



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월09일
 (11) 등록번호 10-1338253
 (24) 등록일자 2013년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 49/792 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
 H05B 33/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0113901
 (22) 출원일자 2006년11월17일
 심사청구일자 2011년08월31일
 (65) 공개번호 10-2007-0119470
 (43) 공개일자 2007년12월20일
 (30) 우선권주장
 1020060053900 2006년06월15일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020050032691 A
 KR1020050120470 A
 KR1020050072247 A
 JP11135261 A

(73) 특허권자
삼성디스플레이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
 (72) 발명자
박상훈
 경기도 성남시 분당구 탄천로 95, 422동 1502 호
 (이매동, 아름마을)
양채은
 경기도 수원시 영통구 태장로7번길 38, 쌍용스윗
 닷홈3차아파트 303동 408호 (망포동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

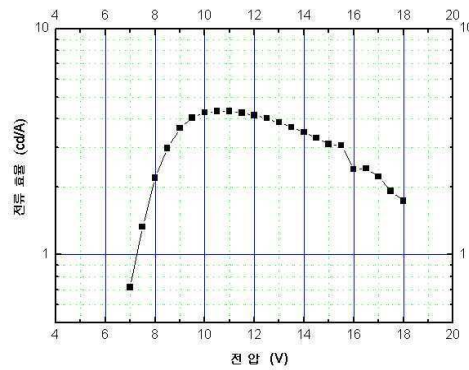
심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

(57) 요약

본 발명은 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 제조하기 쉽고 용해성이 뛰어나며 우수한 색순도와 색안정성을 가지며 열적 안정성이 우수하다. 이러한 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막 특히 전하수송층 및 발광층 형성 재료로 유용할 뿐만 아니라, 유기염료, 비선형 광학물질 등의 전자재료로도 이용될 수 있다.

대표도 - 도2a



(72) 발명자

박종진

경기도 용인시 기흥구 어정로 62-7, 신일유토티비아
파트 107동 1401호 (상하동)

손준모

경기도 용인시 기흥구 이현로29번길 72-12, 성호
샤인 힐즈 112동 802호 (보정동)

권오현

서울특별시 송파구 신천로 45, 장미아파트 22동
703호 (신천동)

김유진

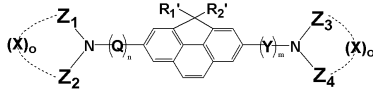
경기도 수원시 영통구 동탄지성로488번길 22, 망포
마을 벽산 e-village 104동 1105호 (망포동)

특허청구의 범위

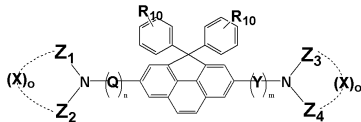
청구항 1

하기 화학식 6 내지 화학식 8의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

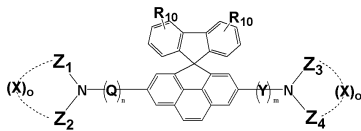
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 6 내지 화학식 8에서

Y는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고;

Q는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고,

Q와 Y는 서로 동일 또는 상이하고;

m은 0 내지 5의 정수이고;

n은 0 내지 5의 정수이고;

m과 n이 2 이상의 정수일 때 각각의 Q와 Y는 서로 다를 수 있고;

R₁' 및 R₂'는 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기이고;

Z₁ ~ Z₄는 동일 또는 상이하며 각각 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알릴아릴기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기이고;

X는 단일결합, -CH = CH-, -O-, -S-, -Se-, -C(R'R'')-이고, 여기서 R' 및 R''은 R₃와 동일하고, 또는 -(CH₂)_p- 이고 p는 1 ~ 10의 정수이고;

o는 0 또는 1이며;

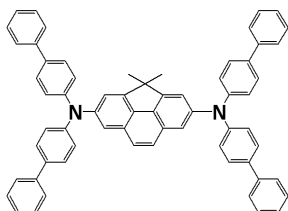
R₁₀은 서로 독립적으로 또는 동일하게 수소, 할로겐, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, -N(G₁)(G₂) 또는 -Si(G₃)(G₄)(G₅)이고, 상기 G₁, G₂, G₃, G₄ 및 G₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기이고,

상기 치환된 C2 ~ C30의 알킬렌기, 치환된 C6 ~ C30의 사이클로알킬렌기, 치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴렌기, 치환된 C2 ~ C30의 알케닐렌기, 치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환된 C5 ~C30 헤테로사이클로알킬기, 치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환된 C6 ~ C30의 아랄킬기 및 치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기의 적어도 하나의 치환기는 -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 1 ~ C 20 알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 1 ~ C 20 알콕시기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ C 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 6 ~ C 30 아릴기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ C 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ C 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기 및 -N(G₆)(G₇)으로 표시되는 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 G₆ 및 G₇은 동일 또는 상이하며 각각 수소; C 1 ~ C 10 알킬기; 또는 C 1 ~ C 10 알킬기로 치환된 C 6 ~ C 30 아릴기이다.

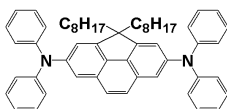
청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 화학식 6 내지 화학식 8의 화합물 중 어느 하나가 하기 화학식의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

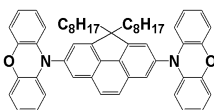
[화학식 9]



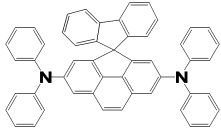
[화학식 10]



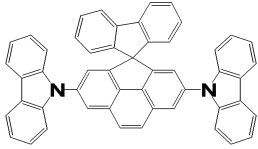
[화학식 11]



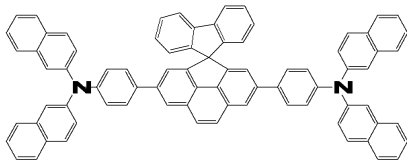
[화학식 12]



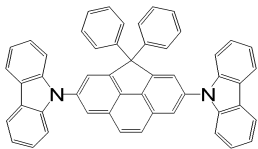
[화학식 13]



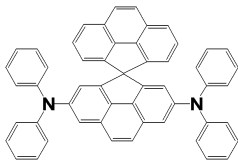
[화학식 14]



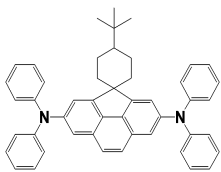
[화학식 15]



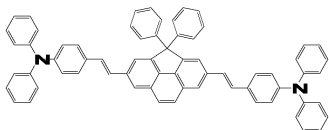
[화학식 16]



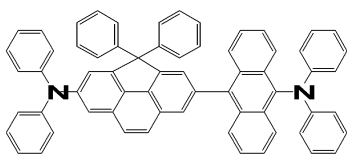
[화학식 17]



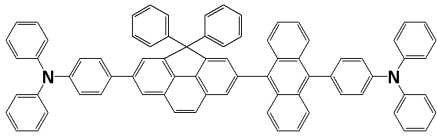
[화학식 18]



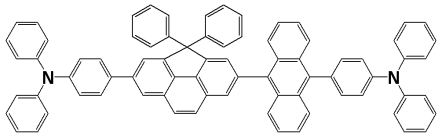
[화학식 19]



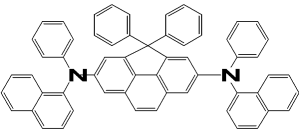
[화학식 20]



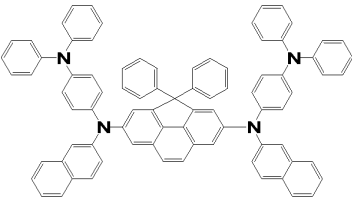
[화학식 21]



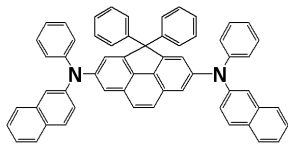
[화학식 22]



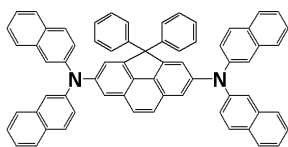
[화학식 23]



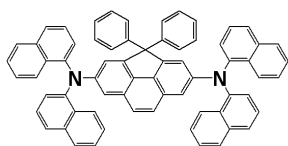
[화학식 24]



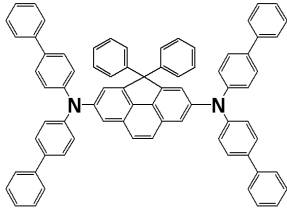
[화학식 25]



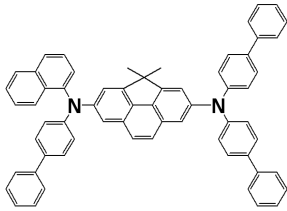
[화학식 26]



