



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월28일

(11) 등록번호 10-1539729

(24) 등록일자 2015년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 241/36 (2006.01)

C07D 403/10 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0093167

(22) 출원일자 2014년07월23일

심사청구일자 2014년07월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006016384 A

JP2009170814 A

KR1020120030009 A

(73) 특허권자

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
내 (천천동)

(72) 발명자

윤승수

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 화학관
330614호 (천천동)

김영관

서울특별시 마포구 와우산로 94, I동 307호 (상수
동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 4 항

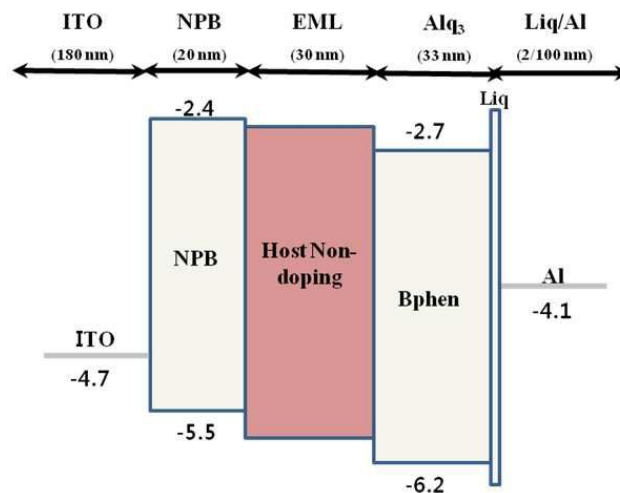
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

유기 발광 화합물, 상기 유기 발광 화합물의 제조 방법, 및 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이슬비

경기도 수원시 장안구 일월로90번길 42-9, 리더스빌 307호 (천천동)

박수나

서울특별시 영등포구 버드나루로12가길 13, 402호 (영등포동7가, 브라운스톤 영등포아파트)

김찬우

경기도 수원시 장안구 일월로90번길 42-7, 아너스빌 402호 (천천동)

김좌진

경기도 수원시 장안구 서부로2106번길 26-62, 1층 102호 (율전동)

김영석

대구광역시 북구 구암로 17, 210동 105호 (관음동, 한양수정아파트)

이현우

경기도 수원시 장안구 정자천로13번길 41-3, 302호 (천천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128915

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 대학IT연구센터 육성지원사업

연구과제명 차세대 AMOLED 핵심원천기술개발 및 연구 인력양성

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

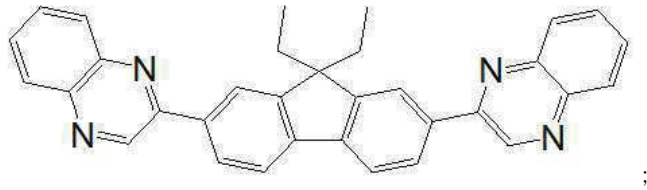
명세서

청구범위

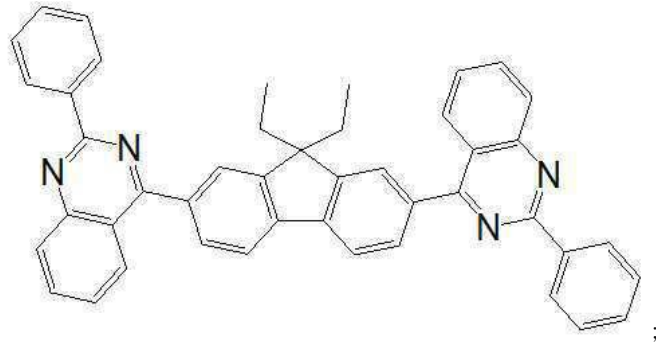
청구항 1

하기 화학식 2 내지 8 중 어느 하나로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

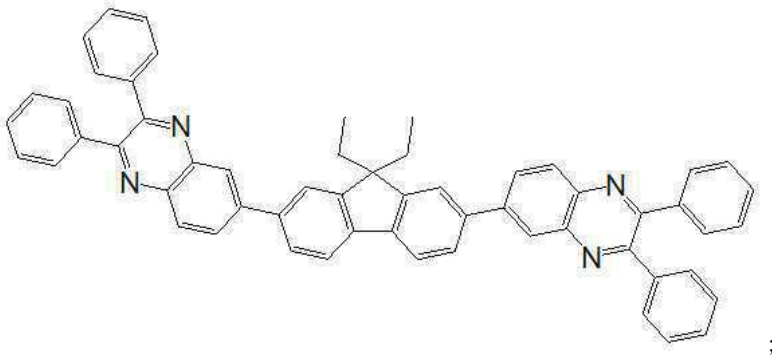
[화학식 2]



