화 화합물은 하기 화학식 1 내지 42의 구조를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

[0044] <화학식 1>

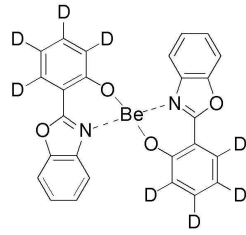
<화학식 2>



[0045]

[0046]

<화학식 3>

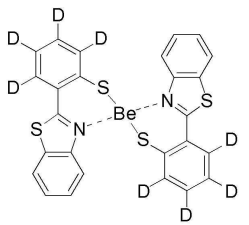


<화학식 4>

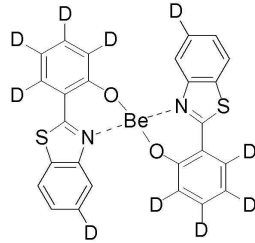
[0047]

[0048]

<화학식 5>



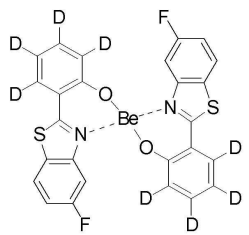
<화학식 6>



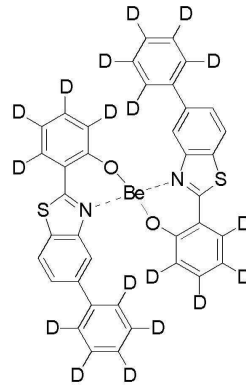
[0049]

[0050]

<화학식 7>



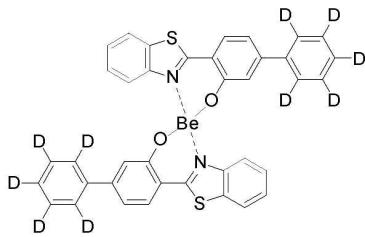
<화학식 8>



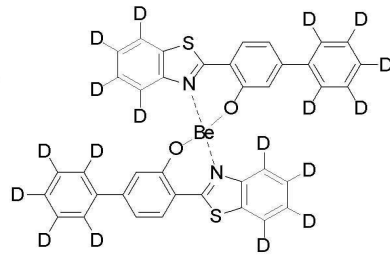
[0051]

[0052]

<화학식 9>



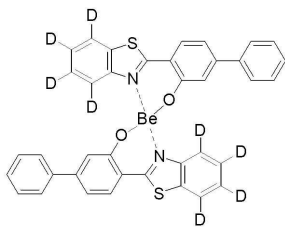
<화학식 10>



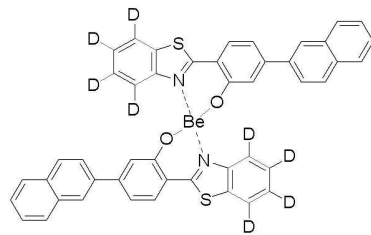
[0053]

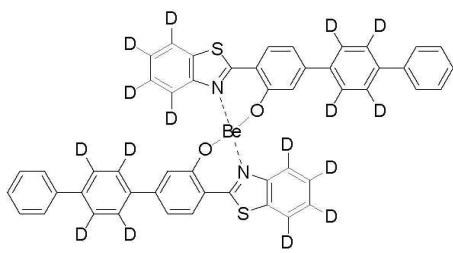
[0054]

<화학식 11>

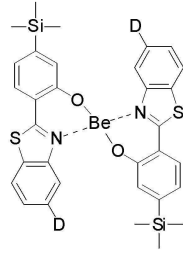


<화학식 12>





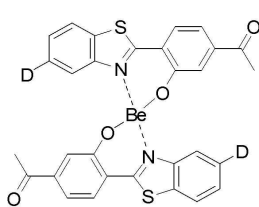
[0055]



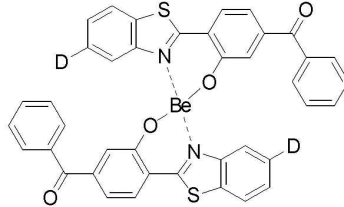
[0056]

<화학식 13>

<화학식 14>



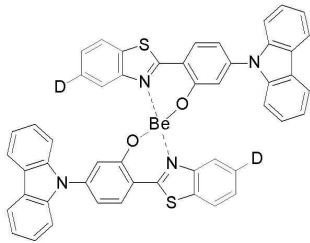
[0057]



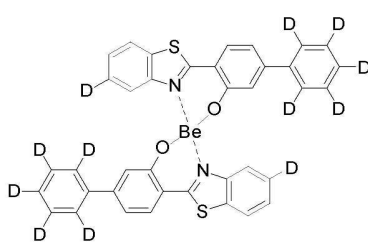
[0058]

<화학식 15>

<화학식 16>



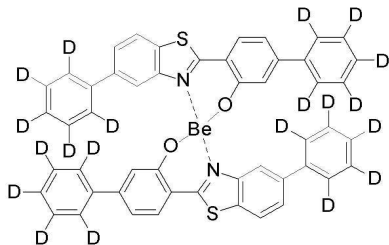
[0059]



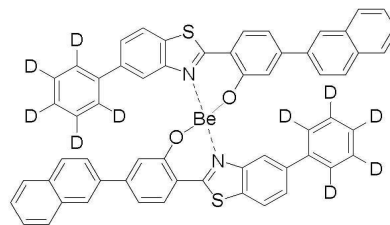
[0060]

<화학식 17>

<화학식 18>



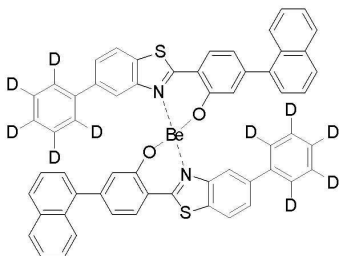
[0061]



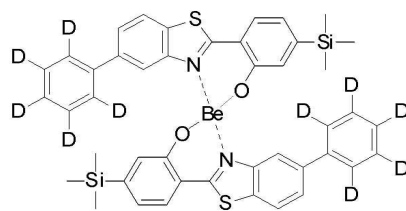
[0062]

<화학식 19>

<화학식 20>



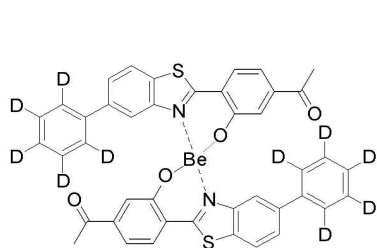
[0063]



[0064]

<화학식 21>

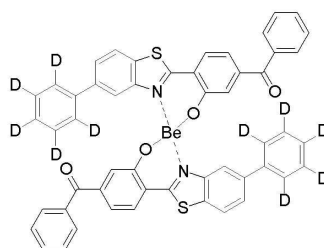
<화학식 22>



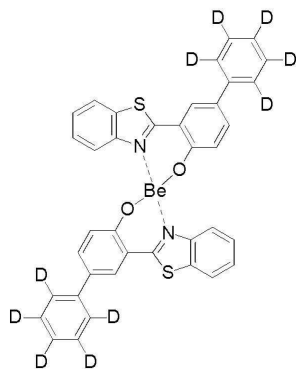
[0065]

[0066]

<화학식 23>



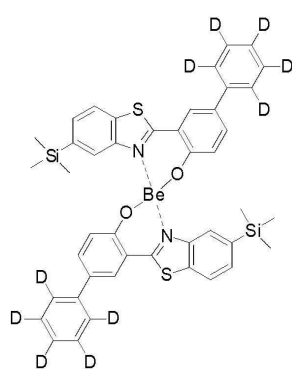
<화학식 24>



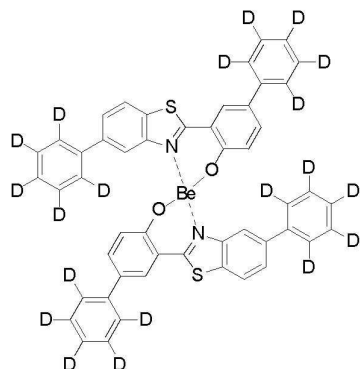
[0067]

[0068]

<화학식 25>



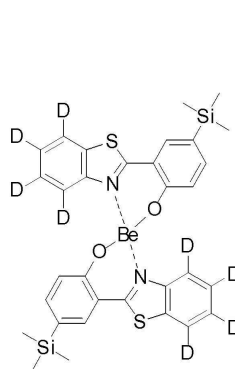
<화학식 26>



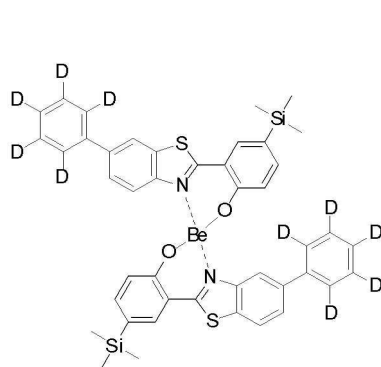
[0069]

[0070]

<화학식 27>



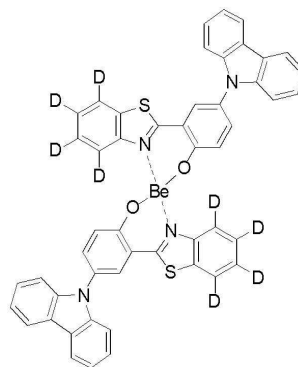
<화학식 28>



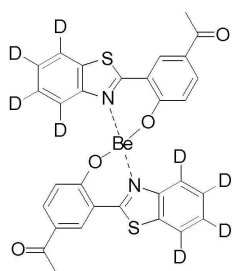
[0071]

[0072]

<화학식 29>



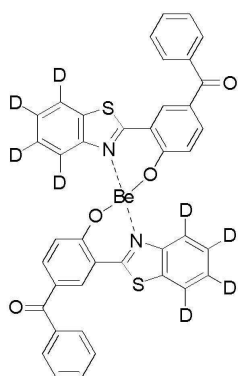
<화학식 30>



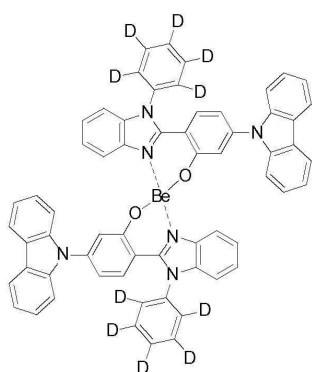
[0073]

[0074]

<화학식 31>



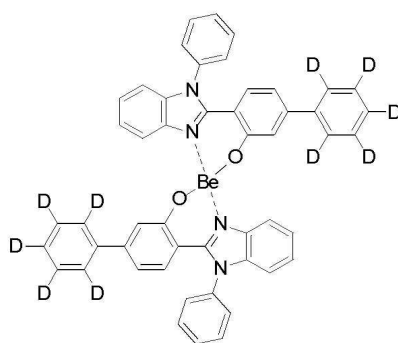
<화학식 32>



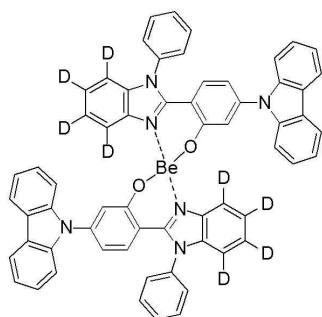
[0075]

