



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0042633
 (43) 공개일자 2012년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0083247
 (22) 출원일자 2011년08월22일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020100083318 2010년08월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
룸엔드하스전자재료코리아유한회사
 충남 천안시 백석동 736
 (72) 발명자
신효남
 경기도 성남시 분당구 동판교로 275, 2단지 더이
 지더원 204-701 (삼평동, 붓들마을)
이수용
 충청남도 천안시 서북구 번영로 306-15, 브라운아
 파트 102동 1404호 (백석동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 정공수송재료 또는 정공주입재료로 이용한 유기 발광소자는 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

안희춘

서울특별시 노원구 노원로 564, 주공아파트 1002동
407호 (상계동)

김영길

경기도 수원시 장안구 율전동 284-25 304

서미란

서울특별시 중랑구 동일로139길 39 (중화동)

조영준

경기도 성남시 분당구 동판교로 275, 2단지 더이지
더원 204-701 (삼평동, 붓들마을)

권혁주

서울특별시 강남구 학동로68길 29, - 105동 2003호
(삼성동, 삼성동 힐스테이트)

이경주

서울특별시 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동, 현대홈타운)

김봉욱

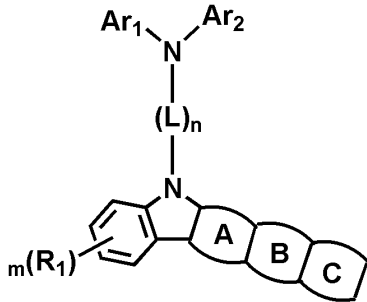
서울특별시 강남구 삼성로111길 8, - 208동 401호
(삼성동, 삼성동 힐스테이트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

A고리 및 C고리는 각각 독립적으로 이며;

B고리는 이고;

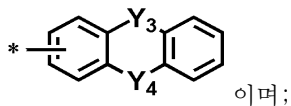
X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 CR₃ 또는 N이고;

Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₁₁R₁₂)-, -Si(R₁₃R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이고, 단 Y₁ 및 Y₂가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴, 시아노, 니트로 또는 하이드록실이고, R₁ 또는 R₂가 복수인 경우 각각의 R₁ 및 R₂는 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수도 있으며;

L은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸렌이거나 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아틸렌이고, 단 L이 복수인 경우 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수도 있으며;

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아틸이거나



Y₃ 및 Y₄는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₁₆R₁₇)-, -Si(R₁₈R₁₉)- 또는 -N(R₂₀)-이고, 단 Y₃ 및 Y₄가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

R₁₁ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸이거나 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아틸이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환 축 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, m 및 n이 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁ 및 L은 서로 동일하

거나 상이할 수 있으며;

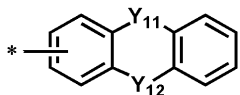
p는 0 내지 2의 정수이고, p가 2인 경우 각각의 R₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

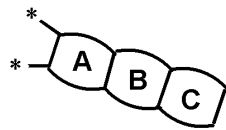
상기 R₁, R₂, R₃, L, Ar₁, Ar₂ 및 R₁₁ 내지 R₂₀에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐,



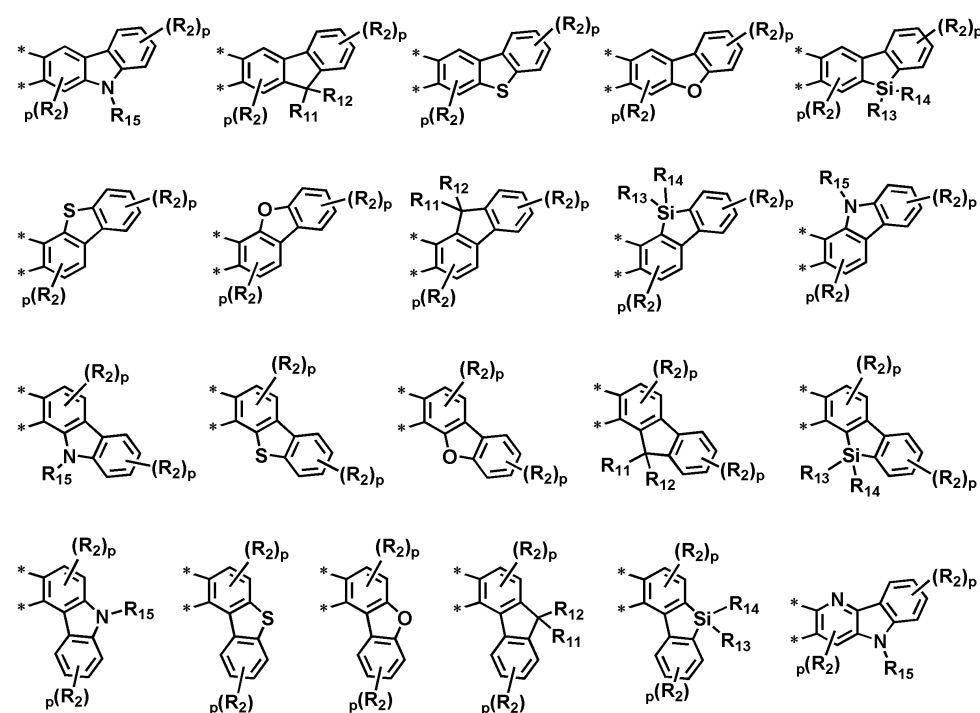
, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, -OR₂₁, -SR₂₂, -NR₂₃R₂₄, -PR₂₅R₂₆, -SiR₂₇R₂₈R₂₉, 나이트로 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, Y₁₁ 및 Y₁₂는 각각 독립적으로 화학결합, -C(R₃₁R₃₂)-, -O-, -S- 또는 -N(R₃₃)-이고, 단 Y₁₁ 및 Y₁₂가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며; R₂₁ 내지 R₃₃은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 또는 (C3-C30)시클로알킬인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

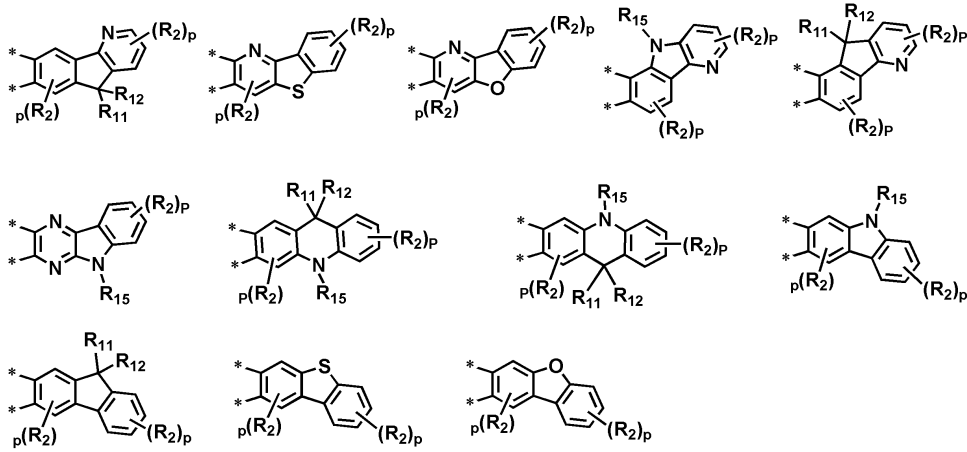
청구항 3

제 1항에 있어서,



상기 화학식 1의 은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.



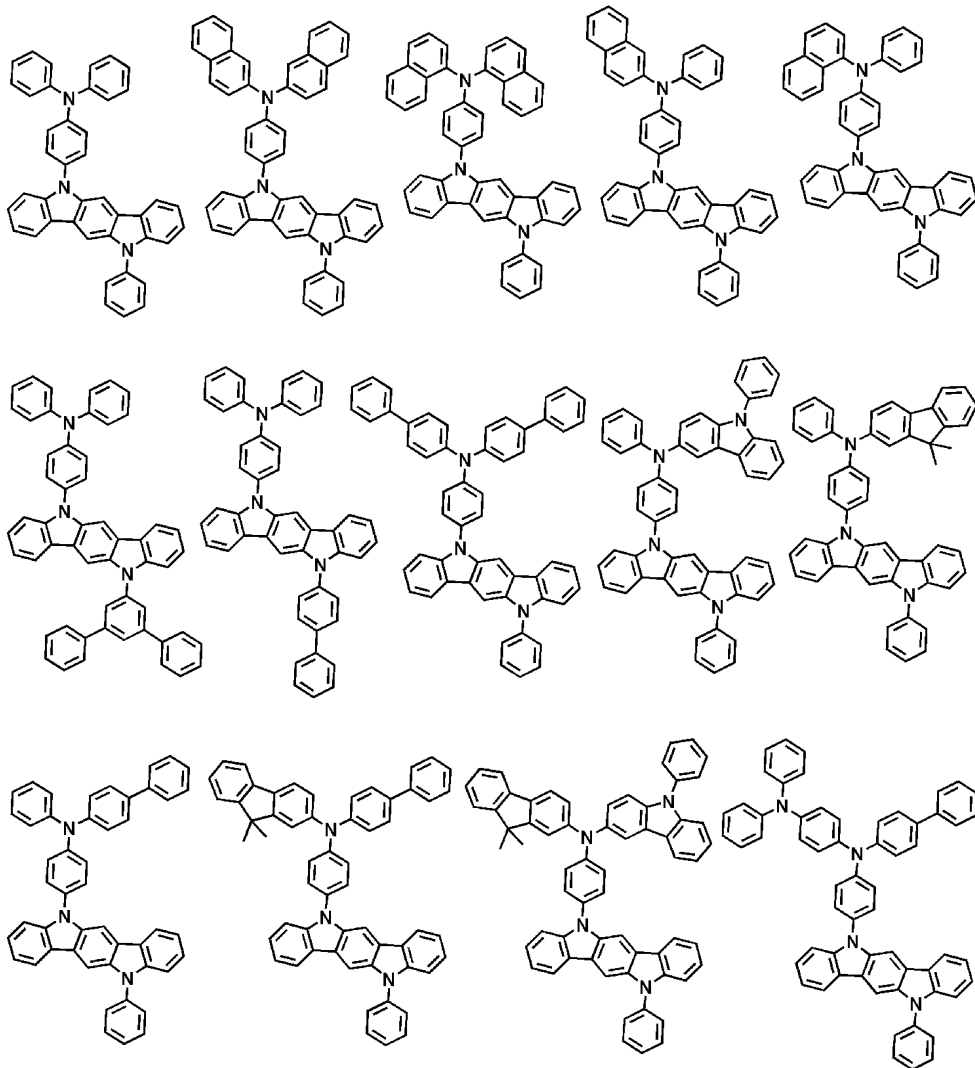


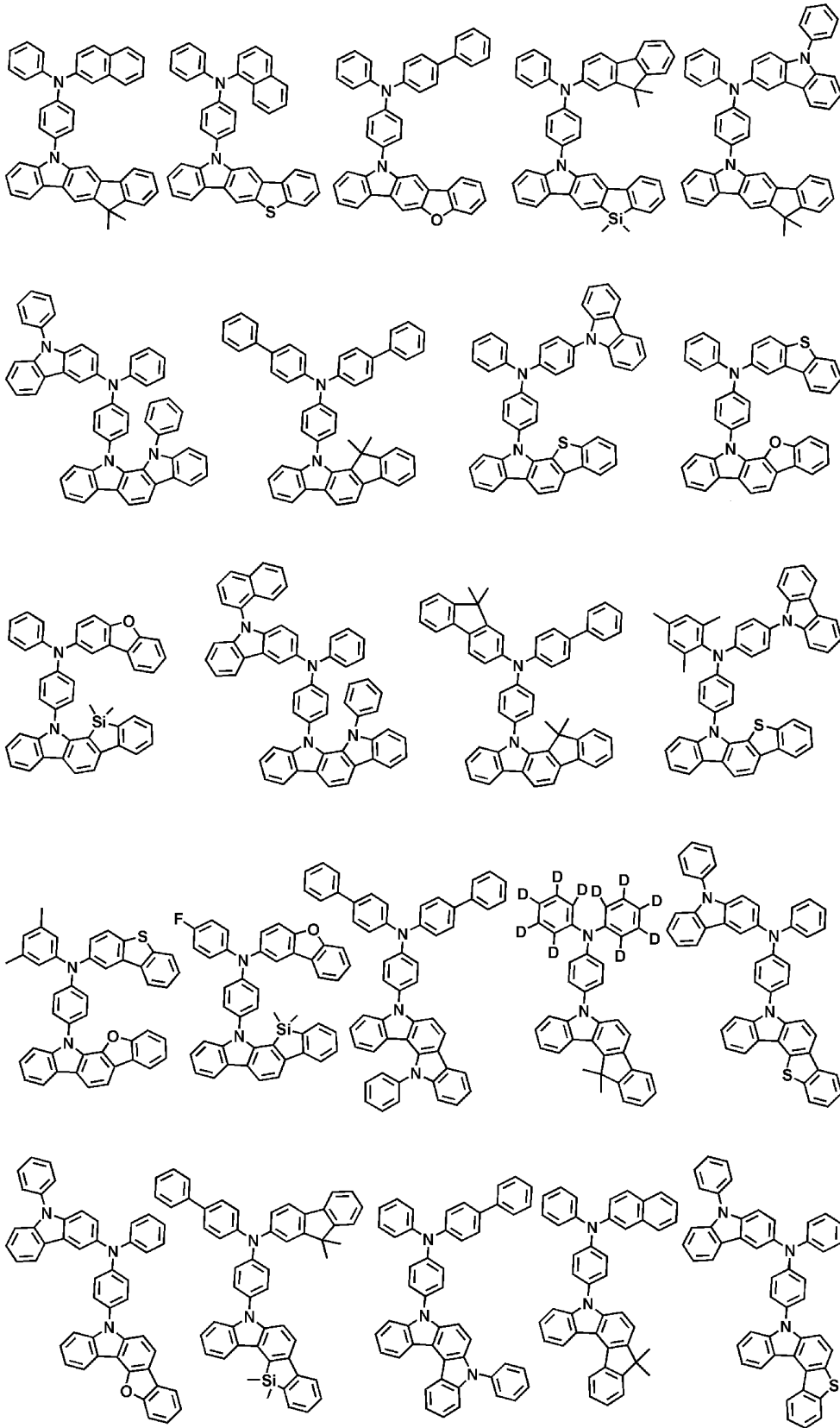
[상기 구조에서, R₂, R₁₁ 내지 R₁₅ 및 p는 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

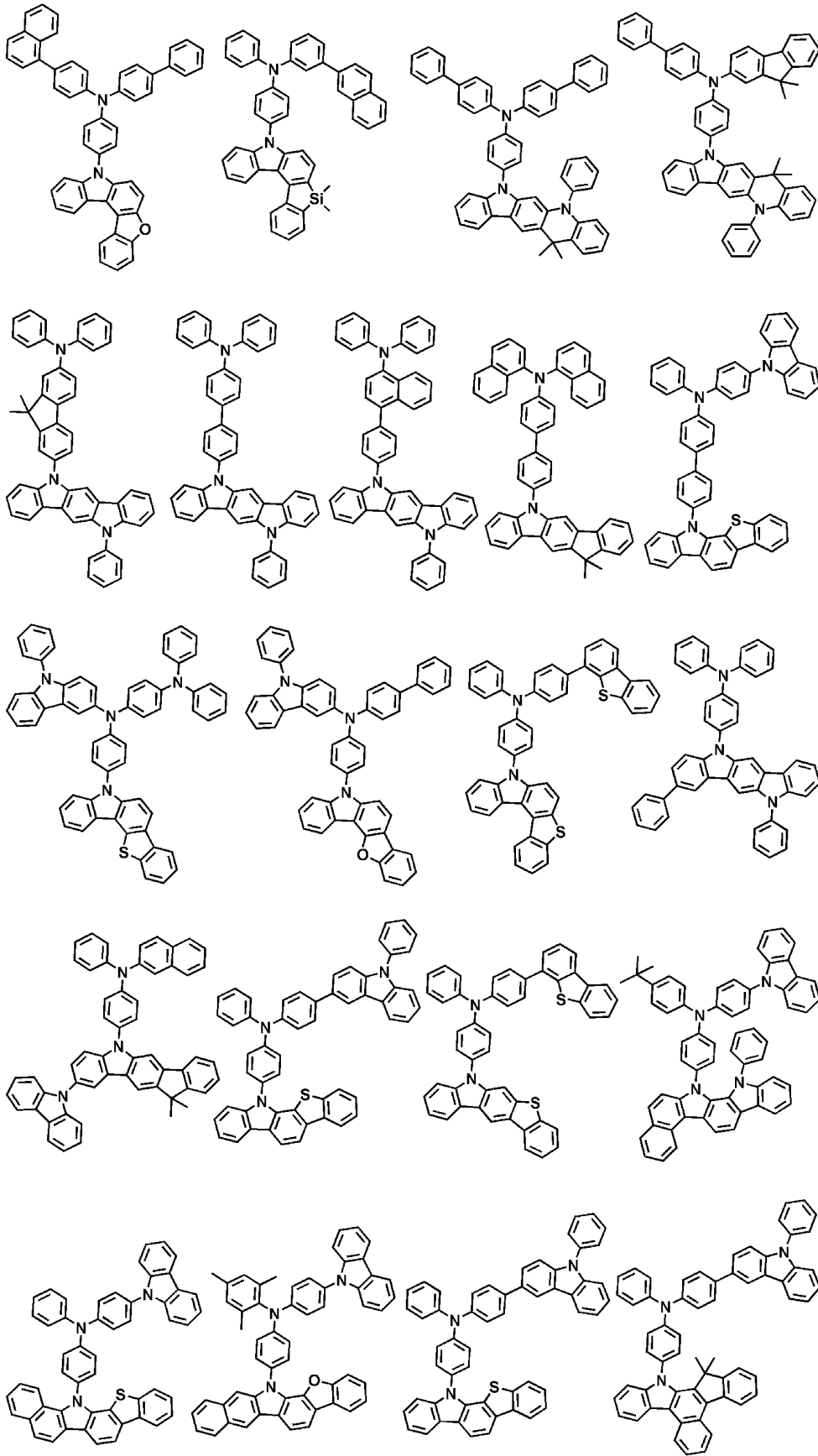
청구항 4

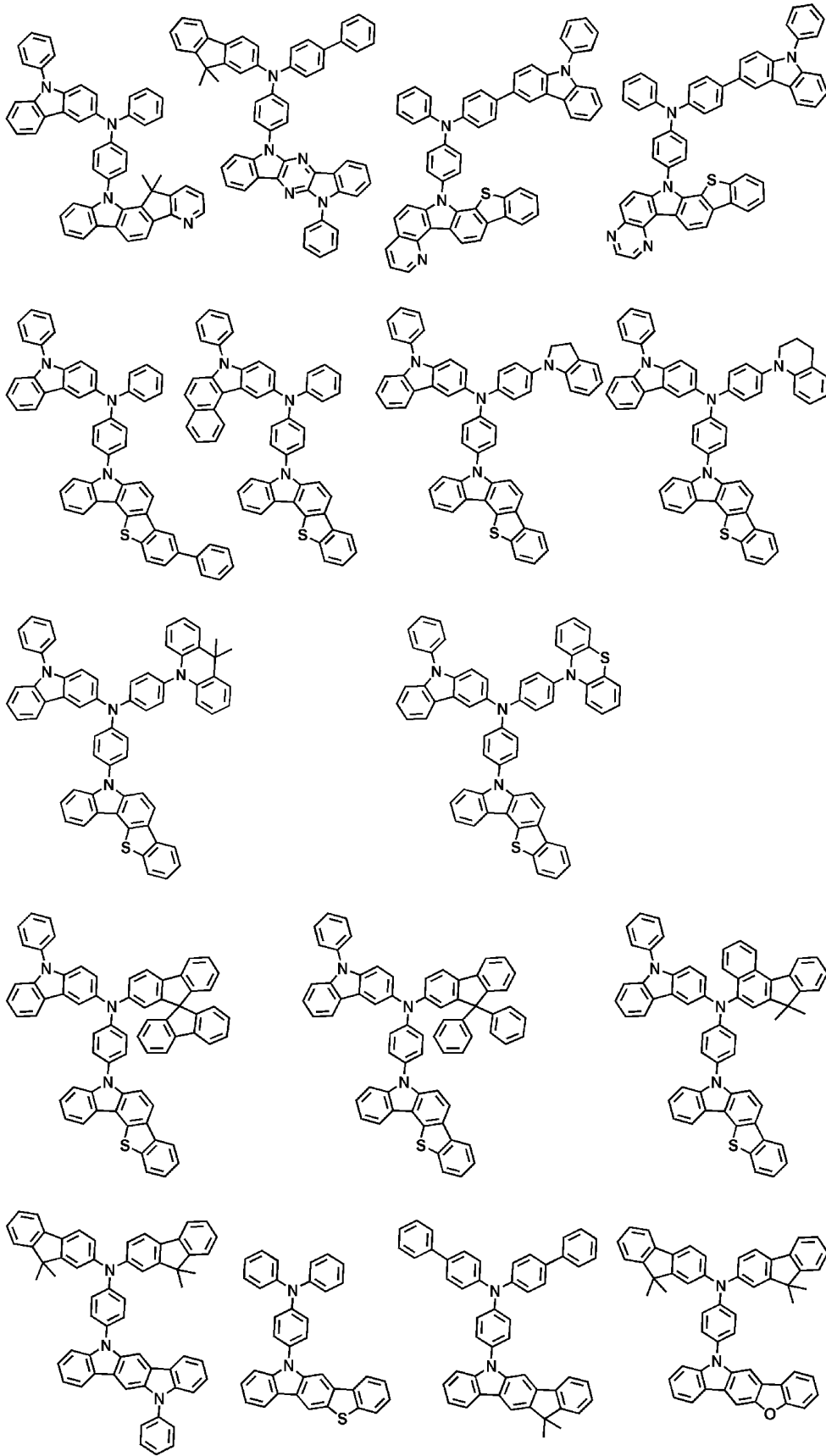
제 1항에 있어서,

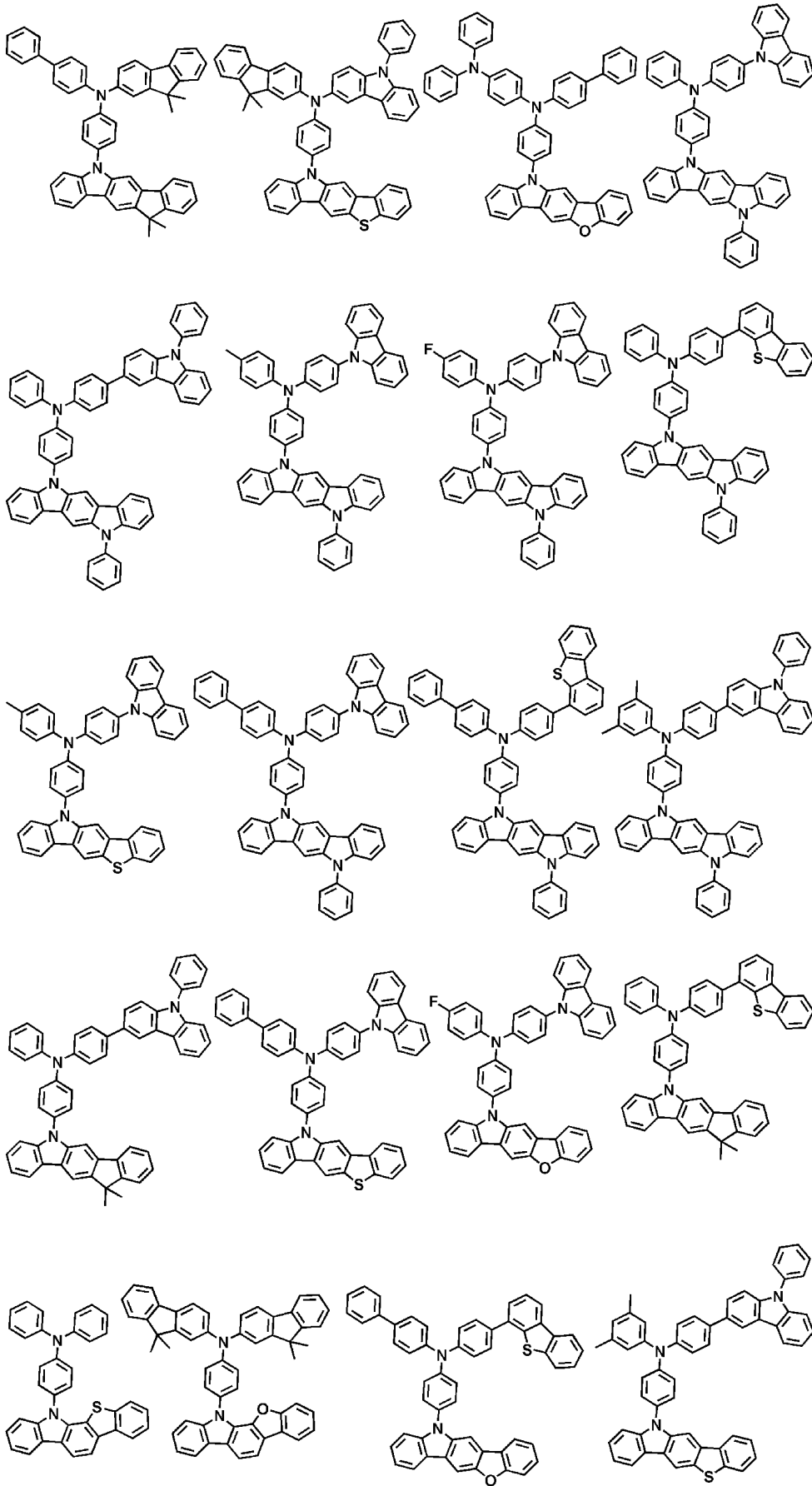
하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