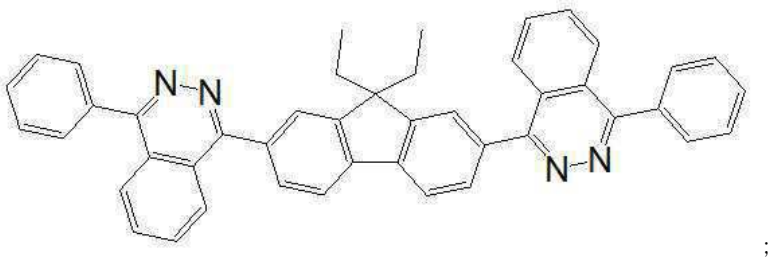
[화학식 3]



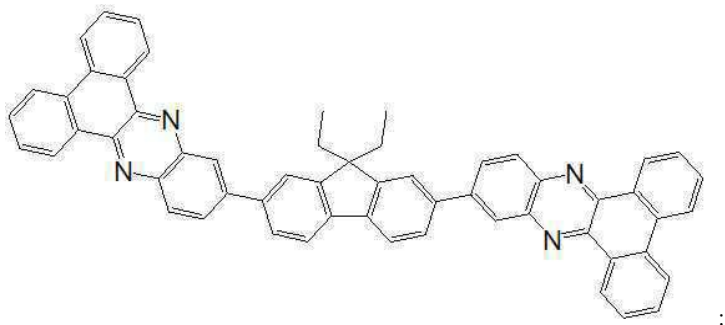
[화학식 4]



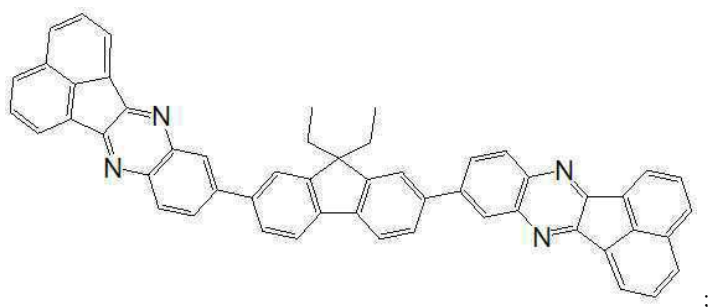
[화학식 5]



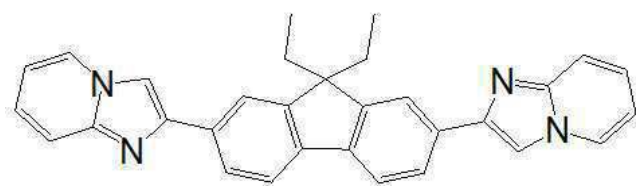
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

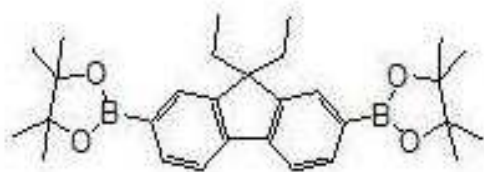
청구항 4

삭제

청구항 5

하기 화학식 9로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 하기 화학식 10으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:

[화학식 9]