[0076]

<화학식 33>



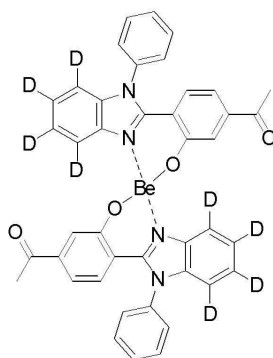
<화학식 34>



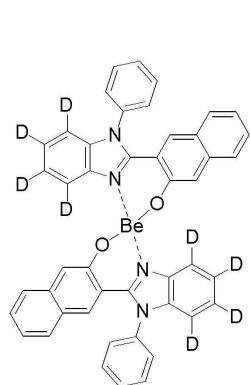
[0077]

[0078]

<화학식 35>



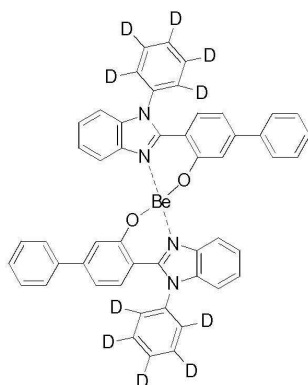
<화학식 36>



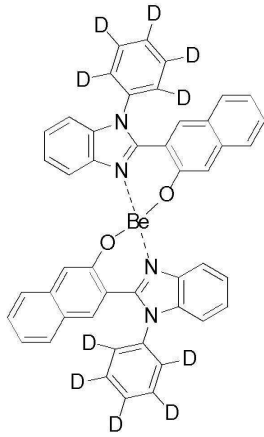
[0079]

[0080]

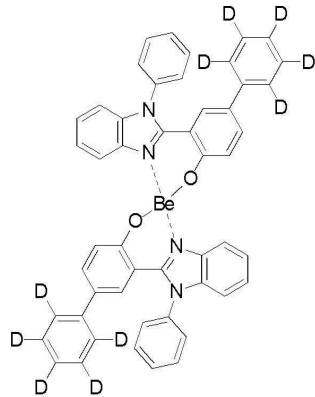
<화학식 37>



<화학식 38>

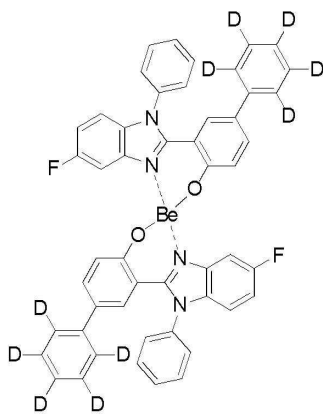


[0081]



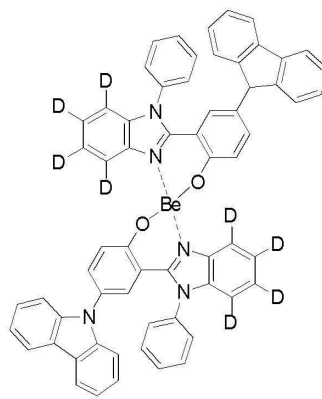
[0082] <화학식 39>

<화학식 40>

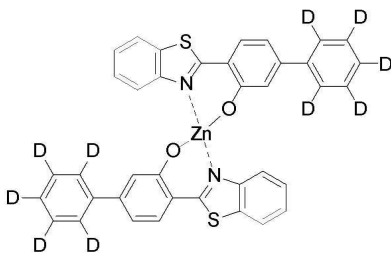


[0083]

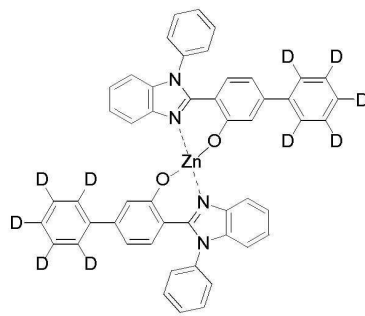
[0084] <화학식 41>



<화학식 42>



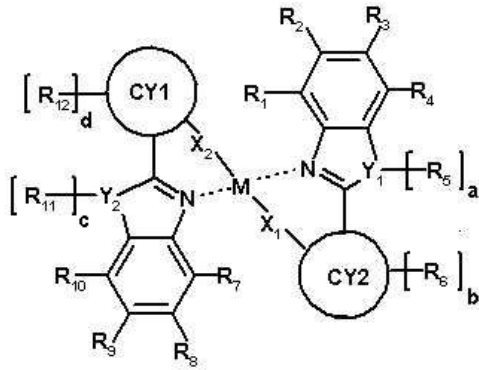
[0085]



[0086] 상기 화학식 A로 표시되는 시클로메탈화 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

[0087] 또 다른 일 구현예에 따른 유기발광소자는, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제 1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하며, 상기 유기막이 하기 화학식 A로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함한다.

[0088] <화학식 A>



[0089]

[0090]

상기 화학식 A에서, CY1 및 CY2는 서로 독립적으로 C₆-C₃₀ 방향족 고리 또는 C₂-C₃₀방향족 헤테로고리이며; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -(C=O)-Z₁ 또는 ??Si(Z₂)(Z₃)(Z₄)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, 및 Z₄는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기이며; M은 2A족 금속 또는 전이금속이며; X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 O 또는 S이며; Y₁ 및 Y₂는 서로 독립적으로 C, S, O, 또는 N이며; a 및 c는 서로 독립적으로 0 또는 1이며; b 및 d는 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, 단, 상기 시클로메탈화 화합물이 하나 이상의 중수소를 포함한다.

[0091]

상기 화학식 A의 화합물은 유기발광소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하며, 호스트 재료 또는 도판트 재료로 사용될 수 있다.

[0092]

상기 유기발광소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0093]

보다 구체적으로, 상기 유기발광소자의 구현에는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 A로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0094]

상기 유기발광소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다. 또한, 상기 화학식 A로 표시되는 화합물은 발광층에서 인광 호스트로 사용될 수 있다.

[0095]

또 다른 일구현예에 따른 유기발광소자의 제조방법을 도 1c에 도시된 유기발광소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.

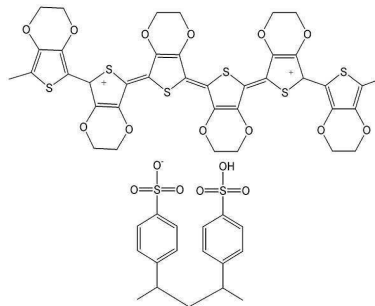
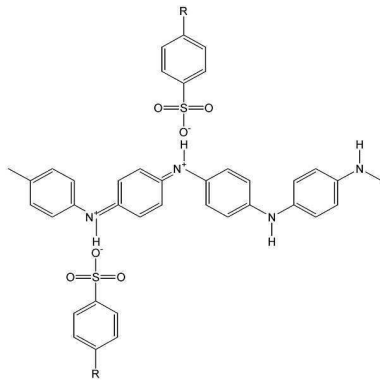
[0096]

먼저, 기관 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 배치하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기관으로는 통상적인 유기발광소자에서 사용되는 기관을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다.

[0097]

다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

- [0098] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 100Å 내지 10μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0099] 스핀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같이 화학식 A로 표시되는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 2-TNATA(4,4',4''-tris(N-(2-naphtyl)-N-phenylamino)triphenylamine:4,4',4''-트리스(N-(나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민), 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



[0101]

[0102]

PANI/DBSA

PEDOT/PSS

[0103] 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

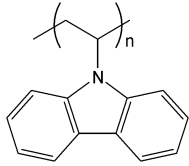
[0104] 다음으로, 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0105] 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같이 화학식 A의 화합물을 포함할 수 있다. 다르게는, 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다.

[0106] 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0107] 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0108] 상기 발광층은 전술한 바와 같이 상기 화학식 A로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 A의 화합물에 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료와 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 A의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum) 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.



[0109]

[0110] PVK

[0111] 도펀트 재료의 경우, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다. MQD(N-methylquinacridone), 쿠마린(Coumarine)유도체 등도 사용할 수 있다. 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

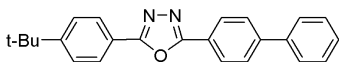
[0112] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0113] 발광층에 발광 화합물이 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.

[0114] 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0115] 상기 정공저지층이 생략될 경우 도 1a에 도시된 구조를 가지는 유기발광소자가 얻어진다.

[0116] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Ba1q 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



[0117]

[0118] PBD

[0119] 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0120] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

[0121] 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의

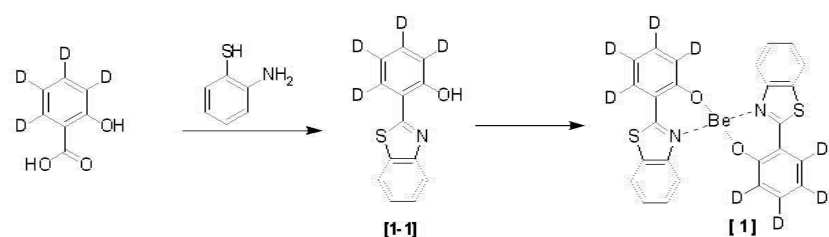
형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0122] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0123] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0124] 이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0125] [합성예 1] 화합물 [1]의 합성



[0126]

[0127] 중간체 화합물 [1-1]의 합성단계

[0128] 250ml 둥근바닥플라스크에 폴리포스포락산(PPA) 200g 넣고 교반하면서 120℃로 온도를 올린 후, 2-하이드록시벤조산(d-4) 10g(70.3mmol)를 적가하고, 이어서 2-아미노벤젠티올9.24g(73.8mmol)을 투입하고 2시간동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응기를 상온으로 서서히 냉각시킨뒤 얼음물 2L에 혼합물을 투입한 후, 생성된 고체를 감압 여과하여 중간체 화합물[1-1] 11.3g(70%)을 수득하였다

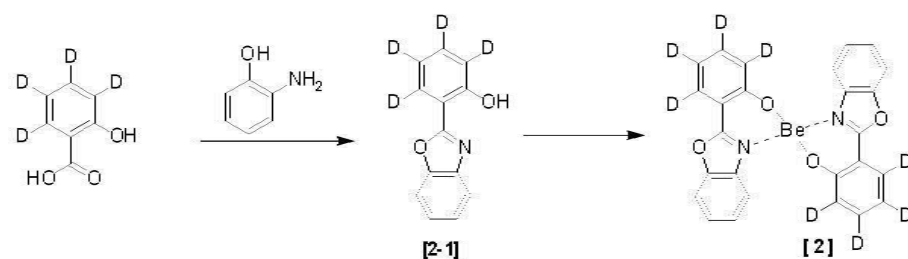
[0129] 화합물 [1]의 합성단계

[0130] 500ml 둥근바닥플라스크에 상기 중간체 화합물[1-1] 11.3g(49.2mmol) 및 소듐하이록사이드 1.97g(49.2mmol)를 넣고 메탄올 100ml에 녹인 후, 베릴륨설레이트테트라하이드레이트 4.35g(24.6mmol)을 녹인 증류수100ml 를 서서히 첨가한 후, 1시간 동안 상온에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 후, 생성된 고체를 감압 여과하고 에탄올로 재결정하여 화합물[1] 9.2g(수율 80%)를 얻었다.