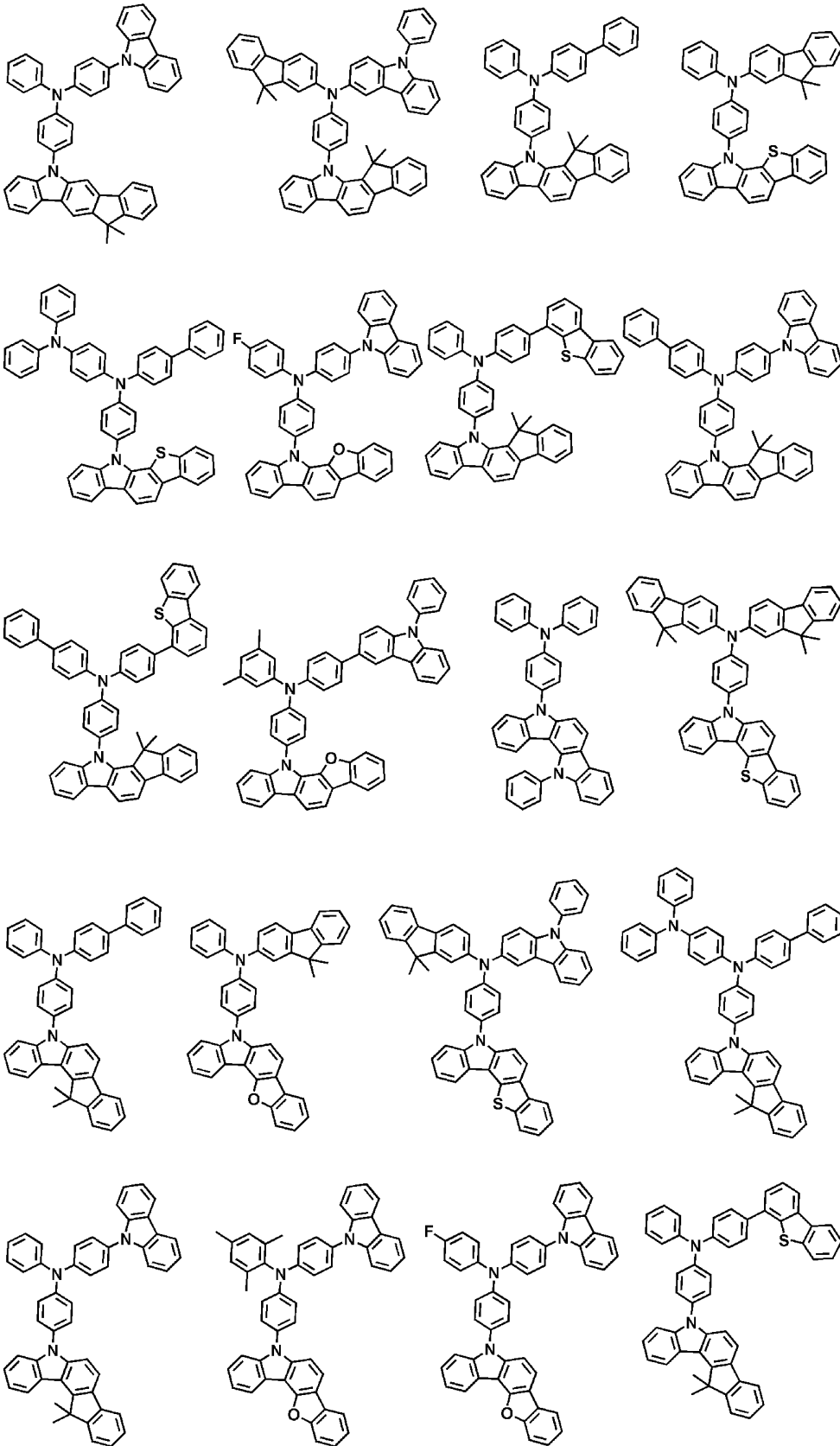


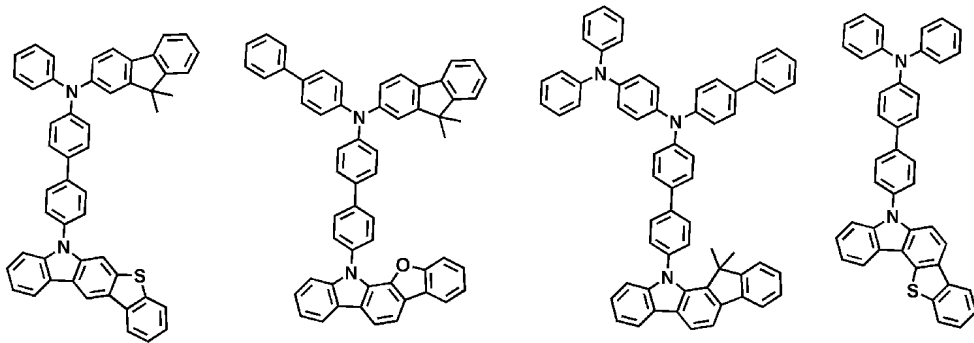
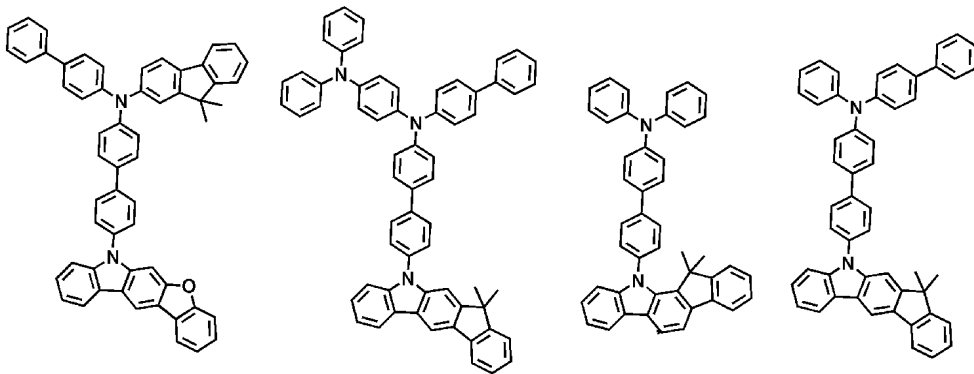
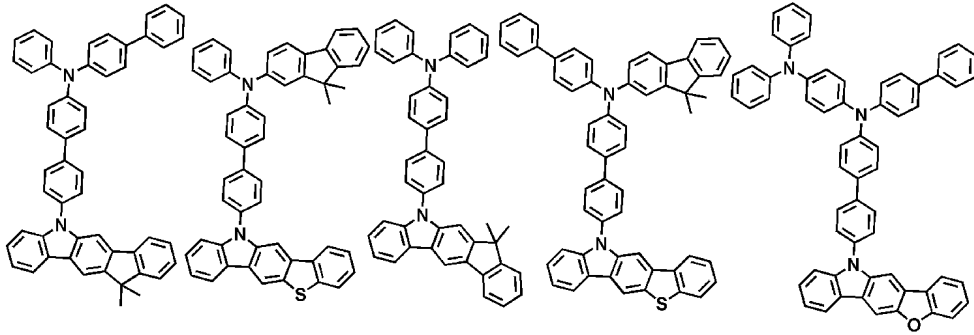
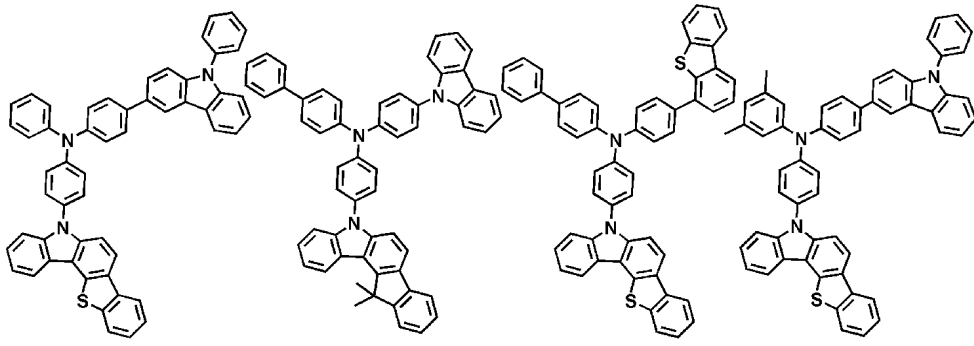


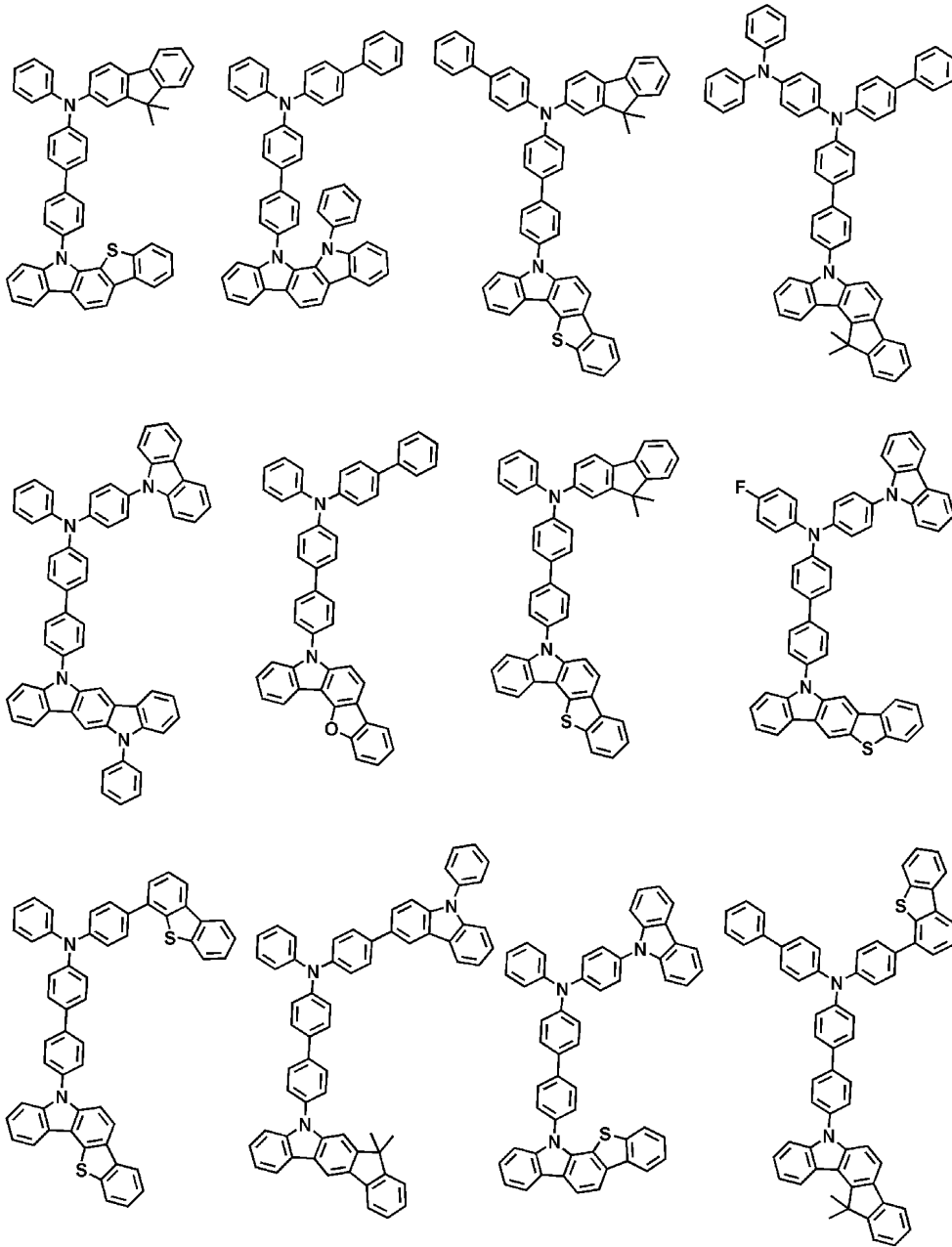


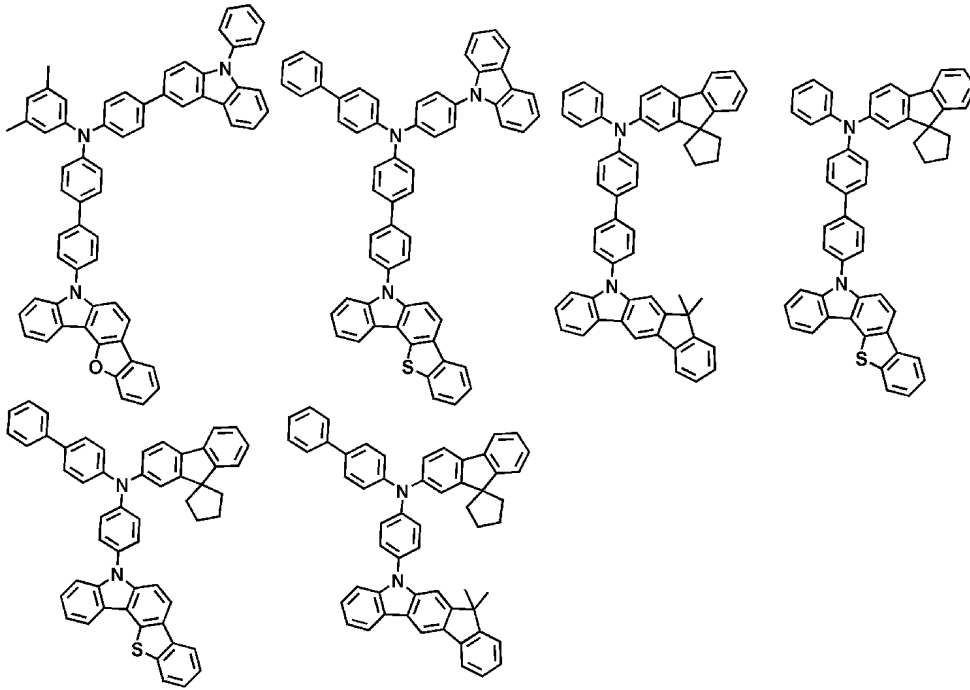












청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은 정공주입 또는 정공수송재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물이 포함된 층 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 정공수송재료 또는 정공주입재료로서 사용되는 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 가장 널리 사용되고 있는 액정표시장치(LCD)는 비발광형 표시소자로 소비전력이 적고 가볍긴 하지만, 소자 구동 시스템이 복잡하고 응답시간, 콘트라스트 등의 특성이 만족할만한 수준에 이르지 못하고 있다. 따라서, 최근에 차세대 평판 디스플레이(Flat panel display)로 주목받고 있는 유기전기발광소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0004] 유기 EL 소자의 발광 매커니즘은 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 방출한다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

[0005] 유기 EL 소자에서 유기재료는 크게 발광재료와 전하수송재료로 나눌수 있다. 발광재료는 발광색 및 발광효율에 직접적으로 관계가 있는데, 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야한다.

[0006] 한편, 정공 주입 및 수송 재료로는 구리 프탈로시아닌(CuPc), NPB, TPD, MTDATA(4, 4', 4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine) 등이 있다. 이러한 물질을 정공 주입 및 수송층에 포함시킨 소자는 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 EL 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(Thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공 주입층에 사용되는 유기물질은 정공의 운동성이 매우 크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.

[0007] 유기 EL소자의 내구성을 높이기 위해서는 박막 안정성이 양호한 화합물과 비결정성이 높은 화합물일수록 박막 안정성이 높다고 보고되어 있다. 이때 비결정성의 지표로서 유리전이점(Tg)이 사용된다. 기존의 MTDATA의 유리 전이온도는 76℃로서 비결정성이 높다고는 할 수 없다. 이러한 재료들은 유기 EL 소자의 내구성면에서, 또한 정공주입, 수송의 특성에 기인하는 발광효율에서도 만족스러운 특성을 얻지 못하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

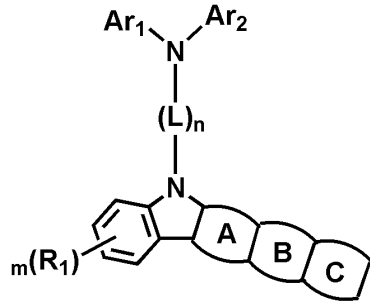
해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 정공주입 또는 정공전달 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋은 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 신규한 유기 발광 화합물을 정공 주입층 또는 정공전달층에 채용하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물, 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 유기 전계 발광 소자의 정공주입층 또는 정공전달층에 포함되어 소자의 구동전압을 낮추면서 발광효율을 개선시킬 수 있다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [상기 화학식 1에서,

[0014] A고리 및 C고리는 각각 독립적으로 이며;

[0015] B고리는 이고;

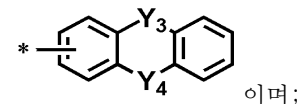
[0016] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 CR₃ 또는 N이고;

[0017] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₁₁R₁₂)-, -Si(R₁₃R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이고, 단 Y₁ 및 Y₂가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

[0018] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴, 시아노, 니트로 또는 하이드록실이고, R₁ 또는 R₂가 복수인 경우 각각의 R₁ 및 R₂는 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수도 있으며;

[0019] L은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이거나 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴렌이고, 단 L이 복수인 경우 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수도 있으며;

[0020] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이거나



[0021] Y₃ 및 Y₄는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₁₆R₁₇)-, -Si(R₁₈R₁₉)- 또는 -N(R₂₀)-이고, 단 Y₃ 및 Y₄가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

[0022] R₁₁ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이거나 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환 축 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0023] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, m 및 n이 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁ 및 L은 서로 동일하

거나 상이할 수 있으며;

[0024] p는 0 내지 2의 정수이고, p가 2인 경우 각각의 R₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

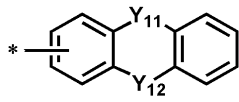
[0025] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0026] 본 발명에 기재된 ‘알킬’ 및 그 외 ‘알킬’ 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, ‘시클로알킬’은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 페난트릴은 1-페난트릴, 2-페난트릴, 3-페난트릴, 4-페난트릴, 9-페난트릴을 포함하며, 나프타세닐은 1-나프타세닐, 2-나프타세닐, 9-나프타세닐을 포함하며, 피렌일은 1-피렌일, 2-피렌일, 4-피렌일을 포함하며, 비페닐은 2-비페닐, 3-비페닐, 4-비페닐을 포함하며, 터페닐은 p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기를 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P, P(=O), Si 및 Se로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이소사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 퓨라진일, 피리딘일, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 다이벤조퓨란일, 다이벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이소사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 아크리디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 페노싸이아지닐, 페녹사지닐 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딘 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 피롤릴은 1-피롤릴, 2-피롤릴, 3-피롤릴을 포함하며, 피리딘은 2-피리딘, 3-피리딘, 4-피리딘을 포함하며, 인돌릴은 1-인돌릴, 2-인돌릴, 3-인돌릴, 4-인돌릴, 5-인돌릴, 6-인돌릴, 7-인돌릴을 포함하며, 이소인돌릴은 1-이소인돌릴, 2-이소인돌릴, 3-이소인돌릴, 4-이소인돌릴, 5-이소인돌릴, 6-이소인돌릴, 7-이소인돌릴을 포함하며, 퓨릴은 2-퓨릴, 3-퓨릴을 포함하며, 벤조퓨란일은 2-벤조퓨란일, 3-벤조퓨란일, 4-벤조퓨란일, 5-벤조퓨란일, 6-벤조퓨란일, 7-벤조퓨란일을 포함하며, 이소벤조퓨란일은 1-이소벤조퓨란일, 3-이소벤조퓨란일, 4-이소벤조퓨란일, 5-이소벤조퓨란일, 6-이소벤조퓨란일, 7-이소벤조퓨란일을 포함하며, 퀴놀릴은 3-퀴놀릴, 4-퀴놀릴, 5-퀴놀릴, 6-퀴놀릴, 7-퀴놀릴, 8-퀴놀릴을 포함하며, 이소퀴놀릴은 1-이소퀴놀릴, 3-이소퀴놀릴, 4-이소퀴놀릴, 5-이소퀴놀릴, 6-이소퀴놀릴, 7-이소퀴놀릴, 8-이소퀴놀릴기를 포함하며, 퀴녹살리닐은 2-퀴녹살리닐, 5-퀴녹살리닐, 6-퀴녹살리닐을 포함하며, 카바졸릴은 1-카바졸릴, 2-카바졸릴, 3-카바졸릴, 4-카바졸릴, 9-카바졸릴을 포함하며, 페난트리딘일은 1-페난트리딘일, 2-페난트리딘일, 3-페난트리딘일, 4-페난트리딘일, 6-페난트리딘일, 7-페난트리딘일, 8-페난트리딘일, 9-페난트리딘일, 10-페난트리딘일을 포함하며, 아크리디닐은 1-아크리디닐, 2-아크리디닐, 3-아크리디닐, 4-아크리디닐, 9-아크리디닐을 포함하며, 페난트롤리닐은 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-

4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기를 포함하며, 페나지닐은 1-페나지닐, 2-페나지닐을 포함하며, 페노싸이아지닐은 1-페노싸이아지닐, 2-페노싸이아지닐, 3-페노싸이아지닐, 4-페노싸이아지닐, 10-페노싸이아지닐을 포함하며, 페녹사지닐은 1-페녹사지닐, 2-페녹사지닐, 3-페녹사지닐, 4-페녹사지닐, 10-페녹사지닐을 포함하며, 옥사졸릴은 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴을 포함하며, 옥사디아졸은 2-옥사디아졸릴, 5-옥사디아졸릴을 포함하며, 퓨라잔일은 3-퓨라잔일을 포함하며, 다이벤조퓨란일은 1-다이벤조퓨란일, 2-다이벤조퓨란일, 3-다이벤조퓨란일, 4-다이벤조퓨란일을 포함하며, 다이벤조싸이오페닐은 1-다이벤조싸이오페닐, 2-다이벤조싸이오페닐, 3-다이벤조싸이오페닐, 4-다이벤조싸이오페닐을 모두 포함한다.

