(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0008357
(43) 공개일자 2012년01월30일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0069169
(22) 출원일자 2010년07월16일
심사청구일자 2010년07월16일

(71) 출원인
삼성모바일디스플레이주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(72) 발명자
이정인
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
곽윤현
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 덴드리머 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요 약

덴드리머 및 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자가 제시된다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

양승각

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

김희연

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

이재용

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

특허청구의 범위

청구항 1

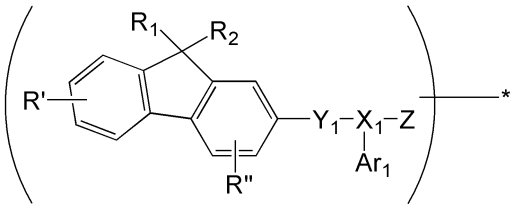
코어 유닛, 브릿지 유닛 및 덴드론 유닛을 포함하는 덴드리머로서,

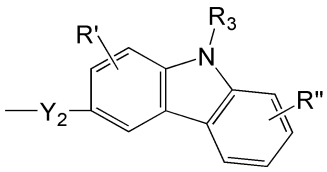
상기 코어 유닛이 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 3가 내지 4가의 작용기를 포함하고,

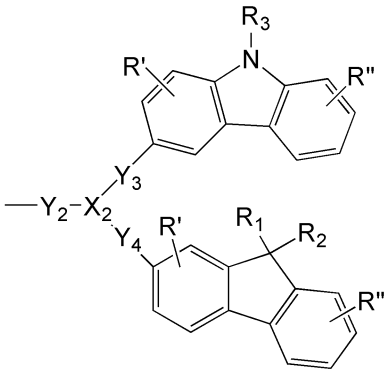
상기 브릿지 유닛이 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 내지 3가의 작용기를 포함하고,

상기 덴드론 유닛이 하기 화학식 1로 표시되는 1가의 플루오렌계 작용기를 포함하는 덴드리머:

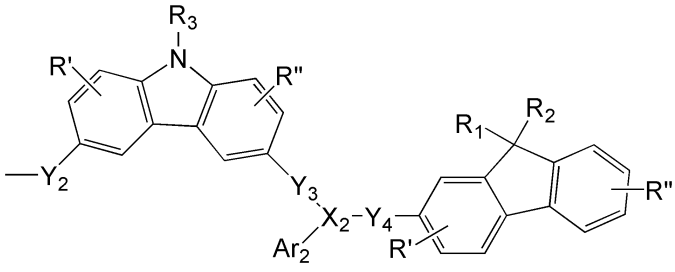
<화학식 1>







상기 화학식 1 중, Z는 , 및



로 이루어진 군으로부터 선택되고,

Ar_1 및 Ar_2는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 질소(N), 붕소(B) 및 인(P)으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

Y_1, Y_2, Y_3 및 Y_4는 서로 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50} 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R_1, R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R′ 및 R″은 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″ 중 서로 인접된 2개 이상은 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고,

*는 Ar_1, Z 및 플루오렌기 중 어느 하나가 브릿지 유닛과 결합하는 사이트이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ar_1 및 Ar_2는 서로 독립적으로 페닐기, 할로페닐기, 시아노페닐기, 페녹시페닐기, C_1-C_{15}알킬 페닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 페닐기, C_1-C_{15}알콕시 페닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 페닐기, C_5-C_{15}아릴 페닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 페닐기, 나프틸기, 할로나프틸기, 시아노나프틸기, 페녹시나프틸기, C_1-C_{15}알킬 나프틸기, 디(C_1-C_{15}알킬) 나프틸기, C_1-C_{15}알콕시 나프틸기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 나프틸기, C_5-C_{15}아릴 나프틸기, 디(C_5-C_{15}아릴) 나프틸기, 안트릴기, 할로안트릴기, 시아노안트릴기, 페녹시안트릴기, C_1-C_{15}알킬 안트릴기, 디(C_1-C_{15}알킬) 안트릴기, C_1-C_{15}알콕시 안트릴기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 안트릴기, C_5-C_{15}아릴 안트릴기, 디(C_5-C_{15}아릴) 안트릴기, 페난트릴기, 할로페난트릴기, 시아노페난트릴기, 페녹시페난트릴기, C_1-C_{15}알킬 페난트릴기, 디(C_1-C_{15}알킬) 페난트릴기, C_1-C_{15}알콕시 페난트릴기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 페난트릴기, C_5-C_{15}아릴 페난트릴기, 디(C_5-C_{15}아릴) 페난트릴기, 플루오레닐기, 할로플루오레닐기 , 시아노플루오레닐기, 페녹시플루오레닐기, C_1-C_{15}알킬 플루오레닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 플루오레닐기, C_1-C_{15}알콕시 플루오레닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 플루오레닐기, C_5-C_{15}아릴 플루오레닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 플루오레닐기, 피리딜기, 할로피리딜기, 시아노피리딜기, 페녹시피리딜기, C_1-C_{15}알킬 피리딜기, 디(C_1-C_{15}알킬) 피리딜기, C_1-C_{15}알콕시 피리딜기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 피리딜기, C_5-C_{15}아릴 피리딜기, 디(C_5-C_{15}아릴) 피리딜기, 피레닐기, 할로피레닐기, 시아노피레닐기, 페녹시피레닐기, C_1-C_{15}알킬 피레닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 피레닐기, C_1-C_{15}알콕시 피레닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 피레닐기, C_5-C_{15}아릴 피레닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 피레닐기, 페난트롤리닐기, 할로페난트롤리닐기, 시아노페난트롤리닐기, 페녹시페난트롤리닐기, C_1-C_{15}알킬 페난트롤리닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 페난트롤리닐기, C_1-C_{15}알콕시 페난트롤리닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 페난트롤리닐기, C_5-C_{15}아릴 페난트롤리닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 페난트롤리닐기, 퀴놀리닐기, 할로퀴놀리닐기, 시아노퀴놀리닐기, 페녹시퀴놀리닐기, C_1-C_{15}알킬 퀴놀리닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 퀴놀리닐기, C_1-C_{15}알콕시 퀴놀리닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 퀴놀리닐기, C_5-C_{15}아릴 퀴놀리닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 퀴놀리닐기, 카바졸릴기, 할로카바졸릴기, 시아노카바졸릴기, 페녹시카바졸릴기, C_1-C_{15}알킬 카바졸릴기, 디(C_1-C_{15}알킬) 카바졸릴기, C_1-C_{15}알콕시 카바졸릴기, 디(C_1-C_{15}알콕시 카바졸릴기), C_5-C_{15}아릴 카바졸릴기 및 디(C_5-C_{15}아릴) 카바졸릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ar_1 및 Ar_2는 서로 독립적으로 페닐기, 할로페닐기, 시아노페닐기, 비페닐기, 디메틸플루오레닐기, 카바졸릴기 및 디페닐카바졸릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X_1 및 X_2는 질소(N)인 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Y_1, Y_2, Y_3 및 Y_4는 서로 독립적으로 단일결합, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, 메틸비페닐기, 에틸비페닐기, 메톡시비페닐기 및 에톡시비페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Y_1, Y_2, Y_3 및 Y_4는 서로 독립적으로 단일결합, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기 및 디페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″은 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, 메틸비페닐기, 에틸비페닐기, 메톡시비페닐기 및 에톡시비페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 8

제1항에 있어서,

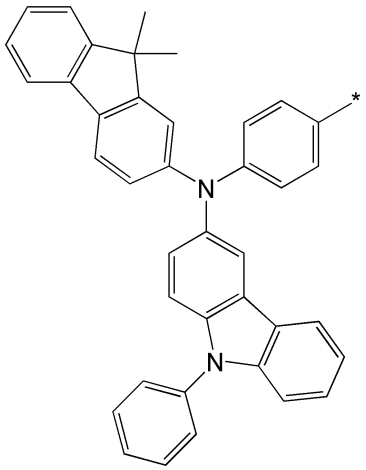
상기 R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″은 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기 및 비페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 9

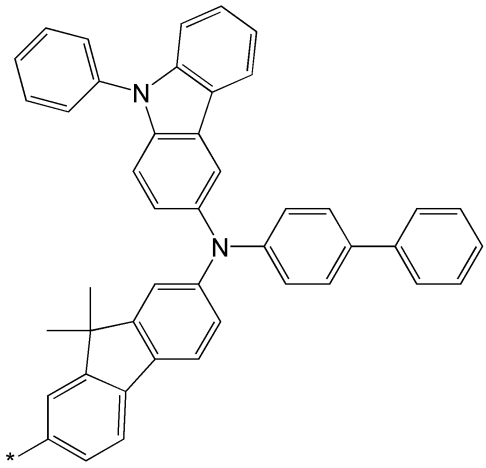
제1항에 있어서,

상기 플루오렌계 작용기가 하기 화학식 2 내지 6으로 표시되는 작용기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리머:

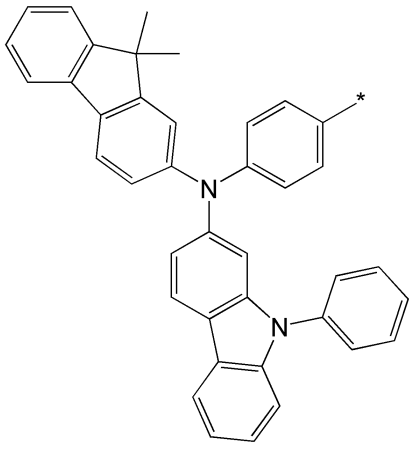
<화학식 2>



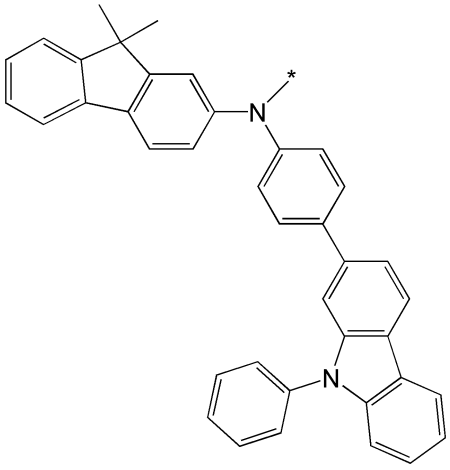
<화학식 3>



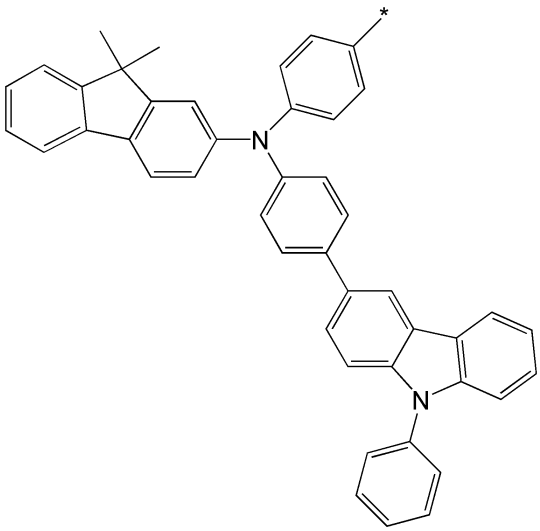
<화학식 4>



<화학식 5>



<화학식 6>



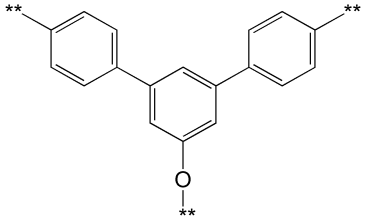
상기 식 중, *는 브릿지 유닛과의 결합사이트이다.

청구항 10

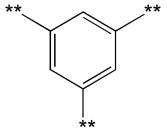
제1항에 있어서,

상기 브릿지 유닛이 하기 화학식 7 내지 10으로 표시되는 작용기 중에서 선택되는 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 덴드리머:

<화학식 7>

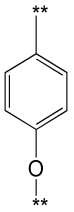


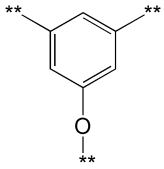
<화학식 8>



<화학식 9>

<화학식 10>





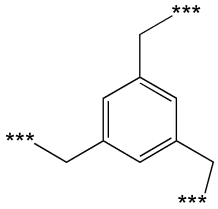
상기 식 중, **는 인접 유닛과의 결합사이트이다.

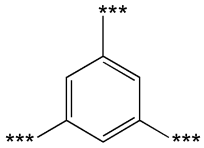
청구항 11

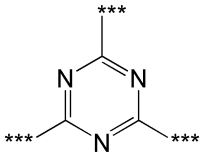
제1항에 있어서,

상기 코어 유닛이 하기 화학식 11 내지 15로 표시되는 작용기 중에서 선택되는 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 덴드리머:

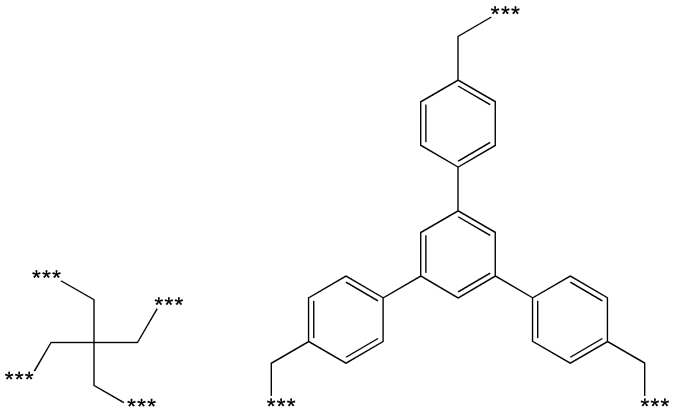
<화학식 11> <화학식 12> <화학식 13>







<화학식 14> <화학식 15>



상기 식 중, ***는 브릿지 유닛과의 결합사이트이다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 덴드리머의 수평균 분자량이 1,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 13

제1항에 있어서,

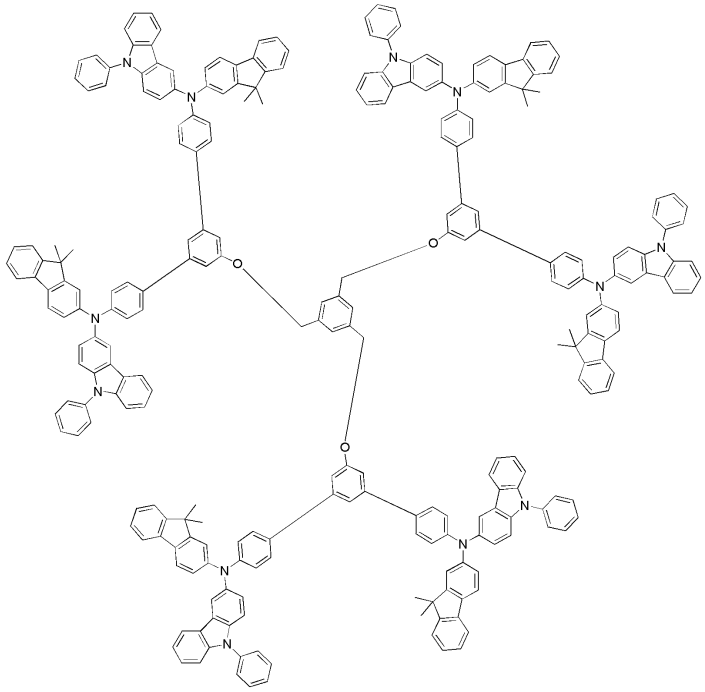
상기 덴드리머가 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 표면 유닛을 상기 덴드론 유닛의 말단 위치에 더 포함하는 것을 특징으로 하는 덴드리머.