[0131] ¹H NMR (300 MHz, CDC13) : δ 7.50~7.73(m, 6H), 7.98(d, 2H)

[0132] MS/FAB: (M⁺)469

[0133] [합성예 2] 화합물 [2]의 합성



[0134]

[0135] 중간체 화합물 [2-1]의 합성단계

[0136] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시벤조산(d-4) 10g(70.3mmol) 및 2-아미

노페놀8.05g(73.8mmol)을 사용하여 중간체 화합물[2-1] 10.9g (72%)을 수득하였다

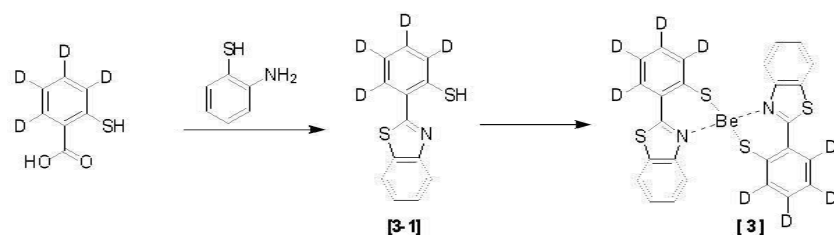
화합물 [2]의 합성단계

합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[2-1] 10.6g(49.2mmol), 소듐하이록시드 1.97g (49.2mmol) 및 베릴륨설페이트테트라하이드레이트 4.35g(24.6mmol)을 사용하여 화합물[2] 8.0g (수율 74%)를 얻었다.

¹H NMR (300 MHz, CDC13) : δ 7.23~7.46(m, 4H), 7.70~7.78(m, 4H)

MS/FAB : 392(M⁺)437

[합성예 3] 화합물 [3]의 합성



중간체 화합물 [3-1]의 합성단계

합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-머캅토벤조산(d-4) 11.1g(70.3mmol) 및 2-아미노벤젠티올 9.24g(73.8mmol)을 사용하여 중간체 화합물[3-1] 12.3g (수율 71%)을 수득하였다

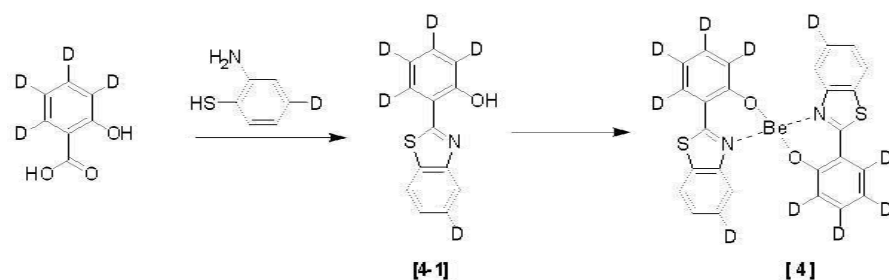
화합물 [3]의 합성단계

합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[3-1] 12.7g(49.2mmol), 소듐하이록시드 1.97g(49.2mmol) 및 베릴륨설페이트테트라하이드레이트 4.35g(24.6mmol)을 사용하여 화합물[3] 9.1g(수율 74%)를 얻었다.

¹H NMR (300 MHz, CDC13) : δ 7.49~7.72(m, 6H), 7.99(d, 2H)

MS/FAB : (M⁺)501

[합성예 4] 화합물 [4]의 합성



중간체 화합물 [4-1]의 합성단계

합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시벤조산(d-4) 10g(70.3mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-1)9.31g(73.8mmol)을 사용하여 중간체 화합물[4-1] 11.4g(74%)을 수득하였다

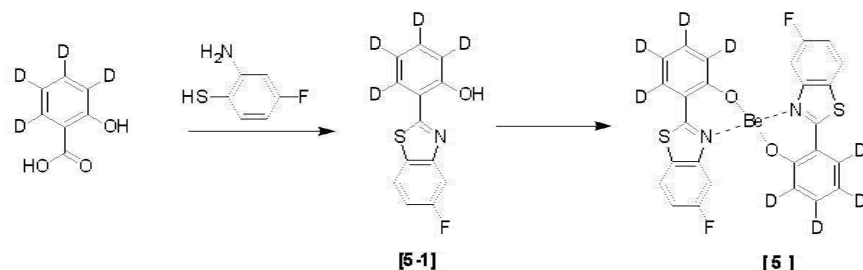
화합물 [4]의 합성단계

합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[4-1] 11.4g(49.2mmol), 소듐하이록시드 1.97g(49.2mmol) 및 베릴륨설페이트테트라하이드레이트 4.35g(24.6mmol)을 사용하여 화합물[4] 8.8g(수율 76%)를 얻었다.

[0155] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.49(d, 2H), 7.73(s, 2H), 7.98(d, 2H)

[0156] MS/FAB : (M⁺)471

[0157] [합성예 5] 화합물 [5]의 합성



[0158]

[0159] 중간체 화합물 [5-1]의 합성단계

[0160] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시벤조산(d-4) 10g(70.3mmol) 및 2-아미노-4-플루오르벤젠티올 10.6g (73.8mmol)을 사용하여 중간체 화합물[5-1] 13.1g (수율 74%)을 수득하였다

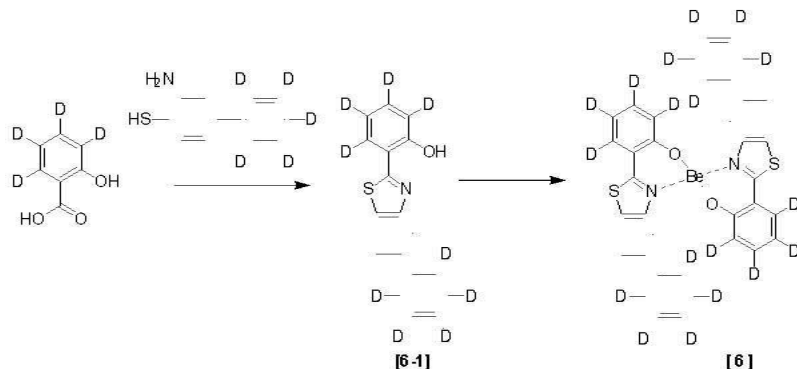
[0161] 화합물 [5]의 합성단계

[0162] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[5-1] 12.3g(49.2mmol), 소듐하이록시드 1.97g (49.2mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 4.35g (24.6mmol)을 사용하여 화합물[5] 8.7g(수율 70%)를 얻었다.

[0163] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.28(d, 2H), 7.95~7.99(m, 4H)

[0164] MS/FAB : (M⁺)505

[0165] [합성예 6] 화합물 [6]의 합성



[0166]

[0167] 중간체 화합물 [6-1]의 합성단계

[0168] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시벤조산(d-4) 10g(70.3mmol) 및 2-아미노-4-페닐(d-5)벤젠티올 15.2g(73.8mmol)을 사용하여 중간체 화합물[6-1] 14.3g(65%)을 수득하였다

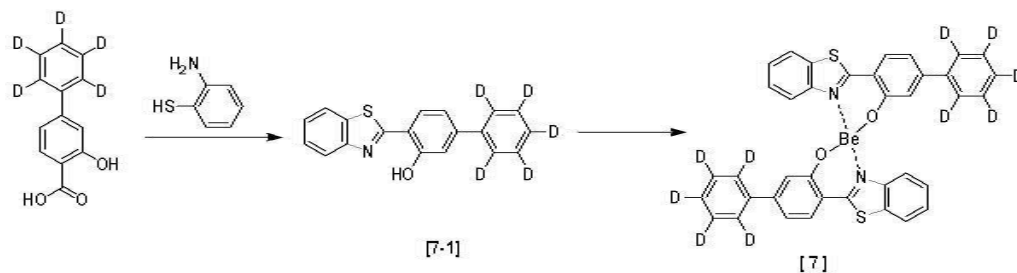
[0169] 중간체 화합물 [6]의 합성단계

[0170] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[6-1] 12.5g(40.0mmol), 소듐하이록시드 1.60g(40.0mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 3.54g(20.0mmol)을 사용하여 화합물[6] 8.2g(수율 65%)를 얻었다.

[0171] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.79(d, 2H), 8.03(d, 2H), 8.31(s, 2H)

[0172] MS/FAB : (M+)⁶³¹

[0173] [합성예 7] 화합물 [7]의 합성



[0174]

[0175] 중간체 화합물 [7-1]의 합성단계

[0176] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-페닐(d-5)벤조산10g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올6.0g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[7-1] 9.6g(68%)을 수득하였다

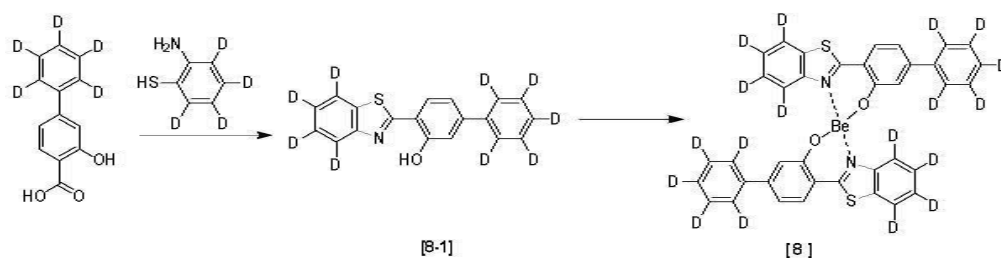
[0177] 화합물 [7]의 합성단계

[0178] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[7-1] 9.5g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[7] 5.8g(60%)를 얻었다.

[0179] ¹H NMR (300 MHz, CDC13) : δ 7.03(d, 2H), 7.39~7.53(m, 6H), 7.67~7.75(m, 4H), 8.00(d, 2H)

[0180] MS/FAB : (M+)⁶²⁴

[0181] [합성예 8] 화합물 [8]의 합성



[0182]

[0183] 중간체 화합물 [8-1]의 합성단계

[0184] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-페닐(d-5)벤조산 10g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4) 6.2g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[8-1] 10.0g(70%)을 수득하였다

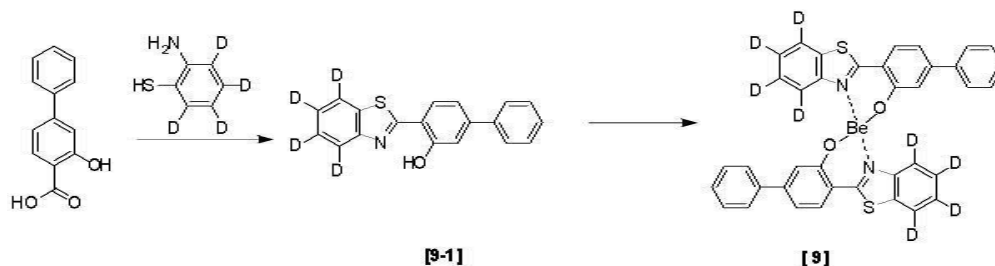
[0185] 화합물 [8]의 합성단계

[0186] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[8-1] 9.6g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[8]6.5g(67%)를 얻었다.