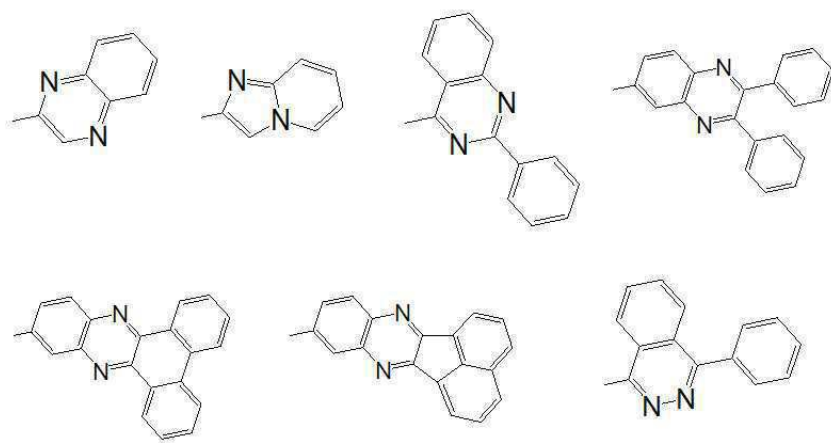
;

[화학식 10]

R_5-Z ;

상기 화학식에서,

R_5 는 하기 치환기로부터 선택된 것을 포함하는 것이며,



;

Z는 수소 또는 할로젠임.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 1 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 발광 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 유기 발광 화합물, 상기 유기 발광 화합물의 제조 방법, 및 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 몇 년간 전계적으로 유기 전계 발광 물질과 이를 이용한 소자는 다양한 적용성으로 인해 상업적·과학적인 분야에서 많은 관심을 받고 있다. 특히, 유리 기판 대신 유연한 플라스틱과 같은 기판 위에 유기 발광 소자를 제작하여 플렉서블 디스플레이(flexible display)를 개발하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그에 따른 디스플레이 산업 분야인 웨어러블 디바이스(wearable device) 및 사물인터넷 등과 같은 적용에 유기 발광 다이오드(OLED)는 가장 적합한 차세대 평판 디스플레이로 큰 주목을 받고 있다.

[0003] 1963년 Pope 등이 안트라센 단결정을 이용하여 최초로 유기 전계 발광 소자(OLED)를 제작하였다[M. Pope, H. P. Kallmamm and P. Magnae, J. Chem. Phys. 38, 2042 (1963)]. 그 후 1980년대 후반, Tang 과 Van-Slyke에 의해 발진된 Alq₃는 녹색영역에서 훌륭한 방사를 방출하며 좋은 전자 수송능력을 나타내었다. OLED를 이용해 화면의 완전한 색을 구현하기 위해서는 높은 CIE(Standard Colorimetric System) 좌표를 갖고 우수한 열적 안정성과 높은 특성을 갖는 적색, 녹색, 청색의 유기 발광 화합물의 개발이 필수적이다. 그러나 청색발광물질은 녹색, 적색 발광물질에 비해 색순도가 떨어지고 수명이 짧은 단점이 있어 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 초창기에 청색 발광물질은 2.5 eV 이상의 에너지 갭(gap)을 가지며 높은 PL(photoluminescence) 특성을 갖는 안트라센, 파이렌, 플루오렌, 플루오란센 등과 같은 단일 발광 코어(core)를 갖고 단순한 구조의 물질[S. Tao, Z. Peng, X. Zhang, P. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, Adv. Funct. Mater. 15, 1716 (2005)]에 대한 연구가 이루어졌다. 그러나, 이러한 물질은 높은 에너지 갭으로 정공과 전자의 주입이 어려워 높은 줄 열(Joule heat)의 발생으로 색순도와 효율이 떨어지는 단점이 있었다. 이에 따라, 발광 코어와 사이드(side) 그룹을 다양하게 결합시켜 유기 발광 소자의 특성을 높이는 연구가 활발히 진행되고 있다. 사이드 그룹의 변형은 발광 코어의 HOMO(highest occupied molecular orbital)/ LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)에 영향을 주어 정공 주입층(hole injection layer, HIL)으로부터 전하 주입과 이동을 용이하게 한다. 기존 연구에서는 전자가 풍부한 카바졸, 아릴 아민 유도체 등을 사이드 그룹으로 사용한 물질을 개발하였는데, 이는 정공의 주입과 전달을 효과적으로 도와 소자의 외부 양자 효율이 5% 넘어서는데 성공하였다[M. Zhu, Q. Wang, Y. Gu, X. Cao, C. Zhong, D. Ma, J. Qin, C. Yang, J. Mater. Chem. 21, 6409 (2011)]. 그럼에도 유기 전계 발광 소자의 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 보다 안정적이고 효율적인 재료에 대한 개발이 계속 요구된다. 특히, 소자의 발광 특성을 향상시키기 위해서는 발광층에서의 전하균형이 매우 중요하며, 현재 전자 주입과 전자 수송을 용이하게 하는 작용기를 가지는 발광재료에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물, 상기 유기 발광 화합물의 제조 방법, 및 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010]