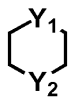
[0027] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 ‘(C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 ‘기의 알킬은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C10)알킬을 포함하고, ‘(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 ‘기의 아릴은 (C6-C20)아릴 또는 (C6-C12)아릴을 포함한다.’ (C2-C30)헤테로아릴 ‘기는 (C2-C20)헤테로아릴 또는 (C2-C12)헤테로아릴을 포함하고, ‘ (C3-C30)시클로알킬 ‘기는 (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C7)시클로알킬을 포함한다.’ (C3-C30)알킬렌 또는 알케닐렌 ‘기는 (C3-C20)알킬렌 또는 알케닐렌, (C3-C10)알킬렌 또는 알케닐렌을 포함한다.

[0028] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환” 이라는 기재에서 ‘치환’ 은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 R₁, R₂, R₃, L, Ar₁, Ar₂ 및 R₁₁ 내지 R₂₀에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알



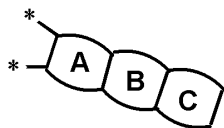
킬, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, -OR₂₁, -SR₂₂, -NR₂₃R₂₄, -PR₂₅R₂₆, -SiR₂₇R₂₈R₂₉, 나이트로 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, Y₁₁ 및 Y₁₂는 각각 독립적으로 화학결합, -C(R₃₁R₃₂)-, -O-, -S- 또는 -N(R₃₃)-이고, 단 Y₁₁ 및 Y₁₂가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며; R₂₁ 내지 R₃₃은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 또는 (C3-C30)시클로알킬인 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 화학식 1에서, A고리는 으로, 인돌린 고리에 융합되어 있고 6원의 방향족고리 또는 6원의 질



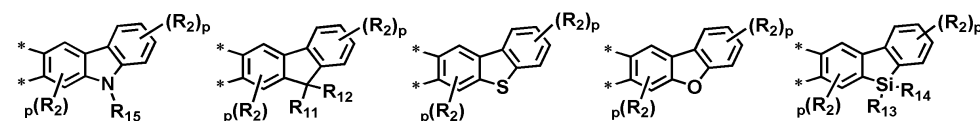
소 함유 헤테로방향족고리이고, B고리는 으로, A고리에 융합되어 있고 5원 또는 6원의 고리이고, C고리는

으로, B고리에 융합되어 있고 6원의 방향족고리 또는 6원의 질소 함유 헤테로방향족고리이다.

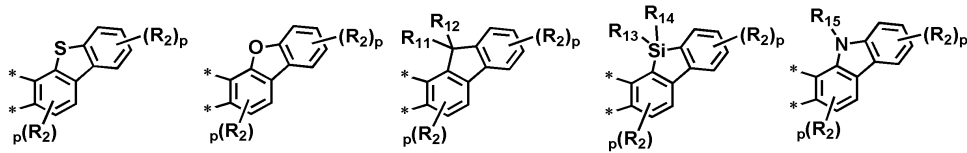


[0030] 구체적으로, 상기 화학식 1의 은 하기 구조에서 선택되나, 이에 한정되지는 않는다.

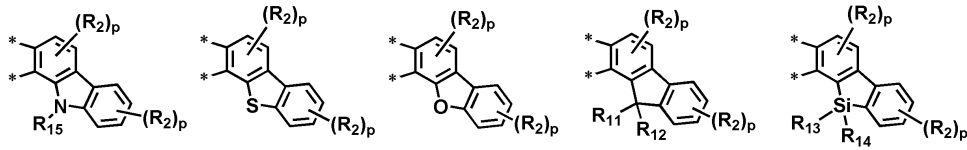
[0031]



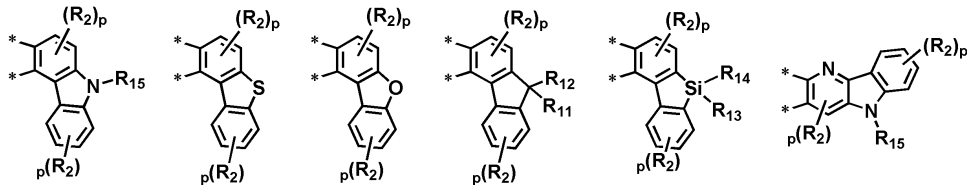
[0032]



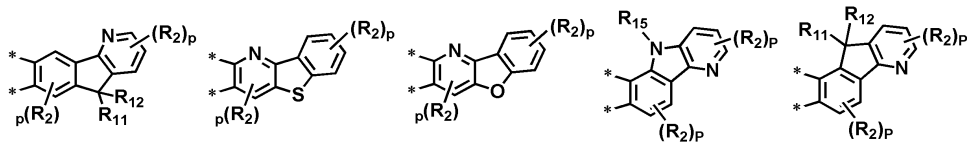
[0033]



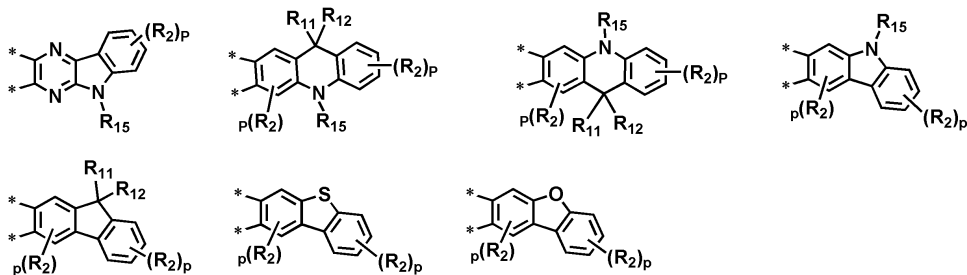
[0034]



[0035]



[0036]

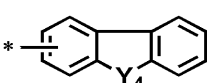
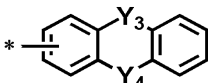





[0037]

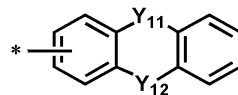
[상기 구조에서, R₂, R₁₁ 내지 R₁₅ 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0038]

더욱 구체적으로, 상기 L은 (C6-C30)아릴렌이고; Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로

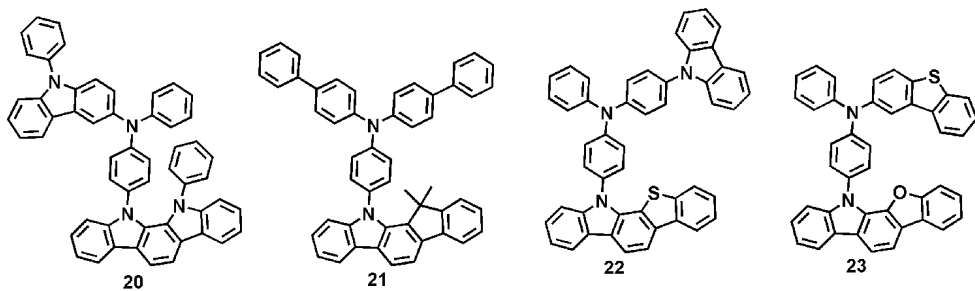
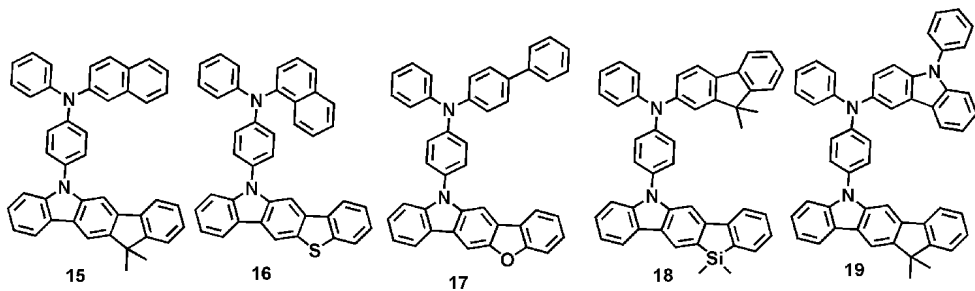
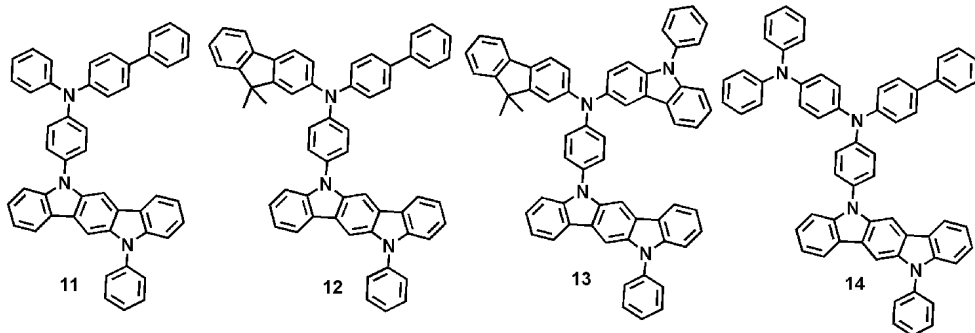
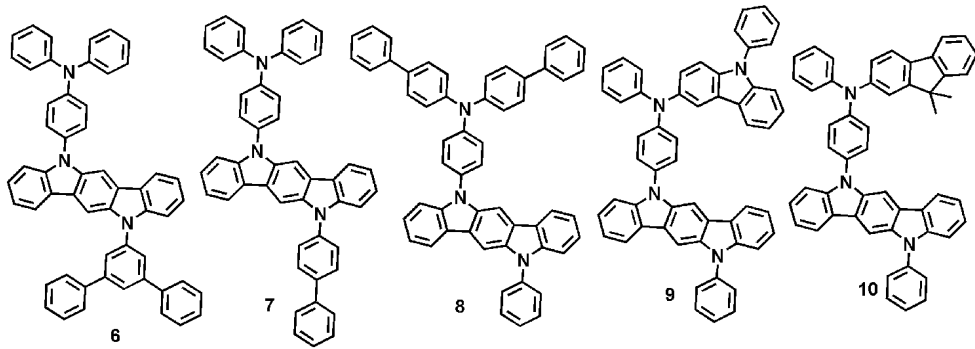
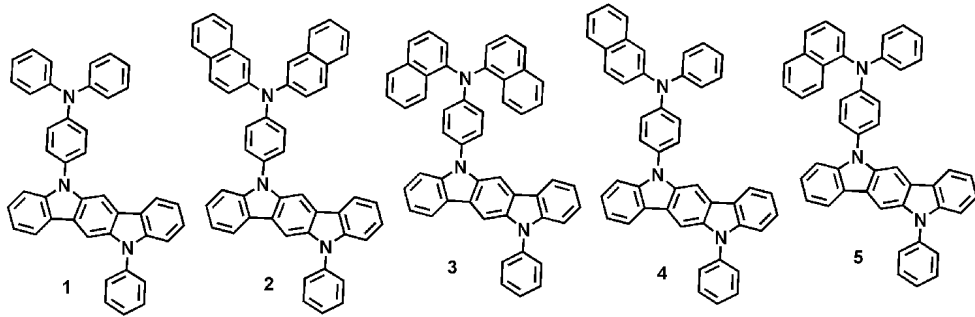
아릴,  또는  이고; Y₃ 및 Y₄는 서로 독립적으로 -O-, -S-, -C(R₁₆R₁₇)- 또는 -N(R₂₀)-이고; R₁₆, R₁₇ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이거나, R₁₆과 R₁₇은 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

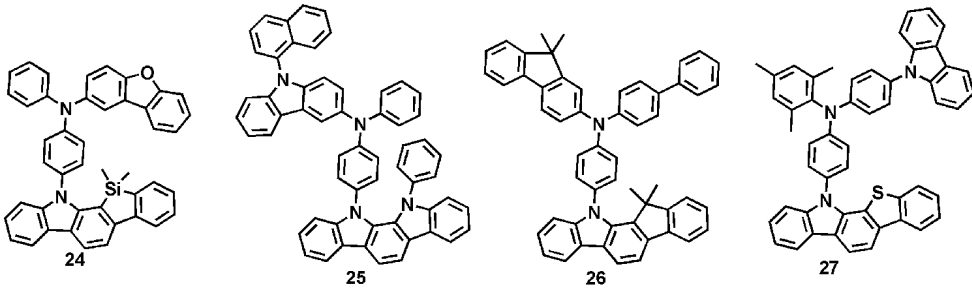
R₁는 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 ,  또는  으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 L의 아릴렌, Ar₁ 및 Ar₂의 아릴, 헤테로아릴, R₁₆, R₁₇ 및 R₂₀의 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴, R₁의 아릴 또는 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 (C6-C30)아릴, 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로

알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, , 카바졸릴, -NR₂₃R₂₄로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 Y₁₁ 및 Y₁₂는 각각 독립적으로 -C(R₃₁R₃₂)-, -O-, -S- 또는 -N(R₃₀)-이고; R₂₃, R₂₄, R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아

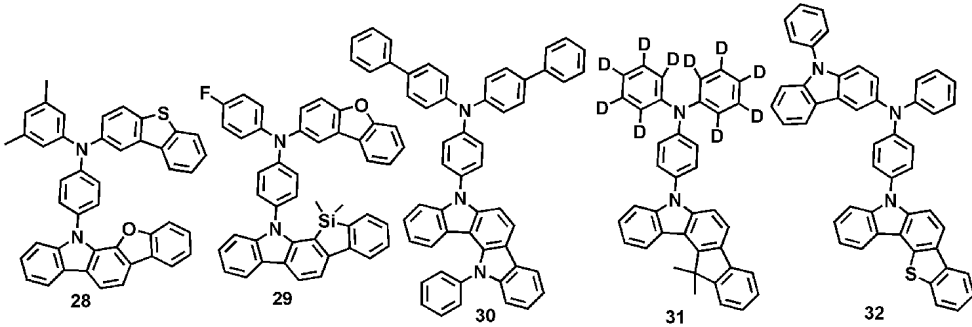
릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이다.

[0039] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

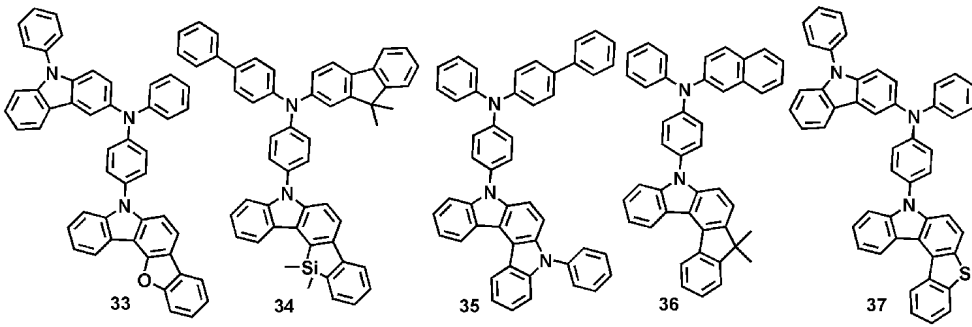




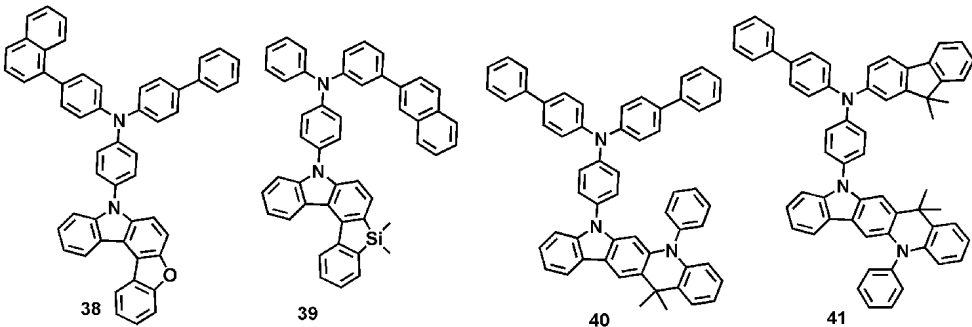
[0045]



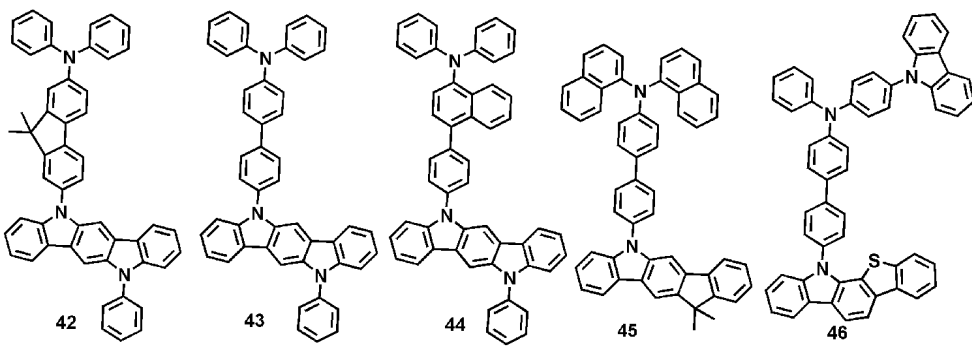
[0046]



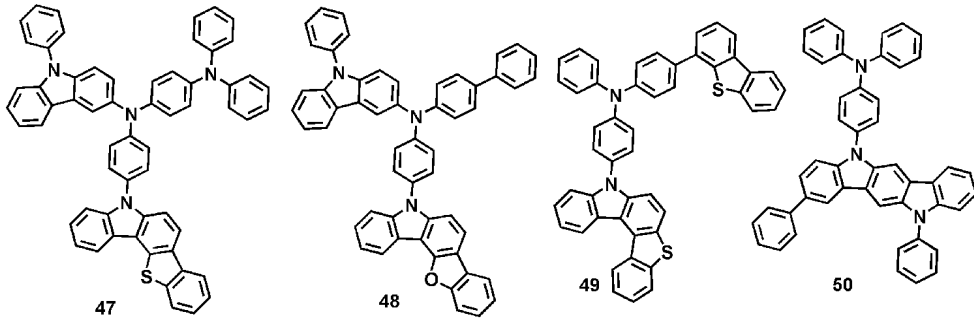
[0047]



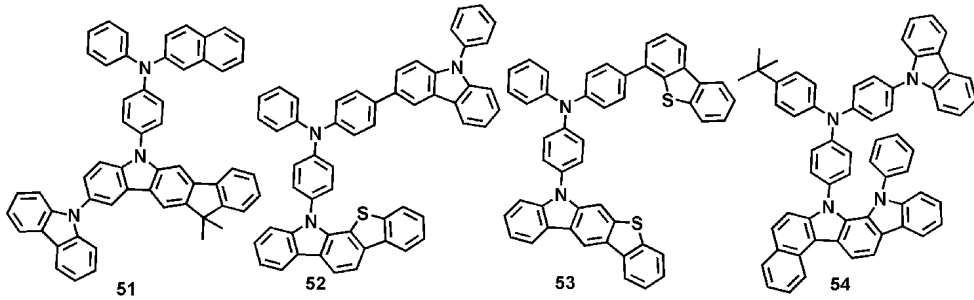
[0048]



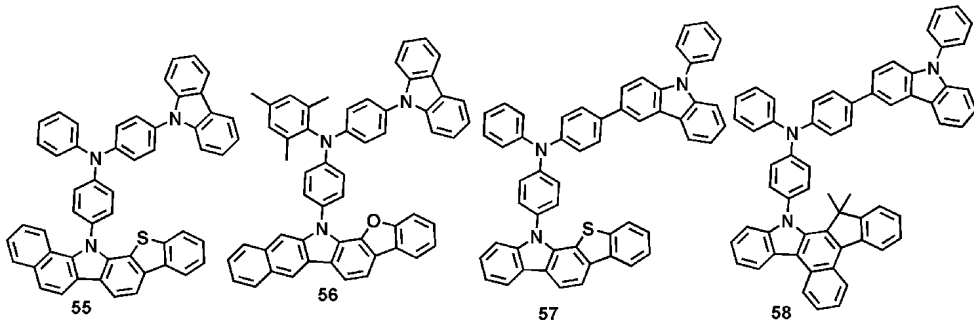
[0049]