청구항 14

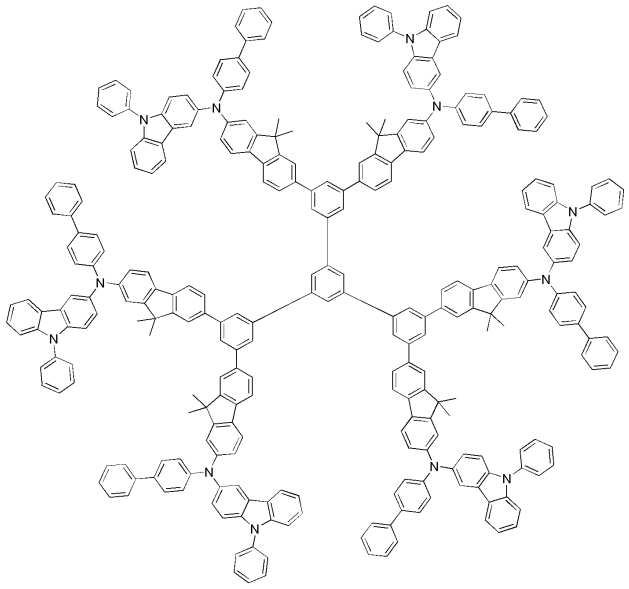
제1항에 있어서,

상기 덴드리머가 하기 덴드리머 1 내지 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택되고 수평균 분자량이 1,000 내지 30,000인 것을 특징으로 하는 덴드리머:

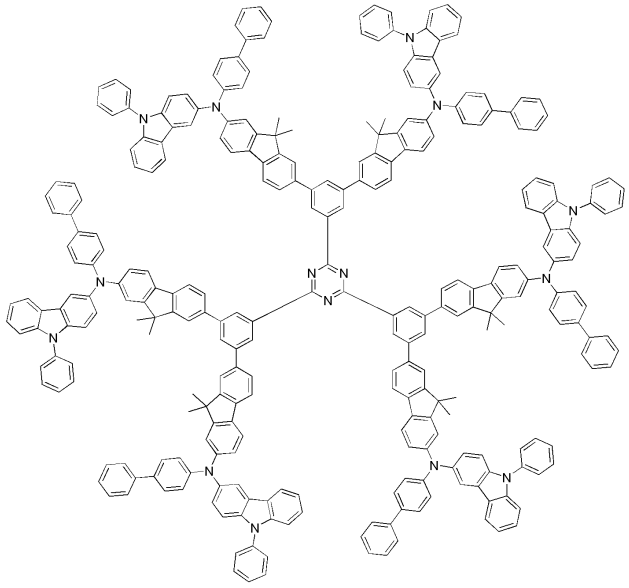
<덴드리머 1>



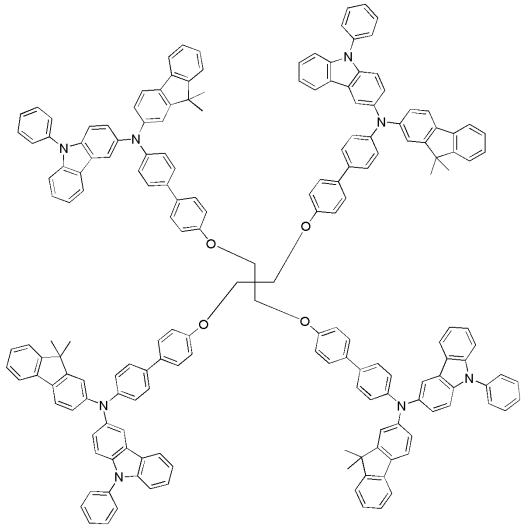
<덴드리머 2>



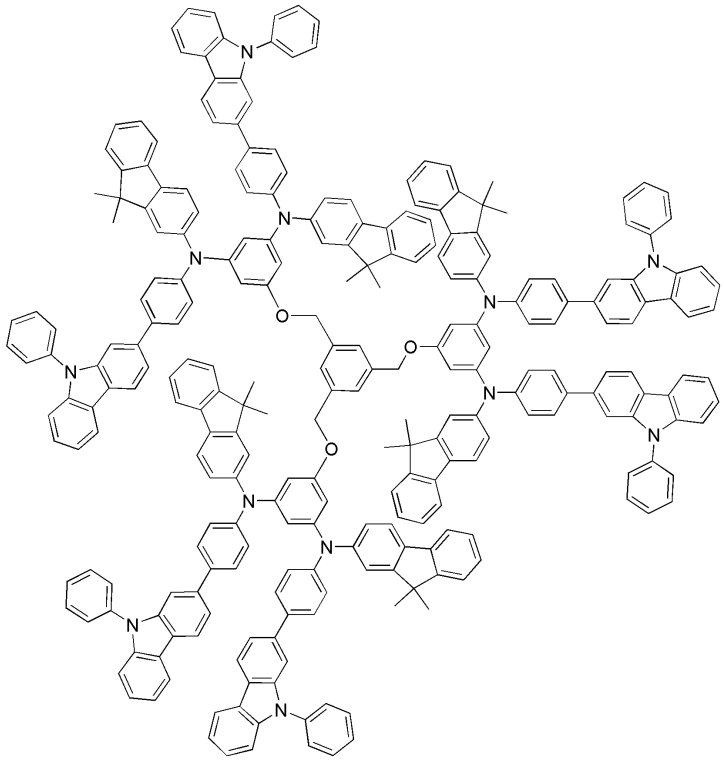
<덴드리머 3>



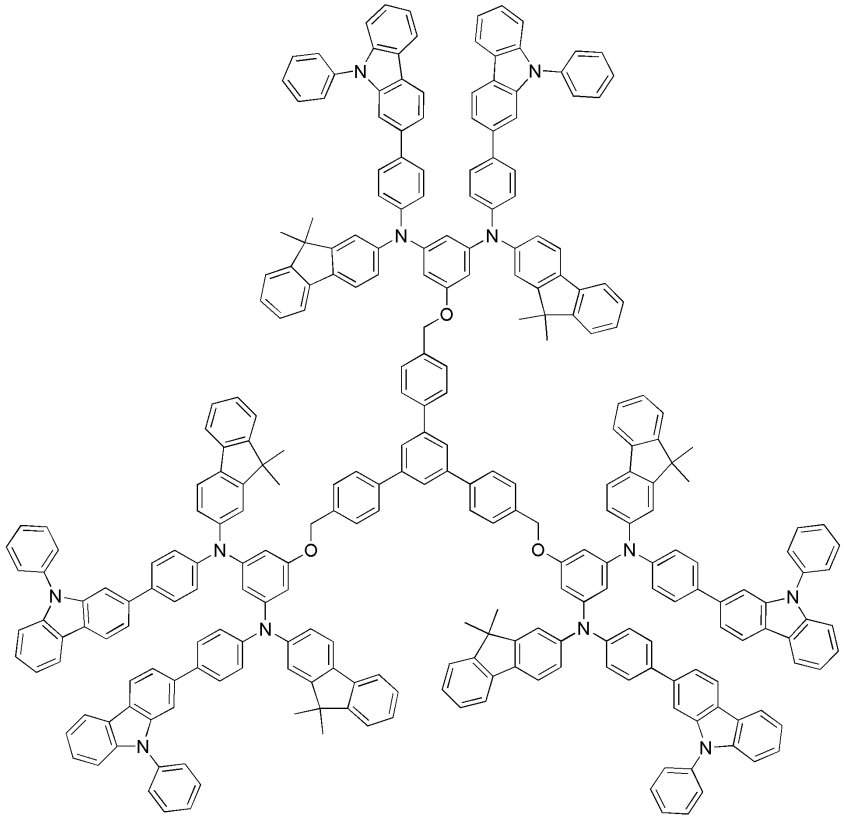
<덴드리머 4>



<덴드리머 5>



<덴드리머 6>



청구항 15

한 쌍의 전극과 이들 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 덴드리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 덴드리머가 녹색 또는 적색 도펀프의 호스트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 덴드리머 및 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적인 유기 발광 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어있고, 이 애노드 상부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

[0003] 유기 발광 소자는 형광 또는 인광 유기막에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 자발광형 디스플레이로서, 경량화, 간소한 부품, 간단한 제작 공정, 고화질 및 고색순도 구현 가능, 저소비전력 소모, 및 동영상의 완벽 구현 등과 같은 다양한 장점들로 인해서 현재 활발한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 유기 발광 소자에 있어서, 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에는 유기 발광층 외에, 정공 주입층 및 정공 수송층과 같은 정공 관련층, 및 전자 수송층 및 전자 주입층과 같은 전자 관련층을 몇 층을 구비 할 수 있다. 상기 정공 관련층 및 전자 관련층 전자나 정공의 전극으로부터의 주입이나 이동도를 조정한다. 또한 애노드는 ITO나 IZO와 같은 무기물이고 거칠기가 높아서 정공 수송층 또는 발광층을 형성하기 전에 정공 주입층을 도입함으로써 애노드의 거칠기를 보완하고, 경우에 따라서 애노드와 화학적 결합 혹은 흡착 등을 향상시키는 기능기를 정공주입층 물질에 도입하여 무기(애노드)-유기(유기층) 계면에서 접착력을 향상시킬 수가 있다. 또한 ITO와 IZO의 일함수와 그 상부에 형성되는 유기층(정공 수송층 또는 발광층)과의 이온화 포텐셜(Ionization potential)의 차이가 커서 정공 주입의 장벽이 생길 경우 정공 주입을 용이하게 하기 위해서 정공 주입층이 제공될 수 있다. 한편 상기 ITO, IZO위에 구비되는 정공 주입층은 버퍼층이라 지칭될 수도 있다.

[0004] 상기 정공 주입층의 물질로는 용액 공정이 가능한 재료가 공정 단가가 낮기 때문에 선호된다. 이러한 물질로는 중 폴리(에틸렌디옥시)티오펜(PEDOT)에 폴리스티렌술폰산(PSS)을 도핑한 PEDOT/PSS와 같은 고분자 물질이 상업적으로 구입 가능하고, 다른 하나는 종래에 발명된 저분자 물질을 일반적인 용매에 녹여 스핀 코팅과 같은 용액 공정을 통해 사용할 수 있다.

[0005] 하지만, PEDOT/PSS 조성물에서 PSS는 전자와의 반응에 의해서 분해되어 설페이트(sulfate) 등과 같은 물질을 방출하여 인접한 유기막, 예를 들면 발광층으로 확산시킬 수 있는데, 이와 같이 정공 주입층으로부터 유래된 물질의 발광층으로의 확산은 엑시톤 소멸(exciton quenching)을 야기하여 유기 발광 소자의 효율 및 수명 저하를 초래한다. 또한, 저분자 물질을 용액 공정으로 사용할 경우, 스핀코팅 이후 재결정이 일어나거나, 고르기(uniformity)가 불균일해 지는 결과를 초래한다.

[0006] 따라서, 유기 용매에 녹아서 용액 공정이 가능하고 ITO와 IZO와의 접착력도 우수한 정공 주입층 물질을 개발하는 것이 필요하며, bulky한 작용기 도입 등으로 스택킹(stacking)을 방지하며 분자량을 늘리는 것이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한 측면은, 우수한 전기적 안정성, 높은 전하 수송 능력 및 높은 발광 능력을 가지는 덴드리머를 제공하는 것이

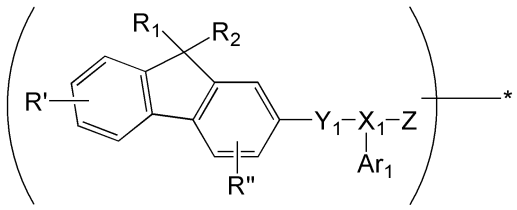
다.

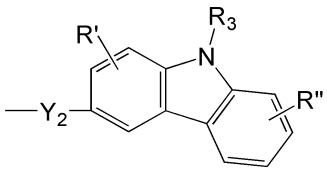
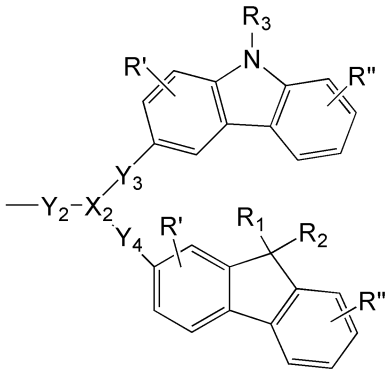
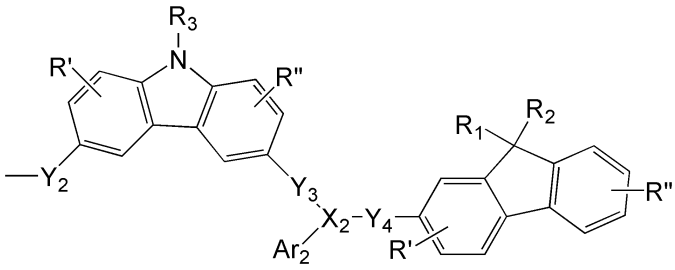
[0008] 다른 측면은 상기 덴드리머를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 한 측면에 따라, 코어 유닛, 브릿지 유닛 및 덴드론 유닛을 포함하고, 상기 코어 유닛은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 3가 내지 4가의 작용기를 포함하고 상기 브릿지 유닛은 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 내지 3가의 작용기를 포함하고 상기 덴드론 유닛은 하기 화학식 1로 표시되는 1가의 플루오렌계 작용기를 포함하는 덴드리머가 제공된다:

[0010] <화학식 1>

[0011] 

[0012] 상기 화학식 1 중, Z는  ,  및  로 이루어진 군으로부터 선택되고, Ar_1 및 Ar_2는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 질소(N), 붕소(B) 및 인(P)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y_1, Y_2, Y_3 및 Y_4는 서로 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50} 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_1, R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R′ 및 R″은 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤

테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″ 중 서로 인접된 2개 이상은 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, *는 Ar_1, Z 및 플루오렌기 중 어느 하나가 브릿지 유닛과 결합하는 사이트이다.