[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

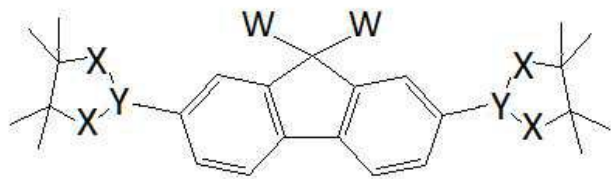
상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리가 융합된 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리; 또는 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리가 융합된 단일환 또는 다환의 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리이고,

R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이거나; 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결된 치환족 고리 또는 단일환 또는 다환의 방향족 고리이다.

본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 9로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 하기 화학식 10으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 1로서 표시되는 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[화학식 9]



[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[화학식 10]

R_5-Z ;

상기 화학식에서,

W 는 알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이거나; 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결된 치환족 고리 또는 단일환 또는 다환의 방향족 고리이고,

X는 C, N, O 또는 S이고,

Y는 할로젠 또는 붕소이고,

R_5 는, 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리가 융합된 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리, 또는 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리가 융합된 단일환 또는 다환의 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리이고,

Z는 수소 또는 할로젠임.

본원의 제 3 측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 제 4 측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 발광 조성물을 제공한다. 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은 두 개 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로 방향족 화합물이 도입된 9,9-디에틸플루오렌계 화합물로서, 종래의 유기 발광 화합물에 전자가 풍부한(electron-rich) 기를 도입해 정공 이동도에 영향을 주는 것과 반대로, 전자가 적은(electron-poor) 헤테로 원자가 있는 방향족 헤테로 고리기를 플루오렌계 화합물에 도입함으로써, 전자 주입과 전자 수송이 용이해져 발광층의 전하균형을 향상시킬 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은 새로운 청색 발광 물질로서 유기 전계 발광 소자에 적용됨에 따라, 색순도와 효율 증가와 구동 전압의 감소와 같은 발광 특성을 개선시킬 수 있다. 이에 따라, 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기전계발광 소자는 플렉서블 디스플레이, 웨어러블 소자, 조명 등의 OLED 산업에 큰 기여를 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 소자의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0030] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현에 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리는 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 고리를 포함하며, 하기 <치환기군 G1>에서 선택되는 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다:

[0036] <치환기군 G1>

[0037] 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{50} 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50} 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{50} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 헤테로아릴기, 아민기, 카르복실기, 산 무수물, 에스테르기, 티오카르복실기, 디티오카르복실기, 술폰산기, 술폰산기, 술펜산기, 술폰닐기, 술펜닐기, 할로겐화 아실기, 카바모일기, 히드라지드기, 이미드기, 아미드기, 아미디노기, 이소시아노기, 시안산 에스테르기, 이소시아산 에스테르기, 티오시아산 에스테르기, 이소티오시아산 에스테르기, 포르밀기, 티오포르밀기, 아실기, 티올기, 아미노기, 이미노기, 히드라지노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 에테르기, 술펜디기, 디술펜디기, 시릴기, 게르밀기, 스타닐기, 호스피노기 및 보릴기.

[0038] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리는, 예를 들어, 벤젠 고리를 들 수 있으며 상기 <치환 기군 G1>에서 선택되는 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0039] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로 고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에