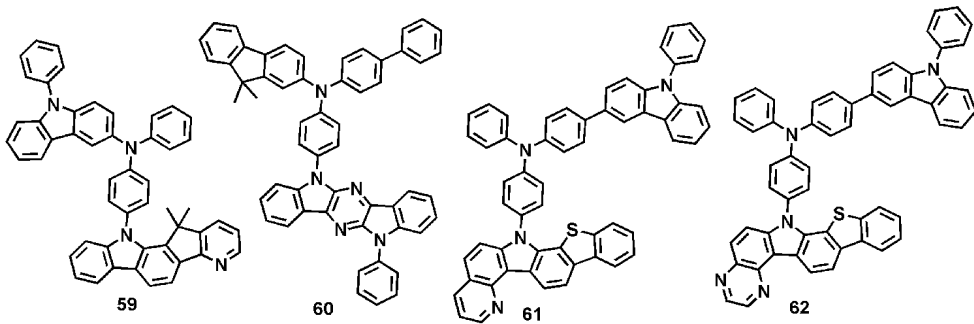
[0050]



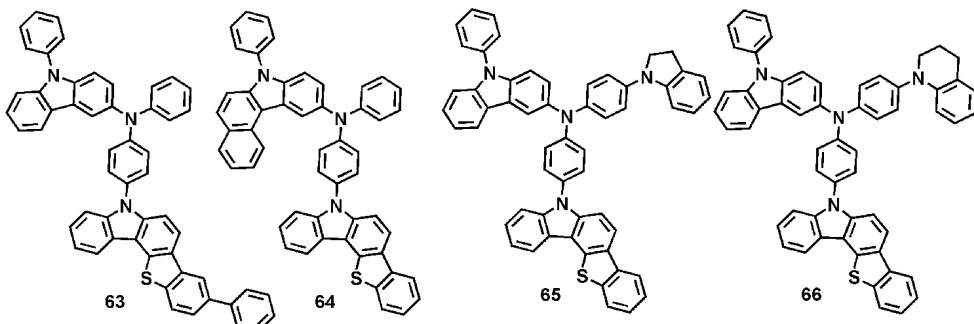
[0051]



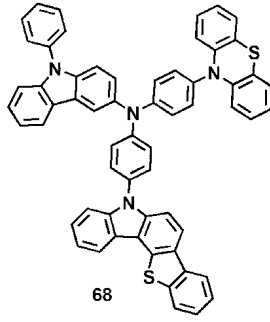
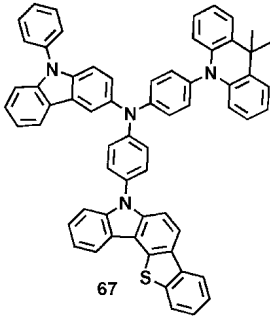
[0052]



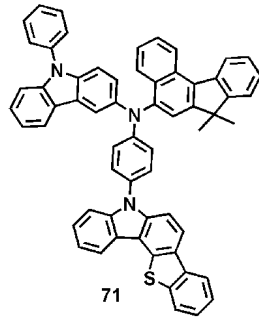
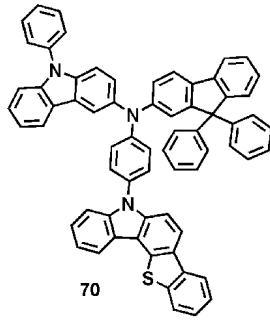
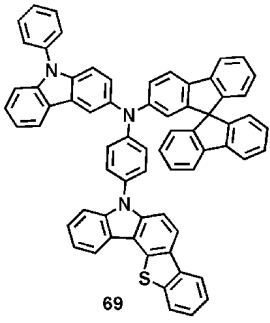
[0053]



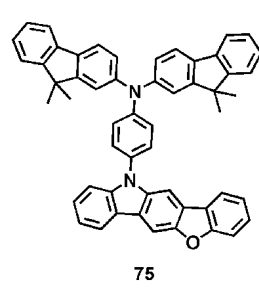
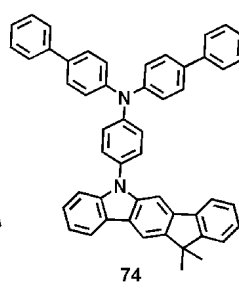
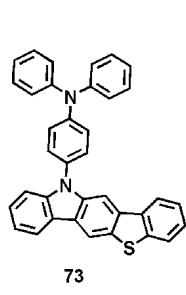
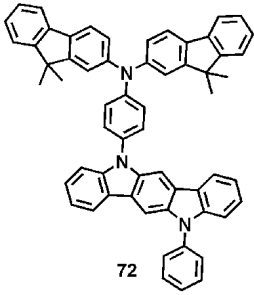
[0054]



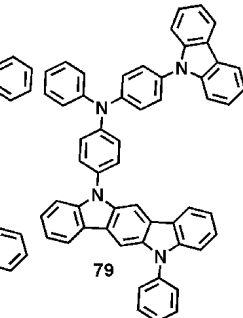
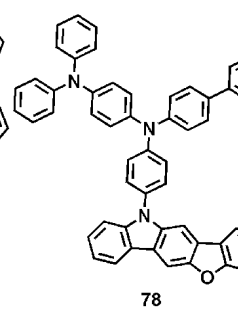
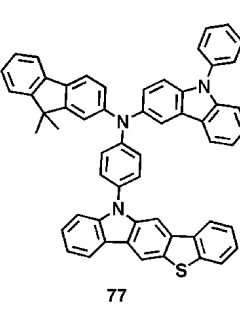
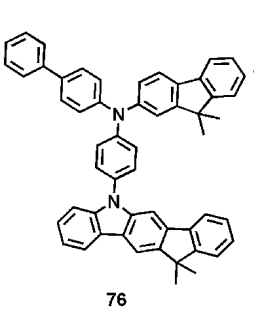
[0055]



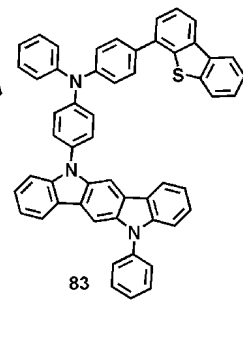
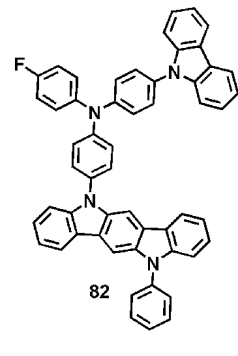
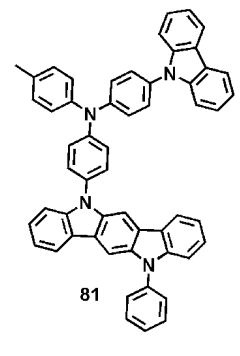
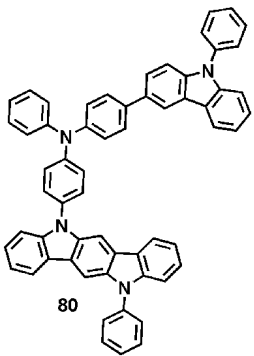
[0056]



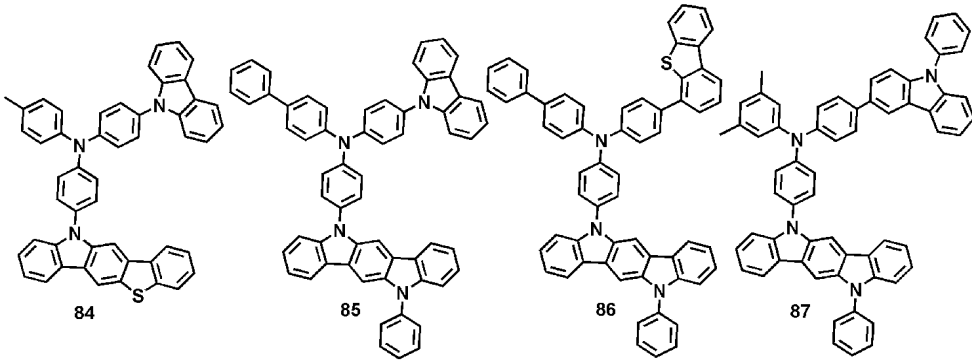
[0057]



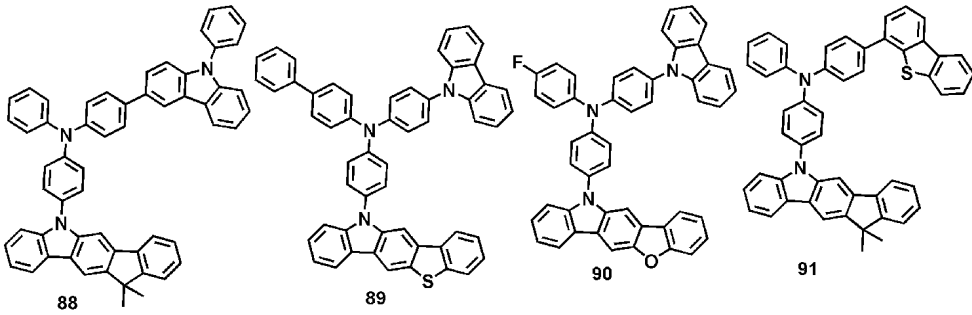
[0058]



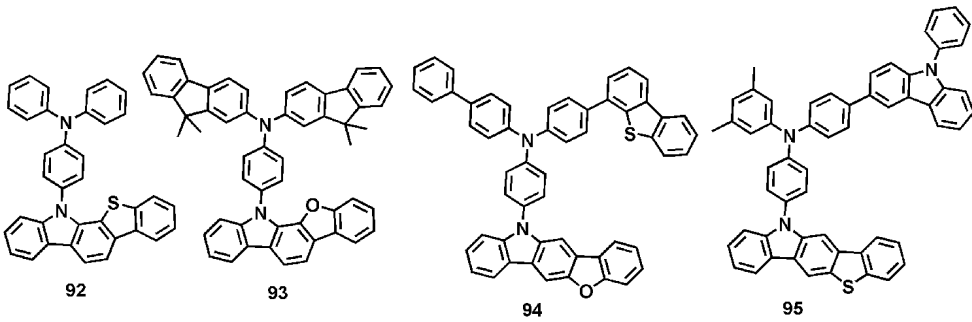
[0059]



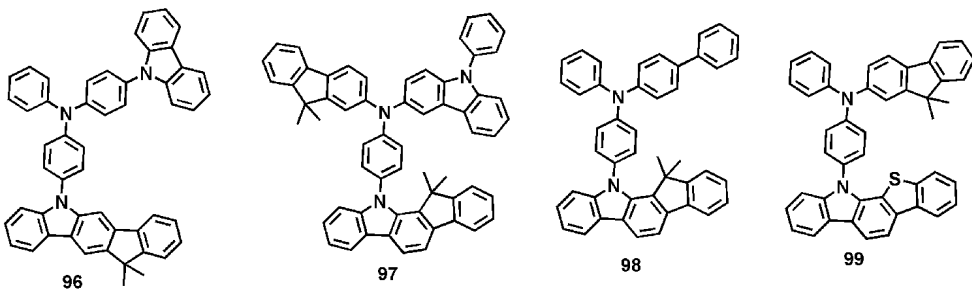
[0060]



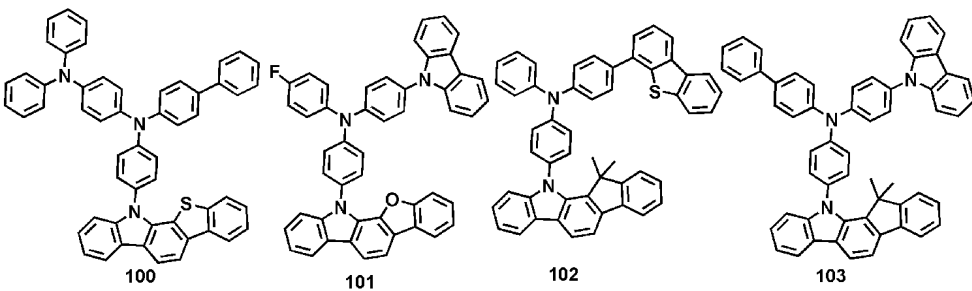
[0061]



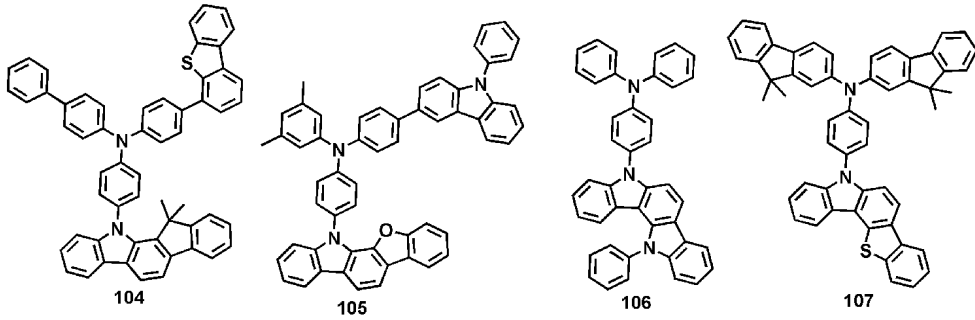
[0062]



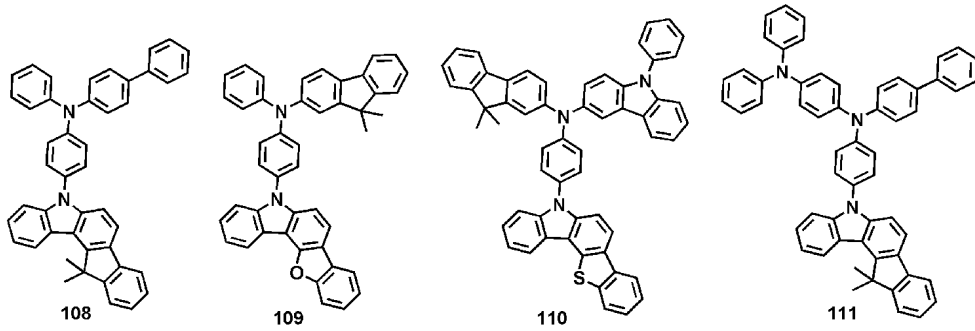
[0063]



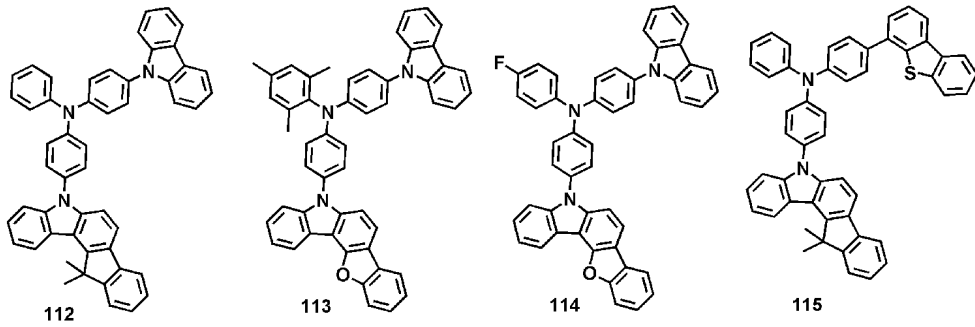
[0064]



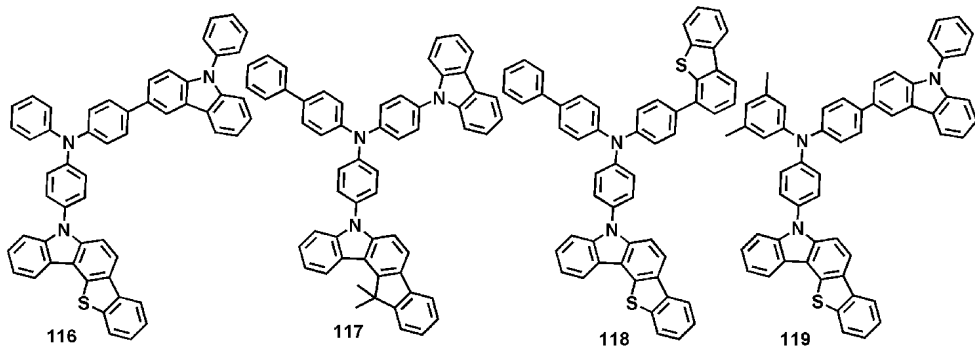
[0065]



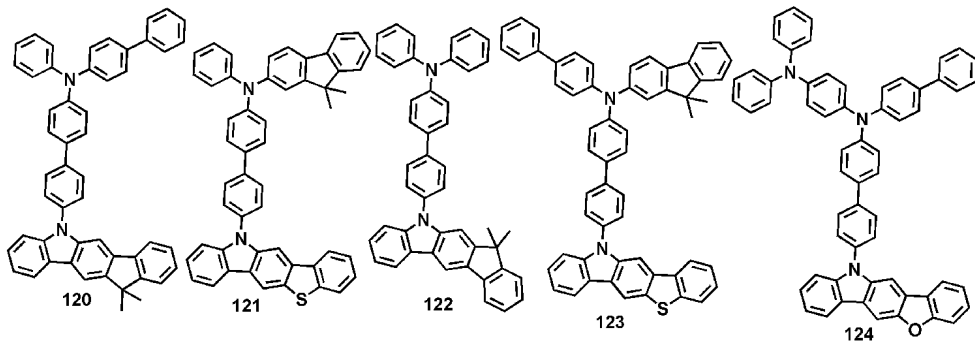
[0066]



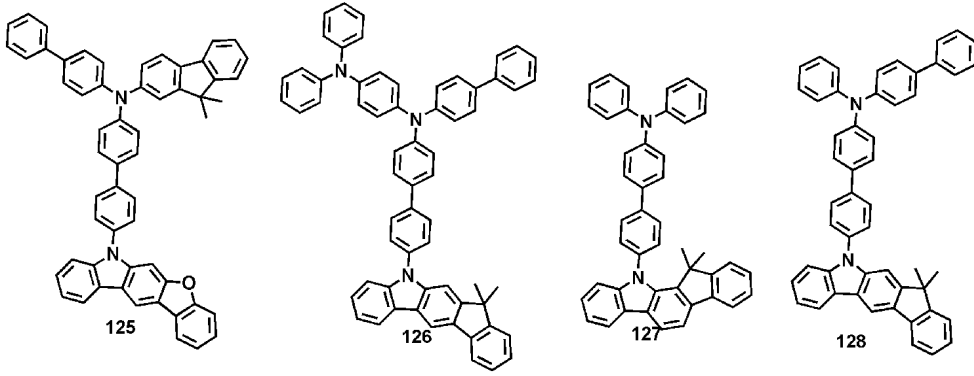
[0067]



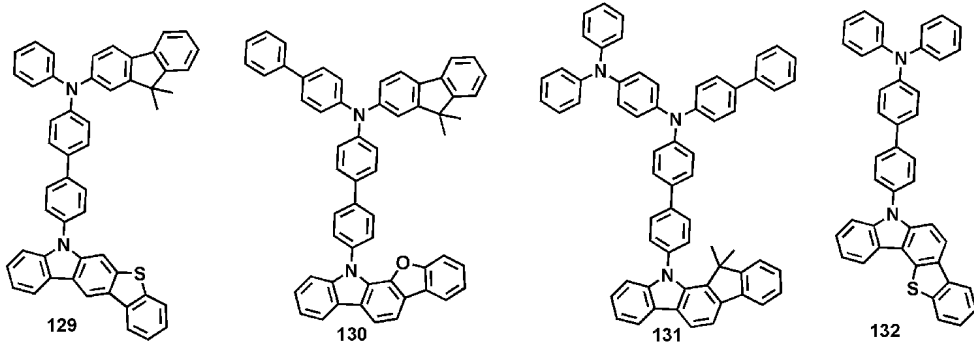
[0068]



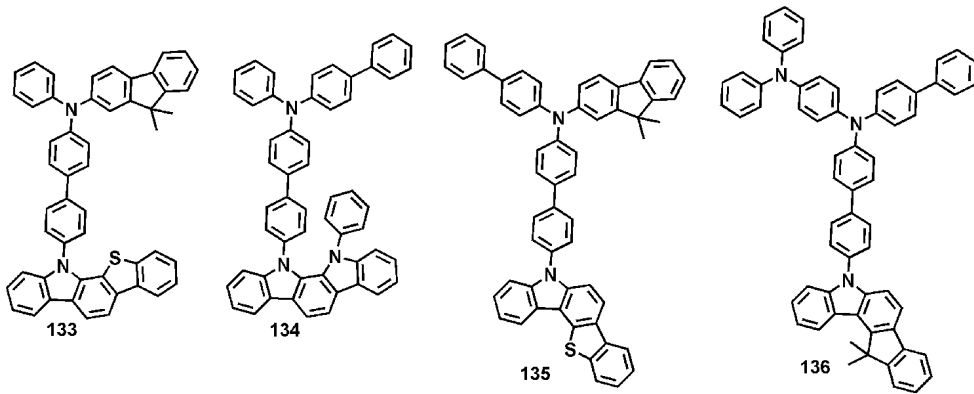
[0069]



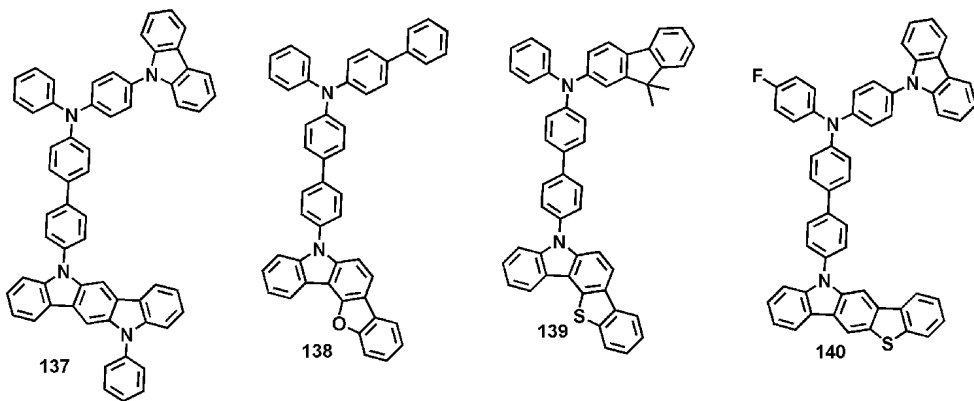
[0070]



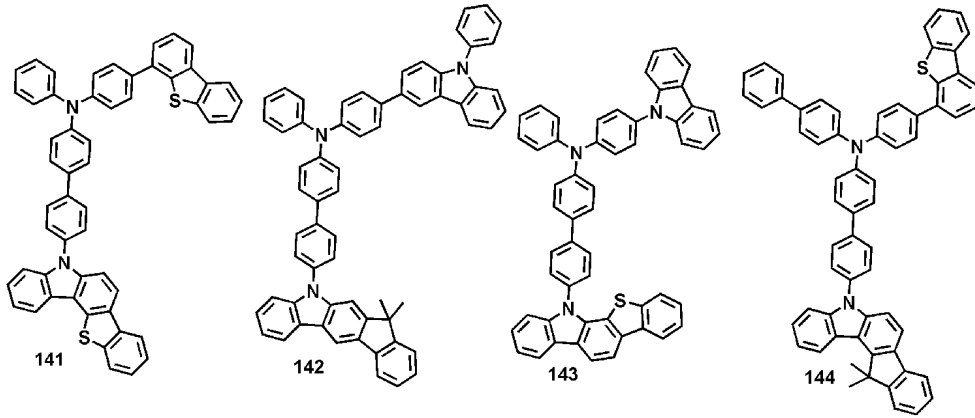
[0071]



