



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0021487
(43) 공개일자 2011년03월04일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0079311

(22) 출원일자 2009년08월26일

심사청구일자 2009년08월26일

(71) 출원인

주식회사 두산

서울 중구 을지로6가 18-12

(72) 발명자

신창주

경기도 용인시 수지구 풍덕천 2동 1148-10번지 303호

김태형

경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 현대아이파크 501동 703호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김기효, 차승원

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 신규한 유기 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규 카바졸 유도체 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 적어도 1개 이상의 인데노카바졸(Indenocarbazole)기를 가지면서, 대칭 혹은 비대칭 분자 구조를 가지는 화합물; 및 상기 화합물을 유기 발광 소자에 적용, 바람직하게는 정공 주입층 재료, 정공 수송층 재료, 또는 형광 혹은 인광 발광층의 호스트 재료로 적용하여 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 발광 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

홍진석

경기도 수원시 장안구 연무동 61-164 302호

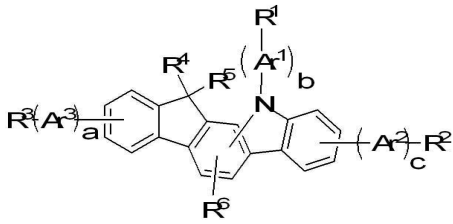
김경수

대전시 유성구 하기동 송림마을 305-1905

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:



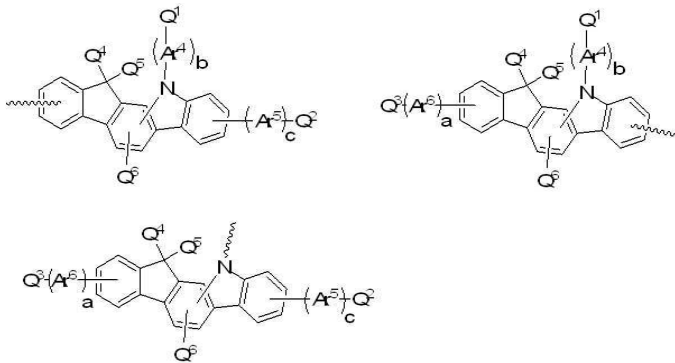
상기 화학식 1에서, Ar¹, Ar² 및 Ar³는 각각 서로 같거나 다르고, 단일결합, O, NR⁷, 치환 혹은 비치환의 C₅-C₆₀의 아릴렌기, 또는 치환 혹은 비치환의 C₅-C₆₀의 헤테로아릴렌기이고, 이때, a, b, c는 0 내지 5 사이의 정수이며;

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁-C₄₀의 알킬, C₂-C₄₀의 알케닐, C₂-C₄₀의 알키닐, C₃-C₄₀의 시클로알킬, C₃-C₄₀의 헤테로시클로알킬, C₆-C₄₀의 아릴알킬, C₁-C₄₀의 알킬옥시, C₆-C₄₀의 아릴아민, C₅-C₄₀의 아릴옥시, C₅-C₆₀의 아릴, 또는 C₅-C₆₀의 헤테로아릴이며; 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성 또는 비형성한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷에서의 C₅-C₆₀의 헤테로아릴은 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특징인 화합물.

[화학식 2]



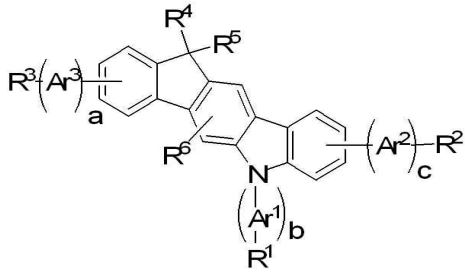
상기 화학식 2에서, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶는 각각 서로 같거나 다르고, 단일결합, O, NQ⁷, C₅-C₆₀의 아릴렌기, 또는 C₅-C₆₀의 헤테로아릴렌기이고, 이때, a, b, c는 0 내지 5 사이의 정수이며;

Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ 및 Q⁷은 각각 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁-C₄₀의 알킬, C₂-C₄₀의 알케닐, C₂-C₄₀의 알키닐, C₃-C₄₀의 시클로알킬, C₃-C₄₀의 헤테로시클로알킬, C₆-C₄₀의 아릴알킬, C₁-C₄₀의 알킬옥시, C₆-C₄₀의 아릴아민, C₅-C₄₀의 아릴옥시, C₅-C₆₀의 아릴, 또는 C₅-C₆₀의 헤테로아릴이며; 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성 또는 비형성한다.

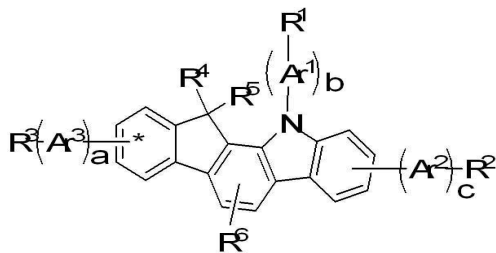
청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 화학식 4로 표시되는 화합물인 것이 특징인 화합물:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 화학식 4에서, Ar¹ 내지 Ar³ 및 R¹ 내지 R⁶은 화학식 1에 정의된 것과 동일하다.

청구항 4

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것이 특징인 유기 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층 중 어느 하나 이상인 것이 특징인 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규 카바졸 유도체 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 적어도 1개 이상의 인데노카바졸(Indenocarbazole)기를 가지면서, 대칭 혹은 비대칭 분자 구조를 가지는 화합물; 및 상기 화합물을 유기 발광 소자에 적용, 바람직하게는 정공 주입층 재료, 정공 수송층 재료, 또는 형광 혹은 인광 발광층의 호스트 재료로 적용하여 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질에 전기에너지를 가했을 때 빛이 나타나는 현상을 말한다. 즉, 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 유기물층을 위치시켰을 때 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

- [0003] 유기 EL 소자에 대한 연구는 1950년대 Bernanose가 유기 색소를 함유한 고분자 박막에 높은 교류 전압을 인가하여 유기 박막으로부터 발광을 관측하였으며, 1965년 안트라센 단결정에 전류를 인가하여 일중항 여기자를 발생시켜 청색 형광을 얻었다.
- [0004] 유기 발광 소자를 효율적으로 만들기 위한 한 방법으로서 소자내의 유기물층을 단층 대신 다층 구조로 제조하는 연구가 진행되어 왔다. 1987년 Tang(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 전계 발광 소자가 제시 되었으며, 현재 사용되는 대부분의 유기 발광 소자는 기관, 양극, 선택적으로 양극으로부터 정공을 받아들이는 정공 주입층, 선택적으로 정공을 전달하는 정공 전달층, 정공과 전자가 재 결합하여 빛을 내는 발광층, 선택적으로 전자를 전달하는 전자 전달층, 음극으로부터 전자를 받아들이는 전자 주입층 및 음극으로 이루어져 있다.
- [0005] 이렇게 EL 소자를 다층으로 제작하는 이유는 정공과 전자의 이동속도가 상이하며, 따라서 적절한 정공 주입층 및 전달층, 전자 전달층 및 전자 주입층을 만들어 주면 정공과 전자가 효과적으로 전달 될 수 있으며, 소자 내 정공과 전자의 균형이 이루어져 발광 효율을 높일 수 있기 때문이다.
- [0006] 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, 인광 발광을 이용할 경우 내부 양자 효율을 100%까지 가능하다.
- [0007] 일반적으로 인광 발광 호스트 재료로는 CBP(4,4-dicarbazolybiphenyl)등의 카바졸 고리 화합물 등이 사용되며, 인광 발광 게스트 재료로는 Ir, Pt 등의 중원자가 포함된 금속 착체 화합물이 널리 사용되고 있다.
- [0008] 그러나 현재 사용되는 인광 발광 호스트 재료인 CBP의 경우 Tg가 110℃ 정도로 낮으며, 소자 내의 결정화가 쉽게 일어나 유기 전계 발광 소자의 수명이 150시간 정도로 매우 짧은 문제점이 있다.