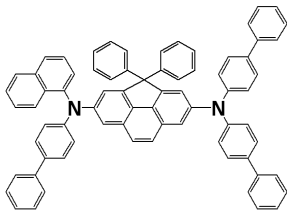
[화학식 27]



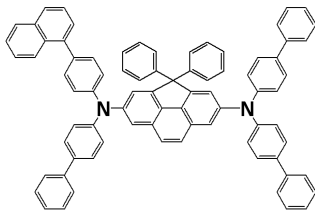
[화학식 28]



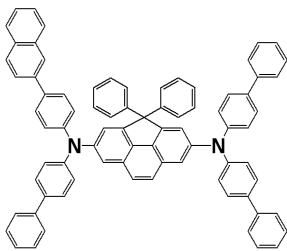
[화학식 29]



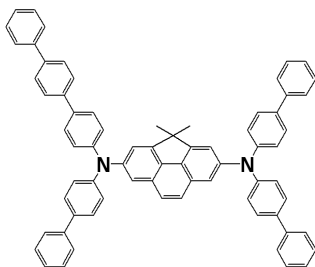
[화학식 30]



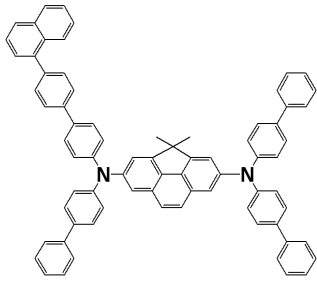
[화학식 31]



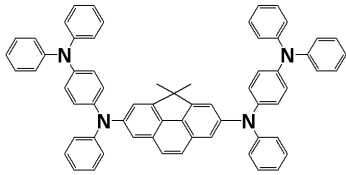
[화학식 32]



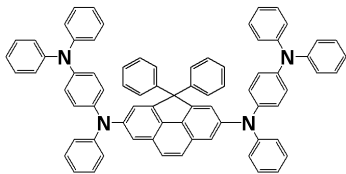
[화학식 33]



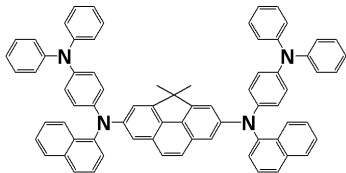
[화학식 34]



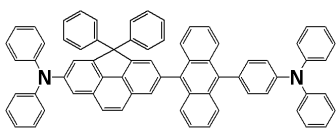
[화학식 35]



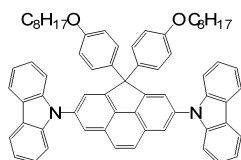
[화학식 36]



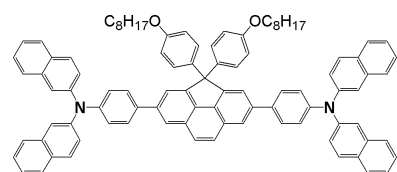
[화학식 37]



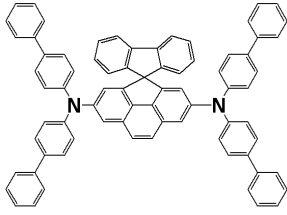
[화학식 38]



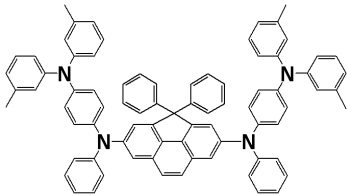
[화학식 39]



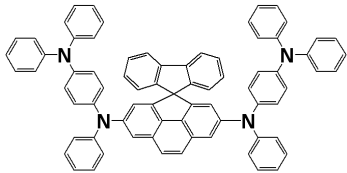
[화학식 40]



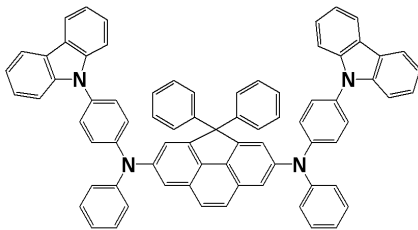
[화학식 41]



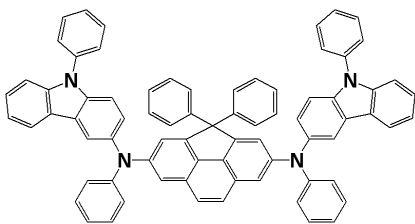
[화학식 42]



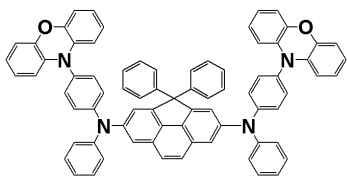
[화학식 43]



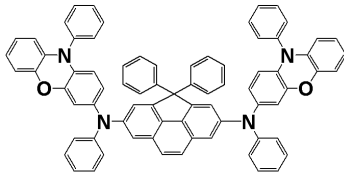
[화학식 44]



[화학식 45]



[화학식 46]



청구항 3

제1전극;

제2전극; 및

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 제1항 또는 제2항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0003] 본 발명은 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세히 기로는 사이클로펜타페난트렌계 화합물과, 이를 이용하여 형성된 유기막을 구비하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [0004] 유기 전계 발광 소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다는 장점을 갖는다. 또한 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.
- [0005] 이스트만 코닥사(Eastman Kodak Co.)에서는 알루미늄 퀴놀리놀 착화합물층(Aluminum Quinolinol Complex Layer)과 트리페닐아민 유도체층(Triphenylamine Derivative Layer)을 이용한 다층 구조의 유기 전계 발광 소자를 개발하였고 (미국 특허 US 4,885,211), 유기 발광층 형성시 저분자가 이용됨에 따라 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지의 다양한 발광이 가능해졌다. (미국 특허 US 5,151,629).
- [0006] 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트 라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 상기 발광 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는

무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Device : OLED)가 있는데, 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

- [0007] 유기 발광 소자는 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 구조도 가질 수 있다.
- [0008] 유기 발광 소자에 사용하는 물질은 유기막의 제조 방법에 따라 진공증착성 물질과 용액도포성 물질로 나눌 수 있다. 진공 증착성 물질은 500℃이하에서 10^{-6} torr 이상의 증기압을 가질 수 있어야 하며, 주로 분자량 1200 이하의 저분자 물질이 바람직하다. 용액 도포성 물질로는 용제에 대한 용해성이 높아서 용액으로 제조 가능하여야 하며 주로 방향족 또는 복소환을 포함한다.
- [0009] 진공 증착 방법을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제조할 경우 진공 시스템의 사용으로 제조 비용이 증가하며 천연색 디스플레이용 픽셀을 제조하기 위해 웨도우 마스크를 사용할 경우 고해상도의 픽셀을 제조하기 어렵다. 이에 반해 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 용액 도포법의 경우에는 제조가 용이하고 제조 비용이 저렴하며 웨도우 마스크를 사용할 경우보다 상대적으로 우수한 해상도를 얻을 수 있다.
- [0010] 그러나, 용액 도포법에 사용할 수 있는 물질들의 경우 발광 분자의 성능이 열적 안정성, 색순도 등의 측면에서 진공 증착법에 사용할 수 있는 물질에 비해 열등하였다. 또한 상기 성능이 우수한 경우에도 유기막으로 제조한 다음 점차 결정화하여 결정의 크기가 가시광선 파장의 범위에 해당하여 가시광선을 산란시켜 백탁 현상을 보일 수 있으며 핀홀(pin hole) 등이 형성되어 소자의 열화를 초래하기 쉽다는 문제점이 있었다.
- [0011] 일본 특허 공개번호 제1999-003782호에는 발광층 또는 정공주입층에 사용될 수 있는 화합물로서 2 개의 나프틸기로 치환된 안트라센이 개시되어 있다. 그러나, 상기 화합물은 용제 용해성이 미흡할 뿐만 아니라 이를 채용한 유기 전계 발광 소자의 특성 등은 만족할 만한 수준에 이르지 못하였다.
- [0012] 따라서, 열적 안정성 등이 우수하면서도 구동 전압, 휘도, 효율 및 색순도 특성을 향상시킨 유기 전계 발광 소자의 개발이 여전히 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0013] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 건식 및 습식 가공이 가능하고, 열적 안정성이 뛰어나며 우수한 전하이동 특성과 발광 특성을 갖는 사이클로펜타페난트렌 구조를 갖는 화합물 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0014] 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 제공한다.