[0013] 상기 덴드리머의 수평균 분자량은 1,000 내지 100,000일 수 있다.

[0014] 상기 덴드리머는 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 표면 유닛을 상기 덴드론 유닛의 말단 위치에 더 포함할 수 있다.

[0015] 다른 측면에 따라, 한 쌍의 전극과 이들 사이에 개재된 유기막을 포함하고 상기 유기막이 상기 설명한 덴드리머를 포함하는 유기 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0016] 한 측면에 따른 신규한 덴드리머는 전기적인 안정성, 전하 수송 능력 및 발광 능력이 우수하고, 유기 용매에 용해되어 정공 주입층 또는 정공 수송층을 형성함으로써 용이하게 유기 발광 소자를 제조할 수 있다.

[0017] 다른 측면에 따라 상기 신규한 덴드리머를 이용하여 제조된 유기 발광 소자는 발광 효율 및 휘도가 우수하다.

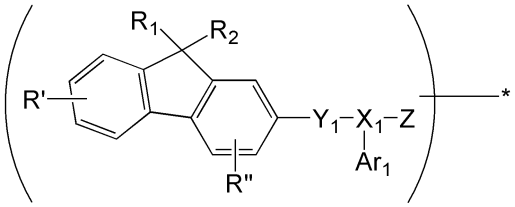
도면의 간단한 설명

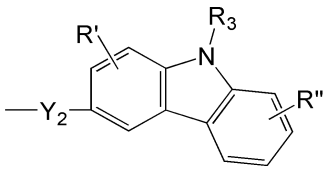
[0018] 도 1은 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 나타낸 도면이다.

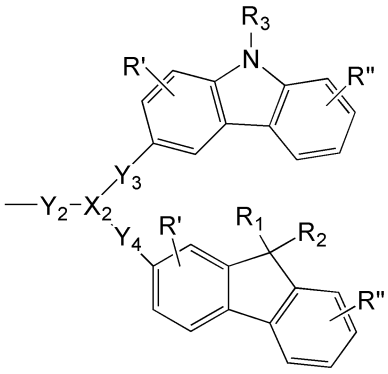
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 한 측면에 따른 덴드리머는 코어 유닛, 브릿지 유닛 및 덴드론 유닛을 포함하고, 상기 코어 유닛은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 3가 내지 4가의 작용기를 포함하고 상기 브릿지 유닛은 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 내지 3가의 작용기를 포함하며 상기 덴드론 유닛은 하기 화학식 1로 표시되는 1가의 플루오렌계 작용기를 포함할 수 있다:

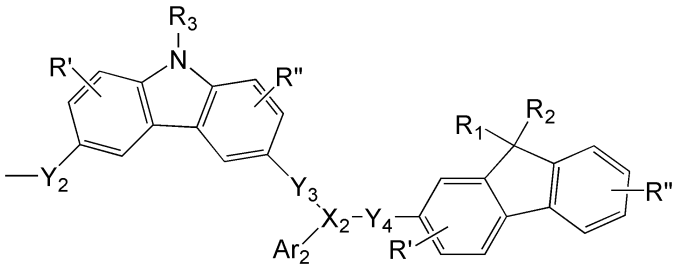
[0020] <화학식 1>

[0021] 

[0022] 상기 화학식 1 중, Z는 

, 

및



로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 단, Z가 브릿지 유닛과 결합하는 경우에 Z는 2가의 산화상태를 가지는 것일 수 있다. 이하 Z가 브릿지 유닛과 결합하는 경우에는 2가의 산화상태를 가지는 것으로 고려한다.

[0023] 덴드리머란, 코어(core) 유닛으로부터 나뭇가지 모양의 일정한 단위 구조가 규칙적으로 반복되어 뻗어 나오는 구조의 물질을 의미한다. 덴드리머는 전체 구형 구조의 중심에 위치하는 코어 유닛, 코어를 중심으로 일정하게 반복되며 뻗어나가는 단위 구조인 브릿지 유닛 및 상기 브릿지 유닛과 연결되며 코어 유닛의 반대편에 위치한 덴드론 유닛을 포함한다.

[0024] 일 구현예에 따른 덴드리머는 3가 내지 4가의 산화상태를 가지는 코어 유닛이 전체 구형 구조의 중심에 위치하고 있고, 상기 코어 유닛에 브릿지 유닛이 추가되면서 세대(generation)가 증가하며, 브릿지 유닛과 연결되는 말단에 덴드론 유닛이 위치하고 있다.

[0025] 상기 덴드론 유닛은 화학식 1로 표시되는 1가의 플루오렌계 작용기를 포함할 수 있다.

[0026] 화학식 1 중에서, Ar_1 및 Ar_2는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 단, Ar_1이 브릿지 유닛과 결합하는 경우에 Ar_1은 2가의 산화상태를 가지는 C_5-C_{50}아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이하 Ar_1이 브릿지 유닛과 결합하는 경우에는 2가의 산화상태를 가지는 것으로 고려한다.

[0027] Ar_1 및 Ar_2는 서로 독립적으로 페닐기, 할로페닐기, 시아노페닐기, 페녹시페닐기, C_1-C_{15}알킬 페닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 페닐기, C_1-C_{15}알콕시 페닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 페닐기, C_5-C_{15}아릴 페닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 페닐기, 나프틸기, 할로나프틸기, 시아노나프틸기, 페녹시나프틸기, C_1-C_{15}알킬 나프틸기, 디(C_1-C_{15}알킬) 나프틸기, C_1-C_{15}알콕시 나프틸기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 나프틸기, C_5-C_{15}아릴 나프틸기, 디(C_5-C_{15}아릴) 나프틸기, 안트릴기, 할로안트릴기, 시아노안트릴기, 페녹시안트릴기, C_1-C_{15}알킬 안트릴기, 디(C_1-C_{15}알킬) 안트릴기, C_1-C_{15}알콕시 안트릴기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 안트릴기, C_5-C_{15}아릴 안트릴기, 디(C_5-C_{15}아릴) 안트릴기, 페난트릴기, 할로페난트릴기, 시아노페난트릴기, 페녹시페난트릴기, C_1-C_{15}알킬 페난트릴기, 디(C_1-C_{15}알킬) 페난트릴기, C_1-C_{15}알콕시 페난트릴기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 페난트릴기, C_5-C_{15}아릴 페난트릴기, 디(C_5-C_{15}아릴) 페난트릴기, 플루오레닐기, 할로플루오레닐기 , 시아노플루오레닐기, 페녹시플루오레닐기, C_1-C_{15}알킬 플루오레닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 플루오레닐기, C_1-C_{15}알콕시 플루오레닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 플루오레닐기, C_5-C_{15}아릴 플루오레닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 플루오레닐기, 피리딜기, 할로피리딜기, 시아노피리딜기, 페녹시피리딜기, C_1-C_{15}알킬 피리딜기, 디(C_1-C_{15}알킬) 피리딜기, C_1-C_{15}알콕시 피리딜기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 피리딜기, C_5-C_{15}아릴 피리딜기, 디(C_5-C_{15}아릴) 피리딜기, 피레닐기, 할로피레닐기, 시아노피레닐기, 페녹시피레닐기, C_1-C_{15}알킬 피레닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 피레닐기, C_1-C_{15}알콕시 피레닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 피레닐기, C_5-C_{15}아릴 피레닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 피레닐기, 페난트롤리닐기, 할로페난트롤리닐기, 시아노페난트롤리닐기, 페녹시페난트롤리닐기, C_1-C_{15}알킬 페난트롤리닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 페난트롤리닐기, C_1-C_{15}알콕시 페난트롤리닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 페난트롤리닐기, C_5-C_{15}아릴 페난트롤리닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 페난트롤리닐기, 퀴놀리닐기, 할로퀴놀리닐기, 시아노퀴놀리닐기, 페녹시퀴놀리닐기, C_1-C_{15}알킬 퀴놀리닐기, 디(C_1-C_{15}알킬) 퀴놀리닐기, C_1-C_{15}알콕시 퀴놀리닐기, 디(C_1-C_{15}알콕시) 퀴놀리닐기, C_5-C_{15}아릴 퀴놀리닐기, 디(C_5-C_{15}아릴) 퀴놀리닐기, 카바졸릴기, 할로카바졸릴기, 시아노카바졸릴기, 페녹시카바졸릴기, C_1-C_{15}알킬 카바졸릴기, 디(C_1-C_{15}알킬) 카바졸릴기, C_1-C_{15}알콕시 카바졸릴기, 디(C_1-C_{15}알콕시 카바졸릴기), C_5-C_{15}아

릴 카바졸릴기 및 디(C_5-C_{15}아릴) 카바졸릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 예를 들면, Ar_1 및 Ar_2는 서로 독립적으로 페닐기, 할로페닐기, 시아노페닐기, 비페닐기, 디메틸플루오레닐기, 카바졸릴기 또는 디페닐카바졸릴기일 수 있다.

[0029] 화학식 1 중에서, X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 질소(N), 붕소(B) 및 인(P)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0030] 예를 들면, X_1 및 X_2는 모두 질소(N)일 수 있다.

[0031] 화학식 1 중에서, Y_1 내지 Y_4는 서로 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50} 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0032] Y_1 내지 Y_4는 서로 독립적으로 단일결합, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, 메틸비페닐기, 에틸비페닐기, 메톡시비페닐기, 에톡시비페닐기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0033] 예를 들면, Y_1 내지 Y_4는 서로 독립적으로 단일결합, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기 또는 디페닐기일 수 있다.

[0034] 화학식 1 중에서, R_1 내지 R_3는 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50}알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, R′ 및 R″은 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″ 중 서로 인접된 2개 이상은 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

[0035] R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″은 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, 메틸비페닐기, 에틸비페닐기, 메톡시비페닐기, 에톡시비페닐기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0036] 예를 들면, R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″은 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, 페닐기 또는 비페닐기일 수 있다.

[0037] 화학식 1 중에서, *는 Ar_1, Z 및 플루오렌기 중 어느 하나가 브릿지 유닛과 결합하는 사이트를 의미한다. 예를 들면 *는 화학식 1의 Ar_1이 브릿지 유닛과 결합하는 사이트일 수 있거나, Z가 브릿지 유닛과 결합하는 사이트일 수 있거나 또는 플루오렌기가 브릿지 유닛과 결합하는 사이트일 수 있다.

[0038] 상기 화학식 1로 표시되는 1가의 플루오렌계 작용기는 1개 이상의 플루오렌 구조와 1개 이상의 카바졸 구조를 가지고 있으며 유기 발광 소자의 유기막에 사용될 수 있다.

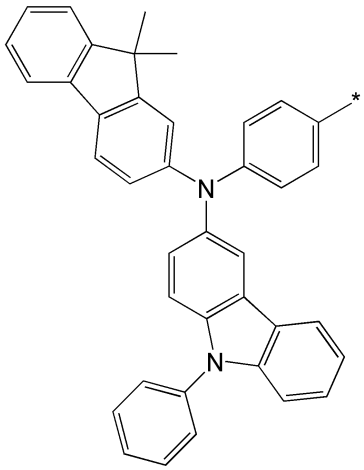
[0039] 카바졸기는 강직한 구조를 가지므로 유리전이온도 및 융점이 높다. 따라서 카바졸기를 포함하는 화합물을 유기 발광 소자의 유기막에 사용하면 발광시에 유기막 중, 유기막 사이 및/또는 유기막과 금속 전극 간에 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경하에서의 내성이 증가된다. 이들 화합물을 유기 발광 소자의 정공수송층, 발광 재료 또는 발광층의 호스트 재료로 사용할 경우 높은 발광휘도를 나타내고 장시간 발광시에도 유리하다. 특히 화합물 내에 카바졸기를 2개 이상 가지는 화합물들은 강직성이 보다 증가되어 이러한 효과를 더욱 높일 수

있다. 또한, 이 카바졸기는 일중항 여기상태에서 삼중항 여기상태로의 에너지 전이를 향상시키기 때문에 이 화합물을 녹색 또는 적색 인광 호스트로 사용할 경우, 호스트에서 인광 도펀트로의 에너지 전이가 원활히 진행되어 고휘도, 고효율의 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

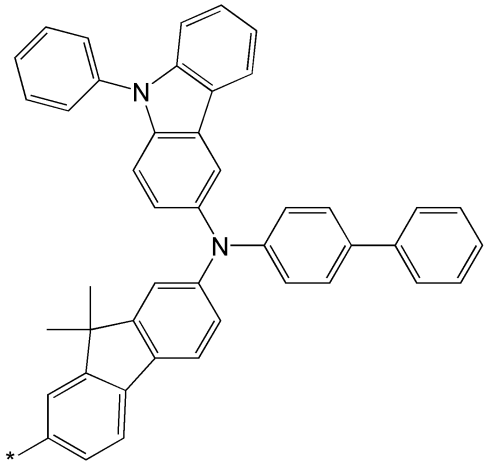
[0040] 플루오렌기는 일중항 전이를 원활히 한다. 따라서 플루오렌기를 포함하는 화합물을 유기 발광 소자의 발광층으로 사용하면 형광강도를 증가시켜 높은 발광휘도를 나타내며 형광, 인광 도펀트의 호스트 재료로 사용하면 도펀트로의 에너지 전이량을 증가시켜 높은 발광휘도를 나타낼 수 있게 된다.

[0041] 예를 들면, 덴드론 유닛은 하기 화학식으로 표시된 작용기 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다.

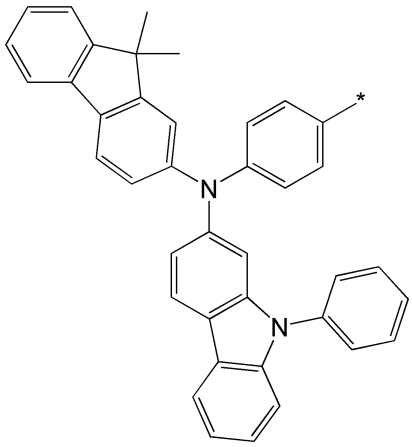
[0042] <화학식 2>

[0043] 

[0044] <화학식 3>

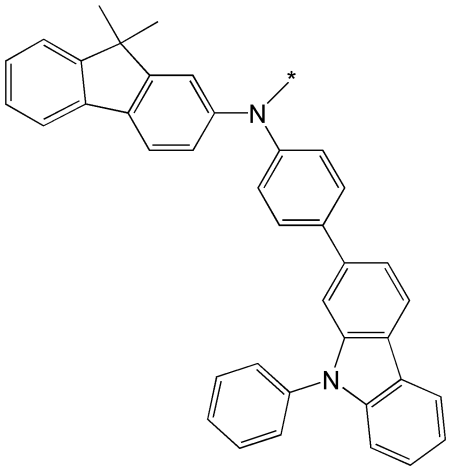
[0045] 

[0046] <화학식 4>



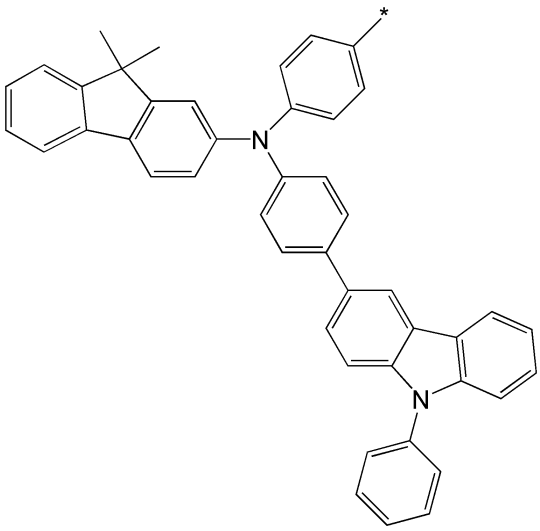
[0047]

[0048] <화학식 5>



[0049]

[0050] <화학식 6>



[0051]

[0052] 상기 화학식 중에서, *는 브릿지 유닛과의 결합사이트를 의미한다.