발명의 내용

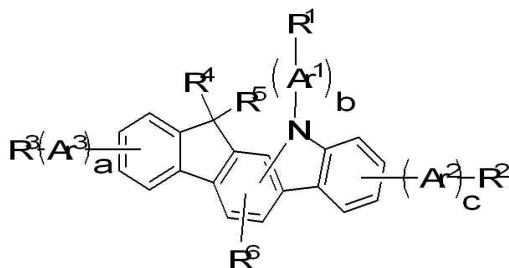
해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명은 인데노카바졸(Indenocarbazole)를 포함하는 화합물로서, 인광 호스트 물질, 형광 호스트 물질, 정공 주입 물질, 또는 정공 수송 물질로서 유기 발광 소자에 적용할 수 있고, 유기 발광 소자에 적용할 경우 구동전압을 낮출 수 있으며, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명을 향상시킬 수 있는 신규 화합물을 제공하고 자 한다. 또한, 본 발명은 상기 화합물을 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제 해결수단

- [0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



- [0012]
- [0013] 상기 화학식 1에서, Ar¹, Ar² 및 Ar³는 각각 서로 같거나 다르고, 단일결합, O, NR⁷, 치환 혹은 비치환의 C₅~C₆₀의 아릴렌기, 또는 치환 혹은 비치환의 C₅~C₆₀의 헤테로아릴렌기이고, 이때, a, b, c는 0 내지 5 사이의 정수이며;
- [0014] R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁~C₄₀의 알킬, C₂~C₄₀

의 알케닐, C₂~C₄₀의 알킬닐, C₃~C₄₀의 시클로알킬, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬, C₆~C₄₀의 아릴알킬, C₁~C₄₀의 알킬옥시, C₆~C₄₀의 아릴아민, C₅~C₄₀의 아릴옥시, C₅~C₆₀의 아릴, 또는 C₅~C₆₀의 헤테로아릴이며; 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성 또는 비형성한다.

[0015] 또한, 본 발명은, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서,

[0016] 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것이 특징인 유기 발광 소자를 제공한다.

[0017] 바람직하게는, 본 발명의 유기 발광 소자에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

효과

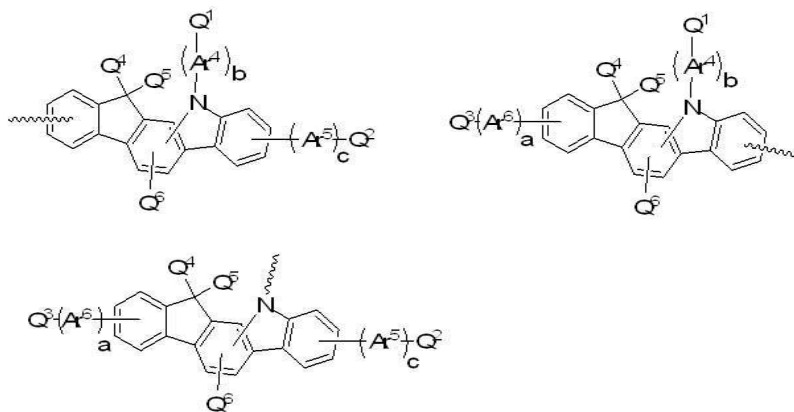
[0018] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 종래에 사용 되는 4,4-dicarbazolybiphenyl (이하 CBP로 표시)에 비해 높은 유리 전이 온도를(CBP의 유리 전이 온도는 110℃인데 반해 본 발명의 화합물은 150℃ 이상의 유리 전이 온도를 나타냄) 나타내기 때문에 우수한 열적 특성(안정성)을 확보할 수 있다. 따라서, 상기한 화합물을 유기 발광 소자의 청색, 녹색, 및/또는 적색의 인광 호스트 재료 또는 형광 호스트 재료로 채택할 경우 종래 CBP을 사용하는 경우보다 전압 및 효율, 특히 수명 면에서 월등한 성능을 나타낼 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 화학식 1로 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.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 1개 이상의 인데노카바졸(Indenocarbazole)기를 가지면서, 대칭 혹은 비대칭 분자 구조를 가지는 화합물로서, 일종의 카바졸 유도체이다. 또한, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 인광 호스트 물질, 형광 호스트 물질, 정공 주입 물질, 및/또는 정공 수송 물질로서 유기 발광 소자에 사용될 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서, 상기 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷에서의 C₅~C₆₀의 헤테로아릴은 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 이루어진 균에서 선택될 수 있다. 따라서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 인데노카바졸기가 2개 이상 포함되는 화합물일 수 있다.

[0021] [화학식 2]



[0022] 상기 화학식 2에서, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶는 각각 서로 같거나 다르고, 단일결합, 0, NQ⁷, C₅~C₄₀의 아릴렌기, 또는 C₅~C₄₀의 헤테로아릴렌기이며, 이때, a, b, c 는 0 내지 5 사이의 정수이고;

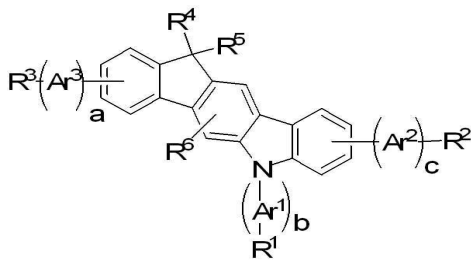
[0024] Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ 및 Q⁷은 각각 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁~C₄₀의 알킬, C₂~C₄₀의 알케닐, C₂~C₄₀의 알킬닐, C₃~C₄₀의 시클로알킬, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬, C₆~C₄₀의 아릴알킬, C₁~C₄₀의 알킬

옥시, C₆~C₄₀의 아릴아민, C₅~C₄₀의 아릴옥시, C₅~C₆₀의 아릴, 또는 C₅~C₆₀의 헤테로아릴이며; 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성 또는 비형성한다.

[0025] 한편, 본 발명의 화학식 1 및 화학식 2에 있어서, Ar¹ 내지 Ar⁶, R¹ 내지 R⁷ 및 Q¹ 내지 Q⁷에서의 C₅~C₄₀의 아릴렌, C₅~C₄₀의 헤테로아릴렌, C₁~C₄₀의 알킬, C₂~C₄₀의 알케닐, C₂~C₄₀의 알키닐, C₃~C₄₀의 시클로알킬, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬, C₆~C₄₀의 아릴알킬, C₁~C₄₀의 알킬옥시, C₆~C₄₀의 아릴아민, C₅~C₄₀의 아릴옥시, C₅~C₆₀의 아릴, 또는 C₅~C₆₀의 헤테로아릴은, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₁~C₄₀의 아미노기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₅~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 것일 수 있다.