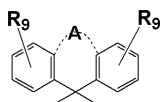
화학식 1



- [0015]
- [0016] 상기 화학식 1에서
- [0017] Y는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고,
- [0018] Q는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고,

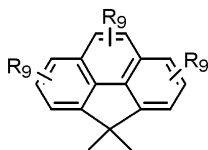
- [0019] Q와 Y는 서로 동일 또는 상이하고;
- [0020] m은 0 내지 5의 정수이고;
- [0021] n은 0 내지 5의 정수이고;
- [0022] m과 n이 2 이상의 정수일 때 각각의 Q와 Y는 서로 다를 수 있고;
- [0023] R₁ 및 R₂는 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 -C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기이고;
- [0024] R₃ ~ R₈은 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 -C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, -N(G₁)(G₂) 또는 -Si(G₃)(G₄)(G₅)이고, 상기 G₁, G₂, G₃, G₄ 및 G₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기이고;
- [0025] Z₁ ~ Z₄는 동일 또는 상이하며 각각 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 8 ~ C 30의 알릴아릴기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기이고;
- [0026] X는 단일결합, -CH = CH-, -O-, -S-, -Se-, -C(R'R'')-이고, 여기서 R' 및 R''은 R₃와 동일하고, 또는 -(CH₂)_p- 이고 p는 1 ~ 10의 정수이고;
- [0027] o는 0 또는 1이며;
- [0028] R₁ 및 R₂가 함께 고리를 형성하는 경우, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 방향족 고리, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로방향족 고리이다.
- [0029] 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂가 함께 고리를 형성하는 경우는 하기 화학식 2 내지 5의 고리일 수 있다:

화학식 2



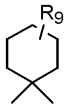
[0030]

화학식 3



[0031]

화학식 4



[0032]

화학식 5



[0033]

[0034]

상기 식들에서 R₉은 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, -N(G₁)(G₂) 또는 -Si(G₃)(G₄)(G₅)이고, 상기 G₁, G₂, G₃, G₄ 및 G₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기이고;

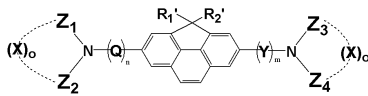
[0035]

A는 단일 결합을 나타내거나, -O-, -S-, -(CH₂)_s-, 여기서 s는 1 ~ 5의 정수이다.

[0036]

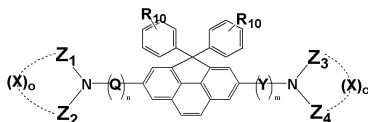
본 발명의 한 구현예에 따르면 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 6 내지 8의 화합물일 수 있다:

화학식 6



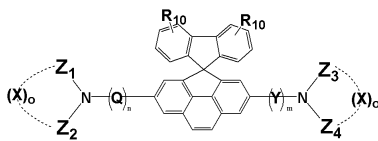
[0037]

화학식 7



[0038]

화학식 8



[0039]

[0040]

상기 화학식 6 내지 화학식 8에서

[0041]

Y는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고;

[0042]

Q는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고,

[0043]

Q와 Y는 서로 동일 또는 상이하고;

[0044]

m은 0 내지 5의 정수이고;

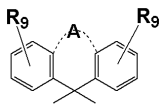
- [0045] n은 0 내지 5의 정수이고;
- [0046] m과 n이 2 이상의 정수일 때 각각의 Q와 Y는 서로 다를 수 있고;
- [0047] R₁' 및 R₂'는 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 -C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기이고;
- [0048] Z₁ ~ Z₄는 동일 또는 상이하며 각각 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알릴아릴기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기이고;
- [0049] X는 단일결합, -CH = CH-, -O-, -S-, -Se-, -C(R'R'')-이고, 여기서 R' 및 R''은 R₃와 동일하고, 또는 -(CH₂)_p-이고 p는 1 ~ 10의 정수이고;
- [0050] o는 0 또는 1이며;
- [0051] R₁₀은 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, -N(G₁)(G₂) 또는 -Si(G₃)(G₄)(G₅)이고, 상기 G₁, G₂, G₃, G₄ 및 G₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기이다.
- [0052] 두번째 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명에서는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0053] 이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0054] 본 발명에서는 하기 화학식 1의 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 제공한다:
- [0055] [화학식 1]



- [0056]
- [0057] 상기 화학식 1에서
- [0058] Y는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고;
- [0059] Q는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고,
- [0060] Q와 Y는 서로 동일 또는 상이하고;
- [0061] m은 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고;

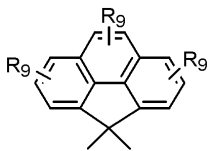
- [0062] n은 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고;
- [0063] m과 n이 2 이상의 정수일 때 각각의 Q와 Y는 서로 다를 수 있고;
- [0064] R₁ 및 R₂는 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로겐, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 -C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기이고;
- [0065] R₃ ~ R₈은 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로겐, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 -C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, -N(G₁)(G₂) 또는 -Si(G₃)(G₄)(G₅)이고, 상기 G₁, G₂, G₃, G₄ 및 G₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기이고;
- [0066] Z₁ ~ Z₄는 동일 또는 상이하며 각각 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 8 ~ C30의 알릴아릴기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기이고;
- [0067] X는 단일결합, -CH = CH-, -O-, -S-, -Se-, -C(R'R'')-이고, 여기서 R' 및 R''은 R₃와 동일하고, 또는 -(CH₂)_p-이고 p는 1 ~ 10의 정수이고;
- [0068] o는 0 또는 1이며;
- [0069] R₁ 및 R₂가 함께 고리를 형성하는 경우, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 방향족 고리, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로방향족 고리를 형성한다.
- [0070] 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂가 함께 고리를 형성하는 경우는 하기 화학식 2 내지 5의 고리일 수 있다:

[0071] [화학식 2]



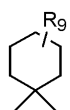
[0072]

[0073] [화학식 3]



[0074]

[0075] [화학식 4]



[0076]

[0077] [화학식 5]



[0078]

[0079] 상기 화학식에서

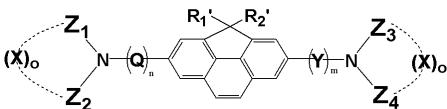
[0080] R₉은 동일 또는 상이하하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, -N(G₁)(G₂) 또는 -Si(G₃)(G₄)(G₅)이고, 상기 G₁, G₂, G₃, G₄ 및 G₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기이고;

[0081] A는 단일 결합을 나타내거나, O, S, (CH₂)_s-, 여기서 s는 1 ~ 10의 정수이다.

[0082] 특히, 상기 화학식 1 내지 및 화학식 5에서, R₁ 내지 R₉는 화합물의 용해성 및 아모퍼스 특성을 증가시켜 필름 형성 능력(film processibility)을 향상시키는 역할을 한다.

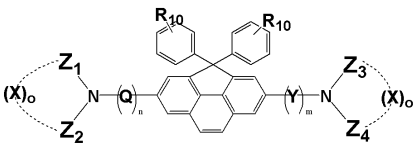
[0083] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 6 내지 8의 화합물일 수 있다:

[0084] [화학식 6]



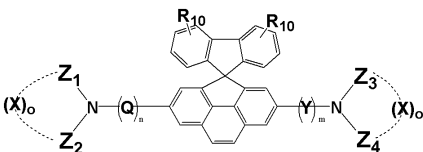
[0085]

[0086] [화학식 7]



[0087]

[0088] [화학식 8]



[0089]

[0090] 상기 화학식 6 내지 화학식 8에서

[0091] Y는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고;

[0092] Q는 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알케닐렌기이고,

[0093] Q와 Y는 서로 동일 또는 상이하고;

[0094] m은 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고;

[0095] n은 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고;

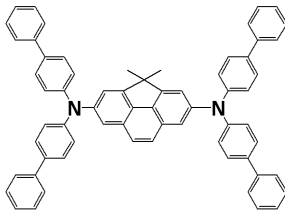
- [0096] m과 n이 2이상의 정수일 때 각각의 Q와 Y는 서로 다를 수 있고;
- [0097] R₁ 및 R₂는 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기이고;
- [0098] Z₁ ~ Z₄는 동일 또는 상이하며 각각 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 알릴아릴기, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴렌기이고;
- [0099] X는 단일결합, -CH = CH- , -O-, -S-, -Se-, - C(R'R'')-이고, 여기서 R' 및 R''은 R₃와 동일하고, 또는 -(CH₂)_p-이고 p는 1 ~ 10의 정수이고;
- [0100] o는 0 또는 1이며;
- [0101] R₁₀은 서로 독립적으로 또는 동일하게 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 3 ~ C 20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C 1~ C 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30의 헤테로아릴기, -N(G₁)(G₂) 또는 -Si(G₃)(G₄)(G₅)이고, 상기 G₁ , G₂ , G₃ , G₄ 및 G₅ 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C 1 ~ C 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C 6 ~ C 30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기이다.
- [0102] 상기 화학식들에서 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 기로서, 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 기를 가리킨다.
- [0103] 한편, 사이클로알킬기는 고리 시스템을 갖는 알킬기를 가리키며, 상기 헤테로사이클로알킬기는 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 기를 가리킨다.
- [0104] 상기 화학식들에서 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기가 치환될 경우, 이들의 치환기는, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂ ; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 1 ~ C 20 알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 1 ~ C 20 알콕시기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ C 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 6 ~ C 30 아릴기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ C 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 2 ~ C 30 헤테로아릴기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ C 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 5 ~ C 20 사이클로알킬기; 비치환 또는 C 1 ~ C 20 알킬기, C 1 ~ 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C 5 ~ C 30 헤테로사이클로알킬기 및 -N(G₆)(G₇)으로 표시되는 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이 때, 상기 G₆ 및 G₇ 은 동일 또는 상이하며 각각 수소; C 1 ~ C 10 알킬기; 또는 C 1 ~ C 10 알킬기로 치환된 C 6 ~ C 30 아릴기일 수 있다.
- [0105] 보다 구체적으로, R₁ ~ R₁₀ 은 동일 또는 상이하며 각각 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, C 1 ~ C 10 알킬기, C 1 ~ C 10 알콕시기이고, 치환 또는 비치환된 다음과 같은 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다: 페닐기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크

리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오페닐기, 인돌릴기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오페닐기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로헥틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C 6 ~ C 30 아릴)아미노기, 트리(C 6 ~ C 30 아릴)실릴기 및 이들의 유도체.