[0053] 일 구현예에 따른 덴드리머는 상기 덴드론 유닛과의 연결 부위에 세대(generation)를 증가시킬 수 있는 브릿지 유닛이 위치하고 있다.

[0054] 상기 브릿지 유닛은 2가 내지 3가의 산화상태를 가지며 그 결합 사이트는 이웃하는 코어 유닛 또는 덴드론 유닛과 결합할 수 있으며 브릿지 유닛이 여러 개 연속적으로 연결된 구조인 경우에는 브릿지 유닛과도 결합할 수 있

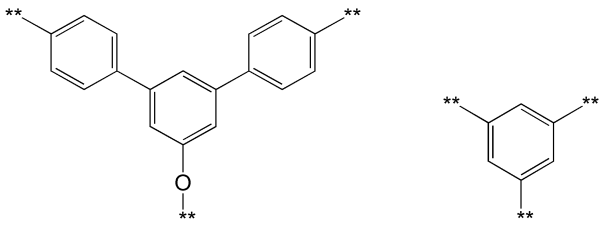
다.

[0055] 브릿지 유닛은 서로 이웃하는 유닛을 연결해 줄 수 있는 2가 내지 3가의 연결기라면 특별히 제한되지는 않으나, 플루오렌계 작용기를 포함하는 덴드론 유닛과 반응하는 과정에서 원하지 않는 부반응이 일어나지 않도록 선택할 수 있으며, 최종 생성물의 안정성 측면에서 O 및 S를 포함할 수 있다.

[0056] 브릿지 유닛은 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 내지 3가의 작용기를 포함할 수 있다.

[0057] 예를 들면, 브릿지 유닛은 하기 화학식으로 표시되는 작용기 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

[0058] <화학식 7> <화학식 8>

[0059] 

[0060] <화학식 9> <화학식 10>

[0061]

[0062] 상기 화학식 중에서, **는 결합 사이트를 의미한다. **는 코어 유닛과의 결합 사이트일 수 있거나, 덴드론 유닛과의 결합 사이트일 수 있거나 또는 브릿지 유닛과의 결합 사이트일 수 있다. **가 브릿지 유닛과의 결합 사이트인 경우에 브릿지 유닛이 연속적으로 연결되어 있는 경우를 나타낸다.

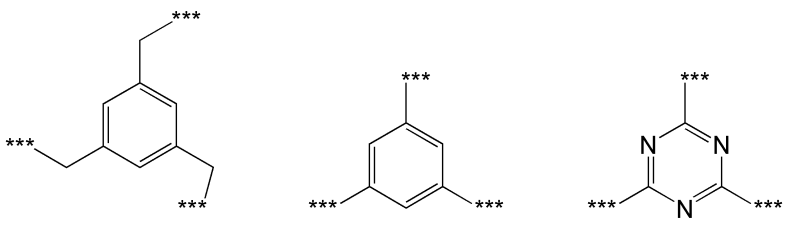
[0063] 일 구현예에 따른 덴드리머는 전체 구형 구조의 중심에 상기 브릿지 유닛과 연결되는 코어 유닛이 위치하고 있다.

[0064] 상기 코어 유닛은 3가 내지 4가의 산화상태를 가지며 그 결합 사이트는 모두 브릿지 유닛과 결합할 수 있다.

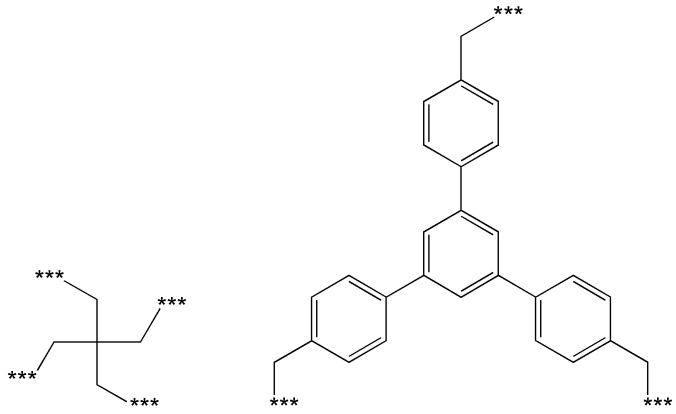
[0065] 코어 유닛은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50}지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 3가 내지 4가의 작용기를 포함할 수 있다.

[0066] 예를 들면, 코어 유닛은 하기 화학식으로 표시되는 작용기 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

[0067] <화학식 11> <화학식 12> <화학식 13>

[0068] 

[0069] <화학식 14> <화학식 15>

[0070] 

[0071] 상기 식 중, ***는 브릿지 유닛과의 결합사이트를 의미한다.

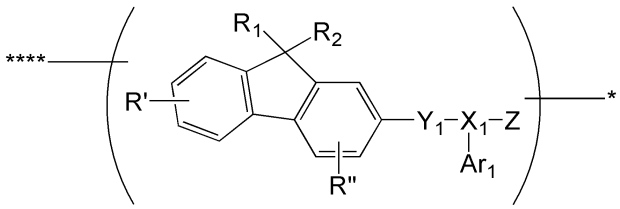
[0072] 상기 코어 유닛, 상기 브릿지 유닛 및 상기 덴드론 유닛을 포함하는 덴드리머의 수평균 분자량은 1,000 내지 100,000이다.

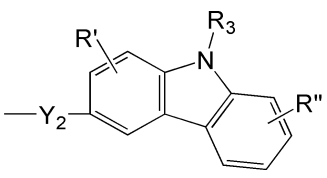
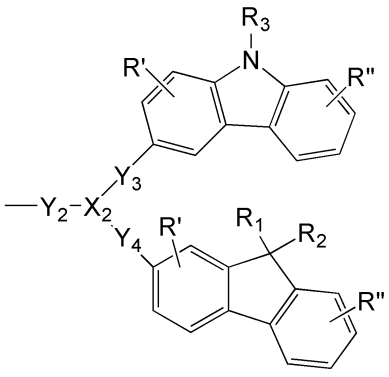
[0073] 덴드리머의 분지화도는 코어 유닛, 브릿지 유닛 및 덴드론 유닛의 총수에 대한 코어 유닛과 덴드론 유닛의 총수의 비를 의미한다. 예를 들어, 만약 분지화도가 0이면 코어 유닛과 덴드론 유닛이 전혀 존재하지 않고 브릿지 유닛만 존재하는 선형 분자를 의미하고, 분지화도가 1이면 브릿지 유닛이 존재하지 않아 덴드론 유닛도 존재하지 않게 된다. 분지화도는 핵자기공명 스펙트럼에서 각각 코어 유닛, 브릿지 유닛 및 덴드론 유닛에 관련된 피크의 적분치 비로부터 계산가능하다. 상기 덴드리머의 분지화도는 반응온도, 반응시간, 용매 조건 등에 따라 변화될 수 있으며, 약 0.05 내지 0.8의 값을 가질 수 있다.

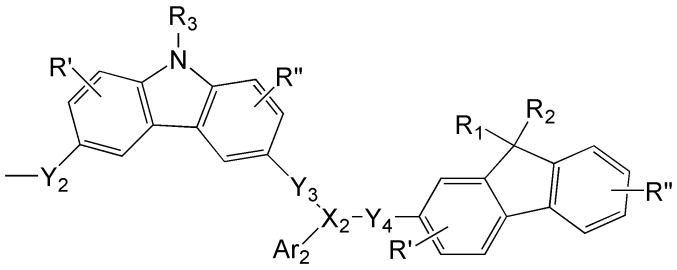
[0074] 일 구현예에 따른 덴드리머는 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 표면 유닛을 상기 덴드론 유닛의 말단 위치에 더 포함할 수 있다.

[0075] 예를 들면, 상기 덴드리머는 하기 화학식 16으로 표시되는 플루오렌계 작용기에 연결된 표면 유닛을 더 포함할 수 있다:

[0076] <화학식 16>

[0077] 

[0078] 상기 화학식 16 중, Z는  ,  및



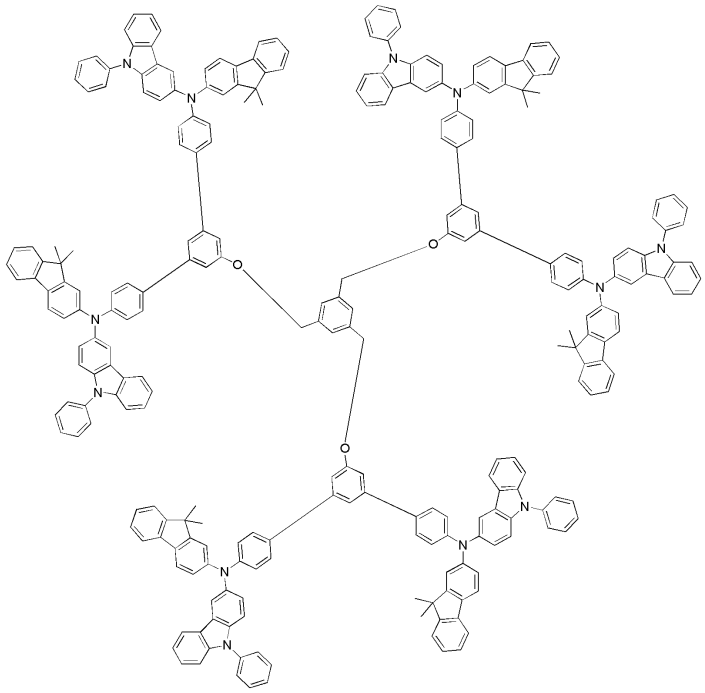
로 이루어진 군으로부터 선택되고, Ar_1, Ar_2, X_1, X_2, Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, R_1, R_2, R_3, R′ 및 R″에 대한 설명은 본 명세서의 화학식 1에 대해 상술한 바를 참조한다. 여기서 * 및 **** 중에서 어느 하나는 브릿지 유닛과의 결합사이트를 의미하고, 나머지 하나는 표면 유닛과의 결합사이트를 의미한다.

[0079] 표면 유닛은 덴드론 유닛에 독립적으로 연결되면서 말단(표면)에 위치하는 유닛으로서 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50}아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

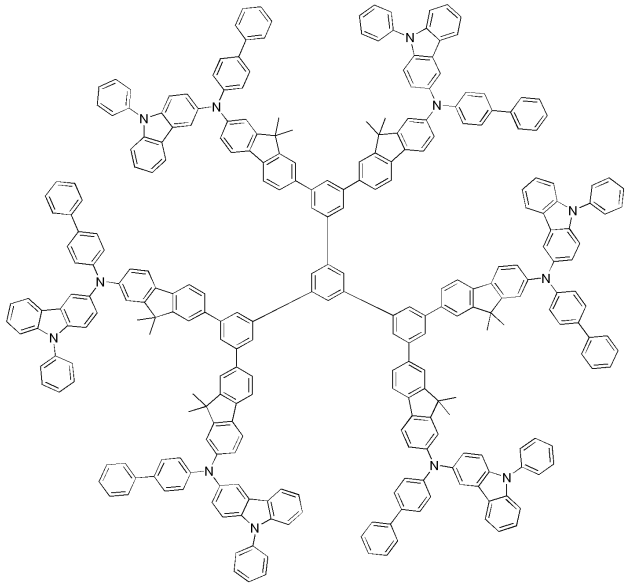
[0080] 예를 들면, 표면 유닛은 페닐기, 할로페닐기, 시아노페닐기, 비페닐기, 디메틸플루오레닐기, 카바졸릴기 또는 디페닐카바졸릴기일 수 있다.

[0081] 이하 코어 유닛, 브릿지 유닛 및 상기 화학식 1로 표현되는 작용기를 포함하는 덴드론 유닛을 포함하는 덴드리머의 상세한 예로서, 하기 덴드리머 1 내지 6로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 그러나 상기 덴드리머가 이들 화합물로 한정되어서는 안 된다.