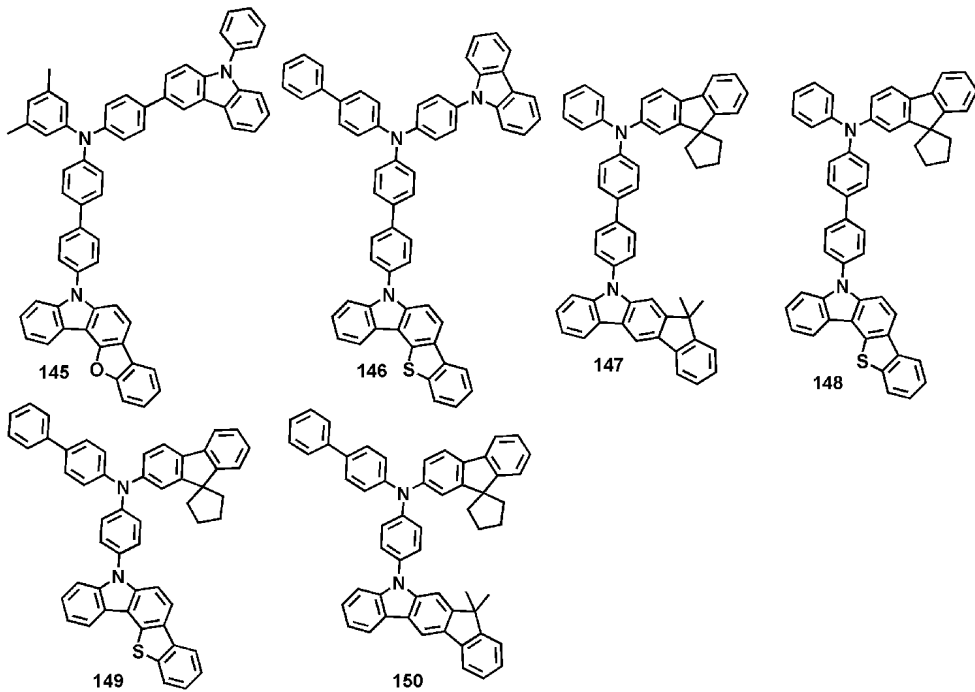
[0072]



[0073]



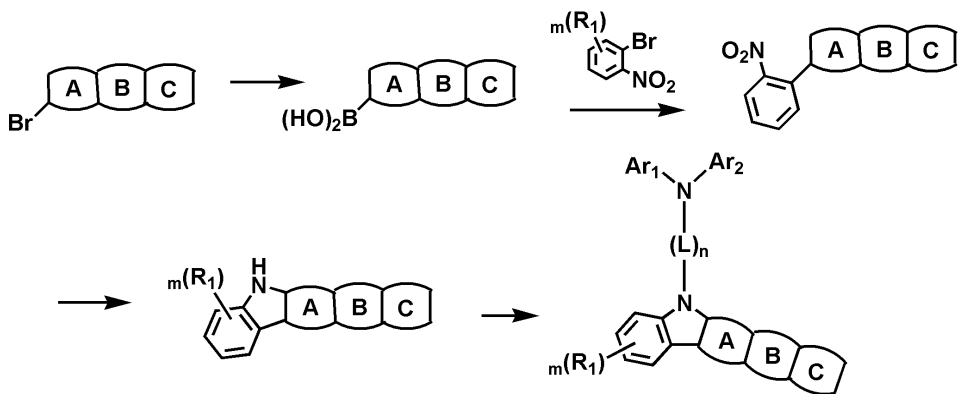
[0074]



[0075]

[0076] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 예를 들어 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으나, 하기 반응식으로부터만 한정되는 것은 아니다.

[0077] [반응식 1]



[0078]

[0079] [상기 반응식 1에서 A, B, C, R₁, L, Ar₁, Ar₂, m 및 n은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0080] 또한 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 정공주입재료 또는 정공

수송재료로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0081] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 정공주입층 또는 정공수송층에 사용하는 경우 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0082] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물이 포함된 층을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0083] 또한, 상기 유기물층은 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물이 포함된 층 이외에 발광층 하나 이상을 더 포함할 수 있으며, 상기 발광층은 하나 이상의 도판트 또는 호스트를 더 포함하며, 상기 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트 또는 호스트는 특별히 제한되지는 않으나, 하기 화학식 2 내지 6에서 선택되는 것이 바람직하다.

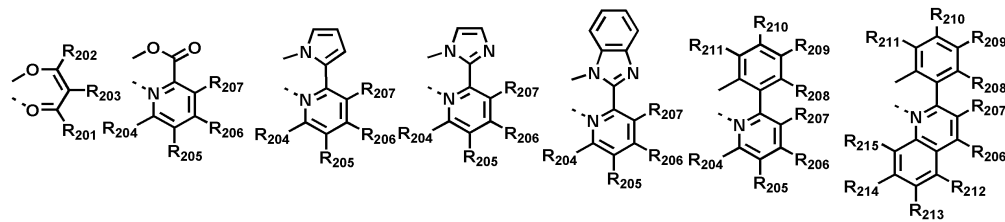
[0084] [화학식 2]



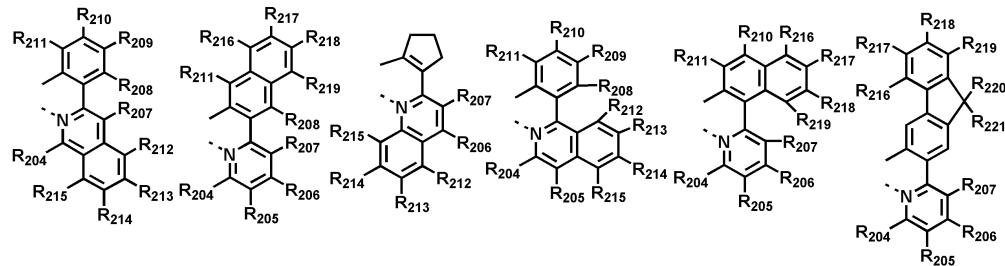
[0086] 상기 화학식 2에서,

[0087] 여기서 M^1 은 Ir, Pt, Pd 및 Os으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

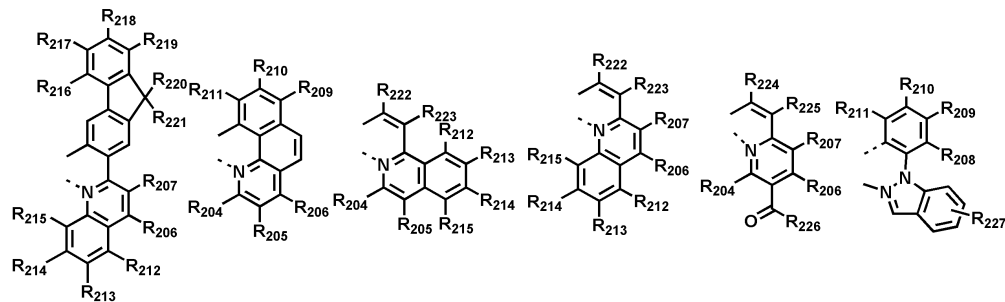
[0088] 리간드 L^{101} , L^{102} 및 L^{103} 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.



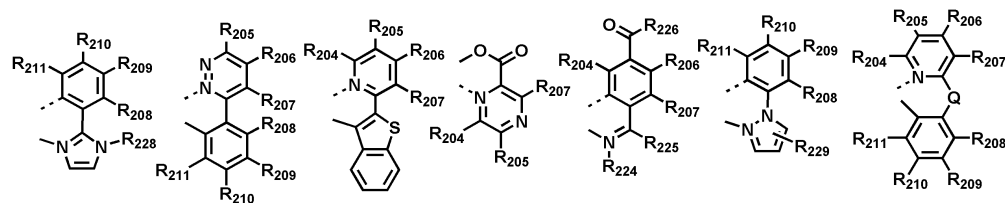
[0089]



[0090]



[0091]



[0092]

[0093] R_{201} 내지 R_{203} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알

킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

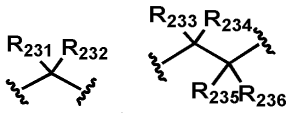
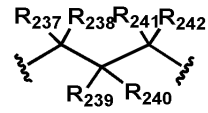
[0094] R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

[0095] R₂₂₀ 내지 R₂₂₃는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

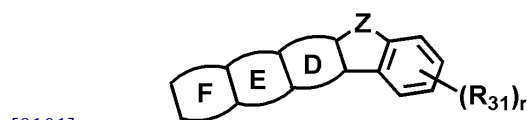
[0096] R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R₂₂₄와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0097] R₂₂₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

[0098] R₂₂₇ 내지 R₂₂₉은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

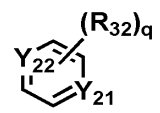
[0099] Q는  ,  이며, R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

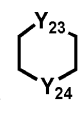
[0100] [화학식 3]



[0102] [상기 화학식 3에서,

[0103] Z는 -O-, -S-, -C(R₄₁R₄₂)-, -Si(R₄₃R₄₄)- 또는 -N(R₄₅)-이고;

[0104] D고리 및 F고리는 각각 독립적으로  이며;

[0105] E고리는  이고;

[0106] Y₂₁ 내지 Y₂₂는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

[0107] Y₂₃ 내지 Y₂₄는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₄₁R₄₂)-, -Si(R₄₃R₄₄)- 또는 -N(R₄₅)-이며; 단 Y₂₃ 및 Y₂₄가 동시에 화학결합인 경우는 제외하고;

[0108] R₃₁ 및 R₃₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비

치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴기, 시아노, 나이트로, 하이드록시이고, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0109] R₄₁ 내지 R₄₅은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬이거나 인접한 치환기들이 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

[0110] r 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; r 또는 q는 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₃₁ 및 R₃₂은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

[0111] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0112] [화학식 4]

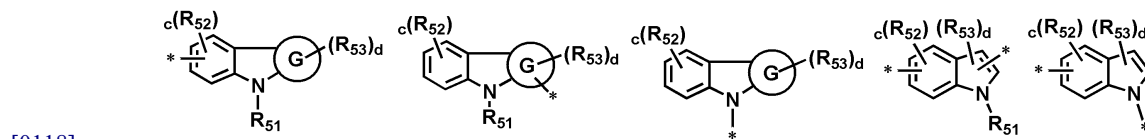
[0113] (Cz-L₂)_a-M

[0114] [화학식 5]

[0115] (Cz)_b-L₂-M

[0116] [상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

[0117] Cz는 하기 구조에서 선택되고,



[0118]

[0119] G고리는 (C6-C30)지방족 고리, (C6-C30)방향족 고리 또는 (C2-C30)헤테로방향족 고리이고;

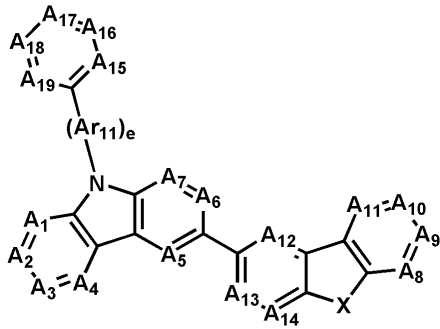
[0120] R₅₁ 내지 R₅₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 하이드록시, -BR₆₁R₆₂, -PR₆₃R₆₄, -P(=O)R₆₅R₆₆, R₆₇R₆₈R₆₉Si-, -NR₇₀R₇₁, -YR₇₂이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; 각각의 R₅₂ 또는 R₅₃은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0121] Y는 O 또는 S이고;

[0122] R₆₁ 내지 R₇₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이고;

- [0123] L₂은 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이고;
- [0124] M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이고;
- [0125] a 내지 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

[0126] [화학식 6]

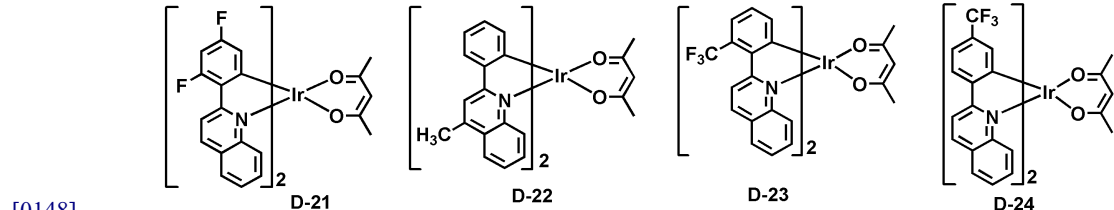
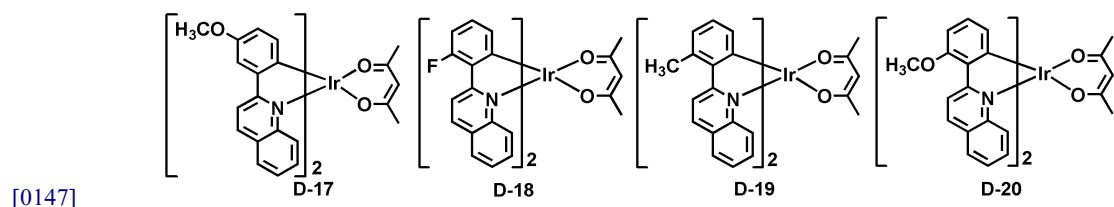
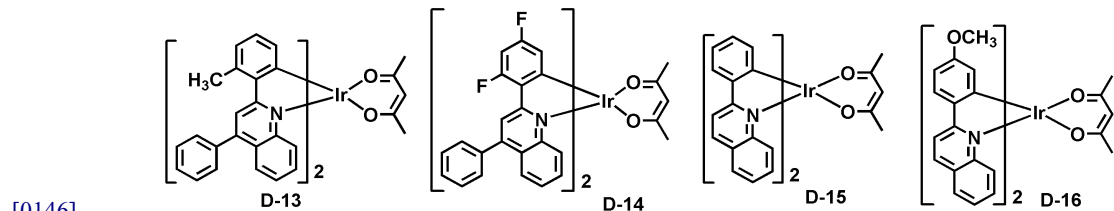
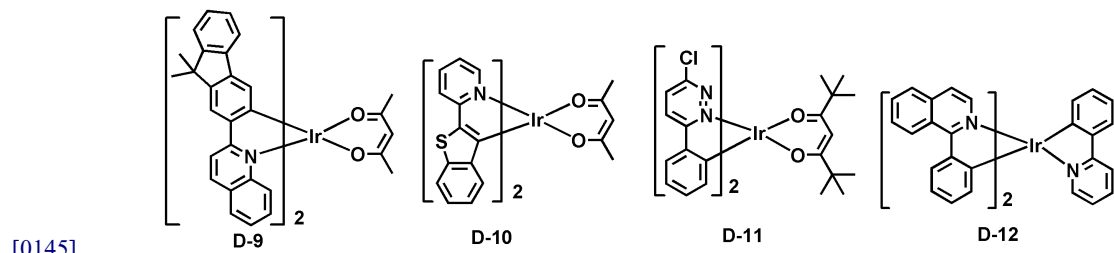
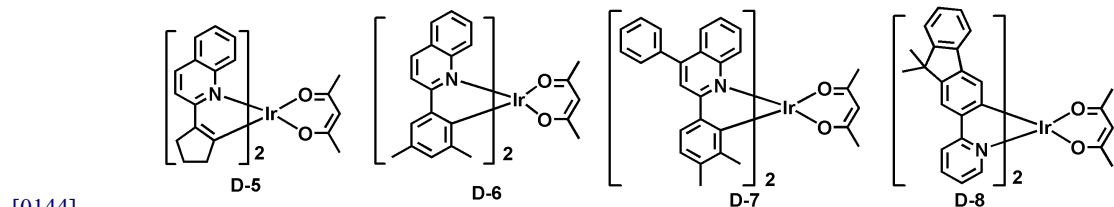
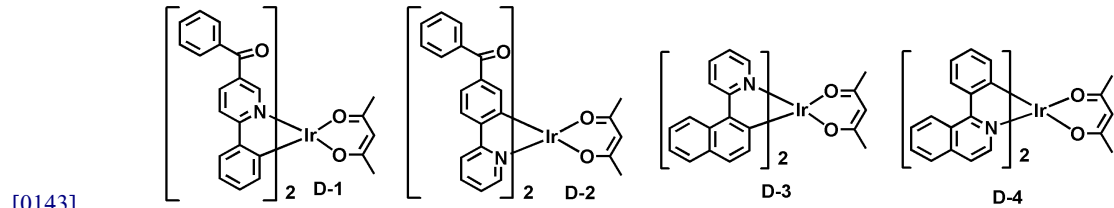


- [0127]
- [0128] [상기 화학식 6에서,
- [0129] A₁ 내지 A₁₉는 각각 독립적으로 CR₈₁ 또는 N이고;
- [0130] X는 -C(R₈₂R₈₃)-, -N(R₈₄)-, -S-, -O-, -Si(R₈₅)(R₈₆)-, -P(R₈₇)-, -P(=O)(R₈₈)- 또는 -B(R₈₉)-이며;
- [0131] Ar₁₁은 치환 또는 비치환된 (C6-C40)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C40)헤테로아릴렌이고, 단, e가 0이면서 A₁₅ 내지 A₁₉가 동시에 CR₈₁인 경우는 제외하며;
- [0132] R₈₁ 내지 R₈₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, 트리플루오르메틸, -NR₉₁R₉₂, -BR₉₃R₉₄, -PR₉₅R₉₆, -P(=O)R₉₇R₉₈, R₉₉R₁₀₀R₁₀₁Si-, R₁₀₂Y₂₁-, R₁₀₃C(=O)-, R₁₀₄C(=O)O-, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알킬닐, 카르복실, 나이트로, 하이드록시이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리 또는 헤테로 방향족고리를 형성할 수 있으며;
- [0133] R₉₁ 내지 R₉₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이고;
- [0134] R₉₉ 내지 R₁₀₁는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며;
- [0135] Y₂₁는 S 또는 O이고;
- [0136] R₁₀₂는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며;
- [0137] R₁₀₃는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴옥시이고;
- [0138] R₁₀₄는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴옥시이며;
- [0139] e는 0 내지 2의 정수이고;

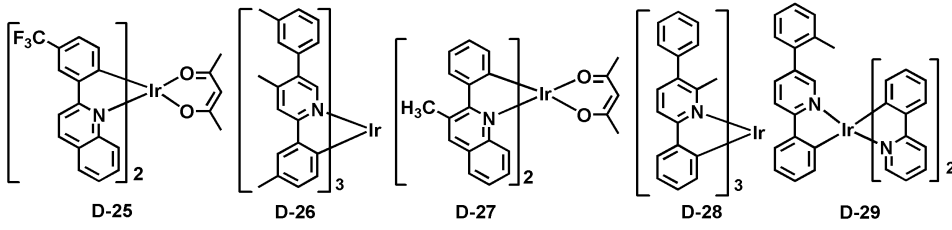
[0140] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0141] 상기 화학식 2 내지 6에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재에서 ‘치환’은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하는 것으로, 상기 화학식 1에서와 동일한 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기를 의미한다.

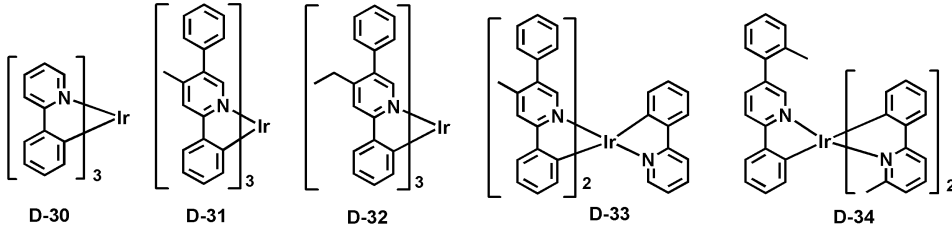
[0142] 구체적으로 상기 화학식 2 내지 6은 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



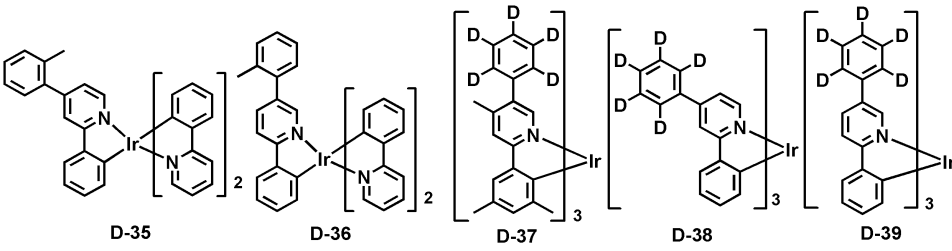
[0149]



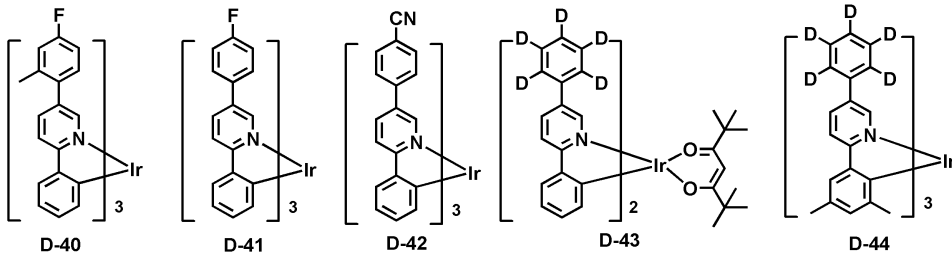
[0150]



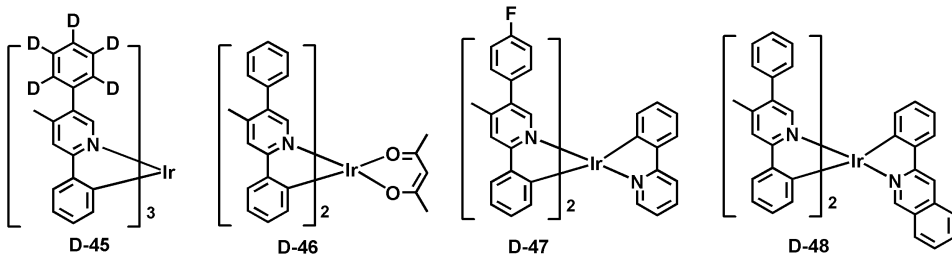
[0151]