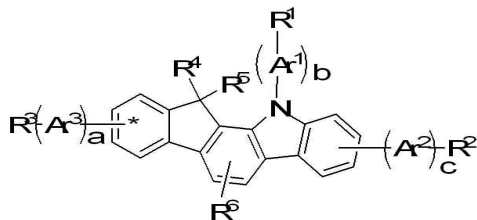
[0026] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 화학식 4로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] [화학식 4]

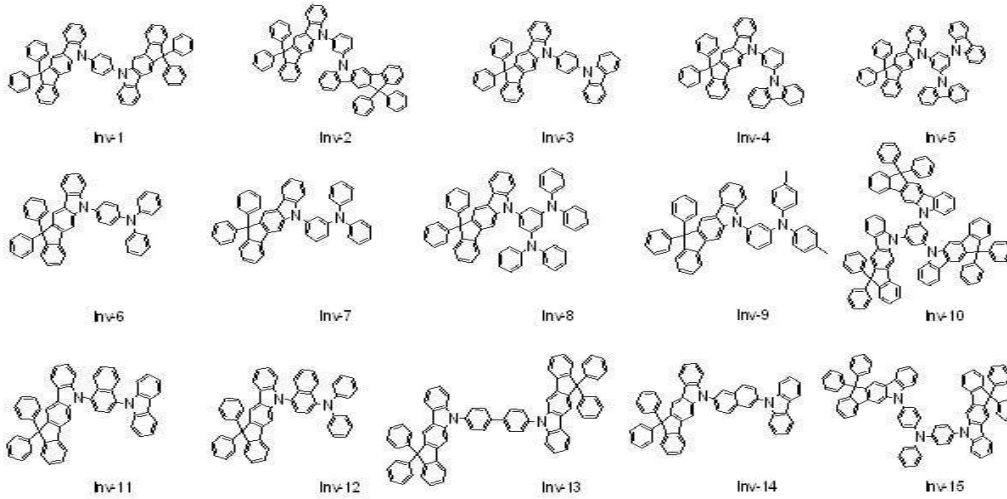


[0030]

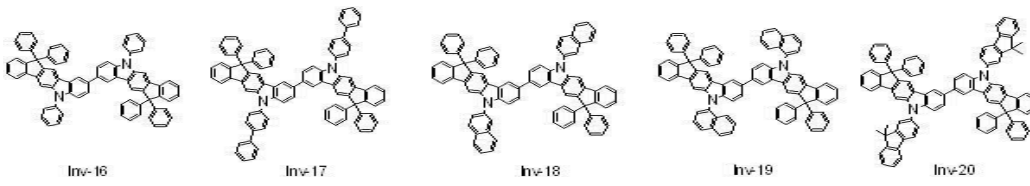
[0031] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, Ar¹ 내지 Ar³, R¹ 내지 R⁶ 및 a, b, c에 대한 설명은 상기 화학식 1에 정의된 것과 동일하다.

[0032] 또한, 상기 화학식 3 및 화학식 4에 있어서, 상기 R¹ 내지 R⁶에서의 C₅~C₆₀의 헤테로아릴은 각각 독립적으로 상기 언급된 화학식 2로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

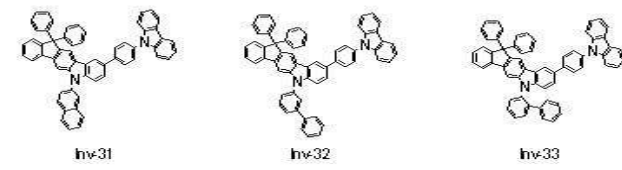
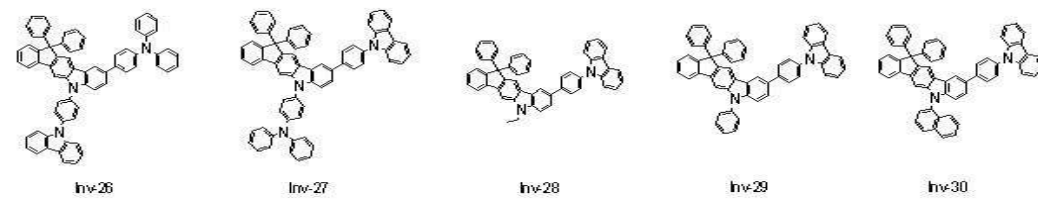
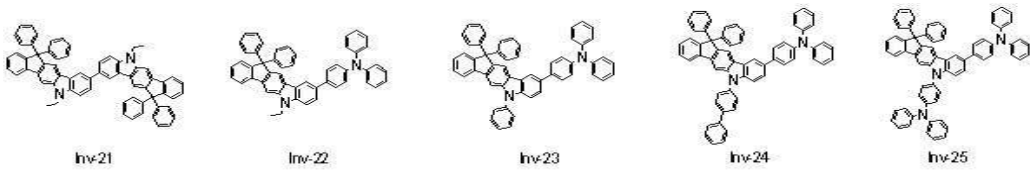
[0033] 아래 화학식들은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.



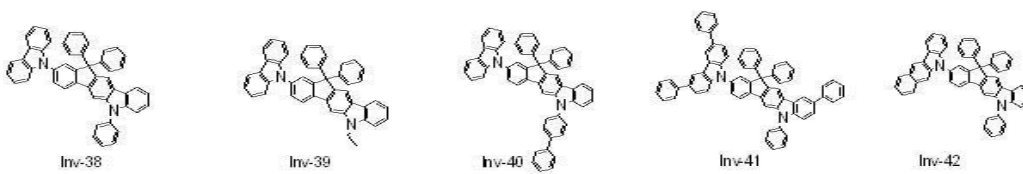
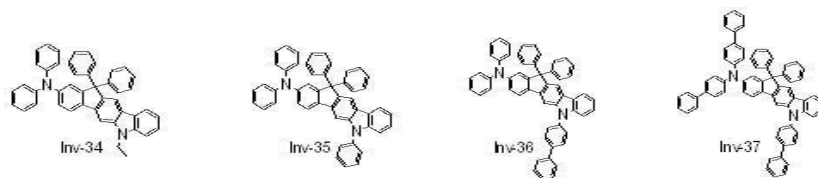
[0034]



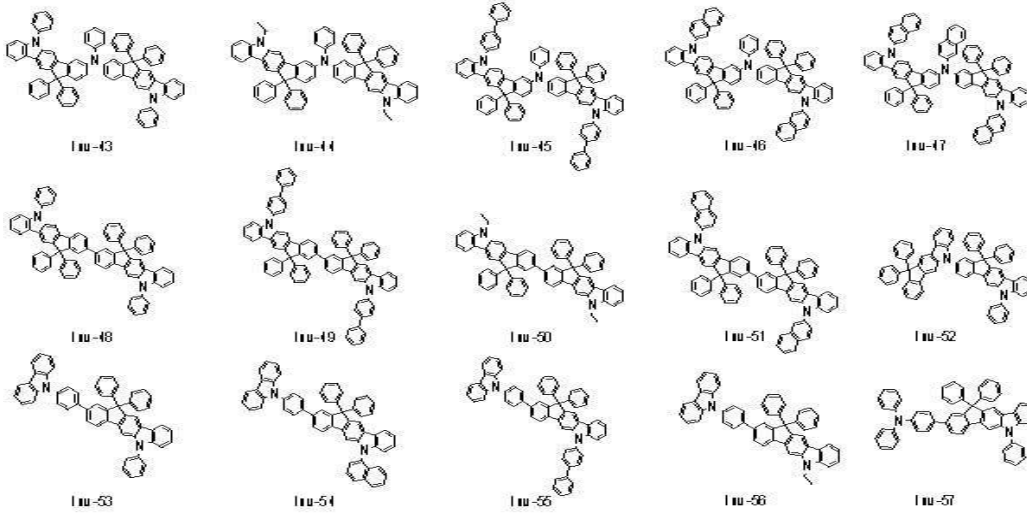
[0035]