[0082] <덴드리머 1>

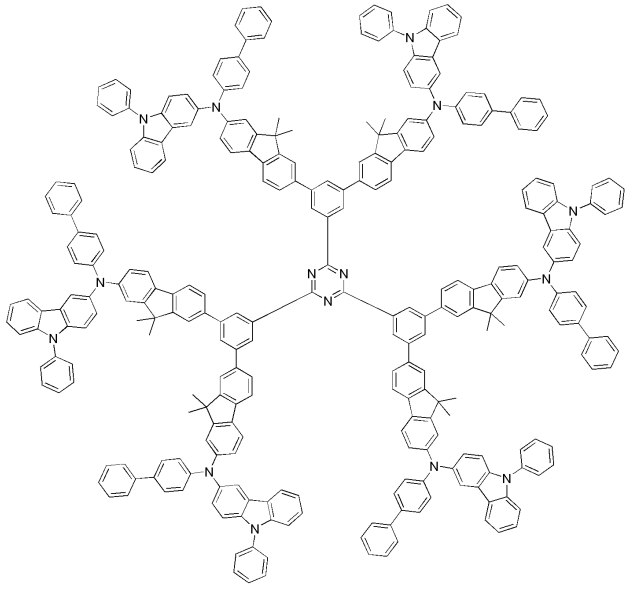
[0083] 

[0084] <덴드리머 2>



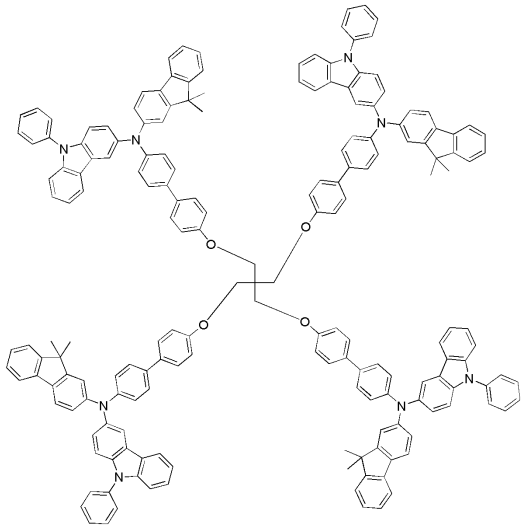
[0085]

[0086] <덴드리머 3>



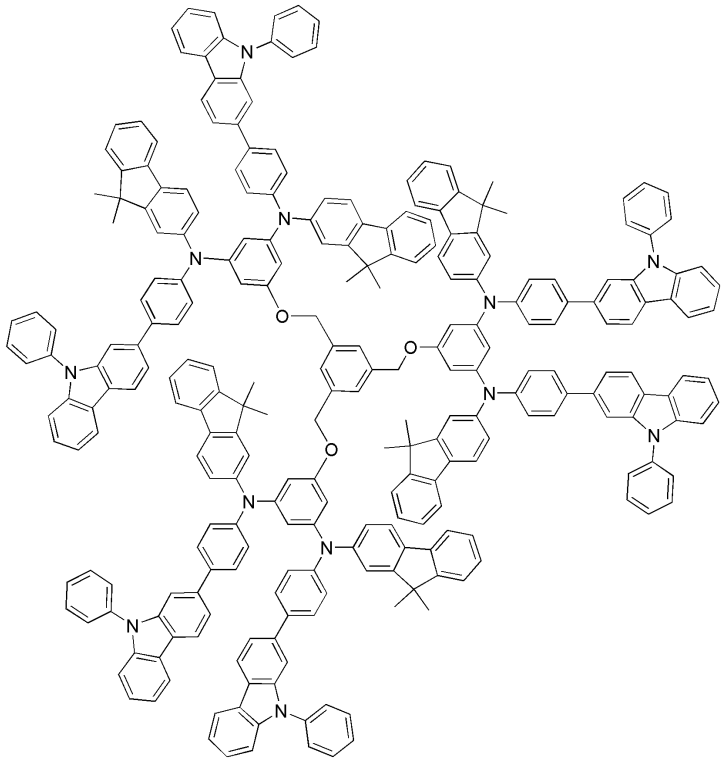
[0087]

[0088] <덴드리머 4>



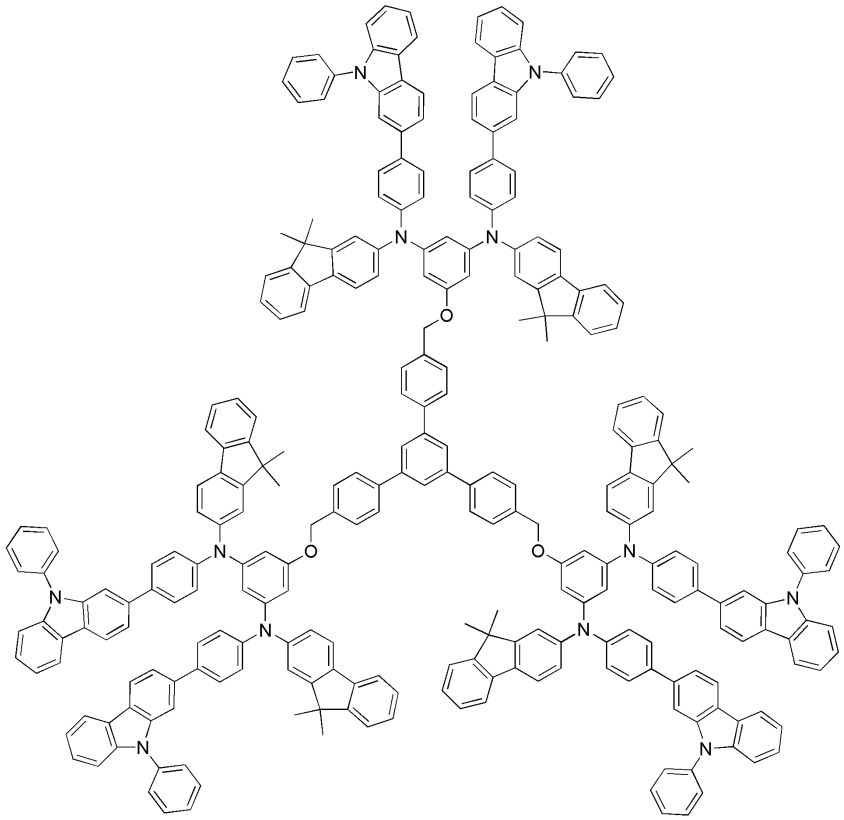
[0089]

[0090] <덴드리머 5>



[0091]

[0092] <덴드리머 6>



[0093]

[0094] 본 명세서 중 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기는 선형 및 분지형일 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노나닐, 도데실 등을 들 수 있다. 상기 C_1-C_{50} 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 니트로기, 히드록시기, 히드라지닐기, 히드라조닐기, 카르복시기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C_1-C_{30} 알킬기, C_1-C_{30} 알콕시기, C_2-C_{30} 알케닐기, C_2-C_{30} 알키닐기, C_5-C_{20} 아릴기, 또는 C_3-C_{20} 헤테로아릴기, $-N(Q_1)(Q_2)$ 및 $-Si(Q_3)(Q_4)(Q_5)$로 치환가능하다. 여기서 Q_1 내지 Q_5는 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 니트로기, 히드록시기, 히드라지닐기, 히드라조닐기, 카르복시기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C_1-C_{30} 알킬기, C_1-C_{30} 알콕시기, C_2-C_{30} 알케닐기, C_2-C_{30} 알키닐기, C_5-C_{20} 아릴기, 또는 C_3-C_{20} 헤테로아릴기일 수 있다.

[0095] 본 명세서 중 비치환된 C_2-C_{50} 알케닐기는 상기 비치환된 C_2-C_{50} 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 하나 이상의 탄소 이중 결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 이의 비제한적인 예로는 에테닐, 프로페닐, 부테닐 등이 있다. 이들 비치환된 C_2-C_{50} 알케닐기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상술한 치환된 C_1-C_{50} 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.

[0096] 본 명세서 중 비치환된 C_2-C_{50} 알키닐기는 상기 정의된 바와 같은 C_2-C_{50} 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 하나 이상의 탄소 삼중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 이의 비제한적인 예로는 아세틸렌, 프로필렌, 페닐아세틸렌, 나프틸아세틸렌, 이소프로필아세틸렌, t-부틸아세틸렌, 디페닐아세틸렌 등이 있다. 이들 알키닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 치환된 C_1-C_{50} 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.

[0097] 본 명세서 중 비치환된 C_3-C_{50} 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 50의 고리 형태의 알킬기를 의미하며, 상기 시클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환가능하다.

[0098] 본 명세서 중 비치환된 C_1-C_{50} 알콕시기는 -OA(여기서, A는 상술한 바와 같은 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기임)의 구조를 갖는 그룹을 의미하며, 이의 비제한적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로필옥시, 부톡시,

펜톡시, 등을 들 수 있다. 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

[0099] 본 명세서 중 비치환된 C_5-C_{50} 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 2개 이상의 고리를 가질 경우, 서로 융합되거나, 단일 결합 등을 통하여 연결될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 안트라세닐과 같은 방향족 시스템을 포함한다. 또한, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환가능하다. 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 아릴기의 예로는 페닐기, C_1-C_{10} 알킬페닐기(예를 들면, 에틸페닐기), 할로페닐기(예를 들면, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기), 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, 바이페닐기, 할로바이페닐기, 시아노바이페닐기, C_1-C_{10} 알킬바이페닐기, C_1-C_{10} 알콕시바이페닐기, o-, m- 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α,α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N″-디메틸)아미노페닐기, (N,N′-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 할로나프틸기(예를 들면, 플루오로나프틸기), C_1-C_{10} 알킬나프틸기(예를 들면, 메틸나프틸기), C_1-C_{10} 알콕시나프틸기(예를 들면, 메톡시나프틸기), 시아노나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안트릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네릴기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기 및 오바레닐기 등을 들 수 있다.

[0100] 본 명세서 중 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 2개 이상의 고리를 가질 경우 이들은 서로 융합되거나 단일 결합 등을 통하여 연결될 수 있다. 비치환된 C_3-C_{50}헤테로아릴기의 예로는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸일기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 등을 들 수 있다. 또한 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환가능하다.

[0101] 본 명세서 중 비치환된 C_1-C_{50}지방족 탄화수소 형태의 작용기는 탄소수 1 내지 50 의 직쇄 또는 분기쇄상의 알킬기일 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, i-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데카닐 등을 들 수 있다. 상기 C_1-C_{50}지방족 탄화수소 형태의 작용기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 니트로기, 히드록시기, 히드라지닐기, 히드라조닐기, 카르복시기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C_1-C_{30} 알킬기, C_1-C_{30} 알콕시기, C_2-C_{30} 알케닐기 또는 C_2-C_{30} 알키닐기일 수 있다.

[0102] 본 명세서 중 비치환된 C_5-C_{50}방향족 탄화수소 형태의 작용기는 상술한 C_5-C_{50}아릴기와 동일하며 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환가능하다.

[0103] 본 명세서 중 비치환된 C_3-C_{50}헤테로방향족 탄화수소 형태의 작용기는 상술한 C_3-C_{50}헤테로아릴기와 동일하며 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환가능하다.

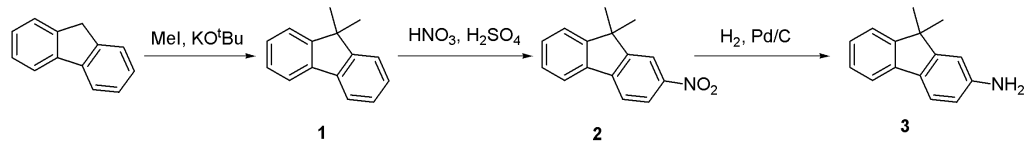
[0104] 본 명세서 중 서로 인접된 2개 이상의 치환기들이 서로 결합하여 형성한 포화 고리 또는 불포화 고리는 하나 이상의 방향족 고리 및/또는 하나 이상의 비방향족 고리가 서로 융합된 2개 이상의 고리를 포함한 치환기를 가리키는 것으로서, 아릴기 또는 헤테로아릴기의 예 중에서 일부 이상이 이에 해당될 수 있다.

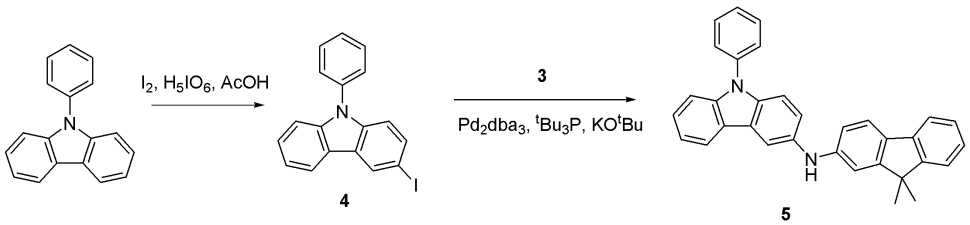
[0105] 다른 측면에 따르는 유기 발광 소자는 제1 전극; 상기 제1전극에 대향된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 유기막을 구비하고, 상기 유기막은 전술한 바와 같은 화학식 1의 덴드론 유닛을 함유하는 덴드리머를 포함한다.

[0106] 이하, 일 구현예에 따른 덴드리머의 제조방법을 살펴보기로 한다. 일 예로서 화학식 16으로 표시되는 덴드리머의 제조방법을 설명하기로 한다.

[0107] [반응식 1]

[0108] 화합물 5의 합성 (덴드론 유닛)

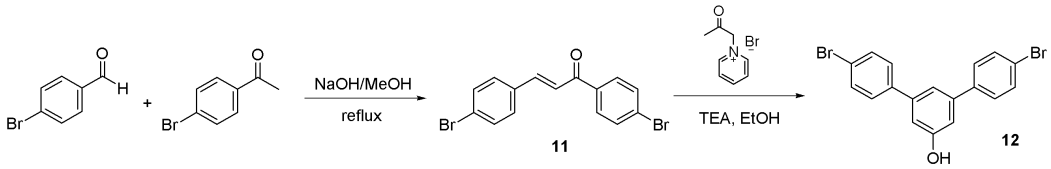




[0109]

[0110] [반응식 2]

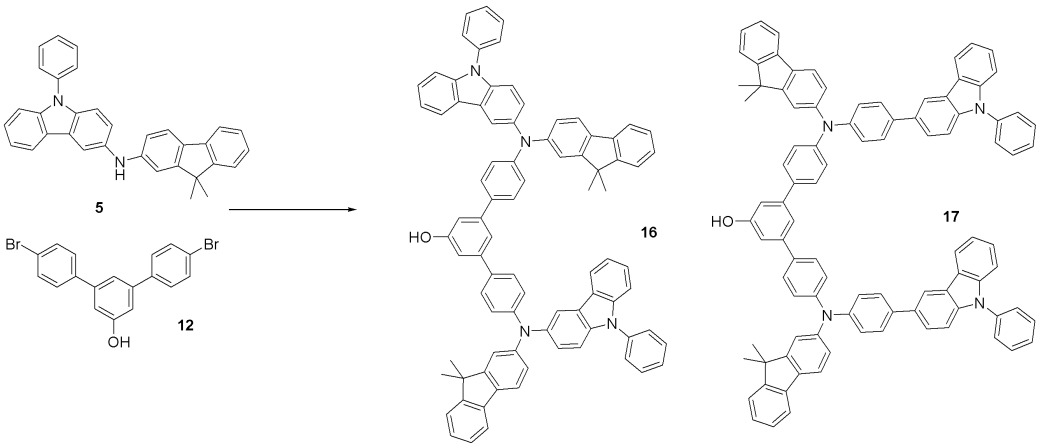
[0111] 화합물 12의 합성 (브릿지 유닛)



[0112]

[0113] [반응식 3]