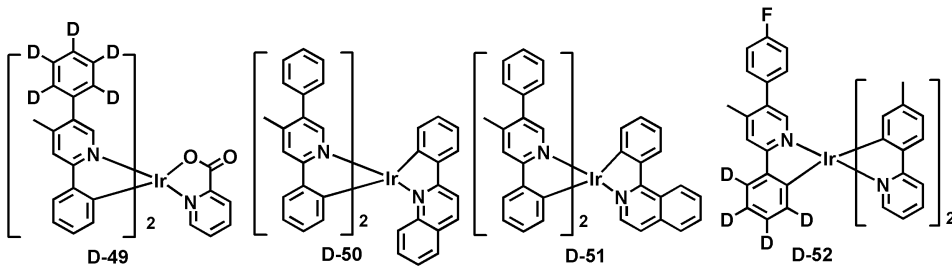
[0152]



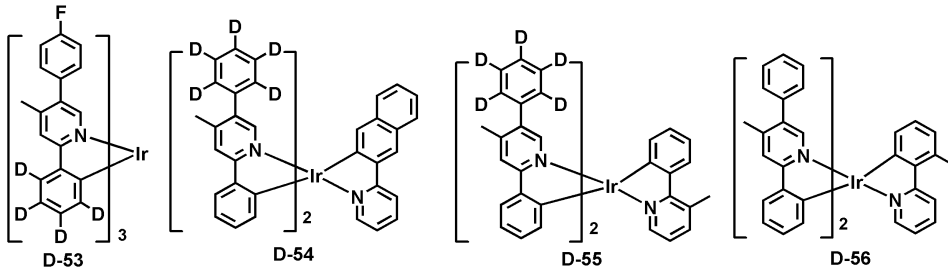
[0153]



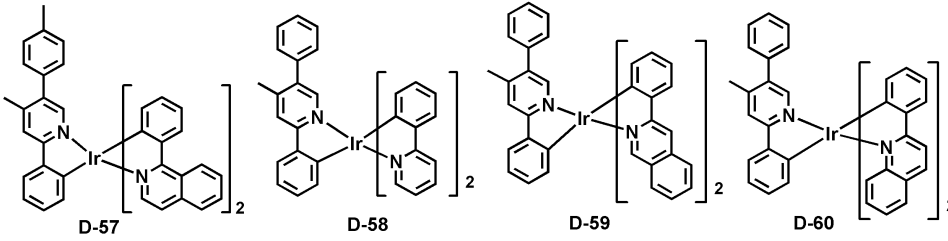
[0154]



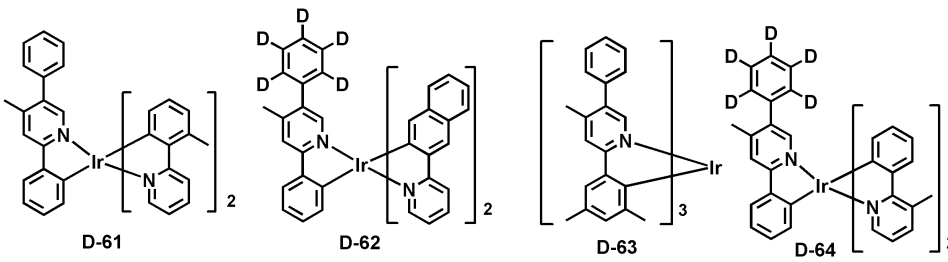
[0155]



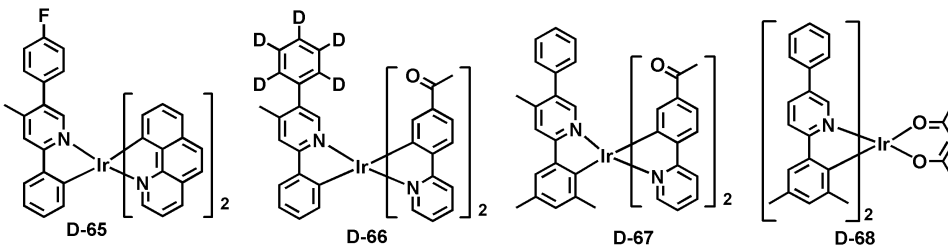
[0156]



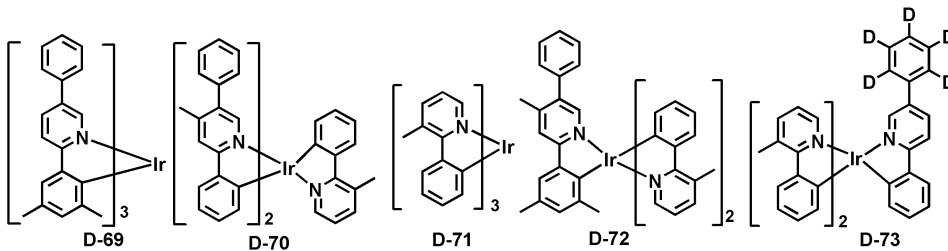
[0157]



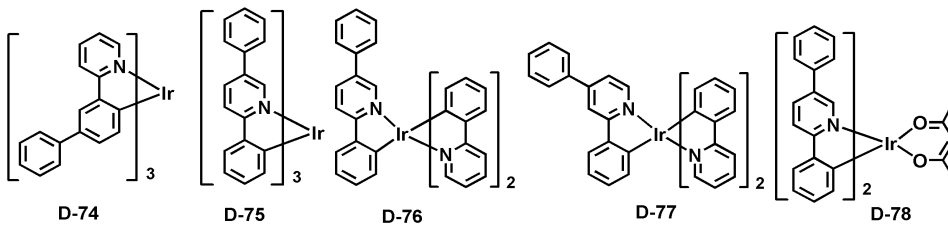
[0158]

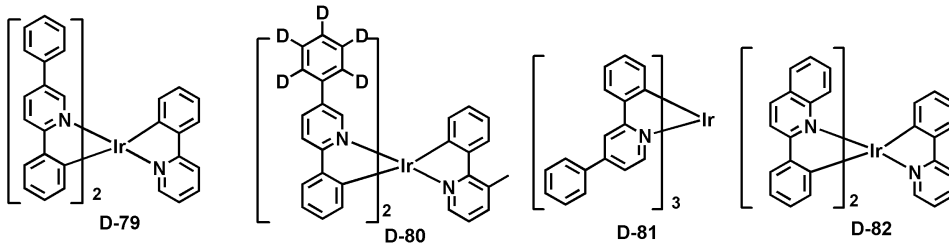


[0159]

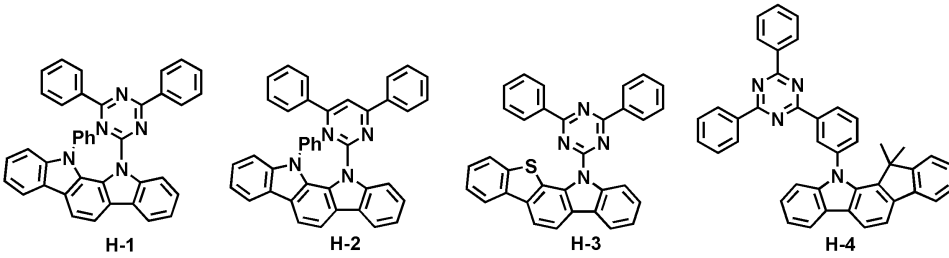


[0160]

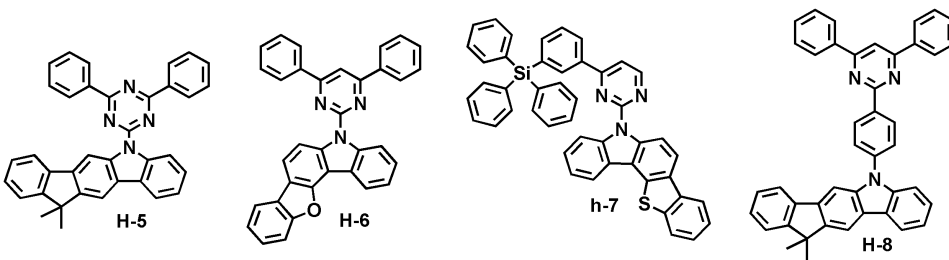




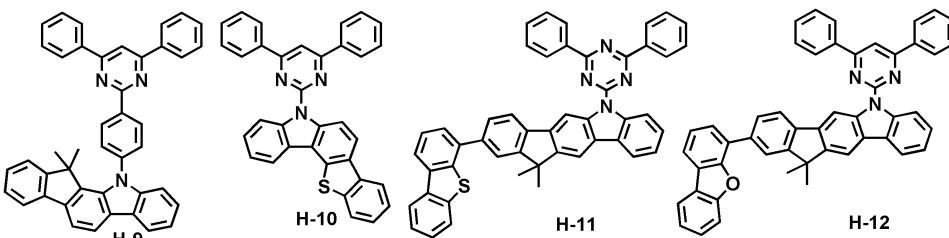
[0161]



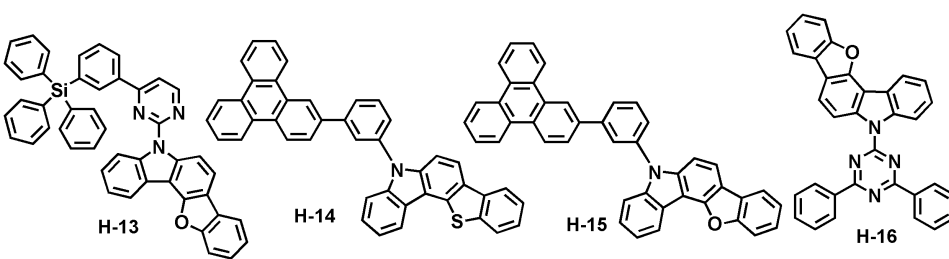
[0162]



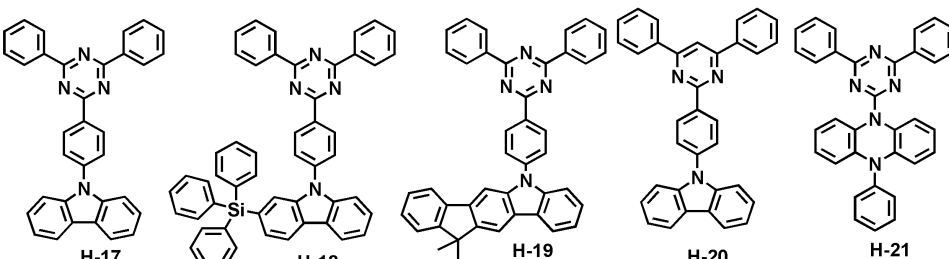
[0163]



[0164]

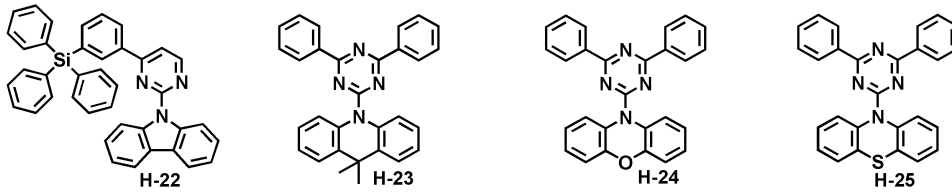


[0165]

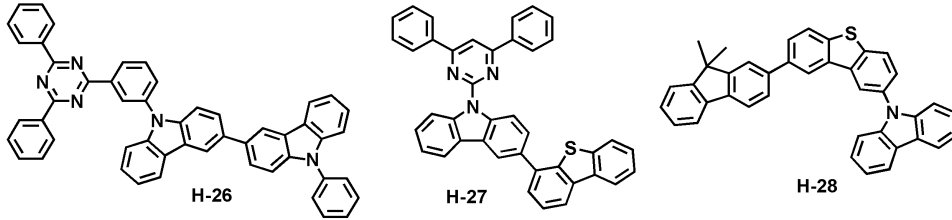


[0166]

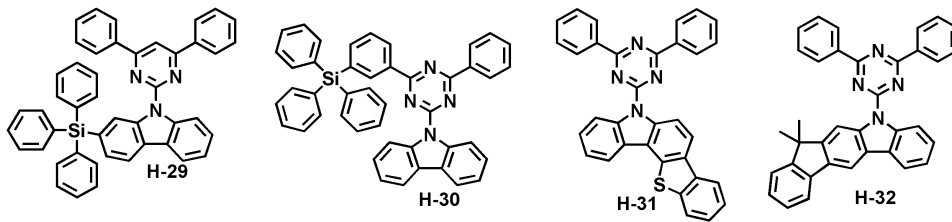
[0167]



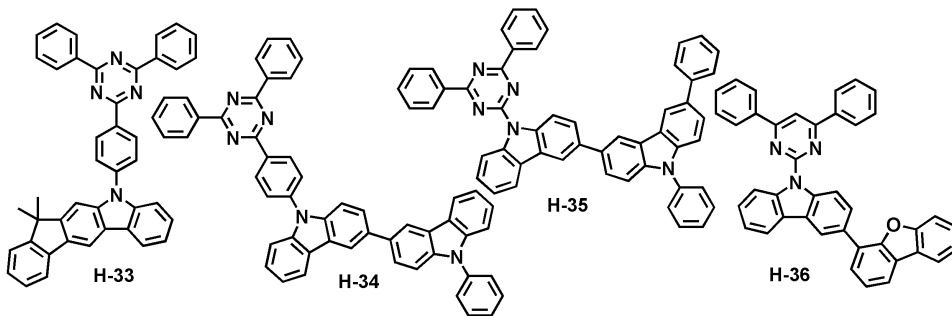
[0168]



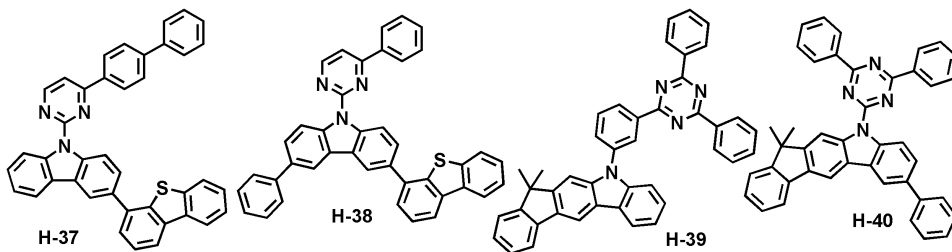
[0169]



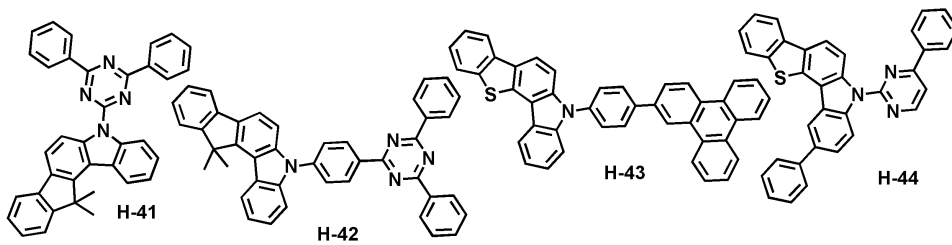
[0170]

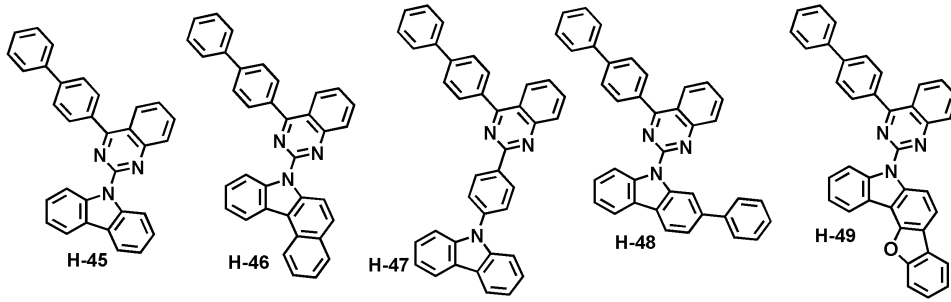


[0171]

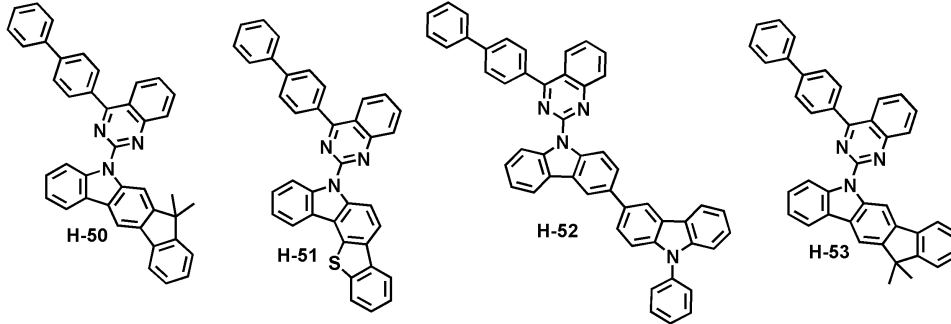


[0172]





[0173]



[0174]

[0175] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물의 구체적인 예는 특허출원 제10-2008-0060393호의 식별번호<212> 내지 <224>에 예시되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0176] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 동시에 포함할 수 있다.

[0177] 본 발명의 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 서브픽셀로 하고, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au 및 Ag로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속화합물을 포함하는 서브픽셀 하나 이상을 동시에 병렬로 패터닝한 독립발광방식의 픽셀구조를 가진 유기 전계 발광 소자를 구현할 수도 있다.

[0178] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 전계 발광 화합물 이외에 적색, 녹색 또는 청색 발광 화합물을 포함하는 유기 발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0179] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 구소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON, SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로젠화 금속으로서는 예컨대 LiF, MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs_2O , Li_2O , MgO, SrO, BaO, CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0180] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토

류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

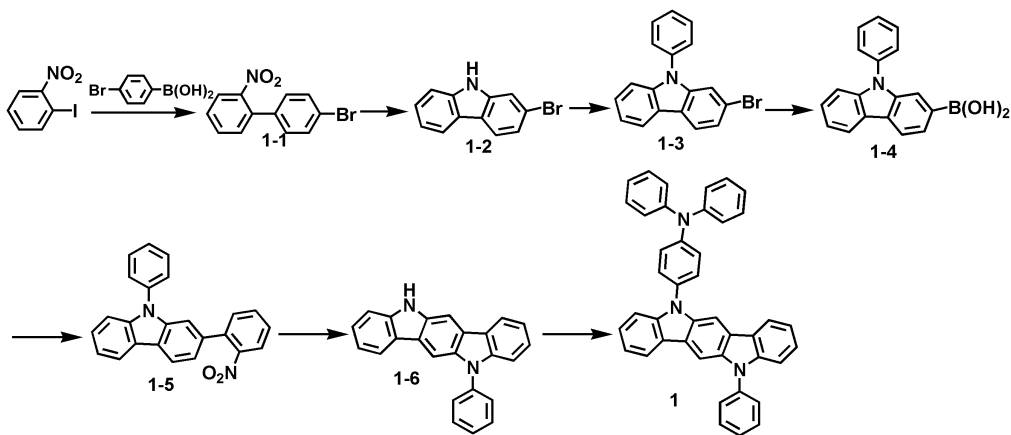
발명의 효과

[0181] 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 정공수송재료 또는 정공주입재료로서 이용한 유기 전계 발광 소자는 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수하며, 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0182] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0183] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0184]

[0185] 화합물 1-1의 제조

[0186] 2-아이오도벤젠 30g(120.4mmol), 4-브로모페닐보로닉산 26g(132.5mmol), Pd(PPh₃)₄ 6.9g(6.02mmol), 2M Na₂CO₃ 150mL, 톨루엔 500mL에 넣고 100℃에서 가열하였다. 4시간 후 상온으로 냉각시키고 에틸아세테이트로 추출하였다. 증류수로 씻어 주고 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 1-1 28g(100.68mmol, 83,33%) 을 얻었다.

[0187] 화합물 1-2의 제조

[0188] 화합물 1-1 28g(100.68mmol) 을 트리에틸포스파이트 300mL 에 섞고 150℃에서 6시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 뒤 감압 증류하고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 씻어주었다. MgSO₄로 건조시킨 후 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 1-2 11g(44.69mmol, 44.38%) 을 얻었다.

[0189] 화합물 1-3의 제조

[0190] 화합물 1-2 30g(101.29mmol), 아이오도벤젠 41.3g(202.59mmol), CuI 9.6g(50.64mmol), Cs₂CO₃ 82.5g(253.2mmol), 톨루엔 600mL 을 섞고 50℃에서 가열한 뒤, 에틸렌다이아민 6.8mL(101.29mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 1-3 32g(85.96mmol, 84.86%) 을 얻었다.

[0191] 화합물 1-4의 제조

[0192] 화합물 1-3 32g(85.96mmol) 을 THF 300mL 에 녹이고 -78℃에서 n-부틸리튬 37.8mL(94.55mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣었다. 1시간 후 트리메틸보레이트 12.4mL(111.7mmol)을 넣었다. 상온에서 12시간 교반 후 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 1-4 20g(59.31mmol, 69.00%) 을 얻었다.

[0193] 화합물 1-5의 제조

[0194] 화합물 1-4 20g(59.31mmol), 1-브로모-2-니트로벤젠 14.3g(71.17mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.7g(2.37mmol), 2M Na₂CO₃ 75mL, 톨루엔 300mL, 에탄올 70mL 를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 1-5 20g(48.25mmol, 81.36%)을 얻었다.

[0195] 화합물 1-6의 제조

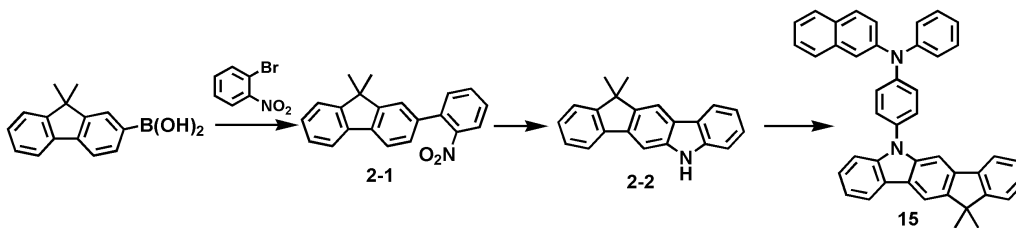
[0196] 화합물 1-5 20g(48.25mmol)에 트리에틸포스파이트 200mL을 150°C에서 6시간동안 교반한 뒤, 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. 에틸아세테이트로 추출하고 증류수로 씻어주었다. MgSO₄ 건조하고 감압 증류한 뒤, 컬럼 분리하여 화합물 1-6 7g(18.30mmol, 37.93%)을 얻었다.

[0197] 화합물 1의 제조

[0198] 화합물 1-6 7g(18.30mmol), 4-브로모-N,N-디페닐아닐린 11.9g(36.60mmol), CuI 1.7g(9.15mmol), K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 50°C에서 가열하였다. 에틸렌디아민 1.2mL(18.30mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄ 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 1 8g(17.44mmol, 95.33%)을 얻었다.