[0106] 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 기들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 기를 가리키는 것이다.

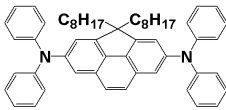
[0107] 본 발명에 따른 화합물은 하기 화학식 9 내지 46을 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

[0108] [화학식 9]



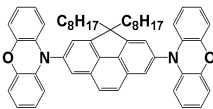
[0109]

[0110] [화학식 10]



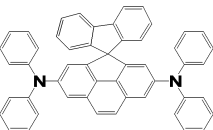
[0111]

[0112] [화학식 11]



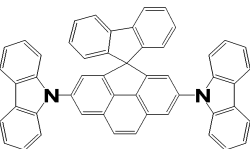
[0113]

[0114] [화학식 12]



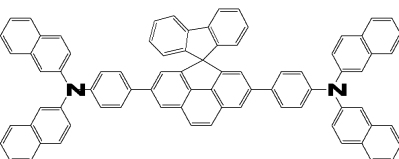
[0115]

[0116] [화학식 13]



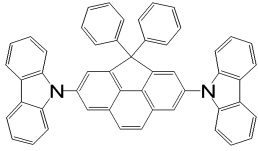
[0117]

[0118] [화학식 14]



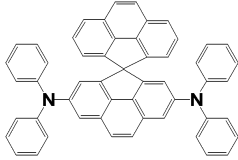
[0119]

[0120] [화학식 15]



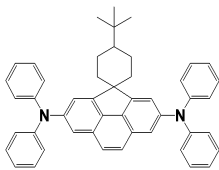
[0121]

[0122] [화학식 16]



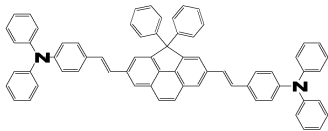
[0123]

[0124] [화학식 17]



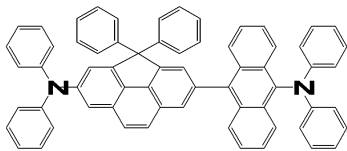
[0125]

[0126] [화학식 18]



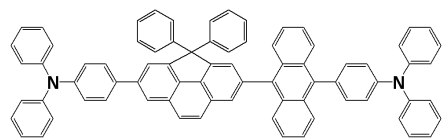
[0127]

[0128] [화학식 19]



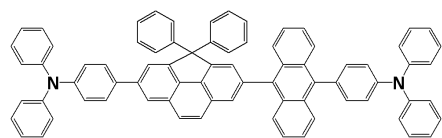
[0129]

[0130] [화학식 20]



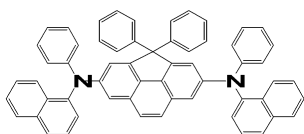
[0131]

[0132] [화학식 21]



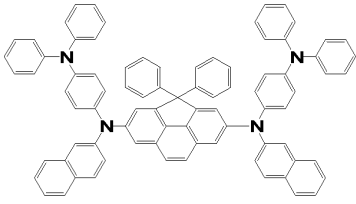
[0133]

[0134] [화학식 22]



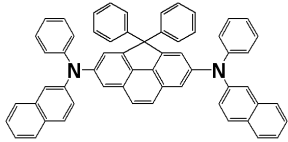
[0135]

[0136] [화학식 23]



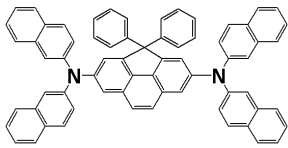
[0137]

[0138] [화학식 24]



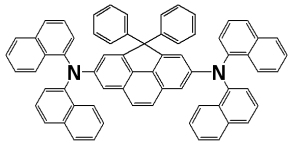
[0139]

[0140] [화학식 25]



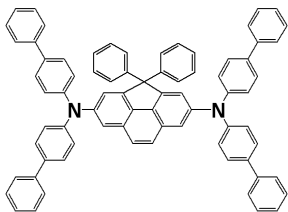
[0141]

[0142] [화학식 26]



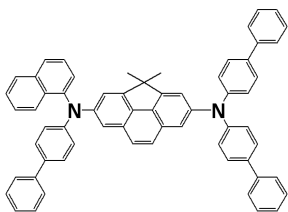
[0143]

[0144] [화학식 27]



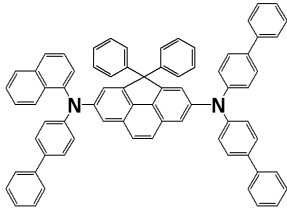
[0145]

[0146] [화학식 28]



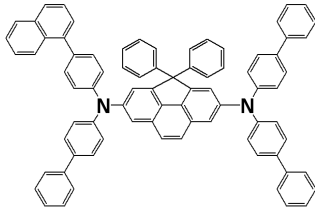
[0147]

[0148] [화학식 29]



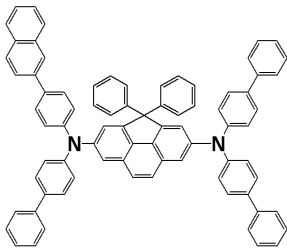
[0149]

[0150] [화학식 30]



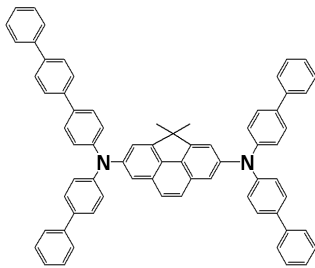
[0151]

[0152] [화학식 31]



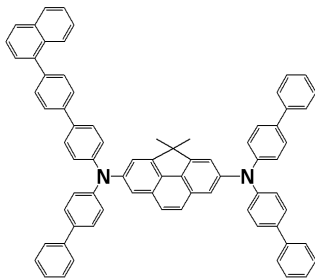
[0153]

[0154] [화학식 32]



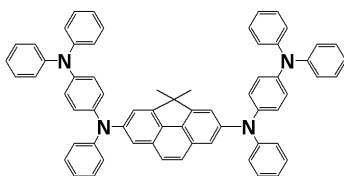
[0155]

[0156] [화학식 33]



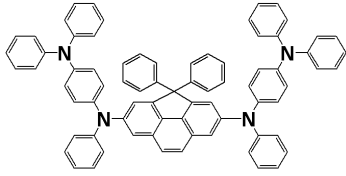
[0157]

[0158] [화학식 34]



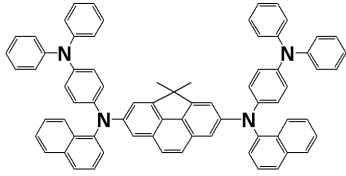
[0159]

[0160] [화학식 35]



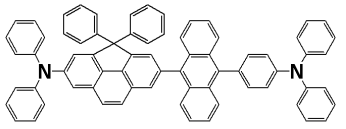
[0161]

[0162] [화학식 36]



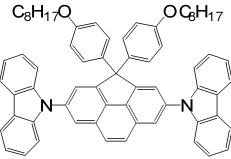
[0163]

[0164] [화학식 37]



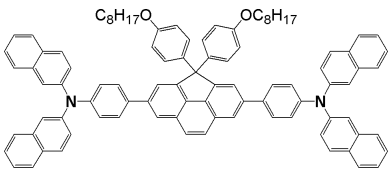
[0165]

[0166] [화학식 38]



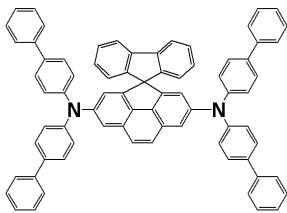
[0167]