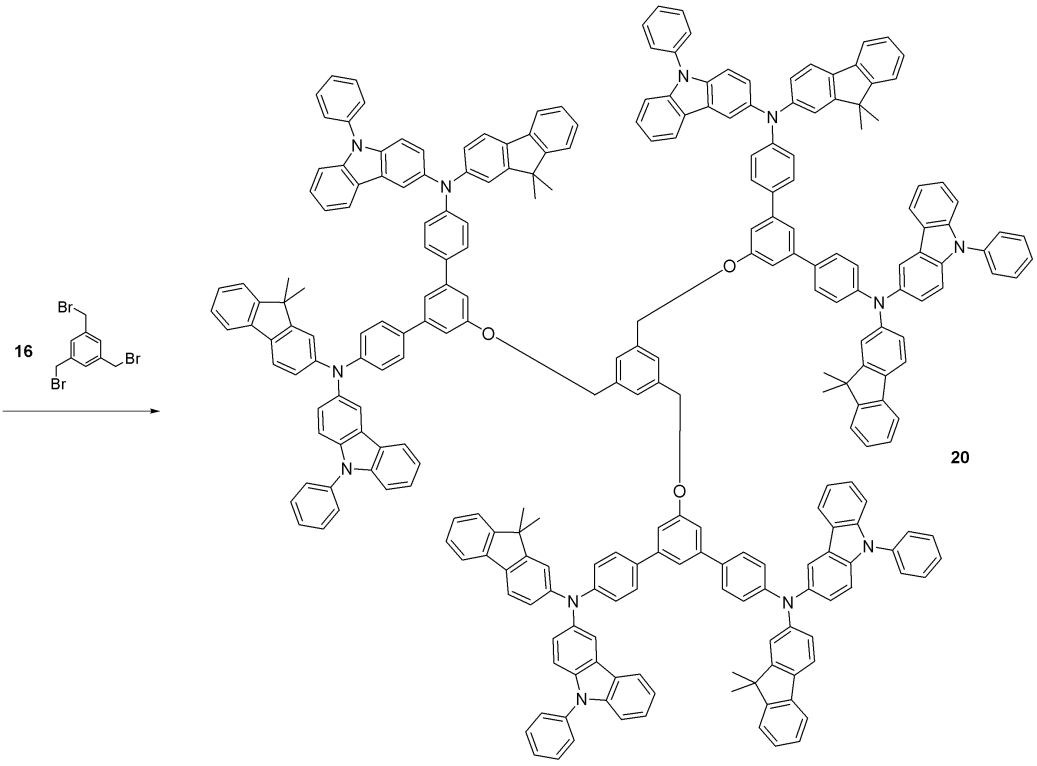
[0114] 화합물 16 및 17의 합성 (덴드론 유닛과 브릿지 유닛의 결합)



[0115]

[0116] [반응식 4]

[0117] 덴드리머 1 (화합물 20)의 합성



[0118]

[0119] 먼저, 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이 플루오렌, 메틸요오드, KO^{t}Bu 및 THF의 혼합물을 사용하여 얻은 화합물 1을 통상적인 질소화(nitration) 조건에서 반응시켜 화합물 2를 얻은 다음, 상기 화합물 2와 10% Pd on activated charcoal (0.5 g)을 에탄올 500 mL에서 반응시켜 화합물 3을 얻는다. 페닐 카바졸, 요오드, periodic acid에 85% 아세트산을 가하여 화합물 4를 얻는다. 상기 화합물 4, 화합물 3, NaO^{t}Bu, $Pd_2(dba)_3$ 및 P^{t}Bu$_3$의 혼합물에 톨루엔을 가하여 반응시켜 화합물 5를 연록색 고체로 얻는다.

[0120] 상기 반응식 2에 나타난 바와 같이 p-브로모벤즈알데히드, p-브로모아세토페논 및 NaOH의 혼합물에 메탄올을 가하여 화합물 11를 얻은 다음, 상기 화합물 11, 브롬화염, 및 트라이에틸아민의 혼합물에 에탄올를 가하여 화합물 12를 얻는다.

[0121] 상기 반응식 3에 나타난 바와 같이 화합물 5, 화합물 12, NaO^{t}Bu, $Pd_2(dba)_3$ 및 P^{t}Bu$_3$의 혼합물에 톨루엔을 가하고 질소 분위기 하에서 반응시켜 화합물 16을 얻는다. 한편, 이와 동일한 방법으로 다른 화합물을 반응물로 하여 화합물 17을 얻는다.

[0122] 상기 반응식 4에 나타난 바와 같이 화합물 16, 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠 펜타에리트리톨 테트라브로마이드 및 95% NaH의 혼합물에 THF 를 가하여 반응시켜 덴드리머 1(화합물20)을 얻는다.

[0123] 상기 과정에 따라 제조된 덴드리머 1(화합물20)의 덴드리머는 수평균 분자량이 1,000 내지 30,000이다.

[0124] 이하, 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

[0125] 도 1은 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

[0126] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하고 애노드(Anode)로 사용한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0127] 그 후, 상기 애노드 전극 상부에 정공 주입층(EIL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir-

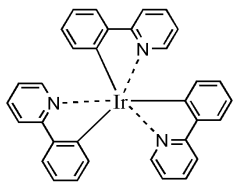
Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만 일반적으로 증착온도 50 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3}torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막두께는 통상 10Å 내지 5㎛ 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 상기 정공주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB(Advanced Material, 6, p677(1994)) 등을 정공주입층으로 사용할 수 있다.

[0128] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층(ETL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성할 수 있다. 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 화학식 1의 덴드론 유닛을 포함하는 덴드리머 화합물을 사용하거나, 정공수송층에 사용되고 있는 공지의 물질 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 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 등이 사용된다. 정공 수송층의 두께는 약 50 내지 1000Å 예를 들면 100 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동전압 상승 없이 우수한 정공수송 특성을 얻을 수 있다.

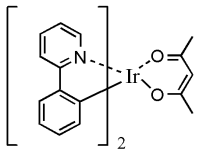
[0129] 상기 정공수송층 상부에 발광층(EML) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 화학식 1의 덴드론 유닛을 포함하는 덴드리머 화합물을 단독으로 사용하거나 또는 호스트로 사용할 수 있다.

[0130] 상기 화학식 1의 덴드론 유닛을 포함하는 덴드리머 화합물을 발광 호스트로 사용하는 경우, 인광 또는 형광 도펀트를 함께 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 이 때 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105를 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 녹색 인광 도펀트인 $Ir(ppy)_3$ (ppy = 페닐피리딘), $Ir(ppy)_2(acac)$, $Ir(mpyp)_3$, C545T 등을 사용할 수 있고 청색 인광 도펀트로서는 F_2Irpic, $(F_2ppy)_2Ir(tmd)$, $Ir(dfppz)_3$, ter-플루오렌(fluorene), 4,4'-비스(4-디페닐아미노스타릴) 비페닐 (DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸 페릴렌 (TBP) 등을 사용할 수 있고 적색 인광 도펀트로서 PtOEP, $Ir(piq)_3$, $Btp_2Ir(acac)$, DCJTB, UDC사의 RD61 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

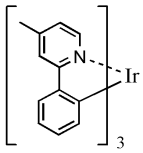
[0131]



$Ir(ppy)_3$

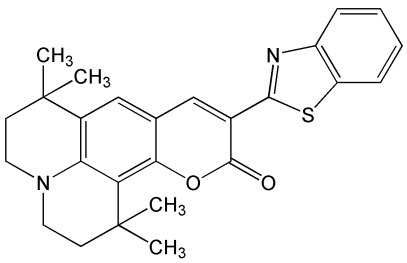


$Ir(ppy)_2(acac)$

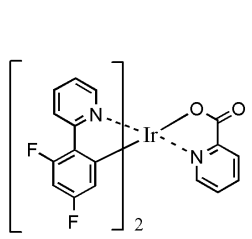


$Ir(mpyp)_3$

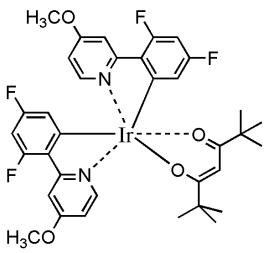
[0132]



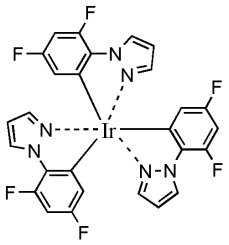
C545T

[0133] 

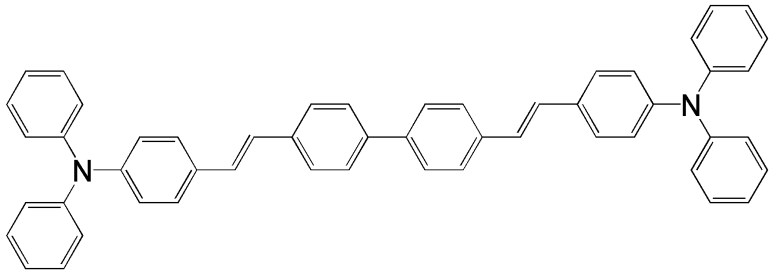
F_2Irpic



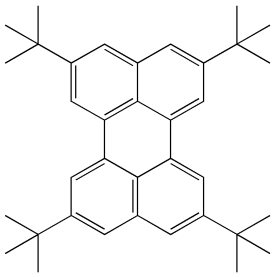
$(F_2ppy)_2Ir(tmd)$



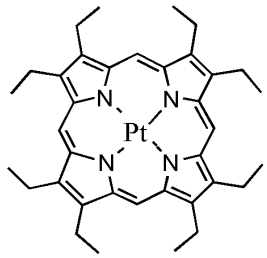
$Ir(dfppz)_3$

[0134] 

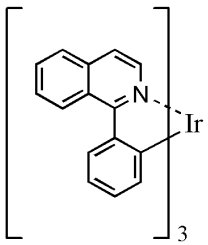
DPAVBi

[0135] 

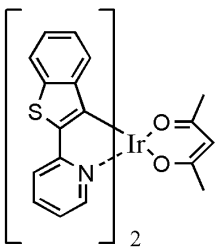
TBP

[0136] 

$PtOEP$

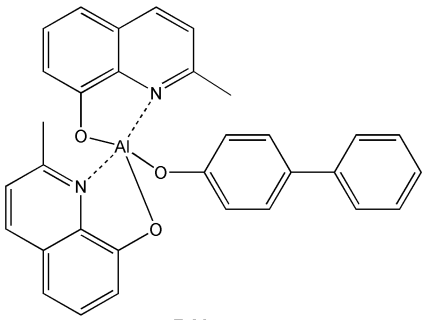


$Ir(piq)_3$



$Btp_2Ir(acac)$

[0137] 도펀트의 도핑농도는 특별히 제한 되지 않으나 호스트 대비 100 중량부 대비 도펀트의 농도는 0.01 ~ 15 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 0.01 중량부 미만인 경우에는 도펀트량이 충분치 못하여 발색이 제대로 이뤄지지 못하고, 15 중량부를 초과하는 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소되어 바람직하지 못하다. 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공억제재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스핀코팅법에 의해 적층시킬 수 있다. 이 때 사용 할 수 있는 정공억제물질은 특별히 제한되지는 않으며 정공억제재료로 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 본 특허에 참조로서 통합된 일본 특개평 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공억제재료 등을 들 수 있으며 대표적으로 하기 구조식의 Balq, 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사 BCP) 등이 사용된다.



BAlq

[0138]

[0139] 발광층의 두께는 약 100 내지 1000Å 예를 들면 200 내지 600Å일 수 있다. 발광층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동전압 상승 없이 우수한 발광 특성을 얻을 수 있다.

[0140] 발광층이 인광 도펀트를 포함할 경우, 발광층에 정공억제재료를 넣는 것과 같은 목적으로, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 상기 정공억제재료를 포함하는 정공저지층(HBL)을 발광층 상부에 형성할 수도 있다(도 1에는 미도시됨).

[0141] 상기 발광층 상부에 전자 수송층(ETL)이 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 예를 들면 진공증착법에 의해 형성될 수 있다. 이 전자 수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 특별히 제한되지는 않으며 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3)를 사용할 수 있다. 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li_2O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 전자 수송층의 두께는 약 100 내지 1000Å 예를 들면 100 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 우수한 전자수송특성을 얻을 수 있다.

[0142] 상기 정공저지층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

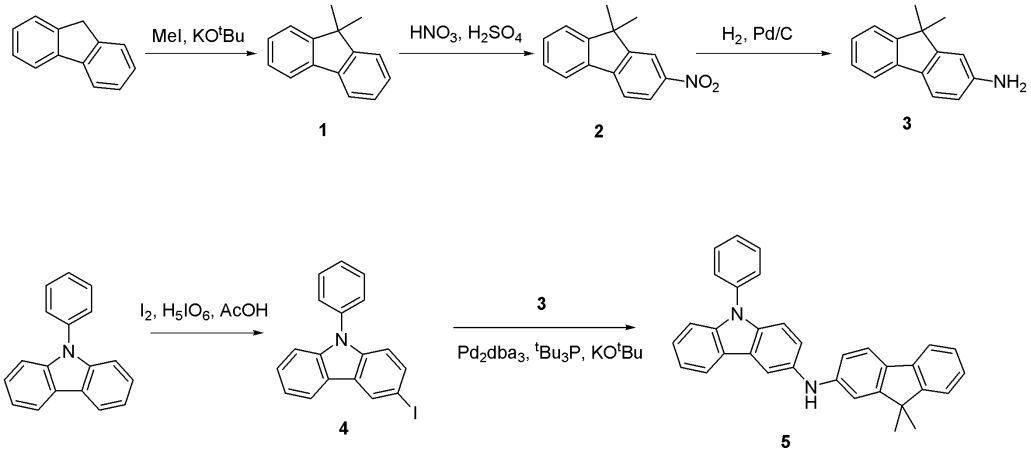
[0143] 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 음극(Cathode)으로 사용한다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0144] 이렇게 제조된 유기 발광 소자는 도 1에 도시된 애노드(Anode), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 캐소드(Cathode) 구조의 유기 발광 소자뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기 발광 소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다. 정공주입층(HIL), 전자주입층(EIL), 정공저지층(HBL) 등은 반드시 필요하지는 않지만, 이들의 층을 형성함으로써 발광효율을 향상시킬 수 있다.

[0145] 이하, 1개 이상의 플루오렌기와 1개 이상의 카바졸기를 측쇄로 가지는 화학식 1의 대표예인 화합물 5 및 10의 합성예 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화합물 5 또는 10의 덴드론을 포함하는 덴드리머는 발광특성 및 정공 전달 특성이 우수한 발광재료로서 청색 발광재료 및 녹색, 적색 인광 및 형광 호스트재료로서 유용하며 정공수송재료로서도 사용 가능하다.