[0199] MS/FAB found 576, calculated 575.70

[0200] [제조예 2] 화합물 15의 제조



[0201]

[0202] 화합물 2-1의 제조

[0203] 1L 2-구 RBF에 1-브로모-2-니트로벤젠 15g (0.074mol)을 넣고 9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일보로닉산 23g(0.096mol), Pd(PPh₃)₄ 4.2g(0.003mol), Na₂CO₃(2M) 111mL, 에탄올 111mL을 넣고, 톨루엔 200mL를 첨가한 후 120°C에서 3시간 동안 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-1 22g (95%)를 얻었다.

[0204] 화합물 2-2의 제조

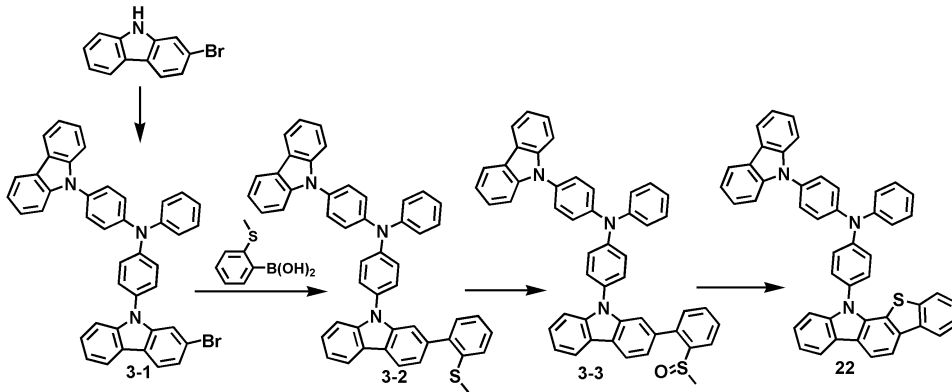
[0205] 1L 2-구 RBF 에 화합물 2-1 24g (0.076mol)을 넣고, 트리에틸포스파이트 200mL, 1,2-디클로로벤젠 200mL를 첨가한 후 140°C에서 12시간 동안 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 용매를 증류한 뒤, 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-2 7g (33%)를 얻었다.

[0206] 화합물 15의 제조

[0207] 화합물 2-2 7g(18.30mmol), N-(4-브로모페닐)-N-페닐나프탈렌-2-아민(N-(4-bromophenyl)-N-phenyl-naphthalen-2-amine) 13.7g(36.60mmol), CuI 1.7g(9.15mmol), K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 50°C에서 가열하였다. 에틸렌디아민 1.2mL(18.30mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄ 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 15 8g(17.44mmol, 95.33%)을 얻었다.

[0208] MS/FAB found 577, calculated 576.73

[0209] [제조예 3] 화합물 22의 제조



[0210]

[0211] 화합물 3-1의 제조

[0212] 화합물 2-브로모-9H-카바졸 7g(18.30mmol), N-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-4-브로모-N-페닐아닐린 (N-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-4-bromo-N-phenylaniline) 13.7g(36.60mmol), CuI 1.7g(9.15mmol), K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 50℃에서 가열하였다. 에틸렌다이아민 1.2mL(18.30mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄ 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 3-1 8g(17.44mmol, 95.33%)을 얻었다.

[0213] 화합물 3-2의 제조

[0214] 화합물 3-1 12g(37.42mmol), 2-(메틸티오)페닐보로닉산 (2-(methylthio)phenylboronic acid) 7.5g(44.69mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.15g(1.6mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 45mL, THF 200mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 에틸아세테이트로 추출하고 증류수로 씻어주었다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한 뒤, 컬럼 분리하여 화합물 3-2 10g(27.36mmol, 73.47%)을 얻었다.

[0215] 화합물 3-3의 제조

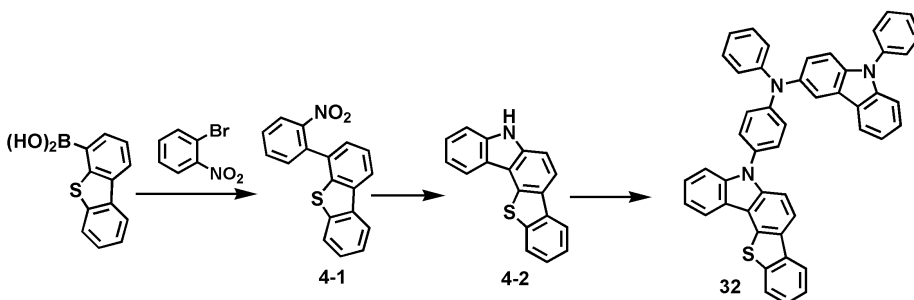
[0216] 화합물 3-2 10g(27.36mmol)을 아세트산 100mL에 넣고 H₂O₂ 2.65mL(30.09mmol, 35%)을 천천히 넣었다. 상온에서 12시간 동안 교반하고 아세트산을 감압 증류하였다. 디클로로메탄으로 추출하고 NaHCO₃ 수용액으로 중성화하였다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류하여 화합물 3-3 10g(26.21mmol, 95.79%)을 얻었다.

[0217] 화합물 22의 제조

[0218] 화합물 3-3 10g (26.21mmol)을 트리플루오로메탄설포닉산(trifluoromethanesulfonic acid) 70mL와 섞고 100℃에서 5시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각하고 이것을 혼합물 100mL(피리딘 : 증류수 = 1:5)에 넣었다. 1시간 동안 환류 교반한 뒤, 상온으로 냉각하고 생성된 고체를 감압 여과하였다. 컬럼 분리하여 화합물 22 6g(17.16mmol, 65.47%)을 얻었다.

[0219] MS/FAB found 682, calculated 681.84

[0220] [제조예 4] 화합물 32의 제조



[0221]

[0222] 화합물 4-1의 제조

[0223] 디벤조[b,d]티오펜-4-일보로닉산(dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid) 10g(43.84mmol), 브로모니트로벤젠 8.85g(43.84mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 70mL, 톨루엔 200mL, 에탄올 70mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 에틸아세테이트로 추출하고 증류수로 씻어주었다. MgSO₄로 건조시킨 후 감압 증류하고, 컬럼 분리하여 화합물 **4-1** 10g(32.74mmol, 74.68%)을 얻었다.

[0224] 화합물 4-2의 제조

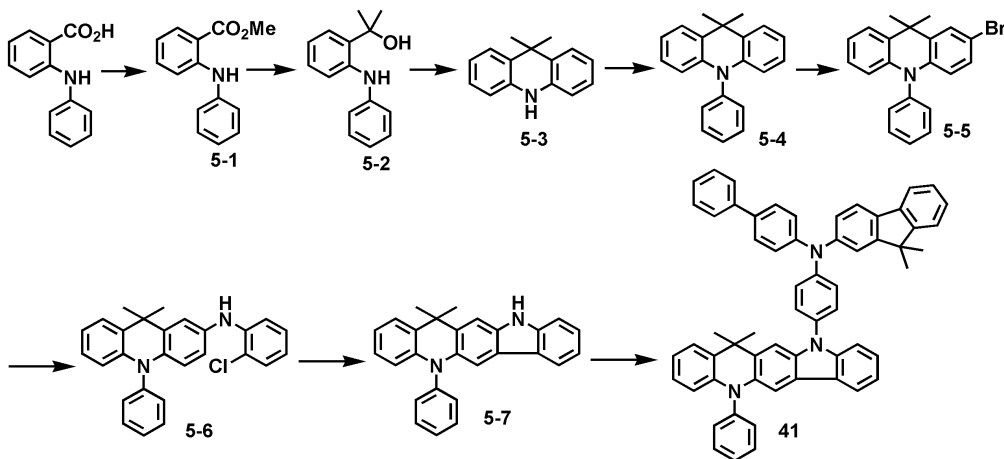
[0225] 화합물 **4-1** 10g(32.74mmol)을 트리에틸포스파이트(triethylphosphite) 100mL 에 섞고 150℃에서 7시간동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 감압 증류하고, 에틸아세테이트로 재결정하여 화합물 **4-2** 7g(25.60mmol, 78.19%)을 얻었다.

[0226] 화합물 32의 제조

[0227] 화합물 **4-2** 7g(25.60mmol), N-(4-브로모페닐)-N,9-디페닐-9H-카바졸-3-아민 (N-(4-bromophenyl)-N,9-diphenyl-9H-carbazol-3-amine) 10.44g(51.21mmol), CuI 2.5g(12.80mmol), K₃PO₄ 16.30g(76.82mmol), 톨루엔 200mL 을 넣고 50℃로 가열 후 에틸렌다이아민 1.72mL(25.60mmol)을 넣었다. 12시간 동안 환류 교반한 후, 상온으로 냉각하고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 NaHCO₃ 수용액으로 씻어 주었다. MgSO₄로 건조시킨 후 감압 증류하고, 컬럼 분리하여 화합물 **32** 8g(22.89mmol, 89.41%)을 얻었다.

[0228] MS/FAB found 682, calculated 681.84

[0229] [제조예 5] 화합물 **41**의 제조



[0230]

[0231] 화합물 5-1의 제조

[0232] 2-(페닐아미노)벤조산 (2-(phenylamino)benzoic acid) 50 g(0.23 mol)을 MeOH 1 L에 녹이고, 얼음이 담긴 용기 (ice bath)에 넣어 0℃에서 10분간 교반하였다. 0℃에서 SOCl₂ 60 mL(0.58 mol)를 천천히 첨가한 후 90℃에서 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 세척하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 에틸아세테이트를 전개 용매로하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 **5-1** 47 g(92%)를 얻었다.

[0233] 화합물 5-2의 제조

[0234] 화합물 **5-1** 90 g(0.3 mol)를 THF 1.5 L에 넣고, MeMgBr(3.0M) 462 mL(1.38 mol)를 천천히 첨가한 후 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 에틸아세테이트를 전개 용매로하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 **5-2** 80 g(90%)를 얻었다.

[0235] 화합물 5-3의 제조

[0236] 화합물 **5-2** 80 g(0.35 mol)를 H₃PO₄ 1.7 L에 넣은 후 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 생성된 고체를 물로 씻어주면서 여과하였다. 고체를 다이클로로메탄(dichloromethane)으로 녹

어서 추출하고, NaOH로 중화시켰다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 헥산으로 재결정하여 화합물 5-3 64 g(87%)를 얻었다.

[0237] 화합물 5-4의 제조

[0238] 화합물 5-3 64 g(0.30 mol), 브로모벤젠(Bromobenzene) 52.8 g(0.33 mol), Pd(OAc)₂ 1.37 g(6.11 mmol), P(*t*-Bu)₃ 50% 7.3 mL(15.28 mmol) 및 NaOt-Bu 58 g(0.61 mol)를 톨루엔 1.2 L에 녹이고, 120 °C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-4 71 g(81%)를 얻었다.

[0239] 화합물 5-5의 제조

[0240] 화합물 5-4 20 g(0.07 mol)을 DMF 800 mL에 녹이고 0 °C에서 10분간 교반하였다. 여기에 NBS 12.5 g(0.07 mol)를 DMF 350 mL에 녹인 용액을 천천히 첨가한 후, 0°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 에틸아세테이트를 전개 용매로하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-5 21 g(84%)를 얻었다.

[0241] 화합물 5-6의 제조

[0242] 화합물 5-5 20 g(0.054 mol), 2-클로로아닐린(chloroaniline) 8.4 g(0.065 mol), Pd(OAc)₂ 370 mg(1.64 mmol), P(*t*-Bu)₃ 50% 3.6 mL(5.49 mmol) 및 Cs₂CO₃ 35.7 g(0.109 mol)를 톨루엔 300 mL에 녹이고, 120 °C에서 4시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 에틸아세테이트를 전개 용매로하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-6 13.6 g(60%)를 얻었다.

[0243] 화합물 5-7의 제조

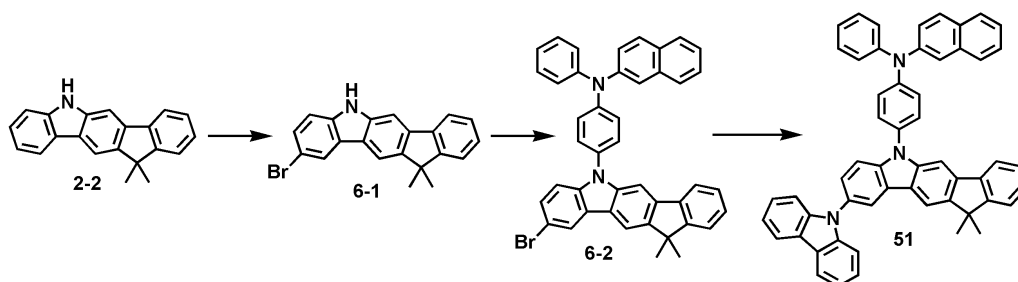
[0244] 화합물 5-6 12.6 g(0.03 mol), Pd(OAc)₂ 1.37 mg(6.13 mmol), 디-tert-부틸(메틸)포스포늄테트라플루오로보레이트(Di-tert-butyl(methyl)phosponium tetrafluoroborate) 3 g(12.26 mmol) 및 Cs₂CO₃ 50 g(0.15 mol)를 DMA 240 mL에 녹이고, 190 °C에서 4시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-7 7 g(70%)를 얻었다.

[0245] 화합물 41의 제조

[0246] 화합물 5-7 7g(25.60mmol), N-(바이페닐-4-일)-N-(4-브로모페닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 (N-(biphenyl-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine) 10.44g(51.21mmol), CuI 2.5g(12.80mmol), K₃PO₄ 16.30g(76.82mmol), 톨루엔 200mL 을 넣고 50°C로 가열 후 에틸렌다이아민 1.72mL(25.60mmol)을 넣었다. 12시간 동안 환류 교반한 후, 상온으로 냉각하고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 NaHCO₃ 수용액으로 씻어 주었다. MgSO₄로 건조시킨 후 감압 증류하고, 컬럼 분리하여 화합물 41 8g(22.89mmol, 89.41%)을 얻었다.

[0247] MS/FAB found 811, calculated 810.04

[0248] [제조예 6] 화합물 51의 제조



[0249]

[0250] 화합물 6-1의 제조

[0251] 1L 2-구 RBF에 화합물 2-2 8.1g(0.028mol)를 넣고, DMF 300mL를 넣고 0℃ 에서 10분간 환류 교반하였다. NBS 5.08g(0.028mol)를 DMF 300mL에 넣고 녹인 후 반응물에 천천히 첨가한 뒤, 0℃에서 6시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화시키고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 6-1 9g(87%)를 얻었다.

[0252] 화합물 6-2의 제조

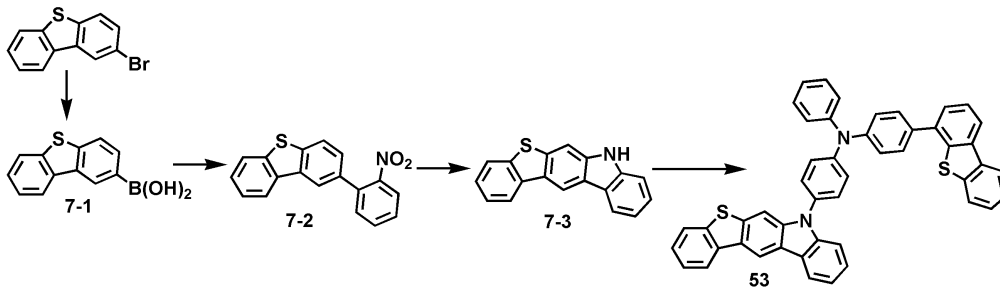
[0253] 화합물 6-1 7g(18.30mmol), N-(4-브로모페닐)-N-페닐나프탈렌-2-아민 (N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine) 13.7g (36.60mmol), CuI 1.7g(9.15mmol), K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 50℃에서 가열하였다. 에틸렌다이아민 1.2mL(18.30mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄ 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 6-2 8g(17.44mmol, 95.33%)을 얻었다.

[0254] 화합물 51의 제조

[0255] 화합물 6-2 7g(18.30mmol), 9H-카바졸 13.7g 36.60mmol), CuI 1.7g(9.15mmol), K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 50℃에서 가열하였다. 에틸렌다이아민 1.2ml(18.30mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄ 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 51 8g(17.44mmol, 95.33%) 을 얻었다.

[0256] MS/FAB found 742, calculated 741.92

[0257] [제조예 7] 화합물 53의 제조



[0258]

[0259] 화합물 7-1의 제조

[0260] 2-브로모디벤조[b,d]티오펜(2-bromodibenzo[b,d]thiophene) 74g(216.3mmol) 을 THF 1.5L에 녹이고 -78℃에서 n-부틸리튬 86.5mL(216.3mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣었다. 1 시간 후 트리메틸보레이트 28.9ml(259.6mmol)을 첨가하고 12시간 동안 상온에서 교반시킨 후 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 후 감압 증류한 뒤, 에틸아세테이트와 헥산으로 재결정하여 화합물 7-1 40g(136.8mmol, 62.96%)을 얻었다.

[0261] 화합물 7-2의 제조

[0262] 화합물 7-1 40g(136.8mmol), 아이오도니트로벤젠 37.4g(150.5mmol), Pd(PPh₃)₄ 6.32g(5.47mmol), 2M Na₂CO₃ 170mL, 톨루엔 700mL을 넣고 100℃에서 4시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한 뒤, 컬럼 분리하여 화합물 7-2 28g(72.86mmol, 52.94%)을 얻었다.

[0263] 화합물 7-3의 제조

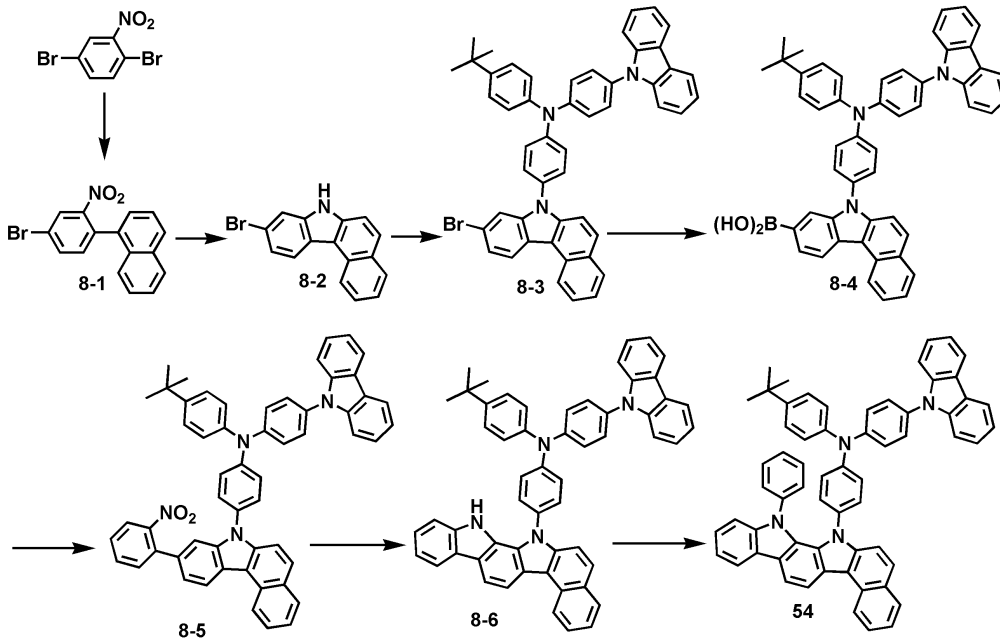
[0264] 화합물 7-2 28g(72.86mmol)을 트리에틸포스파이트 300mL 에 섞고 150℃에서 12시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각시켜 감압 증류한 후 에틸아세테이트로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한 뒤, 컬럼 분리하여 화합물 7-3 11g(31.22mmol, 43.05%)을 얻었다.

[0265] 화합물 53의 제조

[0266] 화합물 7-3 7g(18.30mmol), 4-브로모-N-(4-(디벤조[b,d]티오펜-4-일)페닐)-N-페닐아닐린 (4-bromo-N-(4-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)phenyl)-N-phenylaniline) 13.7g 36.60mmol), CuI 1.7g(9.15mmol), K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 50℃에서 가열하였다. 에틸렌다이아민 1.2ml(18.30mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄ 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 53 8g(17.44mmol, 95.33%)을 얻었다.

[0267] MS/FAB found 699, calculated 698.90

[0268] [제조예 8] 화합물 54의 제조



[0269]

[0270] 화합물 8-1의 제조

[0271] 화합물 2,5-다이브로모니트로벤젠 50g(177.99mol), 1-나프탈렌보로닉산 36.7g(213.59mmol), Pd(PPh₃)₄ 10.28g(8.89mmol), 2M Na₂CO₃ 533.97mmol) 톨루엔 700mL, 에탄올 200mL을 섞고 100℃에서 5시간동안 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣은 후 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 8-1 50g(152.36mmol, 85.60%)을 얻었다.

[0272] 화합물 8-2의 제조

[0273] 화합물 8-1 50g(152.36mmol), 트리에틸포스파이트 500mL를 넣고 150℃에서 7시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각하고 감압 증류한 뒤 에틸아세테이트로 추출하고 증류수로 씻어주었다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한 후 컬럼 분리하여 화합물 8-2 30g(101.29mmol, 66.64%)을 얻었다.

[0274] 화합물 8-3의 제조

[0275] 화합물 8-2 30g(101.29mmol), N-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-4-브로모-N-(4-tert-부틸페닐)아닐린 (N-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-4-bromo-N-(4-tert-butylphenyl)aniline) 41.3g(202.59mmol), CuI 9.6g(50.64mmol), Cs₂CO₃ 82.5g(253.2mmol), 톨루엔 600mL을 섞고 50℃에서 가열한 뒤, 에틸렌다이아민 6.8mL(101.29mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 8-3 32g(85.96mmol, 84.86%)을 얻었다.

[0277] 화합물 8-4의 제조

[0278] 화합물 8-3 32g(85.96mmol)을 THF 300mL에 녹이고 -78℃에서 n-부틸리튬 37.8mL(94.55mmol, 2.5M in hexan

e)을 천천히 넣었다. 1시간 후 트리메틸보레이트 12.4mL(111.7mmol)을 넣었다. 상온에서 12시간 교반 후 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 8-4 20g(59.31mmol, 69.00%) 을 얻었다.

[0279] 화합물 8-5의 제조

[0280] 화합물 8-4 20g(59.31mmol), 1-브로모-2-니트로벤젠 14.3g(71.17mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.7g(2.37mmol), 2M Na₂CO₃ 75ml, 톨루엔 300mL, 에탄올 70mL 를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 8-5 20g(48.25mmol, 81.36%)을 얻었다.