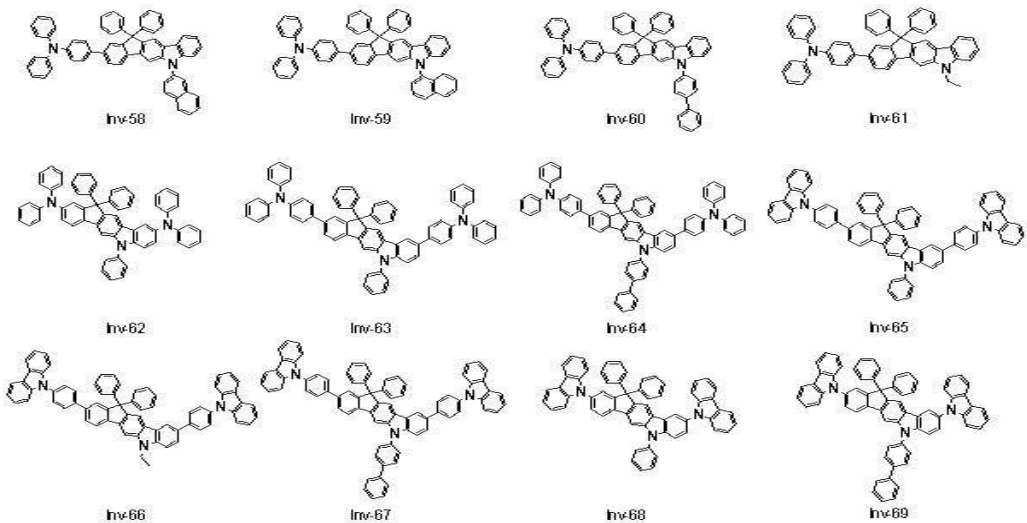
[0036]



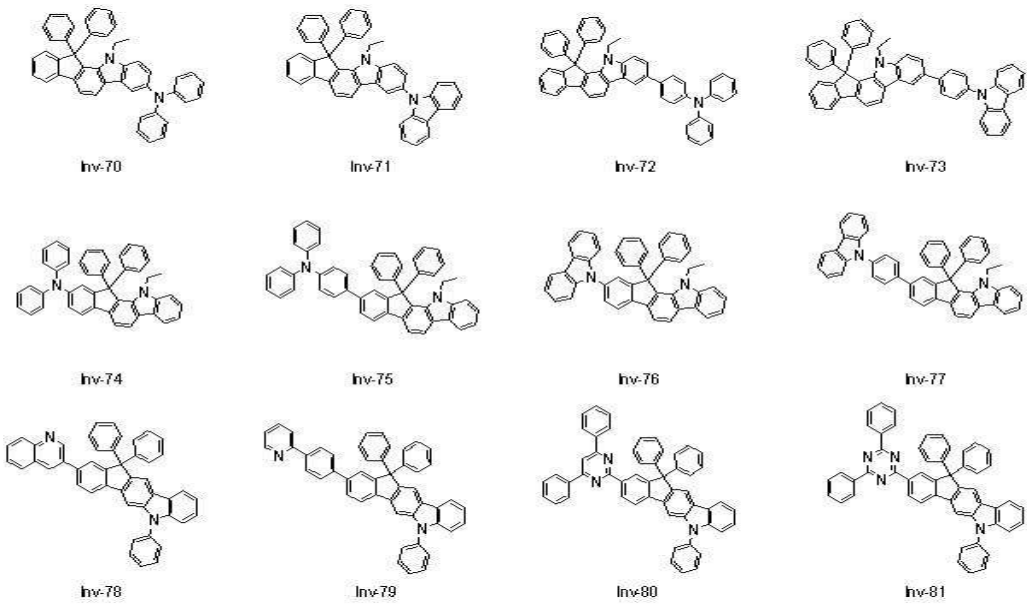
[0037]



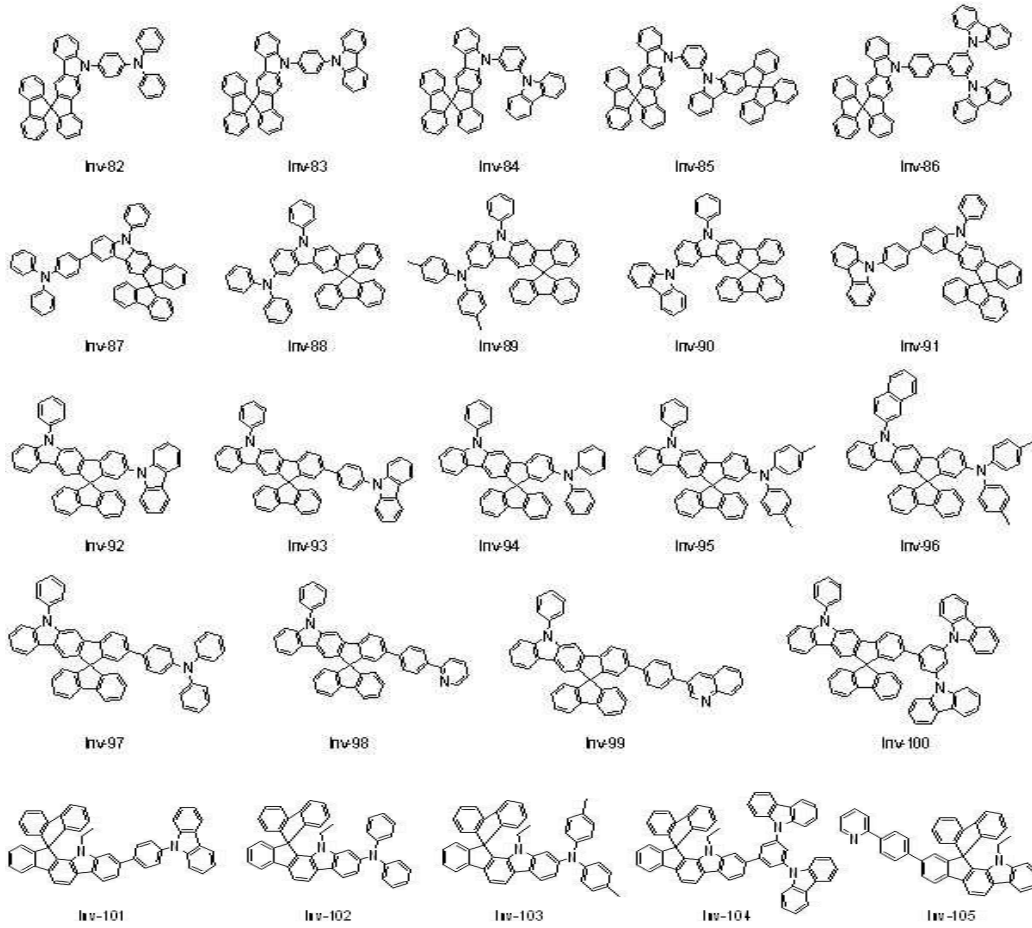
[0038]



[0039]



[0040]