[0187] ¹H NMR (300 MHz, CDC13) : δ 7.02(d, 2H), 7.35(d, 2H), 7.70(d, 2H)

[0188] MS/FAB : (M+)⁶³¹

[0189] [합성예 9] 화합물 [9]의 합성



[0190]

[0191] 중간체 화합물 [9-1]의 합성단계

[0192] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-페닐벤조산 9.8g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4) 6.2g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[9-1] 10.0g(71%)을 수득하였다

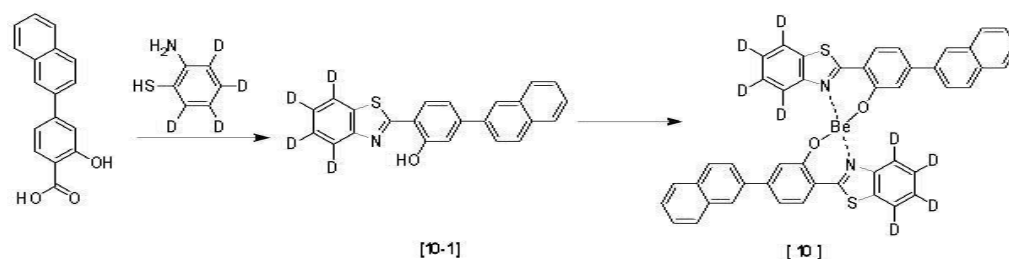
[0193] 화합물 [9]의 합성단계

[0194] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[9-1] 9.5g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[9] 6.3g(66%)를 얻었다.

[0195] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.01(d, 2H), 7.37~7.54(m, 12H), 7.69(d, 2H)

[0196] MS/FAB : (M+) $^+$ 621

[0197] [합성예 10] 화합물 [10]의 합성



[0198]

[0199] 중간체 화합물 [10-1]의 합성단계

[0200] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-나프틸-2-닐벤조산 12.1g (45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4) 6.2g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[10-1] 11.1g(68%)을 수득하였다

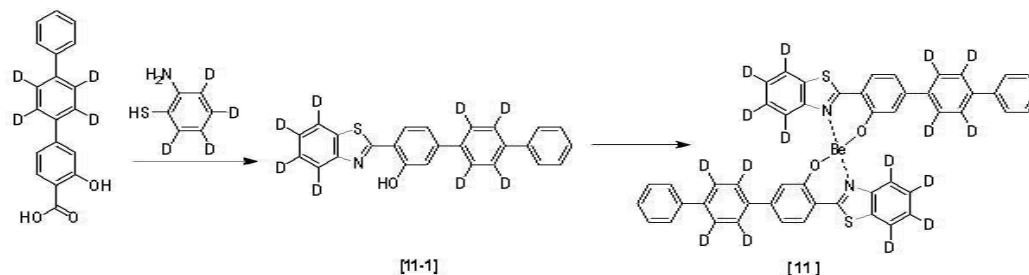
[0201] 화합물 [10]의 합성단계

[0202] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[10-1] 11.0g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[10] 6.7g(수율 60%)를 얻었다.

[0203] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.01(d, 2H), 7.36(s, 2H), 7.55~7.65(m, 10H), 7.98~8.01(m, 6H)

[0204] MS/FAB : (M+) $^+$ 722

[0205] [합성예 11] 화합물 [11]의 합성



[0206]

[0207] 중간체 화합물 [11-1]의 합성단계

[0208] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-비페닐(d-4)-벤조산 13.4g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4) 6.2g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[11-1] 11.5g(65%)을 수득하였다

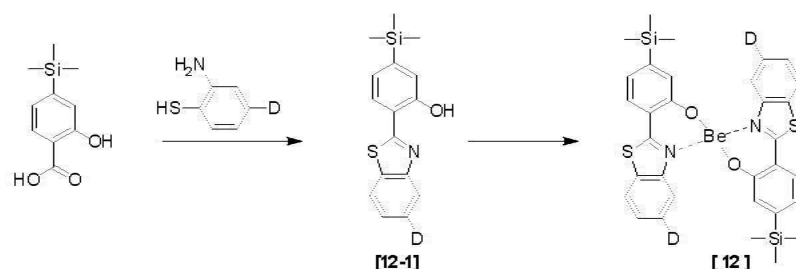
[0209] 중간체 화합물 [11]의 합성단계

[0210] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체화합물[11-1] 11.9g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 목적화합물[11]7.5g(62%)를 얻었다.

[0211] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.02(d, 2H), 7.38~7.50(m, 12H), 7.68(d, 2H)

[0212] MS/FAB : (M+) $^+$ 781

[0213] [합성예 12] 화합물 [12]의 합성



[0214]

[0215] 중간체 화합물 [12-1]의 합성단계

[0216] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-트리메틸실릴벤조산 9.6g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-1) 6.0g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[12-1] 11.5g(65%)을 수득하였다

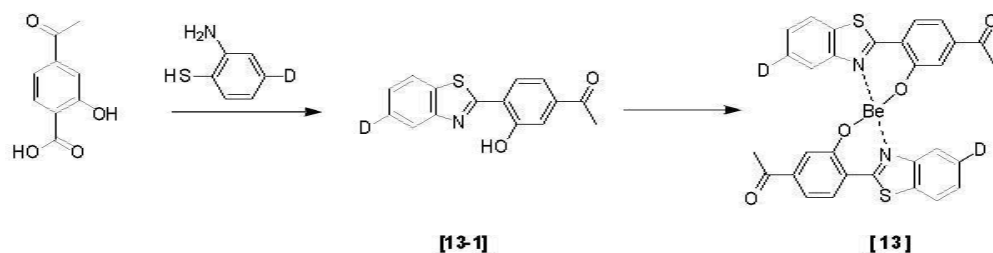
[0217] 화합물 [12]의 합성단계

[0218] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[12-1] 9.3g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 목적화합물[12]6.3g(수율 67%)를 얻었다.

[0219] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.26(s, 18H), 7.03~7.05(m, 4H), 7.52~7.59(m, 4H), 7.98(d, 2H), 8.02(s, 2H)

[0220] MS/FAB : (M+) $^+$ 608

[0221] [합성예 13] 화합물 [13]의 합성



[0222]

[0223] 중간체 화합물 [13-1]의 합성단계

[0224] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-아세틸벤조산 9.2g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-1) 6.0g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[13-1] 8.6g(70%)을 수득하였다

[0225]

[0226] 중간체 화합물 [13]의 합성단계

합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[13-1] 8.3g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 목적화합물[13]6.0g(71%)를 얻었다.

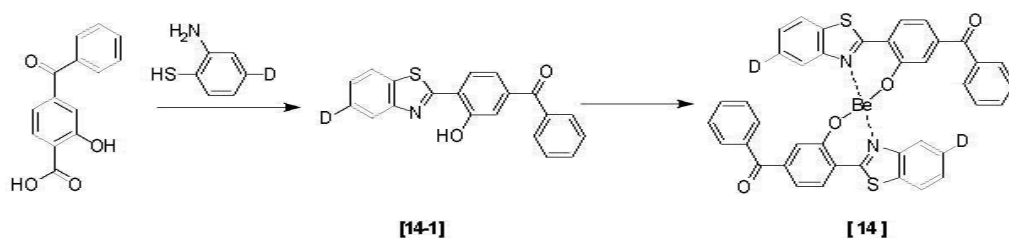
[0227]

¹H NMR (300 MHz, CDC13) : δ 2.51(s, 6H), 7.50~7.56(m, 6H), 7.70(d, 2H), 7.98(d, 2H), 8.03(s, 2H)

[0228]

MS/FAB : (M+)⁺547

[0229] [합성예 14] 화합물 [14]의 합성



[0230]

[0231] 중간체 화합물 [14-1]의 합성단계

[0232] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-벤조일벤조산 11.2g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-1) 6.0g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[14-1] 9.4g(62%)을 수득하였다

[0233]

[0234] 화합물 [14]의 합성단계

합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[14-1] 10.2g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[14] 7.0g(수율 68%)를 얻었다.

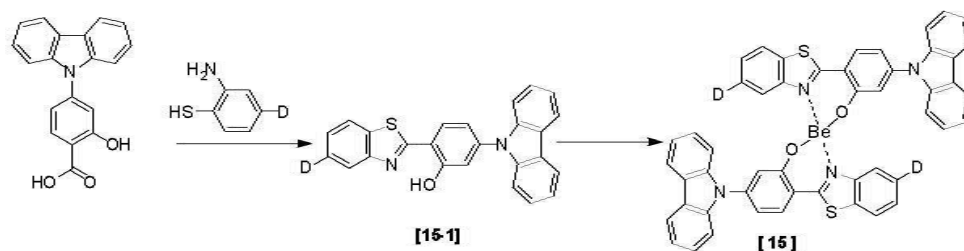
[0235]

¹H NMR (300 MHz, CDC13) : δ 7.39~7.48(m, 4H), 7.49~7.65(m, 14H), 7.98(d, 2H), 8.03(s, 2H)

[0236]

MS/FAB : (M+)⁺671

[0237] [합성예 15] 화합물 [15]의 합성



[0238]

[0239] 중간체 화합물 [15-1]의 합성단계

[0240] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-카바졸벤조산 13.8g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-1) 6.0g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[15-1] 12.2g(68%)을 수득하였다

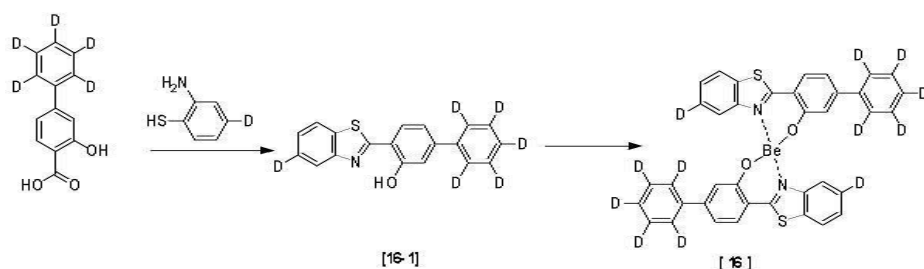
[0241] 화합물 [15]의 합성단계

[0242] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[15-1] 12.1g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[15] 8.4g(수율 69%)를 얻었다.

[0243] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.26~7.34(m, 10H), 7.51~7.61(m, 8H), 7.98~8.01(m, 6H), 8.02(s, 2H), 8.56(d, 2H)

[0244] MS/FAB : (M⁺)793

[0245] [합성예 16] 화합물 [16]의 합성



[0246]

[0247] 중간체 화합물 [16-1]의 합성단계

[0248] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-페닐(d-5)벤조산 10.0g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-1) 6.0g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[16-1] 10.0g(71%)을 수득하였다

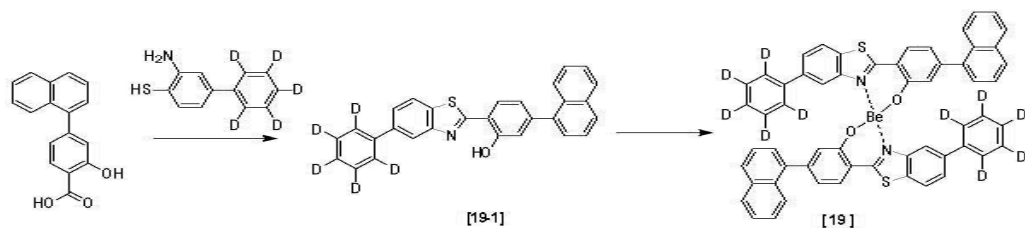
[0249] 화합물 [16]의 합성단계

[0250] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[16-1] 9.5g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 목적화합물[16] 6.3g(65%)를 얻었다.