[0168] [화학식 39]



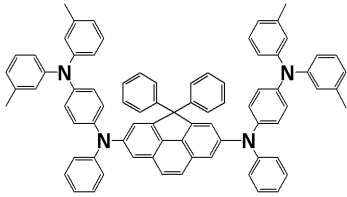
[0169]

[0170] [화학식 40]



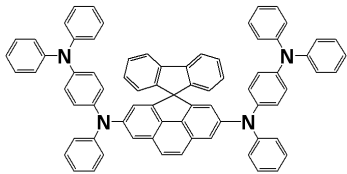
[0171]

[0172] [화학식 41]



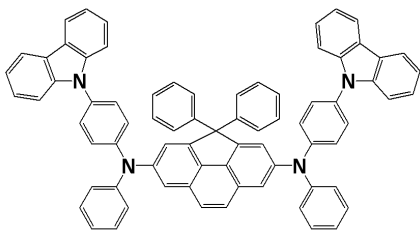
[0173]

[0174] [화학식 42]



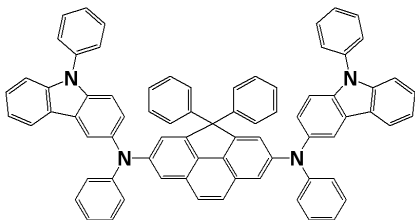
[0175]

[0176] [화학식 43]



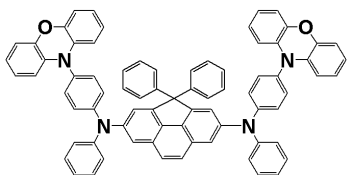
[0177]

[0178] [화학식 44]



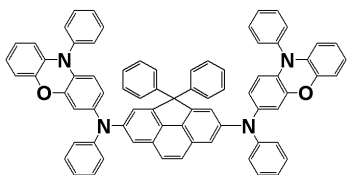
[0179]

[0180] [화학식 45]



[0181]

[0182] [화학식 46]

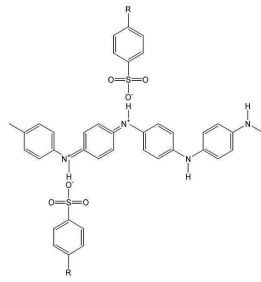


[0183]

[0184] 상기 화학식 1 로 표시되는 본 발명에 따른 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

- [0185] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는,
- [0186] 제1전극;
- [0187] 제2전극; 및
- [0188] 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 상기 화학식 1 로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0189] 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하다.
- [0190] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는, 용액 도포법으로 제조할 경우 유기막의 안정성이 떨어지는 종래의 유기 전계 발광 소자의 경우와 달리, 우수한 용해성과 열 안정성을 가지면서도 안정한 유기막의 형성이 가능한 화합물을 포함하여, 우수한 구동 전압 및 색순도 등의 향상된 발광 특성을 제공할 수 있다.
- [0191] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 매우 다양할 수 있다. 즉, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- [0192] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구체적인 예는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 전계 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 전계 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 전계 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 본 발명에 따른 화합물을 포함할 수 있다.
- [0193] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 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 균으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다.
- [0194] 이하, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 전계 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- [0195] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0196] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- [0197] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0198] 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 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.
- [0199] 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠설포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS

(Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



[0200]

[0201] Pani/DBSA

[0202]

[0203] PEDOT/PSS

[0204] 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.

[0205] 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 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0206] 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 상기 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, N-페닐 카르바졸, 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.

[0207] 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.

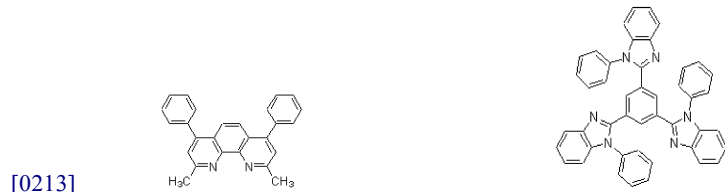
[0208] 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0209] 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 1의 화합물에 적합한 공지의 형광호스트 재료가 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료가 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물을 인광호스트로서 단독 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐 카바졸)) 등과 함께 사용할 수 있다. 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.

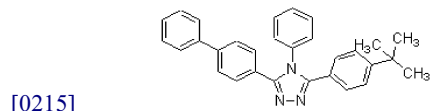
[0210] 상기 화학식 1의 화합물을 도펀트로 사용하는 경우, 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나 통상적으로 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다. 또한, 상기 화학식 1의 화합물을 단독 호스트로 사용하는 경우, 도핑농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 상기 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이고, 단독 호스트가 아닌 경우 상기 호스트는 호스트 전체 100중량부 기준으로 30 ~ 99 중량부이다.

[0211] 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

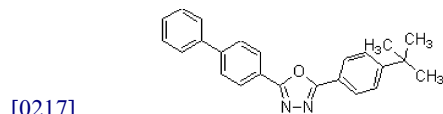
[0212] 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP, 알루미늄 착물(aluminum complex) 등을 들 수 있다.



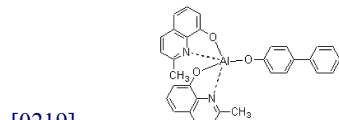
[0214] 페난트롤린 함유 유기 화합물 이미다졸 함유 유기 화합물



[0216] 트리아졸 함유 유기 화합물



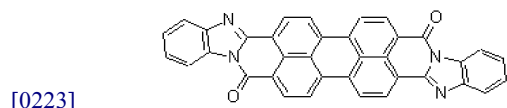
[0218] 옥사디아졸 함유 화합물



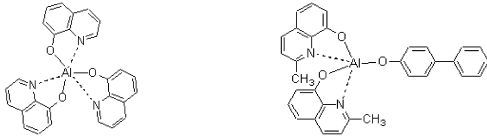
[0220] BALq

[0221] 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.

[0222] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스펀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 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 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BALq, SA1q, Alm3, 갈륨 착물(예: Gaq'20Piv, Gaq'20Ac, 2(Gaq'2))등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



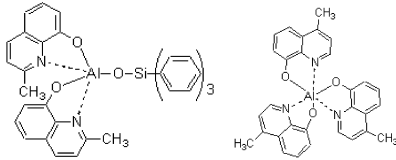
[0224] 페릴렌계 화합물



[0225]

[0226] Alq3

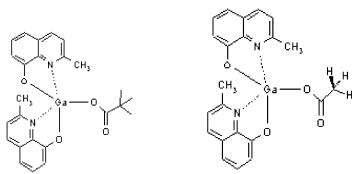
BA1q



[0227]

[0228] SA1q

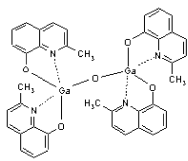
Almq3



[0229]

[0230] Gaq'2OPiv

Gaq'2Oac



[0231]

[0232] 2(Gaq'2)

[0233] 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.

[0234] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료가 제한되지 않는다.

[0235] 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.

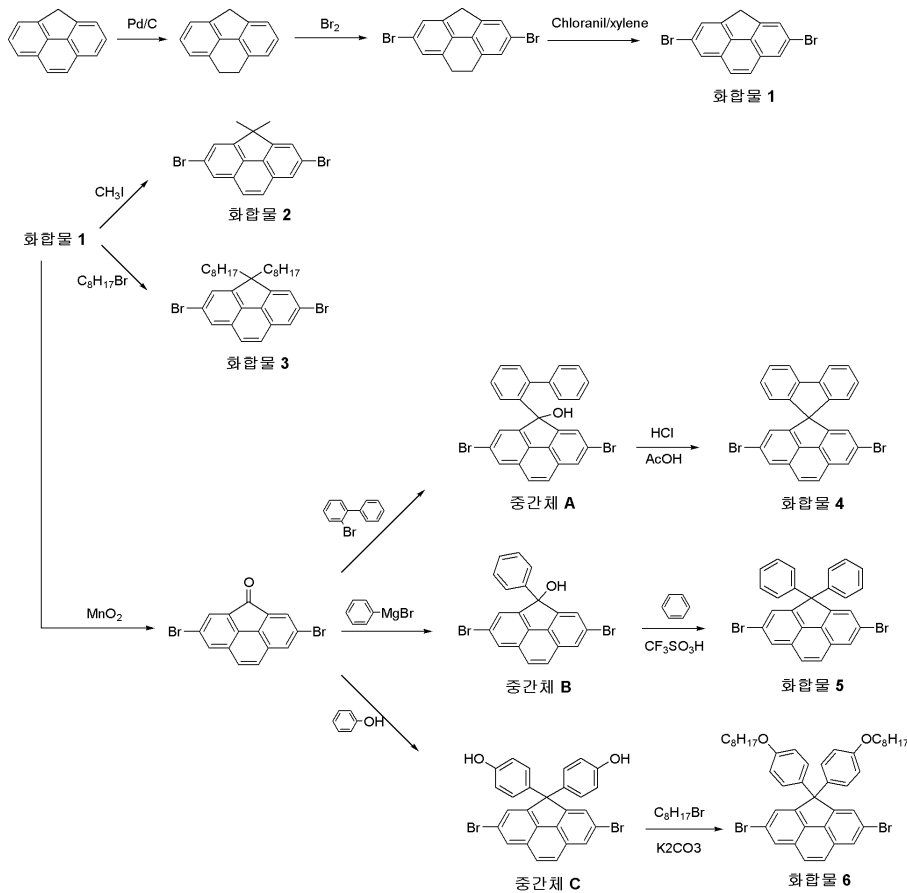
[0236] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0237] 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.