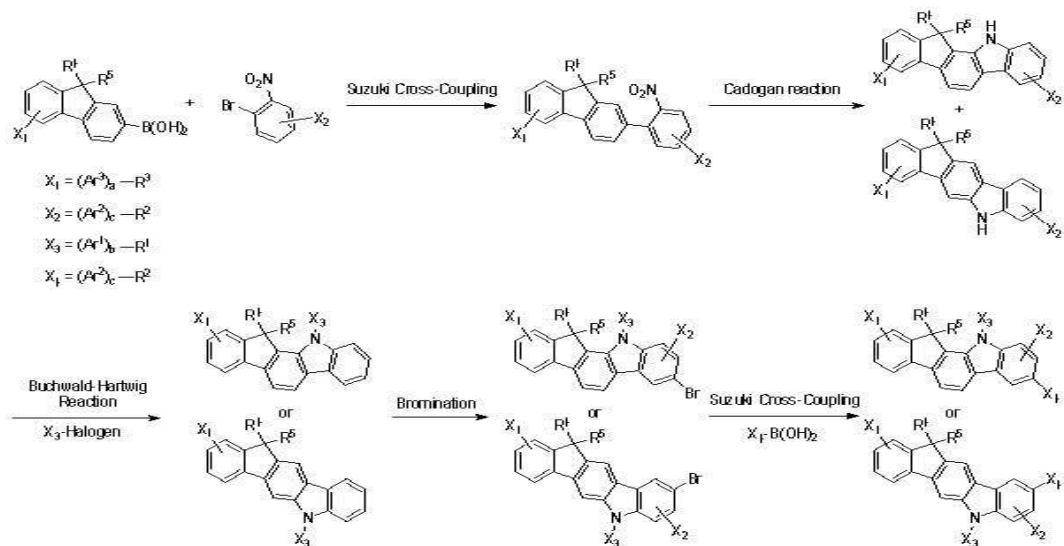


[0041]

[0042]

[0043]

한편, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 아래와 같은 방법으로 합성 할 수 있으나, 이에 한정 되지는 않는다.



[0044]

[0045]

본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것이 특징인 유기 발광 소자를 제공한다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 단독 또는 복수로 포함될 수 있고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및/또는 화학식 4로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0046]

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 정공주입층, 정공수송층 및 발광층 중 어느 하나

이상일 수 있다. 본 발명에서 발광층은 인광 게스트 재료 또는 형광성 게스트 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 청색, 녹색, 및/또는 적색의 인광 호스트 또는 형광 호스트, 또는 정공수송 물질, 또는 정공전달 물질로서 유기 발광 소자에 포함될 수 있다. 이러한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 높은 유리 전이 온도(150°C 이상)를 가지고 있어, 이러한 화합물을 유기 발광 소자의 유기물층으로 사용할 경우 유기 발광 소자 내에서 결정화가 일어나는 것이 최소화되기 때문에 유기 발광 소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 수명 또한 향상시킬 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 유기 발광 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 이때 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것이다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.

[0048] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수 있다.

[0049] 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 상기 유기물층은 진공 증착 법이나 용액 도포 법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

[0050] 본 발명의 유기 발광 소자는, 유기물 층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0051] 예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

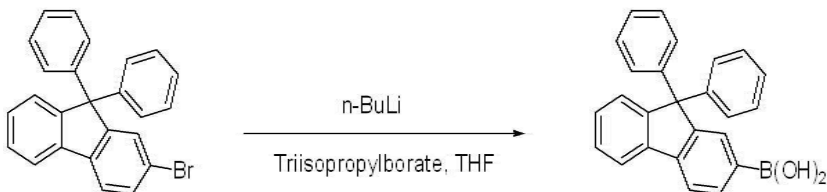
[0052] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0053] 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.

[0054] 또한, 상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자전달층 및 전자 주입층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[0055] 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.

[0056] [합성예 1 : 9,9-diphenyl-9H-fluoren-2-ylboronic acid의 합성]



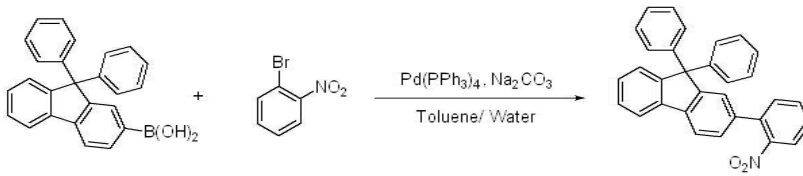
[0057]

[0058] 2-bromo-9,9-diphenyl-9H-fluorene 15g (37.7539 mmol)을 THF 200 ml에 용해 시킨 후 -78°C에서 n-BuLi(1.6M in hexane) 3.14g (49.0800 mmol) 을 넣은 후 온도를 유지하면서 1시간 교반하였다. 1시간 경과 후 Triisopropylborate 9.13g (49.0800 mmol) 을 넣은 후 6시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 종료 후 1N HCl 100 ml를 첨가 시킨 후 30분간 교반하고 추출 및 농축하고 Hexane에서 고체화하고 건조시켜 목적 화합물인 9,9-diphenyl-9H-fluoren-2-ylboronic acid 9g (수율 66%) 획득하였다.

[0059] GC-Mass (이론치: 362.23g/mol, 측정치: 362g/mol)

[0060]

[0061] [합성예 2 : 2-(2-nitrophenyl)-9,9-diphenyl-9H-fluorene의 합성]

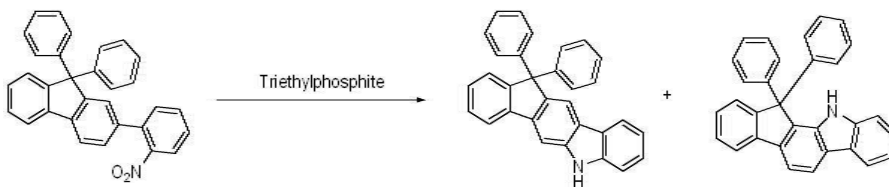


[0062]

[0063] 합성예 1에서 합성한 9,9-diphenyl-9H-fluorene-2-ylboronic acid 9g (24.8461 mmol) 과 2-bromonitrobenzene 5.02g (24.8461 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.9g (0.7454 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 충전 하에 Toluene 120ml에 용해시킨 후, Sodium Carbonate 7.9g (74.5383 mmol)을 녹인 수용액 40ml를 첨가시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 Hexane: MC = 4: 1 (v:v)으로 컬럼 크로마토그래피를 진행하여, 2-(2-nitrophenyl)-9,9-diphenyl-9H-fluorene 9.2g(수율 84%)을 획득하였다.

[0064] GC-Mass (이론치: 439.50g/mol, 측정치: 439g/mol)

[0065] [합성예 3 : 11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole의 합성]



[0066]

[0067] 합성예 2에서 합성한 2-(2-nitrophenyl)-9,9-diphenyl-9H-fluorene 3g (6.8259 mmol)을 Triethylphosphite 11.34g (68.2590 mmol)에 용해시킨 후 질소 하에서 12시간 환류 교반하였다. 반응 종료 후 Vacuum Distillation으로 미반응 Triethylphosphite를 제거 하고, Hexane : MC = 4 : 1 (v/v)으로 컬럼하여 목적 화합물인 11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 0.6g (수율 21.5%) 및 12,12-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole 0.6g (수율 21.5%)을 획득하였다.