[0251] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.02(d, 2H), 7.39(s, 2H), 7.49~7.61(m, 4H), m7.98(d, 2H), 8.01(s, 2H)

[0252] MS/FAB : (M⁺)625

[0269] [합성예 19] 화합물 [19]의 합성



[0270]

[0271] 중간체 화합물 [19-1]의 합성단계

[0272] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-나프틸-1-닐벤조산 12.1g(45.6mmol) 및 2-아미노-4-페닐(d-5)벤젠티올 9.9g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[19-1] 13.8g(70%)을 수득하였다.

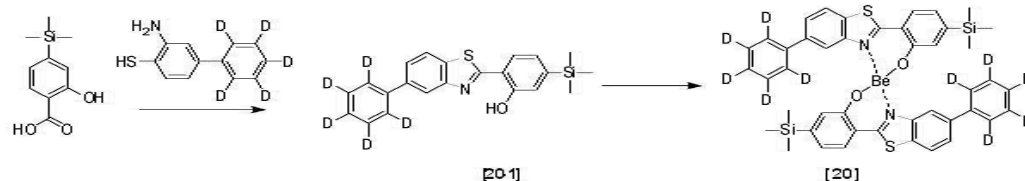
[0273] 화합물 [19]의 합성단계

[0274] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[19-1] 13.4g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[19] 8.6g(64%)를 얻었다.

[0275] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.01(d, 2H), 7.38(s, 2H), 7.55~7.76(m, 8H), 7.99~8.05(m, 12H), 8.41(d, 2H)

[0276] MS/FAB : (M+)⁸⁷⁵

[0277] [합성예 20] 화합물 [20]의 합성



[0278]

[0279] 중간체 화합물 [20-1]의 합성단계

[0280] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-트리메틸실릴벤조산 9.6g(45.6mmol) 및 2-아미노-4-페닐(d-5)벤젠티올 9.9g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[20-1] 13.5g(78%)을 수득하였다.

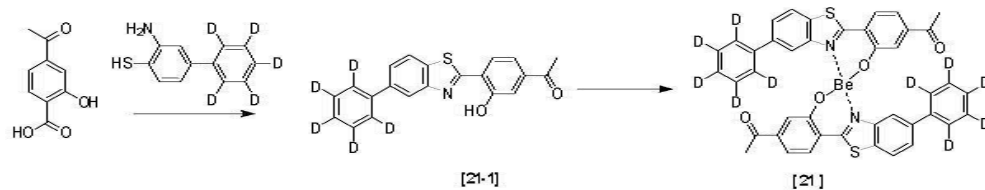
[0281] 화합물 [20]의 합성단계

[0282] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[20-1] 11.7g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[20] 8.6g(73%)를 얻었다.

[0283] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 2.51(s, 18H), 7.01~7.03(m, 4H), 7.61(d, 2H), 7.71(d, 2H), 7.79(d, 2H), 8.01(s, 2H)

[0284] MS/FAB : (M+)⁷⁶⁷

[0285] [합성예 21] 화합물 [21]의 합성



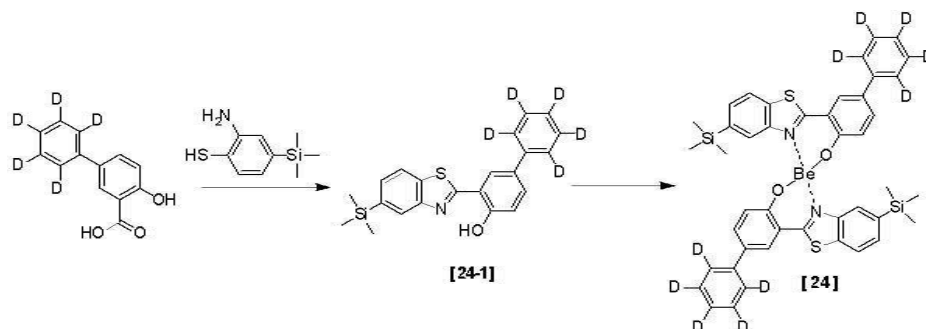
[0286]

[0306] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[23-1] 9.5g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설레이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[23] 7.8g(81%)를 얻었다.

[0307] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.05(d, 2H), 7.52~7.59(m, 8H), 7.76(d, 2H), 8.01(s, 2H)

[0308] MS/FAB : (M+) $^{+}$ 623

[0309] [합성예 24] 화합물 [24]의 합성



[0310]

[0311] 중간체 화합물 [24-1]의 합성단계

[0312] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-페닐(d-5)벤조산 10.0g(45.6mmol) 및 2-아미노-4-트리메틸실릴벤젠티올 9.5g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[24-1] 12.5g(72%)을 수득하였다

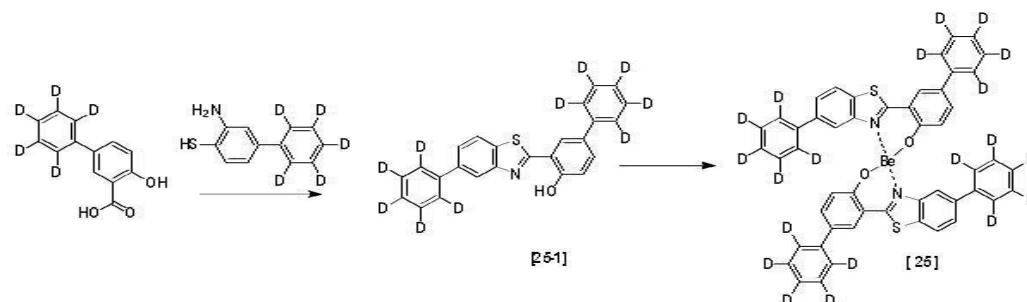
[0313] 중간체 화합물 [24]의 합성단계

[0314] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[24-1] 11.7g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설레이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[24] 9.4g(80%)를 얻었다.

[0315] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.26(s, 18H), 7.08(d, 2H), 7.54~7.58(m, 4H), 7.78(d, 2H), 7.98~(d, 2H), 8.01(m, 2H)

[0316] MS/FAB : (M+) $^{+}$ 767

[0317] [합성예 25] 화합물 [25]의 합성



[0318]

[0319] 중간체 화합물 [25-1]의 합성단계

[0320] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-페닐(d-5)벤조산 10.0g(45.6mmol) 및 2-아미노-4-페닐(d-5)벤젠티올 9.9g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[25-1] 12.4g(70%)을 수득하였다

[0321] 중간체 화합물 [25]의 합성단계

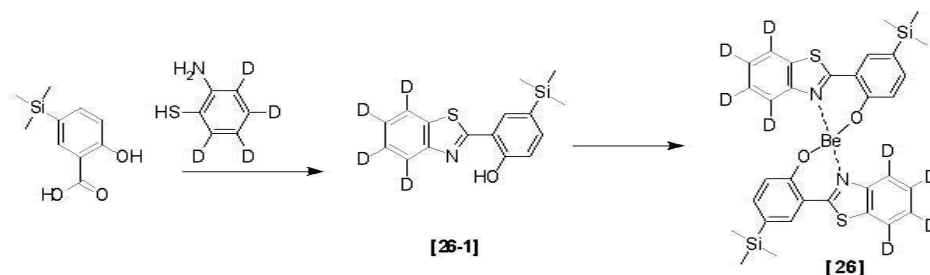
[0322] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[25-1] 12.0g(30.8mmol), 소듐하이록시드

1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[25] 7.6g(63%)를 얻었다.

[0323] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.08(d, 2H), 7.53~7.58(m, 4H), 7.78(d, 2H), 7.98(d, 2H), 8.01(m, 2H)

[0324] MS/FAB : (M+) $^+$ 785

[0325] [합성예 26] 화합물 [26]의 합성



[0326]

[0327] 중간체 화합물 [26-1]의 합성단계

[0328] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-트리메틸실릴벤조산 9.6g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4) 6.2g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[26-1] 12.4g(75%)을 수득하였다

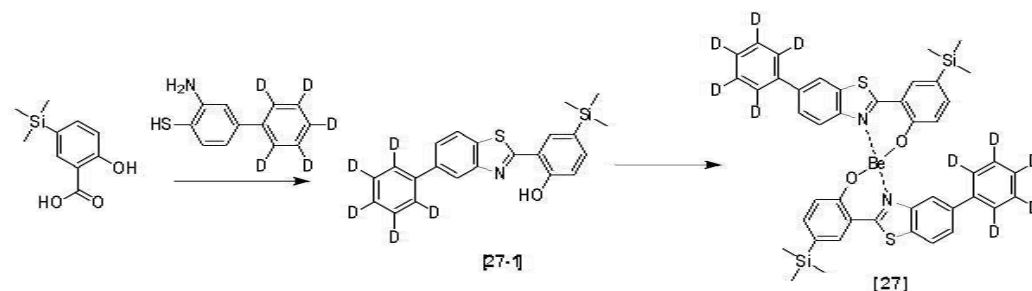
[0329] 화합물 [26]의 합성단계

[0330] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[26-1] 11.2g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[26] 6.5g(69%)를 얻었다.

[0331] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.26(s, 18H), 7.01(d, 2H), 7.20(d, 2H), 7.51(s, 2H)

[0332] MS/FAB : (M+) $^+$ 613

[0333] [합성예 27] 화합물 [27]의 합성



[0334]

[0335] 중간체 화합물 [27-1]의 합성단계

[0336] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-트리메틸실릴벤조산 9.6g(45.6mmol) 및 2-아미노-4-페닐(d-5)벤젠티올 9.9g(47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[27-1] 12.1g(70%)을 수득하였다

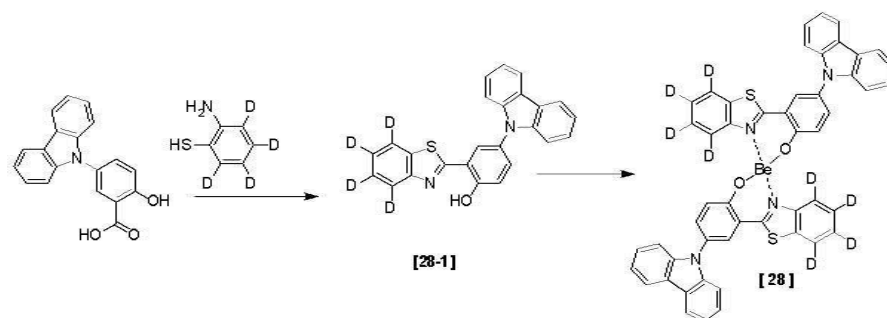
[0337] 화합물 [27]의 합성단계

[0338] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[27-1] 11.7g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 목적화합물[27] 7.2g(61%)를 얻었다.