[0238] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 합성예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

[0239]

실시예



[0240]

[0241] 합성예 1

[0242] 1) 8,9-디히드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌 (8,9-Dihydro-4H-cyclopenta[def]phenanthrene)의 합성

[0243] 4H-사이클로펜타[def]페난트렌(4.75g, 25mmol)을 Par 반응기(Par reactor bottle)에 넣은 후에 EtOH(200ml)을 가하였다. 5% Pd/C(3.99g)을 상기 반응액에 첨가하고 수소압을 40 psi로 유지하면서 24시간 반응시켰다. 반응 종료후 반응액을 여과하고 여액을 감압농축하여 백색의 목적물(4.32g, 90%)을 얻었다.

[0244] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ) : 7.36(2H, d), 7.21(2H, t), 7.12(2H, d), 3.90(2H, s), 3.16 (4H, s)

[0245] 2) 2,6-디브로모-8,9-디히드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌 (2,6-Dibromo-8,9-dihydro-4H-cyclopenta[def]phenanthrene)의 합성

[0246] 250ml 둥근 바닥 플라스크(RBF)에 8,9-디히드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(4.42g, 23mmol) 을 넣고 CCl_4 (100ml)을 가하여 녹였다. 상기 반응액을 0°C 로 냉각하고 Br_2 (7.72g, 48mmol)을 반응액에 적가하였다. 4시간 동안 반응시킨 후에 10% NaSO_3 용액을 가하고 유기층을 분리하였다. 분리한 유기층을 감압농축한 후에 n-헥산을 이용하여 재결정화하여 목적물(4.45g, 55%)을 얻었다.

[0247] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ) : 7.48(2H, s), 7.28(2H, s), 3.85(2H, s), 3.10(4H, s)

[0248] 3) 화합물 1의 합성

[0249] 250ml 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디브로모-8,9-디히드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌 (4.45g, 12.7mmol)을 크실렌을 가하여 녹이고 상온에서 o-클로라닐 (o-Chloranil) (4.15g)을 가하였다. 오일 바스(Oil Bath)를 이용하여 가열환류시키면서 72시간 동안 반응시켰다. 반응 종료후 반응액을 냉각하고 감압농축하였다. 농축하여 얻은 잔류물은 n-헥산을 전개 용매로하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 화합물 1(3.6g, 81%)을 얻었다.

- [0250] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , δ) : 7.98(2H, s), 7.79(2H, s), 7.73(2H, s), 4.28(2H, s)
- [0251] 4) 화합물 2의 합성
- [0252] 50ml 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디브로모-4H-사이클로펜타[def]페난트렌 (2,6-dibromo-4H-cyclopenta[def]phenanthrene) 2.6g(7.7mmol)과 t-BuOK(20.8g, 61.6 mmol), DMSO(20ml) 및 HMPA(20ml)을 주사기로 첨가한 뒤 50분동안 상온에서 교반한 뒤 반응온도를 0°C 로 내렸다. 0°C 에서 CH_3I (3.75 ml, 61.6mmol)을 주사기로 적하한 후 0°C 에서 30분간 교반하였다. 그 후, 반응액에 물(50ml)와 염화메틸렌(50ml)을 넣어 유기층을 분리하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여 화합물 2(3.6 g, 80 %)를 얻었다. ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , δ) : 7.98(2H, s), 7.79(2H, s), 7.73(2H, s), 1.93(m, 6H).
- [0253] 5) 재료1의 합성(화학식 9)
- [0254] 50ml 둥근 바닥 플라스크에 화합물 2를 0.65g (1.747mmol), 비스(4-비페닐)아민(TCI사) 1.40g (4.37 mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.51g(0.5mmol), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.08g(0.087mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.017g(0.087mmol)을 톨루엔 10 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100ml를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 화학식 9로 표현되는 재료1 1.1g(수율: 75%)을 얻었다.
- [0255] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , δ) : 7.90(2H, s), 7.75(2H, s), 7.72(2H, s), 7.48 - 6.62 (m, 36H), 1.92(m, 6H).
- [0256] 합성예 2
- [0257] 1) 화합물 3의 합성
- [0258] 50ml 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디브로모-4H-사이클로펜타[def]페난트렌 2.6g(7.7mmol)과 옥틸브로마이드 3.6g(18.5mmol)을 톨루엔 10ml에 용해시키고 TBAB(테트라부틸 암모늄 브로마이드) 0.125g(0.385mmol)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물에 NaOH 3.1g(77mmol)을 물 50ml에 용해시킨 용액을 첨가한 후, 2일 동안 환류시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 클로로포름으로 추출한 다음, 이로부터 수득된 유기층을 MgSO_4 로 건조 및 농축시켜, n-헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 수행하였다. 여기에서 얻은 용출액을 감압증류시켜 미반응 옥틸브로마이드를 제거하여 화합물 2(3.6 g, 80 %)를 얻었다.
- [0259] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , δ) : 7.98(2H, s), 7.79(2H, s), 7.73(2H, s), 1.93(m, 4H), 1.21(m, 20H), 0.87(m, 6H), 0.65(broad s, 4H)
- [0260] 2) 재료2의 합성(화학식 10)
- [0261] 50ml 둥근 바닥 플라스크에 화합물 2를 1g (1.747mmol), 디페닐아민 0.88g (5.241 mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.51g(0.5mmol), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.08g(0.087mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.017g(0.087mmol)을 톨루엔 10 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100ml를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 화학식 9로 표현되는 재료1 10.9g(수율: 70%)을 얻었다.
- [0262] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , δ) : 7.98 - 6.74 (m, 26H), 1.93(m, 4H), 1.21(m, 20H), 0.87(m, 6H), 0.65(broad s, 4H).

- [0263] 합성예 3
- [0264] 1) 2,6-디브로모-사이클로펜타[def]페난트렌-4-온 (2,6-Dibromo-cyclopenta[def]phenanthren-4-one)의 합성
- [0265] 250ml 둥근 바닥 플라스크에 벤젠(200ml)을 넣고 화합물 1 (3.6g, 10.4mmol)을 가하였다. 반응액에 MnO₂(150g)을 첨가한 후에 오일 바스를 이용하여 가열환류 조건에서 18시간동안 반응시켰다. 반응 종료 후에 반응액을 여과하여 MnO₂를 제거하고 CHCl₃, THF, MeOH 순으로 충분히 세척하였다. 여액을 감압농축한 후에 얻은 잔류물을 아세톤을 이용하여 재결정화하여 목적물(1.45g, 39%)을 얻었다.
- [0266] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 8.08 (2H, s), 7.89(2H, s), 7.74(2H, s)
- [0267] 2) 중간체 A의 합성
- [0268] 2-브로모 비페닐(0.68 g, 2.95 mmol) 을 무수 THF 10 ml에 녹이고 반응온도를 -78^oC로 냉각했다. 그 후, t-BuLi 3.5ml을 천천히 적가하고 한시간 동안 교반해 준 다음, 2,6-디브로모-사이클로펜타[def]페난트렌-4-온 (1 g, 2.95 mmol)을 무수 THF 5 ml 에 녹인 용액을 반응액에 30분간 적가하였다. 반응종결 후, 반응액을 감압농축하고 잔류물은 에틸아세테이트 및 소금물을 가하여 유기층을 분리하였다. 농축하여 얻은 잔류물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 중간체 A 화합물 1(3.6g)을 얻었다.
- [0269] 3) 화합물 4의 합성
- [0270] 위에서 얻어진 중간체 A 화합물을 아세트산 30 ml에 녹인 후, 반응액의 온도를 0^oC로 냉각하였다. 그 후 농황산 1ml을 반응액에 적가하고 2시간동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 반응중에 생성된 백색고체를 여과하여 아세트산과 메탄올로 세척하여 흰색의 고체 2 g(80%)을 얻었다.
- [0271] 4) 재료3의 합성 (화학식 13)
- [0272] 상기 합성예 1의 재료1의 합성에서 화합물 2 대신 화합물 4와, 비스(4-비페닐)아민 대신에 9H-카바졸을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1의 재료1 합성과 동일한 방법을 사용하여 화학식 13으로 표현되는 재료3을 합성하였다.
- [0273] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 8.10 - 6.82 (m, 30H)
- [0274] 5) 재료 4의 합성 (화학식 14)
- [0275] 50ml 둥근 바닥 플라스크에 화합물 4를 1g (1.747mmol), 디-나프탈렌-2-일-[4-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로란-2-일)-페닐]-아민 1.81g (3.843 mmol), K₂CO₃ 1.935g(0.014mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.4g(0.35mmol), 및 테트라부틸암모늄브로마이드 1.13g(3.49mmol)을 톨루엔 10ml와 THF 10ml에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100ml를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 화학식 14로 표현되는 재료4 0.8g(수율: 45%)을 얻었다.
- [0276] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 8.15 - 6.54 (m, 50H)
- [0277] 합성예 4
- [0278] 1) 중간체B의 합성
- [0279] 2,6-디브로모-사이클로펜타[def]페난트렌-4-온 (2,6-dibromo-cyclopenta[def]phenanthren-4-one) 1.0g(2.76