[0068] GC-Mass (이론치: 407.51g/mol, 측정치: 407g/mol)

[0069] [실시예 1 : Inv-3의 합성]

[0070] 합성예 3에서 합성한 11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (12.2696 mmol) 과 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 4.74g (14.7235 mmol) Sodium *t*-butoxide 3.54g (36.8088 mmol), Tritertbutylphosphine 0.15g (0.7362 mmol)을 Toluene 50ml에 용해시키고, Pd₂(dba)₃ 0.35g (0.36 mmol)을 넣은 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 및 Silicagel filter 하고 Hexane : MC = 4 : 1 (v/v)으로 컬럼하여 목적 화합물인 Inv-3 5.2g (수율 65 %)을 획득하였다.

[0071] GC-Mass (이론치: 648.79g/mol, 측정치: 648g/mol)

[0072] [실시예 2 : Inv-6의 합성]

[0073] 합성예 3 에서 합성한 11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (12.2696 mmol)과 4-bromo-N,N-diphenylaniline 4.77g (14.7235 mmol)을 넣어 준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-6 6.1g (수율 76%)을 획득하였다.

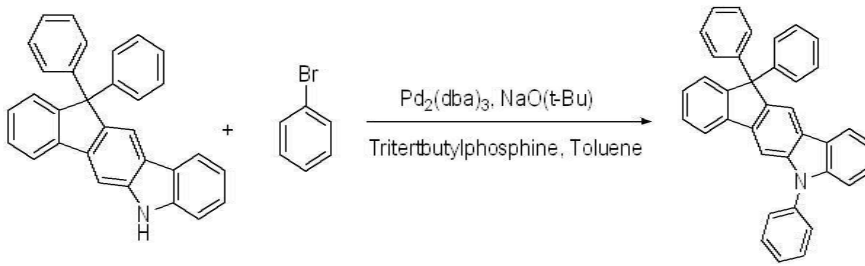
[0074] GC-Mass (이론치: 650.81g/mol, 측정치: 650g/mol)

[0075] [실시예 3 : Inv-13의 합성]

[0076] 합성예 3 에서 합성한 11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (12.2696 mmol)과 4,4'-dibromobiphenyl 1.72g (5.5213 mmol)을 넣어 준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-13 4.2g (수율 78%)을 획득하였다.

[0077] GC-Mass (이론치: 965.19g/mol, 측정치: 965g/mol)

[0078] [합성예 4 : 5,11,11-triphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole의 합성]

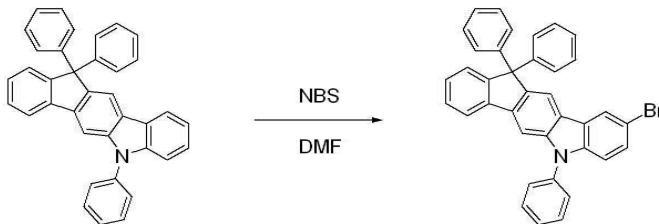


[0079]

[0080] 합성예 3 에서 합성한 11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 1.87g (4.5884 mmol)과 bromobenzene 0.79g (5.9655 mmol), Sodium *t*-butoxide 1.15g (13.7652 mmol), Tritertbutylphosphine 0.05g (0.24 mmol)을 Toluene 25ml에 용해 시킨 후 Pd₂(dba)₃ 0.12g (0.12 mmol)을 넣은 후 12시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 메틸렌클로라이드로 추출 하고 Silicagel filter하고 Hexane : MC = 4 : 1 (v/v)으로 컬럼 하여 목적 화합물인 5,11,11-triphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 1.66g (수율 85.8 %)을 획득하였다.

[0081] GC-Mass (이론치: 483.60g/mol, 측정치: 483g/mol)

[0082] [합성예 5 : 2-bromo-5,11,11-triphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 의 합성]

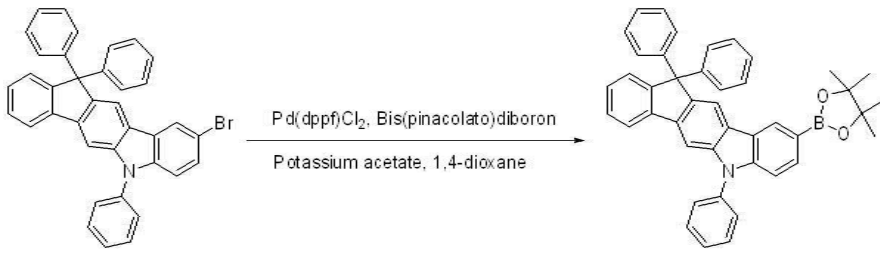


[0083]

[0084] 합성예 4 에서 합성한 5,11,11-triphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 1.66g (3.4326 mmol)을 *N,N*-Dimethylformamide 30ml에 용해시켰다. 40°C로 가열 교반 후 *N*-bromosuccinimide 0.61g (3.4326 mmol)을 넣은 후 2시간 동안 온도를 유지하면서 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수 80ml를 첨가시킨 후 생성된 고체를 Filter 하고 소량의 Methanol로 Washing한 후 건조하여 목적 화합물인 2-bromo-5,11,11-triphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 1.5g (수율 78%)을 획득하였다.

[0085] GC-Mass (이론치: 562.50g/mol, 측정치: 562g/mol)

[0086] [합성예 6 : 5,11,11-triphenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole의 합성]



[0087]

[0088]

합성예 5에서 합성한 2-bromo-5,11,11-triphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (8.8 mmol)과 Pd(dppf)Cl₂ 0.19g (0.2664 mmol), Bis(pinacolato)diboron 2.7g (10.656 mmol), Potassium acetate 2.61g (26.64 mmol)을 1,4-다이옥산(dioxane) 50ml에 용해시켰다. 반응물을 6시간 동안 환류 교반한 후 디클로로메탄과 증류수로 3회 추출하였다. 컬럼 크로마토그래피 Hex:EA = 9 : 1 (v:v)로 컬럼하여 목적 화합물인 5,11,11-triphenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 4.2g (수율 76%)을 획득하였다.

[0089]

GC-Mass (이론치: 609.56g/mol, 측정치: 609g/mol)

[0090]

[실시예 4 : Inv-16의 합성]

[0091]

합성예 5에서 합성한 2-bromo-5,11,11-triphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (12.2696 mmol)과 합성예 6에서 합성한 5,11,11-triphenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 8.97g (14.7235 mmol)을 넣은 후 합성예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-16 7.2g (수율 61%)을 획득하였다.

[0092]

GC-Mass (이론치: 965.19g/mol, 측정치: 965g/mol)

[0093]

[실시예 5 : Inv-23의 합성]

[0094]

합성예 6에서 합성한 5,11,11-triphenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (8.2626 mmol)과 4-bromo-N,N-diphenylaniline 3.21g (9.5151 mmol)을 넣은 후 실시예 4와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-23 4.1g (수율 68%)을 획득하였다.

[0095]

GC-Mass (이론치: 726.90g/mol, 측정치: 726g/mol)

[0096]

[실시예 6 : Inv-29의 합성]

[0097]

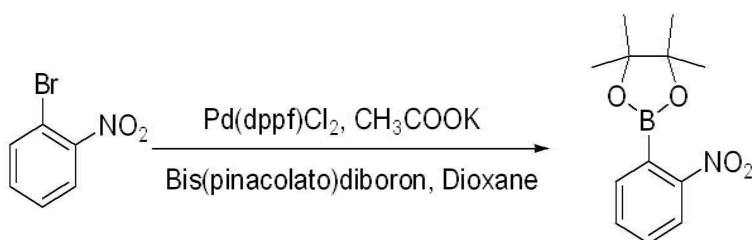
합성예 6에서 합성한 5,11,11-triphenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (8.2626 mmol)과 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 3.07g(9.5151 mmol)을 넣은 후 실시예 4와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-29 4.1g (수율 68%)을 획득하였다.