[0339] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.26(s, 18H), 7.01(d, 2H), 7.20(d, 2H), 7.52(s, 2H), 7.79~7.82(m, 4H), 8.01(s, 2H)

[0340] MS/FAB : (M⁺)767

[0341] [합성예 28] 화합물 [28]의 합성



[0342]

[0343] 중간체 화합물 [28-1]의 합성단계

[0344] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-카바졸벤조산 13.8g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4)6.2g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[28-1] 12.5g(69%)을 수득하였다

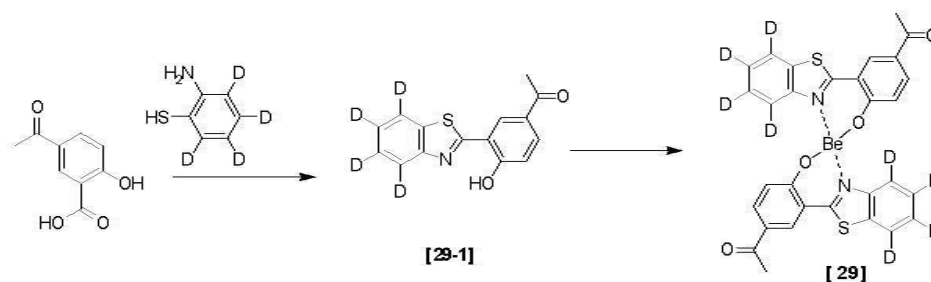
[0345] 화합물 [28]의 합성단계

[0346] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[28-1] 12.2g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[28] 8.0g(65%)를 얻었다.

[0347] ¹H NMR (300 MHz, CDC1₃) : δ 7.04(d, 2H), 7.28~7.50(m, 10H), 7.64(d, 2H), 7.92~7.94(m, 4H), 8.12(d, 2H), 8.45(d, 2H)

[0348] MS/FAB : (M⁺)799

[0349] [합성예 29] 화합물 [29]의 합성



[0350]

[0351] 중간체 화합물 [29-1]의 합성단계

[0352] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-아세틸벤조산 8.2g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4)6.2g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[29-1] 6.4g(78%)을 수득하였다

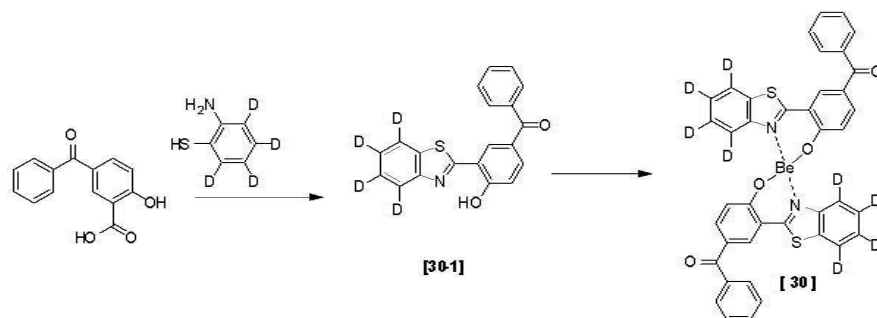
[0353] 화합물 [29]의 합성단계

[0354] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[29-1] 8.4g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[29] 5.8g(68%)를 얻었다.

[0355] ¹H NMR (300 MHz, CDC1₃) : δ 2.51(s, 6H), 7.10(d, 2H), 7.71(m, 2H), 8.03(s, 2H)

[0356] MS/FAB: (M⁺)553

[0357] [합성예 30] 화합물 [30]의 합성



[0358]

[0359] 중간체 화합물 [30-1]의 합성단계

[0360] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-벤조일벤조산 11.0g(45.6mmol) 및 2-아미노벤젠티올(d-4)6.2g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[30-1] 11.5g(75%)을 수득하였다

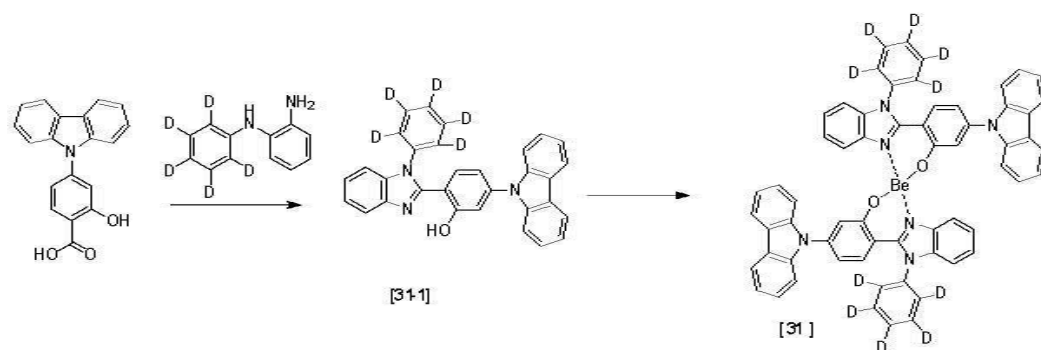
[0361] 화합물 [30]의 합성단계

[0362] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[30-1] 10.3g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨실레이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[30] 7.2g(69%)를 얻었다.

[0363] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.12(d, 2H), 7.54~7.63(m, 8H), 7.75(d, 4H), 8.02(s, 2H)

[0364] MS/FAB : (M+) $^+$ 677

[0365] [합성예 31] 화합물 [31]의 합성



[0366]

[0367] 중간체 화합물 [31-1]의 합성단계

[0368] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-카바졸벤조산 13.8g(45.6mmol) 및 N1-페닐(d-5)벤젠-1,2-디아민 9.1g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[31-1] 16.7g(80%)을 수득하였다

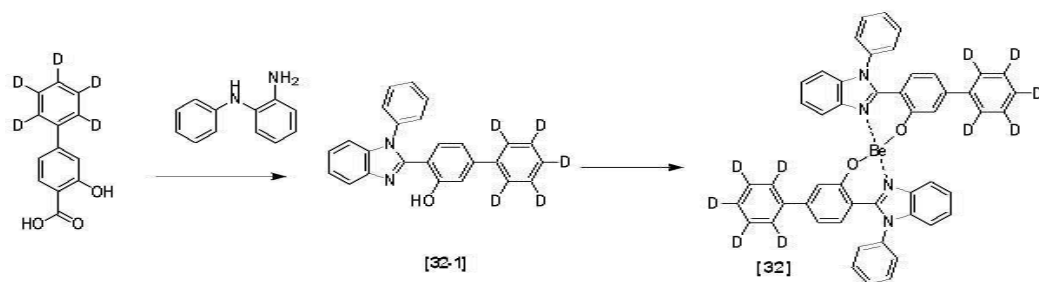
[0369] 화합물 [31]의 합성단계

[0370] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[31-1] 14.1g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨실레이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[31] 7.5g(53%)를 얻었다.

[0371] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.15~7.31(m, 14H), 7.5~7.61(m, 8H), 7.95(d, 2H), 8.10(d, 2H), 8.55~8.57(d, 4H)

[0372] MS/FAB : (M+) $^+$ 919

[0373] [합성예 32] 화합물 [32]의 합성



[0374]

[0375] 중간체 화합물 [32-1]의 합성단계

[0376] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-페닐(d-4)벤조산 10.0g(45.6mmol) 및 N1-페닐벤젠-1,2-디아민 8.8g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[32-1] 13.6g(81%)을 수득하였다

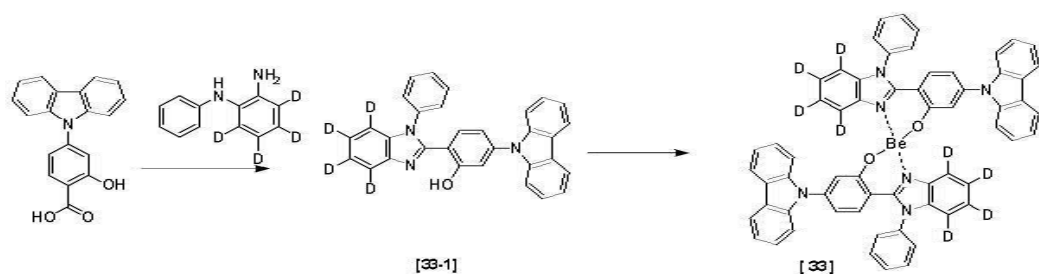
[0377] 화합물 [32]의 합성단계

[0378] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[32-1] 11.3g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[32] 6.3g(55%)를 얻었다.

[0379] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.14~7.21(m, 6H), 7.38~7.59(m, 16H), 8.54(d, 2H)

[0380] MS/FAB : (M⁺)741

[0381] [합성예 33] 화합물 [33]의 합성



[0382]

[0383] 중간체 화합물 [33-1]의 합성단계

[0384] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-카바졸벤조산 13.8g(45.6mmol) 및 N1-페닐벤젠(d-4)-1,2-디아민 9.0g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[33-1] 16.4g(79%)을 수득하였다

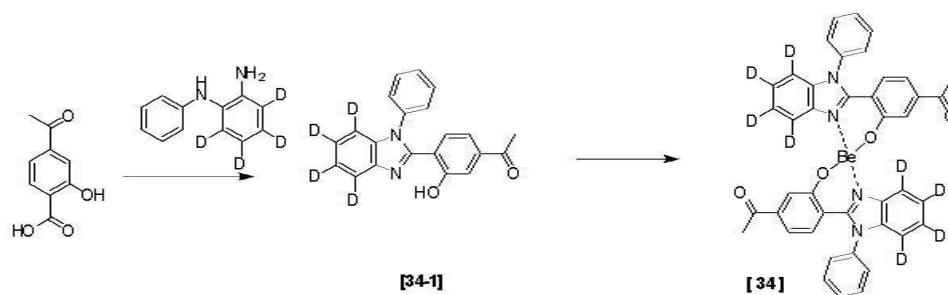
[0385] 화합물 [33]의 합성단계

[0386] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[33-1] 14.0g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[33] 7.6g(54%)를 얻었다.

[0387] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.15~7.30(m, 10H), 7.39~7.61(m, 16H), 7.94(d, 2H), 8.11(d, 2H), 8.55(d, 2H)

[0388] MS/FAB : (M⁺)917

[0389] [합성예 34] 화합물 [34]의 합성



[0390]

[0391] 중간체 화합물 [34-1]의 합성단계

[0392] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-아세틸벤조산 8.2g(45.6mmol) 및 N1-페닐벤젠(d-4)-1,2-디아민 9.0g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[34-1] 12.6g(83%)을 수득하였다

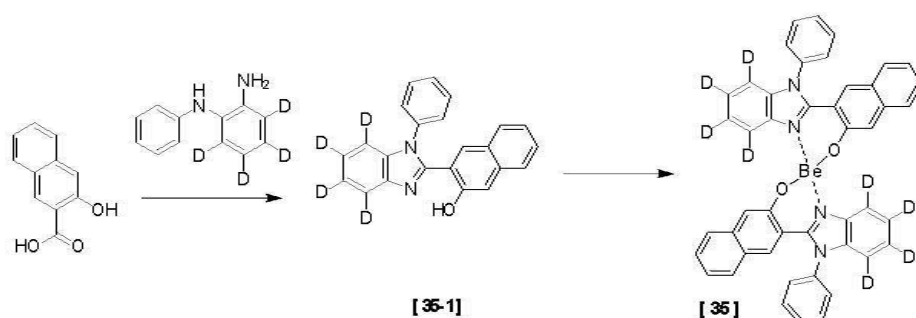
[0393] 화합물 [34]의 합성단계

[0394] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[34-1] 10.2g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 목적화합물[34]6.0g(58%)을 얻었다.