mmol)을 건조 에테르 (30ml)과 THF(10ml)에 녹이고 질소가스 하에서 페닐마그네슘 브로마이드(3.0M in ether)를 천천히 가한후 3시간동안 환류하였다. 물을 가하여 반응을 종결시키고 1N-HCl 용액으로 pH 3-4로 한 다음 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과하고 감압하에 농축하여 얻어진 고체를 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 고체상태의 0.79g(65%)의 목적화합물을 얻었다.

[0280] 2) 화합물 5의 합성

[0281] 중간체 B 화합물 0.79g (1.79 mmol)을 건조 벤젠 20 ml에 녹이고 트리플루오로메탄 술폰산 0.48ml(5.38 mmol, 3eq.)을 적가한 후 80°C에서 2시간동안 반응시켰다. 반응액을 물에 희석하고 에틸아세테이트로 추출한 다음 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과하고 감압하에 농축하여 얻어진 고체를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 얻어진 고체를, EtOAc-Hex 혼합용매로 재결정하여 고체상태의 0.65g(63 %)의 목적화합물을 얻었다. ¹H NMR(300MHz, CDCl₃, δ) : 7.22-7.26(m, 10H), 7.70(s, 2H), 7.80(s, 3H), 8.00(s, 2H)

[0282] 3) 재료 5의 합성 (화학식 15)

[0283] 상기 합성에 1의 재료1의 합성에서 화합물 2 대신 화합물 5와, 비스(4-비페닐)아민 대신에 9H-카바졸을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1의 재료1 합성과 동일한 방법을 사용하여 화학식 15로 표현되는 재료5를 합성하였다.

[0284] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 8.02 - 6.89 (m, 32H)

[0285] 4) 재료 6의 합성 (화학식 27)

[0286] 상기 합성에 1의 재료1의 합성에서 화합물 2 대신 화합물 5를 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1의 재료1 합성과 동일한 방법을 사용하여 화학식 27로 표현되는 재료6을 합성하였다.

[0287] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 8.05 - 7.75(6H, m), 7.55 - 6.68 (m, 36H).

[0288] 5) 재료 7의 합성 (화학식 35)

[0289] 500ml 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모 트리페닐아민 7.6g (23.45mmol), 아닐린 21.85g (0.235 mol), 소듐 tert-부톡사이드 6.76g(70mmol), Pd(dba)₂ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.86g(0.938mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.23g(1.173mmol)을 톨루엔 200 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200ml를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 N,N,N'-트리페닐-p-페닐디아민 6.71g (85%)을 얻었다.

[0290] 상기 얻어진 N,N,N'-트리페닐-p-페닐디아민을 3.36g (10.0 mmol), 상기 화합물 5 2.0g (4.0mmol), 소듐 tert-부톡사이드 1.15g(12mmol), Pd(dba)₂ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.14g(0.16mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.04g(0.2mmol)을 100ml 둥근 바닥 플라스크에 넣은 후, 톨루엔 50 mL에 용해시키고 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 화학식 35로 표현되는 재료7 2.91g(수율: 72%)을 얻었다.

[0291] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 7.86 - 7.71(6H, m), 7.32 - 6.64 (m, 48H).

[0292] 합성예 5

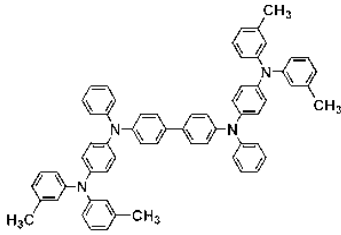
- [0293] 1) 중간체C 의 합성
- [0294] 250ml 3-구 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디브로모-사이클로헥타[def]페난트렌-4-온 (0.95 g, 2.62 mmol)과 페놀 (30ml)을 가하였다. 가열된 상태에서 HCl 가스를 반응액에 통과시키면서 5시간동안 반응시켰다. 반응이 종결된 후에 미반응의 페놀을 감압농축하여 제거하였다. 농축하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 중간체 B(0.59g, 42%)을 분리하였다.
- [0295] 2) 화합물 6의 합성
- [0296] 100ml 둥근 바닥 플라스크에 중간체 C (0.95 g, 2.62mmol)를 넣고 DMF(5ml), 아세토니트릴(20ml)을 가하였다. 반응액에 K₂CO₃(1.52g), 옥틸 브로마이드(2.11g)을 순서대로 반응액에 첨가한 후에 가열환류 조건에서 18시간 동안 반응시켰다. 반응종료 후에 유기층을 분리하고, 분리한 유기층은 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여 화합물 4 0.68g(82%)을 얻었다.
- [0297] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 7.78 (2H, d) 7.79(2H, s) 7.67 (2H, d) 7.11 (4H, dd) 3.89 (4H, t) 1.74 (4H, q) 1.28 (20H, m) 0.88 (6H,m)
- [0298] 3) 재료 8의 합성 (화학식 38)
- [0299] 상기 합성예1의 재료1의 합성에서 화합물 2 대신에 화합물 6과, 비스(4-비페닐)아민 대신에 9H-카바졸을 사용하는 것을 제외하고는 합성예1의 재료1 합성과 동일한 방법을 사용하여 화학식 38로 표현되는 재료8를 합성하였다.
- [0300] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 7.85- 6.92(30H, m) (4H, dd) 3.89 (4H, t) 1.74 (4H, q) 1.28 (20H, m) 0.88 (6H,m)
- [0301] 5) 재료 9의 합성 (화학식 39)
- [0302] 상기 합성예3의 재료4의 합성에서 화합물 4 대신에 화합물 6을 사용하는 것을 제외하고는 합성예3의 재료4의 합성과 동일한 방법을 사용하여 화학식 39로 표현되는 재료9를 합성하였다.
- [0303] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) : 7.95- 6.75(50H, m) (4H, dd) 3.89 (4H, t) 1.74 (4H, q) 1.28 (20H, m) 0.88 (6H,m)
- [0304] 평가예 : 재료의 광학 특성 평가
- [0305] 용액상 및 필름상에서의 재료의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 화합물의 발광 특성을 평가하였다.
- [0306] 용액상의 광학특성을 평가하기 위해, 재료를 톨루엔에 10mM 농도로 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터 (Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 또한, 필름상의 광학특성을 평가하기 위해 퀴즈(quartz) 기판을 준비하여 아세톤과 순수물로 세척하였다. 이 후, 상기 재료를 상기 기판에 스핀 코팅한 다음 110℃의 온도로 30분 동안 열처리하여, 1000Å의 두께의 필름을 형성하였다. 상기 필름에 대하여 PL 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이로써, 본 발명에 따른 재료는 유기 전계 발광 소자에 적용되기 적합한 발광 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

표 1

재 료	용액(λ _{max})(nm)	필름(λ _{max})(nm)
3	390	397
4	420	445
8	395	398
9	420	450

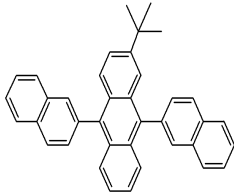
[0308] 실시예 1

[0309] [화학식 47]



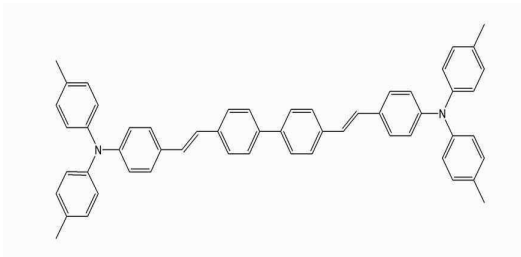
[0310]

[0311] [화학식 48]



[0312]

[0313] [화학식 49]



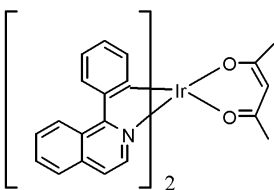
[0314]

[0315] 상기의 재료1을 정공수송층으로, 상기 화학식 47 을 정공주입층으로, 상기 화학식 48과 화학식 49의 화합물을 각각 발광층의 호스트와 도펀트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO / 화학식 47 (200Å)/재료1(300Å) / 화학식 48 : 화학식 49 (300Å) / Alq3(40Å) / LiF(10Å) / Al(2000Å).