[0098]

GC-Mass (이론치: 724.89 g/mol, 측정치: 724 g/mol)

[0099]

[합성예 7: 4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolane 의 합성]



[0100]

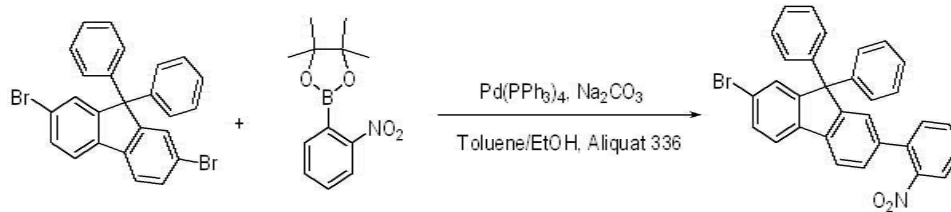
[0101]

2-Bromonitrobenzene 20g (99.00 mmol)과 Pd(dppf)Cl₂ 2.2g (2.9702 mmol), Bis(pinacolato)diboron 30.17g

(118.8059 mmol), Potassium acetate 29.15g (297.0147 mmol)을 1,4-다이옥산(dioxane) 500ml에 용해 시킨 후 합성에 6과 동일한 방법으로 합성하여 4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolane 18g (수율 75%)을 획득하였다.

[0102] GC-Mass (이론치: 249.07g/mol, 측정치: 249g/mol)

[0103] [합성예 8 : 2-bromo-7-(2-nitrophenyl)-9,9-diphenyl-9H-fluorene의 합성]

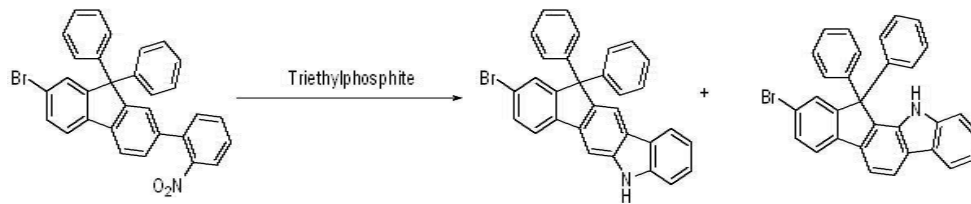


[0104]

[0105] 2,7-dibromo-9,9-diphenyl-9H-fluorene 10g (21 mmol)과 합성에 7에서 합성한 4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolane 4.18g (16.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.58g (0.5 mmol), Sodium Carbonate 3.56g (33.6 mmol)을 넣은 후 Toluene 100ml 및 Ethanol 40 ml에 현탁 후 12시간 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 및 Silcagel filter하고, Hexane:MC = 4:1 (v/v)으로 컬럼하여 목적 화합물인 2-bromo-7-(2-nitrophenyl)-9,9-diphenyl-9H-fluorene 4.9g (수율 56%)을 획득하였다.

[0106] GC-Mass (이론치: 518.40g/mol, 측정치: 518g/mol)

[0107] [합성예 9 : 9-bromo-11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 및 2-bromo-12,12-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole의 합성]

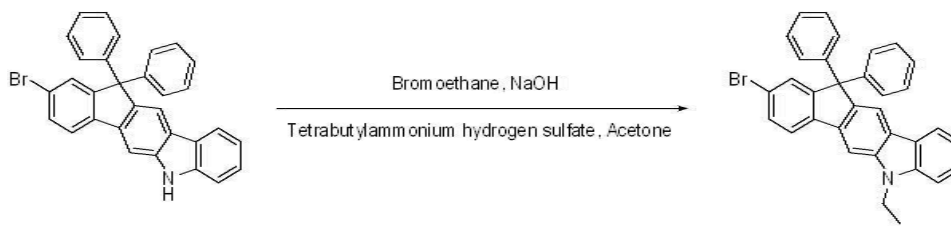


[0108]

[0109] 합성예 8 에서 합성한 화합물 2-bromo-7-(2-nitrophenyl)-9,9-diphenyl-9H-fluorene 3g (5.79 mmol)을 Triethylphosphite 9.65g (57.9 mmol)을 넣은 후 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 9-bromo-11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 0.9g (수율 32%) 및 2-bromo-12,12-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole 0.9g (수율 32%)을 획득하였다.

[0110] GC-Mass (이론치: 486.40g/mol, 측정치: 486g/mol)

[0111] [합성예 10 : 9-bromo-5-ethyl-11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 의 합성]



[0112]

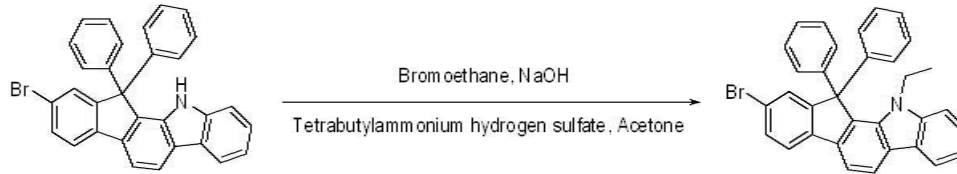
[0113] 합성예 9에서 합성한 9-bromo-11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 5g (10.28 mmol)과 NaOH 0.82g (20.56 mmol), Tetrabutylammonium hydrogensulfate 0.1g (0.31 mmol)을 Acetone 50ml에 용해시킨 후 Bromoethane 2.24g (20.56 mmol)을 첨가하고 12시간 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수 100ml를 첨가하고 Ethyl Acetate로 추출하여 Hexane : EA = 9 : 1 (v/v)으로 컬럼 하여 목적화합물인 9-bromo-5-ethyl-11,11-

diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 4.6g (수율 87%)을 획득하였다.

[0114] GC-Mass (이론치: 514.45g/mol, 측정치: 514g/mol)

[0115]

[0116] **[합성예 11 : 2-bromo-11-ethyl-12,12-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole의 합성]**



[0117]

[0118] 합성예 9에서 합성한 2-bromo-12,12-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole 5g (10.28 mmol)을 넣은 후 합성예 10과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 2-bromo-11-ethyl-12,12-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole 4.3g (수율 81%)을 획득하였다.

[0119] GC-Mass (이론치: 514.45g/mol, 측정치: 514g/mol)

[0120] **[실시예 7 : Inv-34의 합성]**

[0121] 합성예 10 에서 합성한 화합물 9-bromo-5-ethyl-11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 4g (7.78 mmol) 과 Diphenylamine 1.58g (9.33 mmol)을 넣은 후 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-34 3g (수율 64%)을 획득하였다.

[0122] GC-Mass (이론치: 602.76g/mol, 측정치: 602g/mol)

[0123] **[실시예 8 : Inv-39의 합성]**

[0124] 합성예 10 에서 합성한 화합물 9-bromo-5-ethyl-11,11-diphenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole 4g (7.78 mmol)과 Carbazole 1.56g (9.33 mmol)을 넣은 후 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-39 3.4g (수율 73%)을 획득하였다.