[0281] 화합물 8-6의 제조

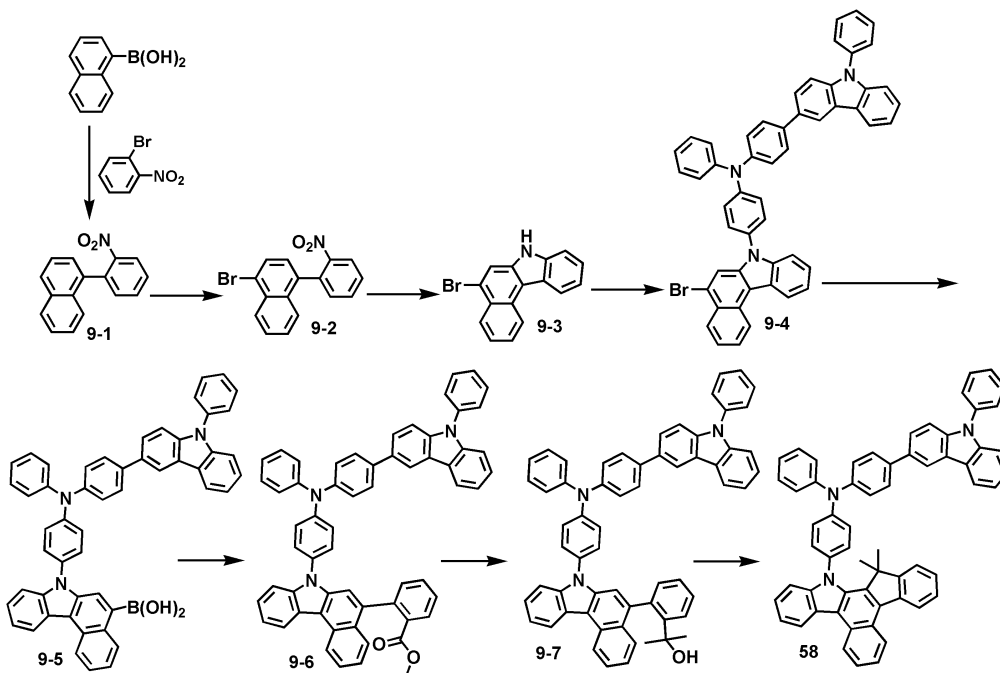
[0282] 화합물 8-5 20g(48.25mmol)을 트리에틸포스파이트 200mL와 섞고 150℃에서 6시간동안 교반한 뒤, 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. 에틸아세테이트로 추출하고 증류수로 씻어주었다. MgSO₄ 건조하고 감압 증류한 뒤, 컬럼 분리하여 화합물 8-6 7g(18.30mmol, 37.93%)을 얻었다.

[0283] 화합물 54의 제조

[0284] 화합물 8-6 30g(101.29mmol), 아이오도벤젠 41.3g(202.59mmol), CuI 9.6g(50.64mmol), Cs₂CO₃ 82.5g(253.2mmol), 톨루엔 600mL 을 섞고 50℃에서 가열한 뒤, 에틸렌다이아민 6.8ml(101.29mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 54 32g(85.96mmol, 84.86%) 을 얻었다.

[0285] MS/FAB found 848, calculated 847.06

[0286] [제조예 9] 화합물 58의 제조



[0287] 화합물 9-1의 제조

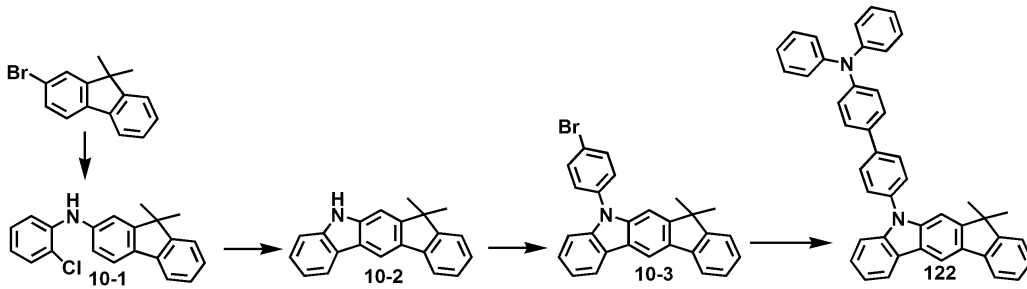
[0288] 1-나프탈렌보로닉산 10.2 g(59.4 mmol), 1-브로모-2-니트로벤젠 10.0 g(49.5 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.7 g(1.4 mmol), 2M K₂CO₃ 수용액 70 mL, 톨루엔 200 mL 및 에탄올 100 mL를 넣고 12시간동안 환류 교반시켰다. 증류수로 씻어준 뒤 에틸아세테이트로 추출하고, 무수 MgSO₄으로 건조하고 감압 증류시켜 얻어진 잔사를 컬럼 분리하여 화합물 9-1 9.0 g(73.7%)을 얻었다.

[0290] 화합물 9-2의 제조

- [0291] 화합물 **9-1** 9.0 g(36.1 mmol)과 N-브로모숙시니미드(n-bromosuccinimide) 7.6 g(43.3 mmol)을 디클로로메탄 300 mL에 녹이고 12시간 동안 상온에서 교반시켰다. 감압 증류하고 얻어진 고체를 증류수, 메탄올 및 헥산으로 차례로 세척한 후 화합물 **9-2** 9.6 g(81.3 %)을 얻었다.
- [0292] 화합물 9-3의 제조
- [0293] 화합물 **9-2** 9.6 g(29.3 mmol), Fe[C₂O₄]?2H₂O(iron oxalate dihydrate) 72.2 g(175.5 mmol) 을 섞고 205℃에서 30분 동안 가열시킨 후 상온으로 냉각시키고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 증류수로 세척하였다. 톨루엔으로 재결정하여 화합물 **9-3** 5.2 g(60.5 %) 을 얻었다.
- [0294] 화합물 9-4의 제조
- [0295] 화합물 **9-3** 30g(101.29mmol), 4-브로모-N-페닐-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)아닐린 (4-bromo-N-phenyl-N-(4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)aniline) 41.3g(202.59mmol), CuI 9.6g(50.64mmol), Cs₂CO₃ 82.5g(253.2mmol), 톨루엔 600mL 을 섞고 50℃에서 가열한 뒤, 에틸렌다이아민 6.8mL(101.29mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 **9-4** 32g(85.96mmol, 84.86%) 을 얻었다.
- [0296] 화합물 9-5의 제조
- [0297] 화합물 **9-4** 23.1g(62.07mmol)을 THF에 500mL에 녹이고 -78℃에서 n-부틸리튬 29.79mL(74.48mmol, 2.5M in Hexane)을 천천히 넣었다. 1 시간 후 트리메틸보레이트(trimethylborate) 10.38mL(93.10mmol)을 넣었다. 상온에서 12시간 동안 교반 후 증류수를 넣은 후에 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조하였다. 감압 증류하고 에틸아세테이트와 헥산으로 재결정하여 화합물 **9-5** 14g(67%) 을 얻었다.
- [0298] 화합물 9-6의 제조
- [0299] 화합물 **9-5** 14g(41.79mmol), 메틸-2-브로모벤조에이트(methyl-2-bromobenzoate) 13.51g(45.97mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.9g(1.67mmol), 2M Na₂CO₃ 60mL, 톨루엔 200mL 를 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 **9-6** 8.8g(42 %)을 얻었다.
- [0300] 화합물 9-7의 제조
- [0301] 화합물 **9-6** 8.8g(17.53mmol)을 THF 200mL에 녹이고 메틸마그네슘브로마이드(methylmagnesium bromide) 14.60mL(43.82mmol, 3.0M in diethyl ether)을 넣었다. 60℃로 가열하고 6시간 후 상온으로 냉각하였다. 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. MgSO₄로 건조하여 감압 증류한 뒤, 컬럼 분리하여 화합물 **9-7** 6.6g(74%)을 얻었다.
- [0302] 화합물 58의 제조
- [0303] 화합물 **9-7** 6.6g(13.14mmol), 아세트산 50mL, 인산(phosphoric acid) 50mL 를 섞고 50℃에서 5시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각하고 NaOH수용액으로 중성을 만들었다. 에틸아세테이트로 추출하고 MgSO₄로 건조한 뒤, 감압 증류 후 컬럼 분리하여 화합물 **58** 5.1g(80%)을 얻었다.
- [0304] MS/FAB found 819, calculated 818.01

[0305] [제조예 10] 화합물 122의 제조

[0306]



[0307] 화합물 10-1의 제조

[0308] 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 60g(0.219mol), 2-클로로아닐린 56g(0.439mol), Pd(OAc)₂ 1.5g(0.006mol), P(t-Bu)₃ 14mL(0.021mol)과 CsCO₃ 143g(0.439mol)을 혼합하고 톨루엔 600mL를 첨가한 후 120℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 정제하여 화합물 10-1 65g(92%)를 얻었다.

[0309] 화합물 10-2의 제조

[0310] 화합물 10-1 65g(0.20mol), Pd(OAc)₂ 2.3g(0.01mol), 다이-tert-부틸(메틸)포스포늄 테트라플루오로보레이트 5.9g(0.02mol)와 Na₂CO₃ 64g(0.60mol)의 혼합물에 DMA 1000mL를 첨가한 후 190℃에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 정제하여 화합물 10-2 31g(54%)를 얻었다.

[0311] 화합물 10-3의 제조

[0312] 화합물 10-2 17g(0.061mol), CuI 2.3g(0.012mol), 에틸렌다이아민 3.3mL(0.049mol)과 K₃PO₃ 16g(0.074mol)의 혼합물에 톨루엔 130mL를 첨가한 후 120℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 정제하여 화합물 10-3 7.8g(72%)를 얻었다.

[0313] 화합물 122의 제조

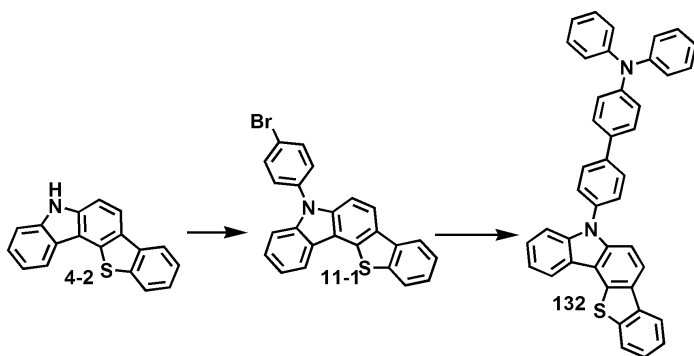
[0314] 화합물 10-3 4g(0.009mol), 4-(다이페닐아미노)페닐보론산 3.1g(0.010mol), Pd(PPh₃)₄ 527mg(0.4mmol), K₂CO₃(2M) 14mL, EtOH 14mL 및 톨루엔 28mL의 혼합물을 120℃에서 8시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 122 2.6g(47%)를 얻었다.

[0315] MS/FAB found 603. calculated 602.76

[0316] [제조예 11] 화합물 132의 제조

[0317]

[0318] 화합물 11-1의 제조



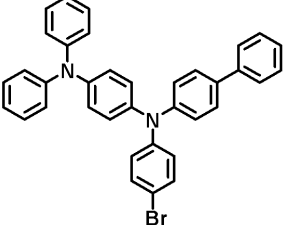
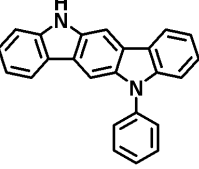
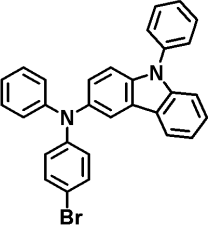
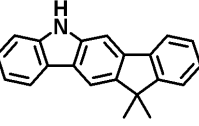
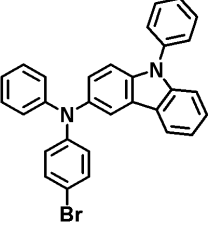
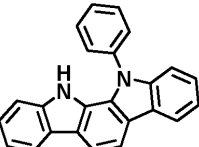
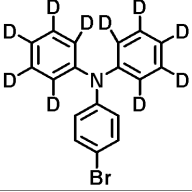
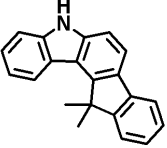
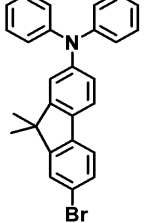
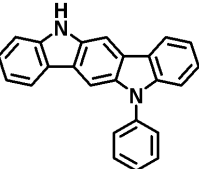
[0319] 화합물 4-2 10g(36.6mmol), 아이오도-4-브로모벤젠 20g(73.2mmol), CuI 3.5g(18.3mmol), 에틸렌다이아민 4.5mL(73.2mmol), K₃PO₄ 19.4g(91.5mmol) 및 톨루엔 200mL의 혼합물을 120℃ 하에서, 밤새 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 11-1 7.7g(49%)를 얻었다.

[0320] 화합물 132의 제조

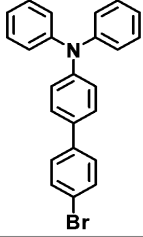
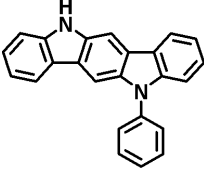
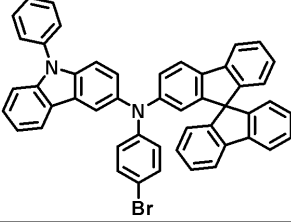
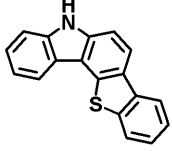
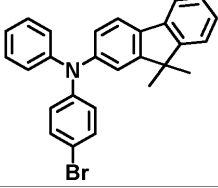
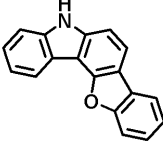
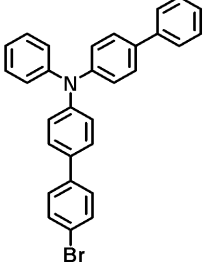
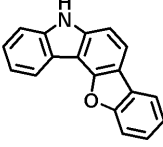
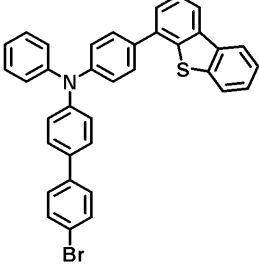
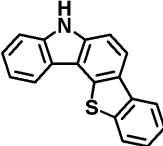
[0321] 화합물 11-1 7g(16.3mmol), 4-(다이페닐아미노)페닐보론산 5.6g(19.6mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.95g(0.82mmol), K₂CO₃ 6g(40.8mmol), 톨루엔 60mL, EtOH 20mL 및 H₂O 20mL의 혼합물을 100℃ 에서 밤새 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 132 5.4g(56%)를 얻었다.

[0322] MS/FAB found 593, calculated 592.75

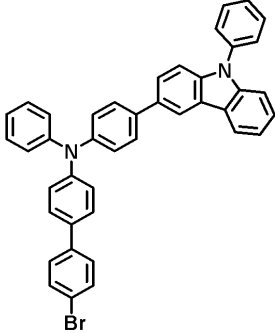
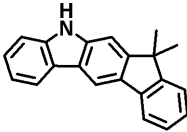
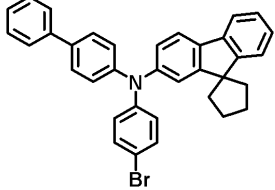
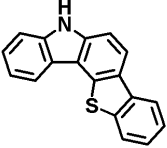
[0323] 상기 제조예 1 내지 11의 방법을 이용하여 하기의 화합물들을 제조하였다.

화합물 번호	중간체 A	중간체 B	MS/FAB	
			Found	Calculated
14			819	818.34
19			692	691.30
20			741	740.29
31			537	536.30
42			692	691.30

[0324]

43			652	651.27
69			920	919.30
109			617	616.25
138			653	652.25
141			775	774.22

[0325]

142			844	843.36
149			735	734.28

[0326]

[0327]

[실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

- [0328] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA [4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine]을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 본 발명에 따른 화합물 1을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 화합물 1을 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공수송층을 증착하였다. 정공주입층, 정공수송층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 CBP [4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl]을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 (piq)₂Ir(acac) [bis-(1-phenylisoquinolyl)iridium(III)acetylacetonate]를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4중량%으로 도핑 함으로서 상기 정공수송층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 정공차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(*p*-페닐페놀레이트)알루미늄(III) (BALq)을 10nm의 두께로 증착시키고, 이어서 전자수송층으로써 Alq [tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)]를 20 nm 두께로 증착하였다. 전자주입층으로 Liq [lithium quinolate]를 1nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED소자를 제작하였다.
- [0329] 재료 별로 각 화합물은 10⁻⁶ torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.
- [0330] 그 결과, 6.9 V의 전압에서 13.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1020 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0331] [실시예 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0332] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 19을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0333] 그 결과, 6.7 V의 전압에서 14.3 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1060 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0334] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0335] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 31을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0336] 그 결과, 6.7 V의 전압에서 13.9 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1044 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0337] [실시예 4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0338] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 69을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0339] 그 결과, 6.8 V의 전압에서 14.2 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1015 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0340] [실시예 5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0341] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 1을 이용하고, 발광층에서 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 Ir(ppy)₃[tris(2-phenylpyridine)iridium]을 15중량%로 도핑한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0342] 그 결과, 6.6 V의 전압에서 3.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1065 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0343] [실시예 6] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0344] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 20을 이용한 것 외에는, 실시예 5과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0345] 그 결과, 6.6 V의 전압에서 3.9 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1070 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0346] [실시예 7] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

- [0347] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 31을 이용한 것 외에는, 실시예 5과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0348] 그 결과, 6.7 V의 전압에서 3.7 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1085 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0349] [실시예 8] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0350] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 42을 이용한 것 외에는, 실시예 5과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0351] 그 결과, 6.6 V의 전압에서 3.5 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1055 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0352] [실시예 9] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0353] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 43을 이용한 것 외에는, 실시예 5과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0354] 그 결과, 6.6 V의 전압에서 3.6 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1080 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0355] [실시예 10] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0356] 정공주입 재료로서 2-TNATA[4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)
- [0357] triphenylamine] 대신 본 발명의 화합물 14을 이용한 것 외에는 실시예 5과 동일한 방법으로
- [0358] 그 결과, 6.6 V의 전압에서 3.7 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1050 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0359] [실시예 11] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0360] 정공주입재료로서 N¹,N^{1'}-([1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-다이페닐벤젠-1,4-다이아민) (N¹,N^{1'}-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(N¹-(naphthalen-1-yl)-N⁴,N^{4'}-diphenylbenzene-1,4-diamine))을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 본 발명에 따른 화합물 122을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 화합물 122을 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공수송층을 증착하였다. 정공주입층, 정공수송층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 H-31을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-58를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 15중량%으로 도핑 함으로서 상기 정공수송층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 전자수송층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-다이(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸 (2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole)을 넣고, 또 다른 셀에는 Liq (Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 50중량%으로 도핑 함으로서 30nm의 전자수송층을 증착하였다. 전자주입층으로 Liq (lithium quinolate)를 1 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED소자를 제작하였다.
- [0361] 재료 별로 각 화합물은 10⁻⁶ torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.
- [0362] 그 결과, 5.4 V의 전압에서 11.5 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 6200 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0363] [실시예 12] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0364] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 132을 이용하고, 호스트로 H-1, 도판트로 D-71을 사용한 것 외에는 실시예 11과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0365] 그 결과, 4.0V의 전압에서 6.32mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 3300 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0366] [실시예 13] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0367] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 138을 이용하고, 호스트로 H-34 도판트로 D-31을 사용한 것 외에는 실시예 11과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

- [0368] 그 결과, 3.6 V의 전압에서 2.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1500 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0369] **[실시예 14] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0370] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 149을 이용하고, 호스트로 H-39, 도판트로 D-31을 사용한 것 외에는, 실시예 11과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0371] 그 결과, 3.1 V의 전압에서 1.59mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 500cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0372] **[실시예 15] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0373] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 109을 이용하고, 호스트로 H-45, 도판트로 D-6을 4 중량%로 도핑한 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0374] 그 결과, 4.0 V의 전압에서 7.5 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1065 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0375] **[실시예 16] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0376] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 141을 이용하고, 호스트로 H-49, 도판트로 D-6을 사용한 것 외에는, 실시예 15과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0377] 그 결과, 5.2 V의 전압에서 17.0 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 2210 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0378] **[실시예 17] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0379] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 142을 이용하고, 호스트로 H-52, 도판트로 D-6을 사용한 것 외에는, 실시예 15과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0380] 그 결과, 5.6 V의 전압에서 32.1 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 3700 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0381] **[실시예 18] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0382] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 149을 이용하고, 호스트로 H-53, 도판트로 D-9을 사용한 것 외에는, 실시예 15과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0383] 그 결과, 6.0 V의 전압에서 12.9 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1710 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0384] **[비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성**
- [0385] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 정공수송재료로서 본 발명의 화합물 대신 NPB [N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine]을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0386] 그 결과, 8.2 V의 전압에서 20.0 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0387] **[비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성**
- [0388] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 정공수송재료로서 본 발명의 화합물 대신 NPB [N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine]을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0389] 그 결과, 6.0V 전압에서 5.0mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1183cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0390] **[비교예 3] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성**
- [0391] 정공수송 재료로서 NPB을 이용하고, 호스트로 H-1, 도판트로 D-30을 사용한 것 외에는, 실시예 11과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0392] 그 결과, 3.0 V의 전압에서 4.62 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0393] **[비교예 4] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성**
- [0394] 정공수송 재료로서 NPB을 이용하고, 호스트로 H-46, 도판트로 D-9을 사용한 것 외에는, 실시예 15과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0395] 그 결과, 4.6 V의 전압에서 13.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다

[0396] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들은 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 본 발명의 유기발광 화합물은 삼중항(triplet)을 크게 하여 발광층에 존재하는 삼중항 여기자들을 발광층에 잘 머물도록 효과적으로 블로킹(blocking)를 크게 함으로써 특히 인광에서의 발광효율이 뛰어나 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

专利名称(译)	标题：有机电致发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020120042633A	公开(公告)日	2012-05-03
申请号	KR1020110083247	申请日	2011-08-22
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	SHIN HYO NIM 신호님 LEE SOO YONG 이수용 AHN HEE CHOON 안희춘 KIM YOUNG GIL 김영길 SEO MI RAN 서미란 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 LEE KYUNG JOO 이경주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	신호님 이수용 안희춘 김영길 서미란 조영준 권혁주 이경주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/104 C09K2211/1051 H01L51/0071 H01L51/50		
代理人(译)	李昌勋		
优先权	1020100083318 2010-08-27 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新型有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。使用根据本发明的有机发光化合物作为空穴传输材料或空穴浸渍材料的有机发光装置具有以下优点：与先前存在相比，具有改善的功耗和发光效率的OLED装置是良好的。材料和材料的寿命特性是优异的，并且装置的驱动耐久性非常好，可以制造引起功率效率的上升。