[0316] 애노드는 15Ω/cm² (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 상기 화학식 47(정공주입층), 재료1(정공수송층) 을 각각 진공증착하고, 화학식 48과 화학식 49를 중량비 100:5의 비율로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 40Å의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 10Å(전자주입층)과 Al 2000Å(캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1a에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압 6.0V에서 14,000cd/m²의 청색발광이 얻어지고, 효율은 5.45cd/A이었다.

[0317] 실시예 2

[0318] [화학식 50]



[0319]

[0320] 상기의 재료3을 발광층의 호스트로 사용하고 상기 화학식 50의 화합물을 발광층의 도펀트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO / 화학식 47 (200 Å) / α -NPD(300 Å) / 재료3 : 화학식 50 (300 Å) / Alq3(40 Å) / LiF(10 Å) / Al(2000 Å).

[0321] 상기 기판 상부에 상기 화학식 47(정공주입층), α -NPD(정공수송층) 를 각각 진공증착하고, 재료3와 RD15(상기 화학식 50)를 중량비 100:10의 비율로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 40 Å의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 10 Å(전자주입층)과 Al 2000 Å(캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1a에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압 10V에서 1200cd/m²의 적색발광이 얻어지고, 효율은 4.32cd/A이었고 전압-효율특성을 도 2a에 나타내었다.

[0322] 실시예 3

[0323] 상기 실시예 1 중, 정공수송층으로서 α -NPD를, 발광층의 도펀트로서 상기 재료 4의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 : ITO / 화학식 47 (200 Å) / α -NPD(300 Å) / 화학식48 : 재료4 (300 Å) / Alq3(40 Å) / LiF(10 Å) / Al(2000 Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압 8V에서 4600cd/m²의 청색발광이 얻어지고, 효율은 5.4 cd/A이었다.

[0324] 실시예 4

[0325] 상기 실시예 2 중, 발광층의 호스트로서 상기 재료 3 대신에 재료5의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 : ITO / 화학식 47 (200 Å) / α -NPD(300 Å) / 재료5: 화학식 50 (300 Å) / Alq3(40 Å) / LiF(10 Å) / Al(2000 Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압10V에서 6500cd/m²의 적색발광이 얻어지고, 효율은 7.48 cd/A이었다.

[0326] 실시예 5

[0327] 상기 실시예 1 중, 정공수송층으로서 재료 6을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 : ITO / 화학식 47 (200 Å) / 재료6 (300 Å) / 화학식48 : 화학식49 (300 Å) / Alq3(40 Å) / LiF(10 Å) / Al(2000 Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압6.5V에서 15,800cd/m²의 청색발광이 얻어지고, 효율은 7.66 cd/A이었다.

[0328] 실시예 6

[0329] 상기 실시예 1 중, 정공주입층으로서 재료 7을, 정공수송층으로서 α -NPD를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 : ITO / 재료7 (200 Å) / α -NPD (300 Å) / 화학식48 : 화학식49 (300 Å) / Alq3(40 Å) / LiF(10 Å) / Al(2000 Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압6.0V에서 15,000cd/m²의 청색발광이 얻어지고, 효율은 6.48 cd/A이었다.

[0330] 실시예 7

[0331] 상기의 재료8을 발광층의 호스트로 사용하고, 상기 화학식 50의 화합물을 발광층의 도펀트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/PEDOT(400 Å)/재료8: 화학식 50 (300 Å)/ Alq3 (40 Å)/LiF(10 Å) /Al(2000 Å).

[0332] 애노드는 15 Ω /cm² (1000 Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 Bayer

사의 PEDOT-PSS (AI4083)을 코팅하여 110℃에서 5분 동안 대기중에서 열처리하고 200℃에서 5분 동안 질소 분위기에서 열처리하여 400Å의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, 호스트 재료8 0.1g과 도펀트 화학식 50의 화합물 0.01g을 혼합한 혼합물(상기 재료8의 100중량부 당 상기 화학식 50의 화합물은 10중량부임)을 스핀 코팅한 다음 100℃로 30분 동안 열처리하여, 300Å 두께의 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 40Å의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 10Å(전자주입층)과 Al 2000Å(캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압9V에서 1500cd/m²의 적색발광이 얻어지고, 효율은 4.1 cd/A이었고, 전압-효율특성을 도 2b에 나타내었다.

[0333] 실시예 8

[0334] 상기 실시예 7 중, 발광층의 호스트로서 상기 화학식 48을 사용하고, 발광층의 도펀트로 재료9를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 ITO/PEDOT(400Å)/화학식 48 : 재료9 (300Å)/Alq3(40Å)/LiF(10Å) /Al(2000Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에서 전압 6V에서 3700cd/m²의 청색발광이 얻어지고, 효율은 4.2 cd/A이었다.

[0335] 이상의 실시예로부터 본 발명의 재료는 인광 및 형광 재료로서 우수한 EL 발광특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

[0336] 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 화합물은 건식 및 습식 가공이 가능하고 우수한 발광 특성 및 열 안정성을 갖는다. 따라서, 본 발명을 따르는 화합물을 이용하면 낮은 구동전압, 우수한 색순도 및 효율을 갖는 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0002] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 전압-효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

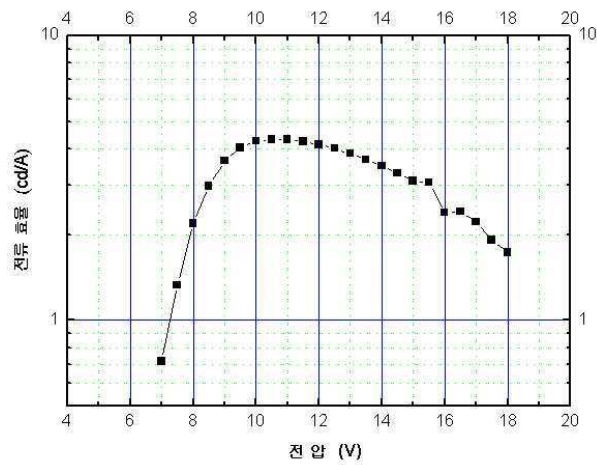
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

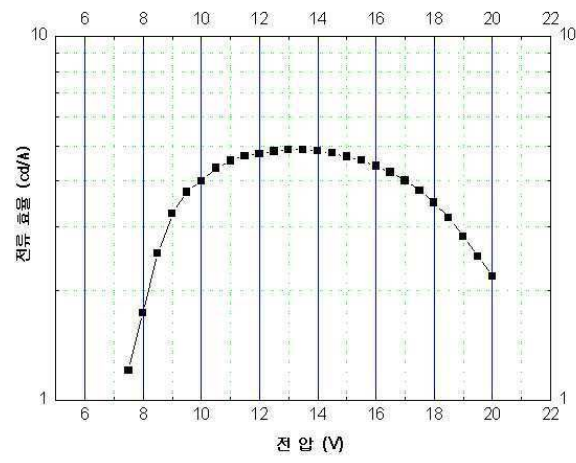
도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면2a



도면2b



专利名称(译)	标题：基于环戊二烯基的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101338253B1	公开(公告)日	2013-12-09
申请号	KR1020060113901	申请日	2006-11-17
[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	PARK SANG HOON 박상훈 YANG CHE UN 양채은 PARK JONG JIN 박종진 SON JHUN MO 손준모 KWON O HYUN 권오현 KIM YU JIN 김유진		
发明人	박상훈 양채은 박종진 손준모 권오현 김유진		
IPC分类号	C09K11/06 C09K H05B H05B33/00 C07C C07C49/792		
优先权	1020060053900 2006-06-15 KR		
其他公开文献	KR1020070119470A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种基于环戊基的化合物和使用该化合物的有机EL器件。基于环戊基的化合物易于制备并且具有优异的溶解性，色纯度和颜色稳定性。基于环戊基的化合物可用作形成有机层的材料，特别是有机EL器件中的发光层，以及有机染料或非线性光学材料等电子材料。