[0125] GC-Mass (이론치: 600.75g/mol, 측정치: 600g/mol)

[0126] **[실시예 9 : Inv-75의 합성]**

[0127] 합성예 11 에서 합성한 2-bromo-11-ethyl-12,12-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole 4g (7.78 mmol)과 4-(diphenylamino)phenylboronic acid 2.7g (9.33 mmol)을 넣은 후 합성예 2와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-75 4.7g (수율 89%)을 획득하였다.

[0128] GC-Mass (이론치: 678.86g/mol, 측정치: 678g/mol)

[0129] **[실시예 10~18] 녹색 발광층으로 사용한 유기 발광 소자**

[0130] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å의 두께로 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 세정 한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

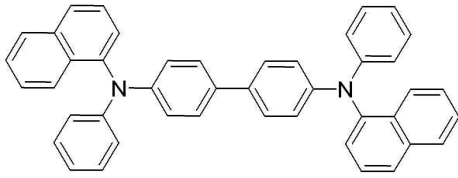
[0131] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 NPB(40nm)/Inv + 10%Ir(ppy)₂(acac)(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(40nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성 한 다음 이들의 발광 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 여기서, Inv에 적용되는 화합물은 하기 표 1과 같다.

[0132] [비교예 1]

[0133] 상기 실시예 1에서 준비된 전극 위에 NPB(40nm)/CBP + 10%Ir(ppy)₂(acac)(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(40nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성한 다음 실시예 1과 동일하게 발광 특성을 평가하였다.

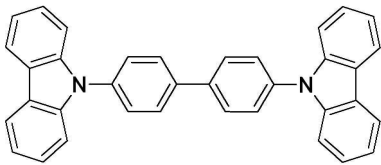
[0134] 상기 NPB, CBP 및 Ir(ppy)₂(acac), BCP의 구조는 아래와 같다.

[0135] NPB



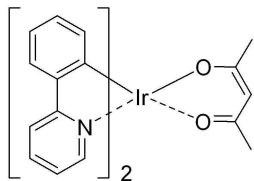
[0136]

[0137] CBP



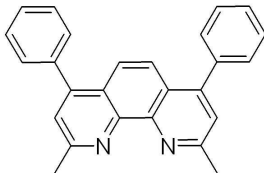
[0138]

[0139] Ir(ppy)₂(acac)



[0140]

[0141] BCP



[0142]

표 1

[0143]	전압(V)	휘도(cd/m ²)	Color	효율(cd/A)
Inv-3(실시예 10)	6.32	193	녹색	19.3
Inv-6(실시예 11)	6.51	184	녹색	18.4
Inv-13(실시예 12)	6.82	178	녹색	17.8
Inv-16(실시예 13)	6.64	181	녹색	18.1
Inv-23(실시예 14)	6.14	197	녹색	19.7
Inv-29(실시예 15)	6.28	194	녹색	19.4
Inv-34(실시예 16)	6.97	182	녹색	18.2
Inv-39(실시예 17)	6.86	183	녹색	18.3
Inv-75(실시예 18)	7.14	181	녹색	18.1
비교예 1	7.94	174	녹색	17.4

[0144] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 사용한 유기 발광 소자(실시예 10~18)는 종래 CBP를 사용한 유기 발광 소자(비교예 1)보다 전압 및 효율면에서 월등한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0145] [실시예 19~20] 적색 발광층으로 사용한 유기 발광 소자

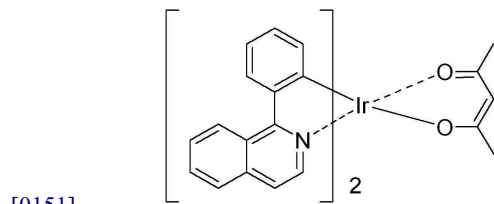
[0146] 상기 실시예 1에서 준비된 전극 위에 DS-205(60nm)/NPB(15nm)/Inv + 5% Ir(piq)2(acac)(30nm)/BCP(15nm)/Alq3(15 nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성한 다음 실시예 1과 동일하게 발광 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다. 여기서, Inv에 적용되는 화합물은 하기 표 2과 같다.

[0147] [비교예 2]

[0148] 상기 실시예 1에서 준비된 전극 위에 DS-205(60nm)/NPB(15nm)/CBP + 5% Ir(piq)2(acac)(30nm)/BCP(15nm)/Alq3(15 nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성한 다음 실시예 1과 동일하게 발광 특성을 평가하였다.

[0149] 상기 Ir(piq)2(acac)의 구조는 아래와 같다.

[0150] Ir(piq)2(acac)



[0151]

표 2

	전압(V)	휘도(cd/m ²)	Color	효율(cd/A)
Inv-13 (실시예 19)	4.8	71	빨강	7.1
Inv-16 (실시예 20)	4.7	76	빨강	7.6
비교예 2	5.4	64	빨강	6.4

[0152]

[0153] [실시예 21~22] 정공 수송 및 전달층으로 사용한 유기 발광 소자

[0154] 상기 실시예 1에서 준비된 전극 위에 Inv(40nm)/CBP + 10%Ir(ppy)2(acac)(20nm)/BCP(10nm)/Alq3(40 nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 발광 소자를 구성한 다음 실시예 1과 동일하게 발광 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다. 여기서, Inv에 적용되는 화합물은 하기 표 3과 같다.

[0155] [비교예 3]

[0156] 상기 실시예 1에서 준비된 전극 위에 NPB(40nm)/CBP + 10%Ir(ppy)2(acac)(20nm)/BCP(10nm)/Alq3(40 nm)/LiF(1nm)/Al 순으로 적층하여 발광 소자를 구성한 다음 실시예 1과 동일하게 발광 특성을 평가하였다.

표 3

	전압(V)	휘도(cd/m ²)	Color	효율(cd/A)
Inv-13 (실시예 21)	5.67	194	녹색	19.4
Inv-16 (실시예 22)	5.63	191	녹색	19.1
비교예 3	7.94	174	녹색	17.4

[0157]

[0158] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 유기 발광 소자의 발광층으로 사용 하였을 경우(실시예 10~20)는 종래 CBP를 유기 발광 소자의 발광층으로 사용했을 경우(비교예 1 및 2)보다 효율 및 전압 면에서 월등한 성능을 나타내며, 정공 수송 및 전달층으로 사용 하였을 경우(실시예 21~22)에도 NPB(비교예 3)보다 전압 및 효율 면에서 월등한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0159] 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 범위에 속하는 것은 당연하다.

专利名称(译)	新型有机化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020110021487A	公开(公告)日	2011-03-04
申请号	KR1020090079311	申请日	2009-08-26
[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	SHIN CHANG JU 신창주 KIM TAE HYUNG 김태형 HONG JIN SEOK 홍진석 KIM KYOUNG SOO 김경수		
发明人	신창주 김태형 홍진석 김경수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0072 C09B57/00 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/0085 C07D209/94 C09K11/06 C09K2211/185		
代理人(译)	JE讨好		
其他公开文献	KR101063940B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供有机化合物，以应用于磷光主体材料，荧光主体材料，空穴注入材料或空穴传输材料，以降低驱动电压，并提高发光效率，亮度，热稳定性和寿命。组成：有机化合物由化学式1表示。有机发光装置包括正电极，负电极和介于正电极和负电极之间的有机材料层。单层或更有有机层中的至少一层是包含由化学式1表示的化合物的有机层。