[0395] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 2.51(s, 6H), 7.44~7.56(m, 14H), 7.72(d, 2H)

[0396] MS/FAB : (M⁺)672

[0397] [합성예 35] 화합물 [35]의 합성



[0398]

[0399] 중간체 화합물 [35]의 합성단계

[0400] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 3-하이드록시-2-나프톨릭산 8.6g(45.6mmol) 및 N1-페닐벤젠(d-4)-1,2-디아민 9.0g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[35-1] 12.4g(80%)을 수득하였다

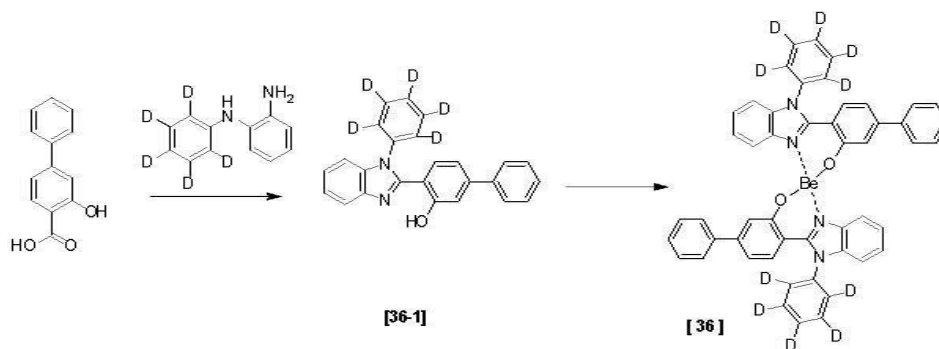
[0401] 화합물 [35]의 합성단계

[0402] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[35-1] 10.5g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 목적화합물[35]6.0g(59%)을 얻었다.

[0403] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.45~7.58(m, 16H), 7.87(d, 2H), 7.97(d, 2H), 8.21(d, 2H)

[0404] MS/FAB : (M⁺)688

[0405] [합성예 36] 화합물 [36]의 합성



[0406]

[0407] 중간체 화합물 [36-1]의 합성단계

[0408] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-4-페닐벤조산 9.8g(45.6mmol) 및 N1-페닐(d-5)벤젠-1,2-디아민 9.1g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[36-1] 13.0g(78%)을 수득하였다

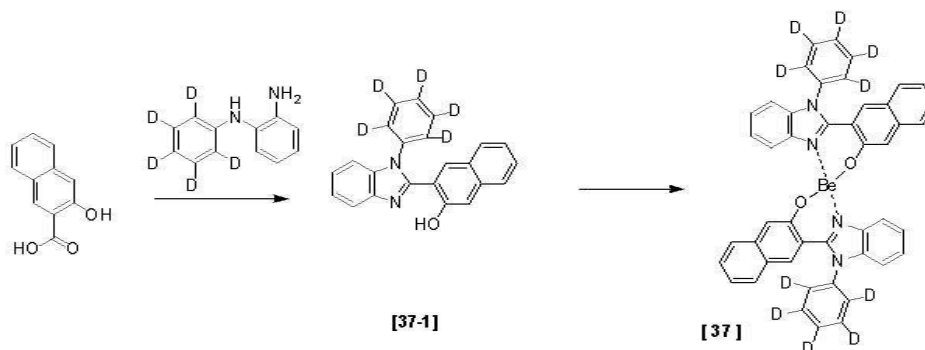
[0409] 화합물 [36]의 합성단계

[0410] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[36-1] 11.3g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[36] 6.6g(58%)를 얻었다.

[0411] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.16~7.23(m, 6H), 7.39~7.52(m, 14H), 7.70(d, 2H), 8.51(d, 2H)

[0412] MS/FAB : (M+) $^+$ 741

[0413] [합성예 37] 화합물 [37]의 합성



[0414]

[0415] 중간체 화합물 [37-1]의 합성단계

[0416] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 3-하이드록시-2-나프톨릭산 8.6g(45.6mmol) 및 N1-페닐(d-5)벤젠-1,2-디아민 9.1g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[37-1] 11.7g(75%)을 수득하였다

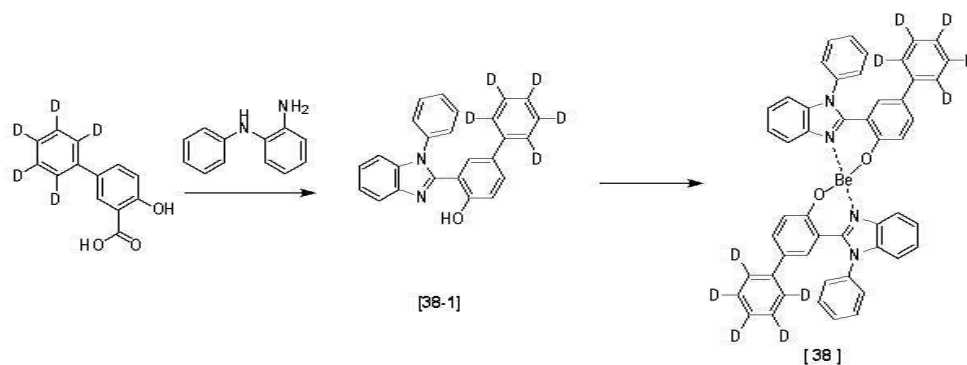
[0417] 화합물 [37]의 합성단계

[0418] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[37-1] 10.5g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[37] 6.4g(60%)를 얻었다.

[0419] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.21~7.23(m, 4H), 7.45~7.56(m, 8H), 7.87(d, 2H), 7.95(d, 2H), 8.51(d, 2H)

[0420] MS/FAB : (M+) $^+$ 689

[0421] [합성예 38] 화합물 [38]의 합성



[0422]

[0423]

중간체 화합물 [38-1]의 합성단계

[0424]

합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-페닐(d-5)벤조산 10.0g(45.6mmol) 및 N1-페닐벤젠-1,2-디아민 8.8g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[38-1] 13.2g(79%)을 수득하였다

[0425]

화합물 [38]의 합성단계

[0426]

합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[38-1] 11.3g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[38] 6.3g(55%)를 얻었다.

[0427]

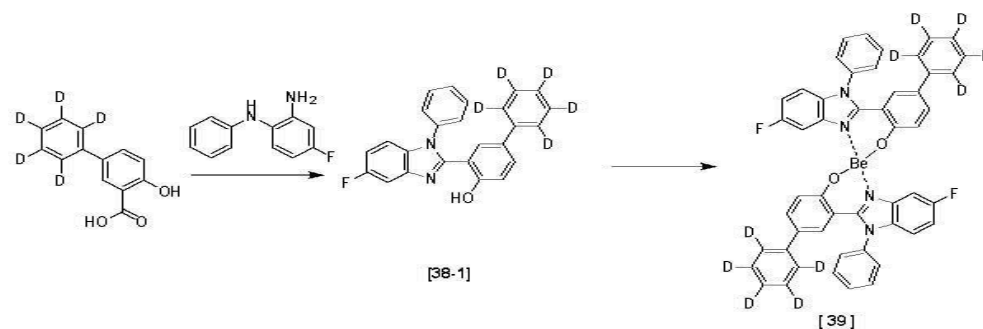
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.16~7.23(m, 6H), 7.44~7.61(m, 16H), 8.52(d, 2H)

[0428]

MS/FAB : (M+) $^+$ 741

[0429]

[합성예 39] 화합물 [39]의 합성



[0430]

[0431]

중간체 화합물 [39-1]의 합성단계

[0432]

합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-페닐(d-5)벤조산 10.0g(45.6mmol) 및 4-플루오르N1-페닐벤젠-1,2-디아민 9.7g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[39-1] 13.7g(78%)을 수득하였다

[0433]

화합물 [39]의 합성단계

[0434]

합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[39-1] 11.9g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[39] 6.7g(56%)를 얻었다.

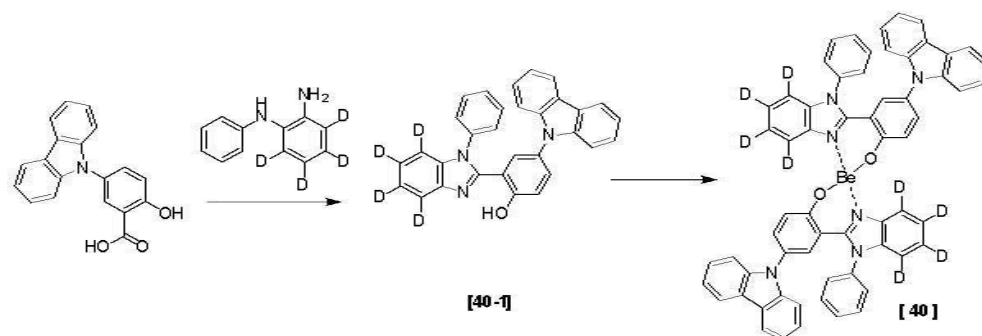
[0435]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.02~7.10(m, 4H), 7.43~7.62(m, 18H)

[0436]

MS/FAB : (M+) $^+$ 777

[0437] [합성예 40] 화합물 [40]의 합성



[0438]

[0439] 중간체 화합물 [40-1]의 합성단계

[0440] 합성예[1]의 중간체화합물[1-1]의 합성과 동일한 방법으로 2-하이드록시-5-카바졸벤조산 13.8g(45.6mmol) 및 N1-페닐벤젠(d-4)-1,2-디아민 9.0g (47.9mmol)을 사용하여 중간체 화합물[40-1] 15.6g(75%)을 수득하였다

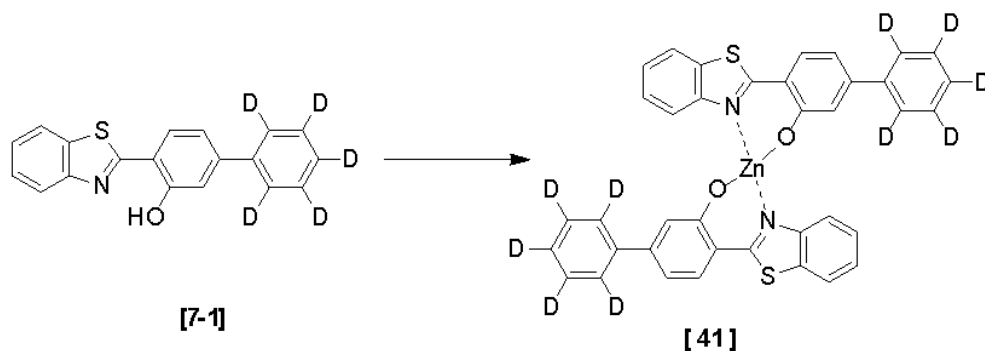
[0441] 화합물 [40]의 합성단계

[0442] 합성예[1]의 화합물[1]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[40-1] 14.0g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 베릴륨설페이트 테트라하이드레이트 2.73g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[40] 7.1g(50%)를 얻었다.