[0146] **합성예 1**

[0147] 화합물 5의 합성 (덴드론 유닛)



[0148]

[0149] 플루오렌 16.6g (100.0 mmole), 메틸요오드 42.5g (300.0 mmole), KO^{t}Bu 28.0g (250.0 mmole)과 600 mL THF의 혼합물을 질소 분위기 실온에서 12시간 교반하였다. 반응물에 물 200 mL를 가하고 에틸 아세테이트 500 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 1**의 연노랑 액체로 얻었다. (16.7 g, 86 %)

[0150] **화합물 1** (19.4 g, 100.0 mmole)을 통상적인 질소화(nitration) 조건에서 반응하고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 2**를 연노랑 고체로 얻었다. (17.7g, 74%)

[0151] **화합물 2** (23.9 g 100.0 mmole)와 10% Pd on activated charcoal (0.5 g)을 에탄올 500 mL에 묽혀 수소 분위기 하에서 24시간 교반하였다. 반응물을 여과하여 촉매를 제거한 후 농축시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 3**을 연노랑 고체로 얻었다. (16.9 g, 81 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 209.1204, found ; 209.1194)

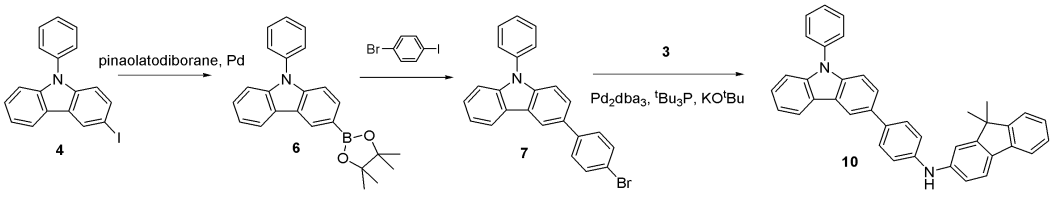
[0152] 페닐 카바졸 24.3 g (100.0 mmole), 요오드 13.4 g (50.3 mmole), periodic acid 2.2 g (10.0 mmole) 에 85% 아세트산 400 mL를 가한 후 80 °C 에서 4시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 바로 차가운 물 500 mL에 부어 잘 저어준 후 필터링하였다. 걸러진 고상을 차가운 물로 수차례 씻어준 후 다시 에틸에테르 400 mL에 녹여 건조, 여과, 농축한 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 4**를 흰색 고체로 얻었다. (28.7 g, 78 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 369.0014, found ; 369.0001)

[0153] **화합물 4** (11.1 g, 30.0 mmole), **화합물 3** (7.53 g, 39.0 mmole), NaO^{t}Bu 4.3 g (45.0 mmole), $Pd_2(dba)_3$ 1.4g (1.5 mmole), P^{t}Bu$_3$ (0.30 g, 1.5 mmole)의 혼합물에 톨루엔 100 mL를 가하고 질소분위기, 90℃ 에서 6시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 30 mL를 가하고 염화메틸렌 200 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 5**를 연록색 고체로 얻었다. (8.38 g, 62 %)

[0154] 얻어진 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 450.2096, found ; 450.2091)

[0155] **합성예 2**

[0156] 화합물 10의 합성 (덴드론 유닛)



[0157]

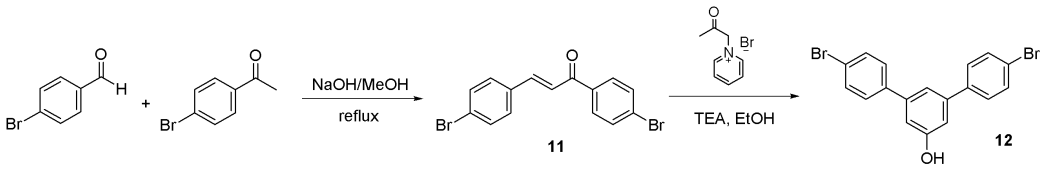
[0158] **화합물 4** (11.1 g, 30.0 mmole), bis(pinacolato)diboron (9.1 g, 36.0 mmole), $Pd(dppf)Cl_2$ (1.2 g, 0.05 mole %), KO^tBu (3.5g, 36.0 mmole)의 혼합물에 톨루엔 100 mL를 가하고 질소분위기, 90℃에서 6시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 50 mL를 가하고 염화메틸렌 300 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 6**을 미색 고체로 얻었다. (8.74 g, 79 %)

[0159] **화합물 6** (11.1 g, 30 mmole), 4-브롬요오드 벤젠 (12.7 g, 45 mmole), $Pd(PPh_3)_4$ (1.7 g, 5 mol %), NaOH (4.8 g, 120 mmole)에 메탄올 100 mL를 가하고 질소분위기, 60℃에서 12시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 50 mL를 가하고 염화메틸렌 300 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 7**을 미색 고체로 얻었다. (7.76 g, 65 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 397.0466, found ; 397.0454)

[0160] **화합물 7** (11.9 g, 30.0 mmole), **화합물 3** (7.53 g, 39.0 mmole), NaO^tBu 4.3 g (45.0 mmole), $Pd_2(dba)_3$ 1.4g (1.5 mmole) 및 P^tBu_3 (0.30 g, 1.5 mmole)의 혼합물에 톨루엔 100 mL를 가하고 질소분위기, 90℃에서 6시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 30 mL를 가하고 염화메틸렌 200 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 10**를 미색 고체로 얻었다.(11.6 g, 74 %) 얻어진 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 526.2409, found ; 526.2413)

[0161] **합성예 3**

[0162] 화합물 12의 합성 (브릿지 유닛)



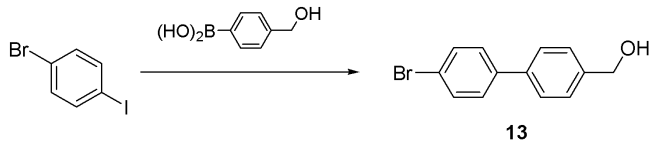
[0163]

[0164] p-브로모벤즈알데히드(18.5 g, 100 mmole), p-브로모아세토페논(19.9 g, 100 mmole), NaOH (20 g, 5 mol)의 혼합물에 메탄올 300 mL를 가하고 60℃에서 12시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 200 mL를 가하고 염화메틸렌 300 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 11**를 미색 고체로 얻었다. (23.8 g, 65 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 363.9098, found ; 363.9085)

[0165] **화합물 11** (11. g, 30.0 mmole), 브롬화염 (9.7 g, 45.0 mmole), 트라이에틸아민 (6.1 g, 60.0 mole)의 혼합물에 에탄올 100 mL를 가하고 60℃에서 24시간 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 200 mL를 가하고 염화메틸렌 300 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 12**를 미색 고체로 얻었다. (7.5 g, 62 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 401.9255, found ; 401.9247)

[0166] **합성예 4**

[0167] 화합물 13의 합성 (브릿지 유닛)

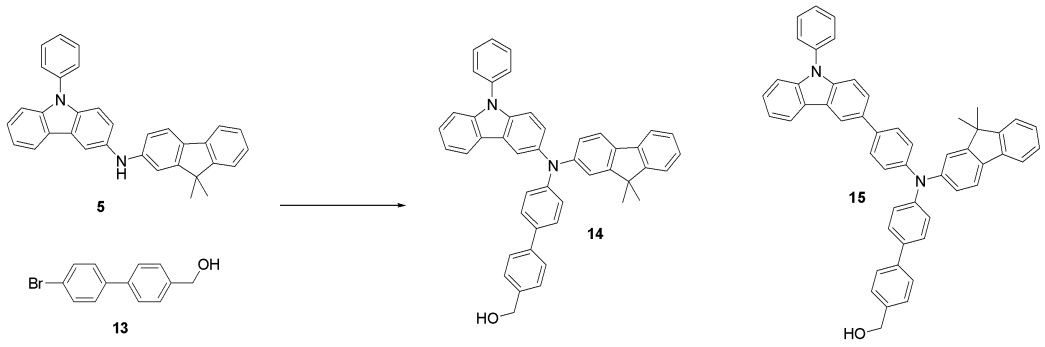


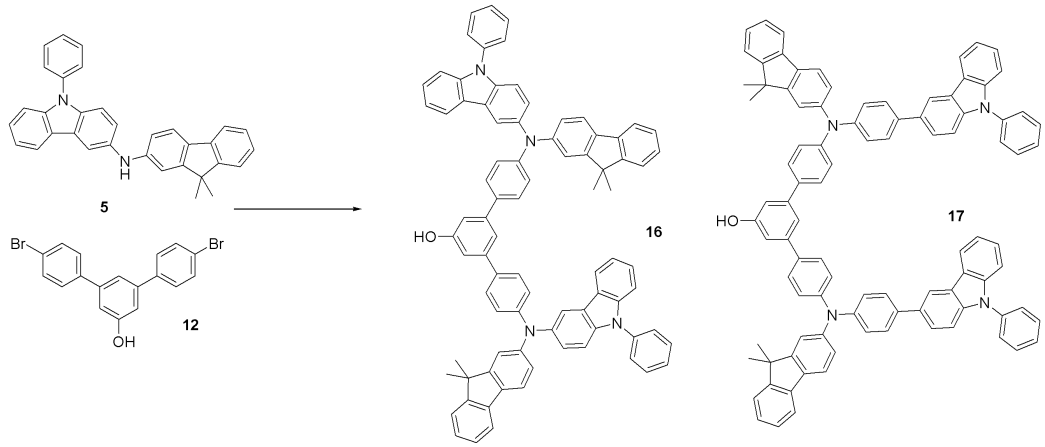
[0168]

[0169] 보로닉액시드 (4.5 g, 30 mmole), 4-브롬요오드 벤젠 (12.7 g, 45 mmole), $Pd(PPh_3)_4$ (1.7 g, 5 mol %), NaOH (4.8 g, 120 mmole) in 30 mL H_2O에 100 mL THF를 가하고 질소분위기, 70℃에서 12시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 50 mL를 가하고 염화메틸렌 200 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 13**을 미색 고체로 얻었다. (5.68 g, 72 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 261.9993, found ; 261.9981)

[0170] **합성예 5**

[0171] 화합물 14, 15, 16 및 17의 합성 (덴드론 유닛과 브릿지 유닛의 결합)

[0172] 

[0173] 

[0174] **화합물 5** (13.5 g, 30.0 mmole), **화합물 13** (9.47 g, 36.0 mmole), NaO^tBu 4.3 g (45.0 mmole), $Pd_2(dba)_3$ 1.4g (1.5 mmole), P^tBu_3 (0.30 g, 1.5 mmole)의 혼합물에 톨루엔 150 mL를 가하고 질소분위기, 90℃에서 6시간 가열 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 30 mL를 가하고 염화메틸렌 200 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **화합물 14**를 미색 고체로 얻었다. (13.3 g, 70 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 632.2828, found ; 632.2812)

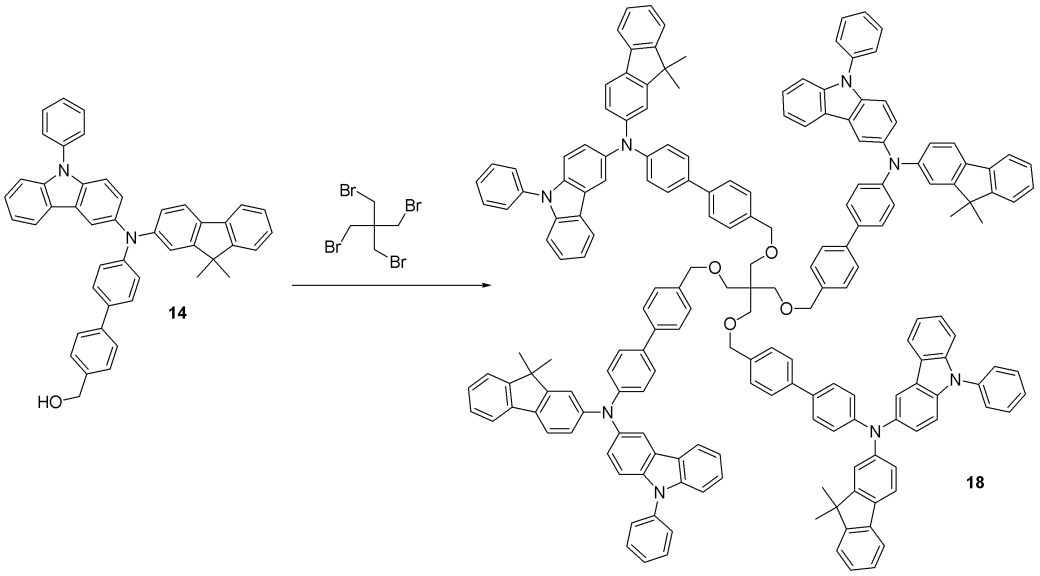
[0175] 동일한 방법으로 **화합물 5**와 **화합물 10**을 이용하여 **화합물 15**를 미색 고체로 얻었다. (15.1 g, 71 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 708.3141, found ; 708.3130)

[0176] 동일한 방법으로 **화합물 5** (2 당량)와 **화합물 12**을 이용하여 **화합물 16**를 미색 고체로 얻었다. (22.9 g, 68 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 1142.4924, found ; 1142.4912)

[0177] 동일한 방법으로 **화합물 10** (2 당량)과 **화합물 12**을 이용하여 **화합물 17**을 미색 고체로 얻었다. (24.0 g, 62 %) 화합물의 구조는 HRMS를 이용하여 확인하였다. (calc.; 1294.5550, found ; 1294.5538)

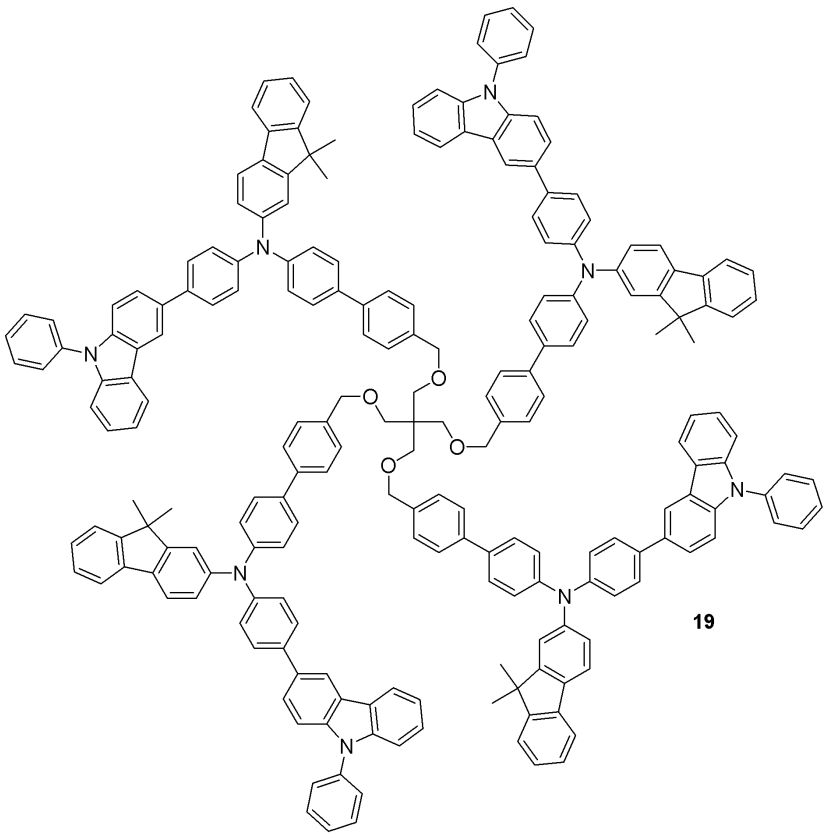
[0178] **합성예 6**

[0179] 화합물 18, 19, 20 및 21의 합성 (덴드리머)



[0180]

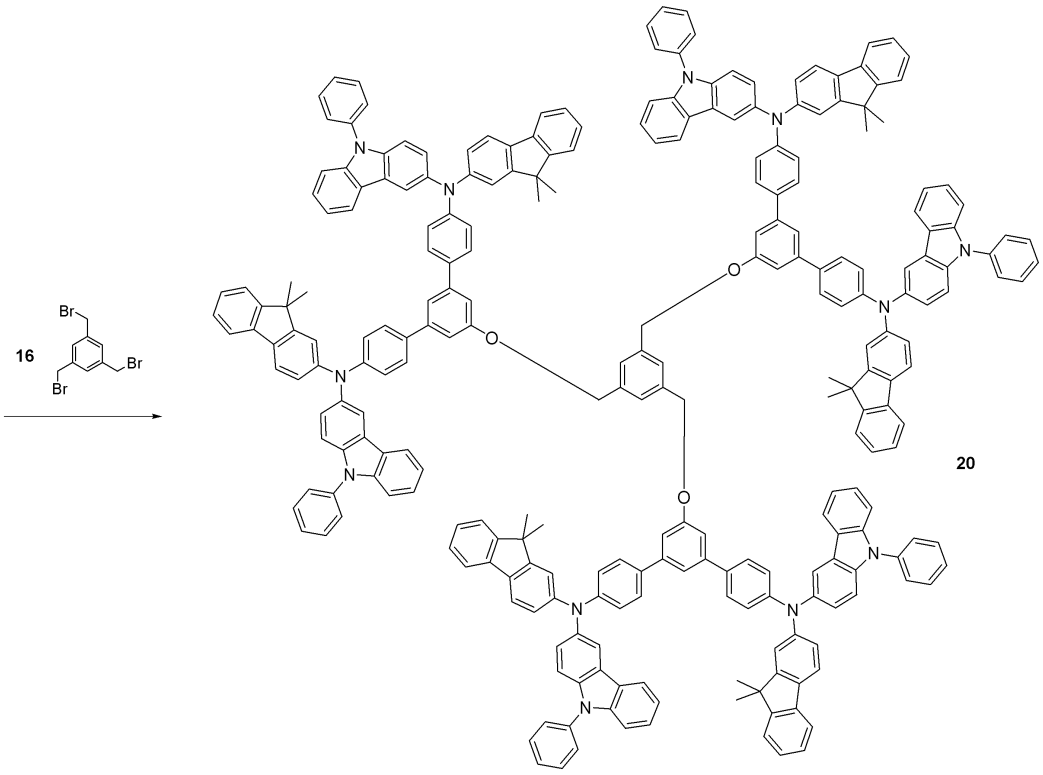
[0181] **화합물 14** (6.33 g, 10.0 mmole), 펜타에리트리톨 테트라브로마이드 (770 mg, 2.0 mmole), 95% NaH (480 mg, 20.0 mmole)의 혼합물에 THF 80 mL를 가하고 실온에서 1시간 교반한 후에 50℃ 에서 6시간 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 30 mL를 가하고 염화메틸렌 100 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 **덴드리머 18**을 미색 고체로 얻었다. (2.90 g, 56 %) 화합물의 구조는 NMR을 이용하여 확인하였다. 1H-NMR (CDCl3, 400MHz) δ (ppm); 1.76 (s, 24H), 3.28 (s, 8H), 4.53 (s, 8H), 6.22-6.87 (m, 24H), 7.02-8.10 (m, 84H).



[0182]

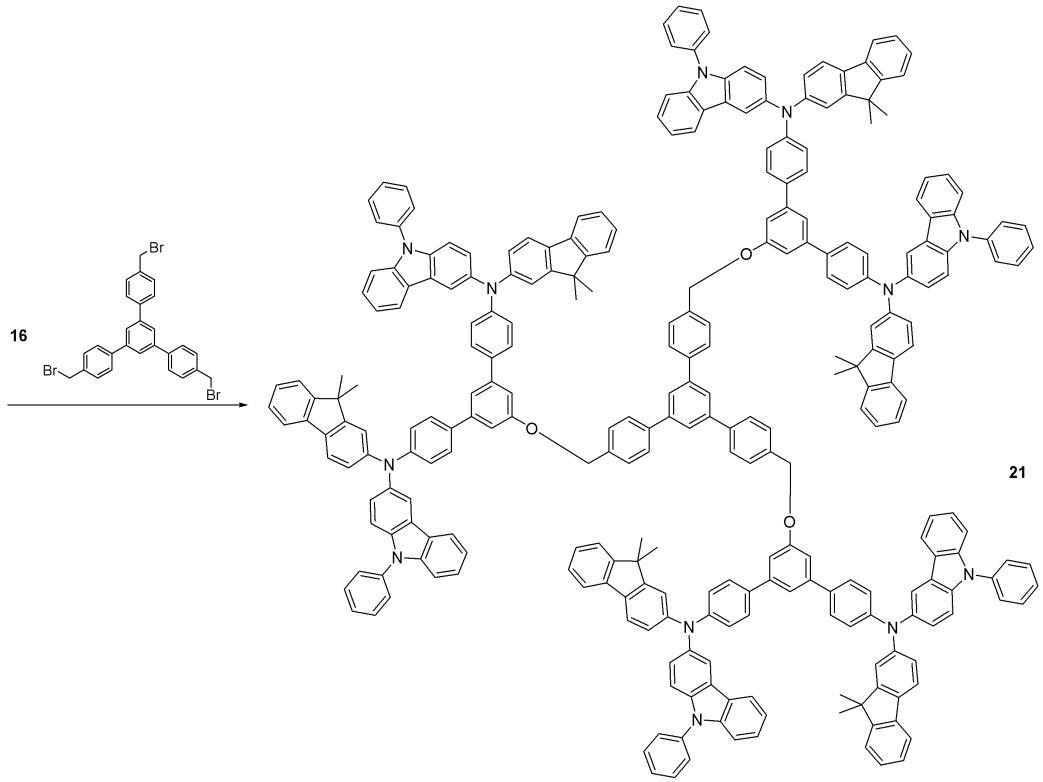
[0183] 위와 동일한 방법으로 **화합물 15** (7.08 g, 10.0 mmole)를 대신 사용하여 **덴드리머 19**를 미색 고체로 얻었다. (2.72 g, 47 %) 화합물의 구조는 NMR을 이용하여 확인하였다. 1H-NMR (CDCl3, 400MHz) δ (ppm); 1.66 (s,

24H), 3.15 (s, 8H), 4.44 (s, 8H), 6.34-6.82 (m, 32H), 7.12-8.12 (m, 92H).



[0184]

[0185] **화합물 16** (11.4 g, 10.0 mmole), 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠 펜타에리트리톨 테트라브로마이드 (707 mg, 2.0 mmole), 95% NaH (480 mg, 20.0 mmole)의 혼합물에 THF 80 mL를 가하고 실온에서 1시간 교반한 후에 50℃에서 6시간 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 물 30 mL를 가하고 염화메틸렌 100 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 건조, 여과, 농축 시키고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 화합물 20(**덴드리머 1)**을 미색 고체로 얻었다. (2.34 g, 33 %) 화합물의 구조는 NMR을 이용하여 확인하였다. 1H-NMR (CDCl3, 400MHz) δ (ppm); 1.53 (s, 36H), 5.03 (s, 6H), 6.24-8.12 (m, 150H).



[0186]

[0187] 위와 동일한 방법으로 **화합물 16** (7.08 g, 10.0 mmole)과 1,3,5-트리스(브로모메틸페닐)벤젠 (1.17 g, 2.0 mmole) 사용하여 **화합물 21**을 미색 고체로 얻었다. (2.33 g, 31 %) 1H-NMR (CDCl3, 400MHz) δ (ppm); 1.55 (s, 36H), 5.43 (s, 6H), 6.22-8.23 (m, 162H).

[0188] **실시예 1**

[0189] 애노드는 코닝(corning) 15Ω/㎠ (1200Å) ITO 유리 기판을 50㎜ x 50㎜ x 0.7㎜ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올 과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0190] 상기 기판 상부에 PEDOT/PSS (H.C. Starck사 제품) 수용액을 스핀코팅하여 40 nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 이어서 상기 정공 주입층 위에 합성예 6에서 제조된 **화합물 18**을 80 nm 두께의 정공 수송층을 스핀코팅하여 형성하였다. 이어서 상기 정공 수송층 상부에 공지의 녹색 형광 호스트인 Alq_3와 공지의 녹색 형광 도펀트인 C545T를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.

[0191] 이어서 상기 발광층 상부에 전자 수송층으로서 Alq_3를 300Å의 두께로 증착한 후, 상기 전자 수송층 상부에 전자 주입층으로서 할로겐화 알칼리금속인 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å(음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0192] 이 소자는 전류밀도 50 mA/㎠에서 구동전압 5.75 V, 발광 휘도 8,455 cd/㎡의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.315, 0.642)이고 발광 효율은 16.91 cd/A이었다.

[0193] **실시예 2**

[0194] 정공 수송층 형성시 상기 화합물 18 대신 화합물 19를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0195] 이 소자는 전류밀도 50 mA/㎠에서 구동전압 6.37 V, 발광 휘도 8,344 cd/㎡의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.310, 0.623)이고 발광 효율은 16.69 cd/A이었다.

[0196] **실시예 3**

[0197] 정공 수송층 형성시 상기 **화합물 18** 대신 **화합물 20**을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0198] 이 소자는 전류밀도 50 mA/㎠에서 구동전압 5.57 V, 발광 휘도 8,496 cd/㎡의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.311, 0.644)이고 발광 효율은 16.99 cd/A이었다.

[0199] **실시예 4**

[0200] 정공 수송층 형성시 상기 **화합물 18** 대신 **화합물 21**을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0201] 이 소자는 전류밀도 50 mA/㎠에서 구동전압 5.37V, 발광 휘도 8,354 cd/㎡의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.309, 0.633)이고 발광 효율은 16.71 cd/A이었다.

[0202] **실시예 5**

[0203] 정공 주입층 (PEDOT/PSS) 위에 정공 수송층 대신 실시예 5에서 제조된 **화합물 18**을 공지의 녹색 형광 도펀트인 C545T와 중량비 98 : 2로 혼합한 후 30 nm 두께의 발광층을 스핀코팅하여 형성하였다. 이어서 상기 발광층 상부에 전자 수송층으로서 Alq_3를 300Å의 두께로 증착한 후, 상기 전자 수송층 상부에 전자 주입층으로서 할로겐화 알칼리금속인 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å(음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0204] 이 소자는 전류밀도 50 mA/㎠에서 구동전압 6.35 V, 발광 휘도 7,221 cd/㎡의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.310, 0.641)이고 발광 효율은 14.12 cd/A이었다.

[0205] **비교예 1**

[0206] 정공 수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0207] 이 소자는 전류밀도 50 mA/㎠에서 구동전압 7.45 V, 발광 휘도 6,102 cd/㎡를 나타냈고, 색좌표는 (0.309, 0.642)로 거의 동일했으며 발광 효율은 12.2 cd/A이었다.

[0208] 상기 유기 발광 소자의 색좌표, 휘도, 발광 효율 등을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0209]

	사용한 덴드리머	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/㎠)	휘도 (cd/㎡)	효율 (cd/A)	색좌표	반감수명(hr @100mA/㎠)
실시예1	화합물18 (정공수송층)	5.75	50	8455	16.91	(0.315, 0.642)	480 hr
실시예2	화합물19 (정공수송층)	6.37	50	8344	16.69	(0.310, 0.623)	508 hr
실시예3	화합물20 (정공수송층)	5.57	50	8496	16.99	(0.311, 0.644)	523 hr
실시예4	화합물21 (정공수송층)	5.37	50	8354	16.71	(0.309, 0.633)	538 hr
실시예5	화합물18 (발광층)	6.83	50	7064	14.12	(0.310, 0.642)	282 hr
비교예1	-	7.45	50	6102	12.2	(0.309, 0.642)	247 hr

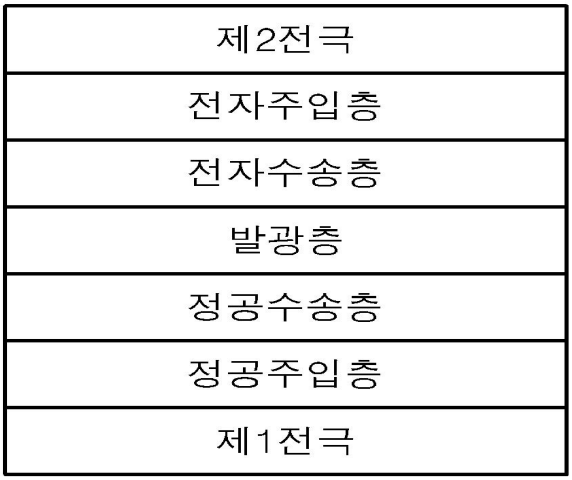
[0210] 실시예 1 내지 5의 유기 발광 소자는 실시예 1의 유기 발광 소자에 비하여 구동전압이 1V 이상 낮아졌으며 효율이 대폭 향상된 우수한 I-V-L 특성을 나타내었다. 특히 수명개선 효과가 탁월하여 실시예 1 내지 4의 경우는 비교예 1 대비 수명이 100% 이상 향상되는 결과를 나타내었다. 또한 덴드리머 화합물을 발광층 재료로 사용한 유기발광 소자는 구동전압이 낮아지고 효율이 증대된 특성을 나타내었고 수명은 동등한 수준의 결과를 나타내었다.

[0211] 본 발명에 대해 상기 합성예 및 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허 청구 범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

도면1

专利名称(译)	树枝状聚合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020120008357A	公开(公告)日	2012-01-30
申请号	KR1020100069169	申请日	2010-07-16
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	YI JEOUNG IN 이정인 KWAK YOON HYUN 곽윤현 YANG SEUNG GAK 양승각 KIM HEE YEON 김희연 LEE JAE YONG 이재용		
发明人	이정인 곽윤현 양승각 김희연 이재용		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C08G83/002 H01L51/005 H01L51/0072 H01L51/0067 H01L51/0037 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/5056 H01L51/0095 H01L51/0081 C08G83/003 Y10S428/917		
其他公开文献	KR101202350B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种具有树枝状聚合物和包含树枝状聚合物的有机膜的有机发光器件。