[0443] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.01(d, 2H), 7.24~7.61(m, 22H), 7.92~7.95(m, 4H), 8.12(d, 2H), 8.54(d, 2H)

[0444] MS/FAB : (M⁺)917

[0445] [합성예 41] 화합물 [41]의 합성



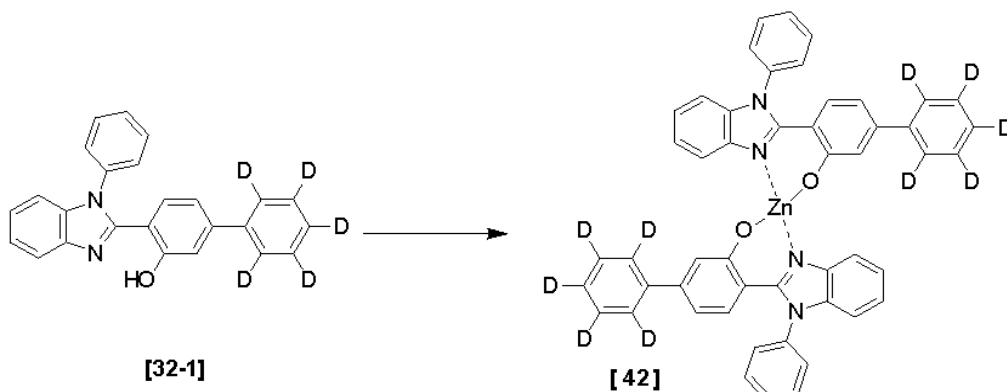
[0446]

[0447] 500ml 둥근바닥플라스크에 중간체 화합물[7-1] 9.5g(30.8mmol) 및 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol)를 투입하고, 메탄올 100ml에 녹인 후 징크아세테이트디하이드레이트 3.4g(15.4mmol)을 녹인 증류수100ml 를 서서히 투입하였다. 이어서, 상기 플라스크를 1시간 동안 상온 교반하여 생성된 고체를 감압여과하고 에탄올로 재결정하여 화합물[1] 7.7g(수율 74%)를 얻었다.

[0448] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.04(d, 2H), 7.38~7.54(m, 6H), 7.67~7.73(m, 4H), 8.01(d, 2H)

[0449] MS/FAB : (M⁺)678

[0450] [합성예 42] 화합물 [42]의 합성



[0451]

[0452] 합성예[41]의 화합물[41]의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물[32-1] 11.3g(30.8mmol), 소듐하이록시드 1.23g(30.8mmol) 및 징크아세테이트 다이하이드레이트 3.4g(15.4mmol)을 사용하여 화합물[42] 6.1g(50%)를 얻었다.

[0453] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.12~7.19(m, 6H), 7.39~7.5179(m, 16H), 8.53(d, 2H)

[0454] MS/FAB : (M⁺)796

[0455] (유기발광소자의 제작)

[0456] 비교예 1

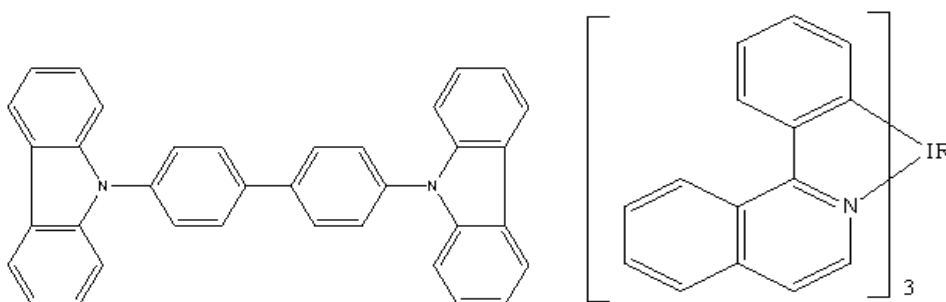
[0457] 하기 화학식 a로 표시되는 화합물 a를 발광층 호스트 물질로 사용하고, 하기 화학식 b로 표시되는 화합물 b를 도판트 물질로 사용하고, 하기 화학식 c로 표시되는 2-TNATA(4,4',4''-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, 하기 화학식 d로 표시되는 α -NPD (N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 정공수송층 물질로 사용하고, 하기 화학식 c로 표시되는 Alq3를 전자수송층 물질로 사용하여 다음과 같은 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물a+화합물b(25nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm) /Al(60nm).

[0458] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, α -NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 a로 표시되는 호스트 화합물 a에 화학식 b로 표시되는 도판트 화합물 b를 8.0% 도핑하여 25nm두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 60nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 1이라고 한다.

[0459] 본 비교예 및 이하의 실시예들에서는 디오브이사에서 제작한 EL 증착기를 사용하여 소자를 제작하였다.

[0460] <화학식 a>

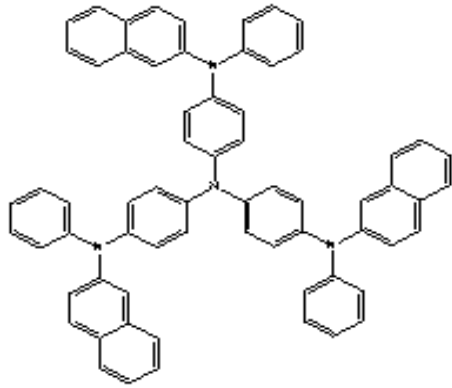
<화학식 b>



[0461]

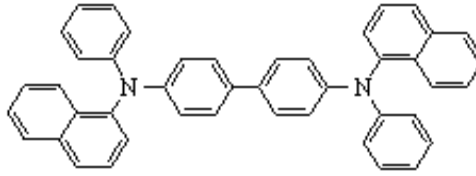
[0462]

<화학식 c>



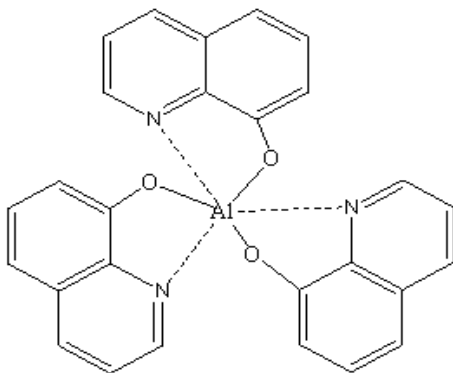
[0463]

<화학식 d>



[0464]

<화학식 e>



[0465]

[0466]

실시예 1~42

[0467]

상기 비교예 1 중, 발광층 화합물로서 화합물 a 대신 상기 화학식 1 내지 42로 표시되는 화합물 1~42를 호스트 화합물로 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/[호스트 화합물 1~42 중 하나 + 도판트 화합물 b(8.0%)](25nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(50nm)의 구조를 갖는 유기발광소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 1 내지 42라고 한다.

[0468]

평가예 1: 비교샘플 1 및 샘플 1~42의 발광 특성 평가

[0469]

비교샘플 1 및 샘플 1~42에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 구동전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 샘플들은 632~640nm 범위에서 적색 발광피크 값을 보여주었다.

[0470]

<표 1>

[0471]

시편 No.	호스트 화합물 No.	도판트 화합물 No.	구동 전압 [V]	휘도 [cd/m^2]	효율 [cd/A]	발광 피크 [nm]
비교 시편 1	a	b	9.8	667	6.6	636
1	1	b	8.1	834	8.3	636
2	2	b	7.6	817	8.1	632
3	3	b	7.5	751	7.5	640
4	4	b	7.2	796	7.9	636
5	5	b	8.6	846	8.4	636
6	6	b	8.4	871	8.7	640
7	7	b	8.1	904	9.0	632
8	8	b	8.5	925	9.2	632
9	9	b	8.9	958	9.5	636

10	10	b	7.9	914	9.1	640
11	11	b	7.6	843	8.4	632
12	12	b	8.1	852	8.5	640
13	13	b	7.4	873	8.7	636
14	14	b	8.7	819	8.1	640
15	15	b	8.5	854	8.5	632
16	16	b	7.9	821	8.2	640
17	17	b	8.6	810	8.1	636
18	18	b	8.4	845	8.4	636
19	19	b	8.8	937	9.3	636
20	20	b	7.8	941	9.4	632
21	21	b	7.8	920	9.2	636
22	22	b	7.6	857	8.5	632
23	23	b	8.4	863	8.6	636
24	24	b	8.2	824	8.2	640
25	25	b	7.7	854	8.5	640
26	26	b	7.5	873	8.7	636
27	27	b	8.2	851	8.5	640
28	28	b	8.3	819	8.1	632
29	29	b	8.1	864	8.6	636
30	30	b	8.2	842	8.4	636
31	31	b	8.4	790	7.9	640
32	32	b	7.9	780	7.8	636
33	33	b	7.5	854	8.5	640
34	34	b	7.8	843	8.4	636
35	35	b	7.4	921	9.2	632
36	36	b	8.1	914	9.1	636
37	37	b	8.4	904	9.0	640
38	38	b	8.3	923	9.2	632
39	39	b	7.9	851	8.5	636
40	40	b	7.5	895	8.9	636
41	41	b	7.9	995	9.9	636
42	42	b	7.8	972	9.7	636

[0472] 상기 표 1에 보여지는 바와 같이 샘플 1 내지 42는 비교샘플 1에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0473] 도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명을 따르는 유기발광소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

专利名称(译)	环金属化合物和具有它们的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020110061920A	公开(公告)日	2011-06-10
申请号	KR1020090118464	申请日	2009-12-02
申请(专利权)人(译)	氛围有限公司凯		
[标]发明人	KIM BOK YOUNG 김복영 AHN JUNG BOK 안중복 CHIN SUNG MIN 진성민 AHN DO HWAN 안도환 KANG JI SOUNG 강지승 PARK JAE YOUN 박재윤 PARK NO GIL 박노길 HAN KEUN HEE 한근희 SI SANG MAN 시상만 LEE DAE KYUN 이대균		
发明人	김복영 안중복 진성민 안도환 강지승 박재윤 박노길 한근희 시상만 이대균		
IPC分类号	C09K11/06 C07F3/00 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/0084 C07F3/00 C07F3/006 C09K2211/186		
其他公开文献	KR101235368B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供环金属化合物，以提高有机发光器件的发光效率和发光亮度。组成：环金属化合物由化学式A表示。在化学式A中，CY1和CY2是C6-30芳环或C2-30芳香杂环；R1，R2，R3，R4，R5，R6，R7，R8，R9，R10，R11和R12为氢，氘，卤素，取代或未取代的C1-20烷基，取代或未取代的C6-50芳基，取代或未取代的C2-50杂芳基，- (C = O) -Z1或Si (Z2) (Z3) (Z4)；M是2A族金属或过渡金属；X1和X2是O或S；Y1和Y2是C，S，O或N；a和c为0或1；和b和d是0-10的整数。COPYRIGHT KIPO 2011

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극