서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 5-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 5-원 방향족 헤테로고리는 피롤 고리, 푸릴 고리, 티오펜일 고리, 1H-포스폴 고리, 옥사졸 고리, 이미다졸 고리, 이속자졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸, 티아트리아졸, 아자포스폴 고리, 디아자포스폴 고리, 옥사포스폴 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 6-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 6-원 불포화 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 6-원 방향족 헤테로고리는 피리딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 피리미딘, 포스포닌, 디포스포닌, 아자포스포닌, 디포스포닌, 피리미딘, 아자디포스포닌, 디아자포스포닌 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬"은, 각각, 선형 또는 분지형의 C_{1-30} , C_{1-20} , C_{1-10} 또는 C_{1-8} 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 헨나이코실, 도코실, 트리코실, 테트라코실, 펜타코실, 헥사코실, 헵타코실, 옥타코실, 노나코실, 트리아콘틸 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴"은, 아렌 (arene)의 하나 이상의 고리에 존재하는 수소 원자의 제거에 의해 형성되는 1 개의 작용기를 의미하며, C_{6-20} 아릴기를 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 페닐, 비페닐 (biphenyl), 터페닐(terphenyl), 나프틸(naphthyl), 안트릴(anthryl), 페난트릴(phenanthryl), 파이레닐(pyrenyl), 디벤조티오펜일(dibenzothiophenyl), 디벤조푸라닐(dibenzofuranyl), 스틸베닐(stilbenyl), 안트라세닐(anthracenyl), 페릴레닐(perylene) 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 아렌은 방향족 고리를 가지는 탄화수소기로서, 단일환 또는 복수환 탄화수소기를 포함하며, 상기 복수환 탄소수소기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하고 부가적인 고리로서 방향족 고리 또는 비방향족 고리를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원 명세서 전체에서, 용어 "헤테로아릴기"는 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원소를 포함하는 아릴기로서, 예를 들어, 티에닐, 푸릴, 피롤릴, 피리디닐, 이미다졸릴, 피롤리디닐, 피페리디닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 피라졸릴, 이속사졸릴, 이소티아졸릴, 피라지닐, 피리다지닐, 피리미디닐, 트리아지닐아제피닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 벤조티아졸릴, 벤족사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤족사디아졸릴, 벤조푸라자닐 및 테트라히드로피라닐을 포함할 수 있다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, 용어 "융합"은 두 개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.

[0045] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로젠"은 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.

[0046] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

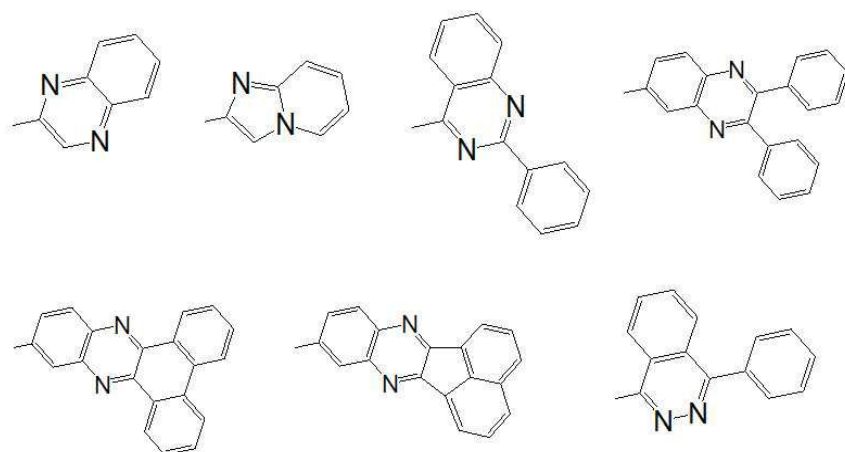
[0047] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0048] [화학식 1]



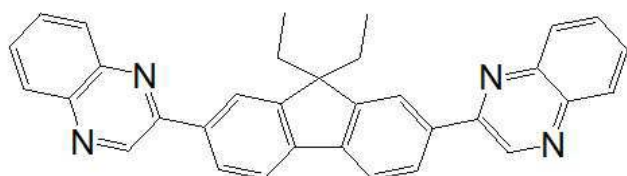
[0049] ;

- [0050] 상기 화학식 1에서,
- [0051] R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리가 융합된 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리; 또는 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리가 융합된 단일환 또는 다환의 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리이고,
- [0052] R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이거나; 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결된 치환족 고리 또는 단일환 또는 다환의 방향족 고리임.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리는 하나 이상의 질소, 예를 들어, 두 개 이상의 질소를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 방향족 헤테로 고리는, 예를 들어, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 프탈라진, 벤조페나진, 아세나프토퀴나졸린, 이마다조피리딘 등과 같은 두 개 이상의 질소 원자를 포함하는 방향족 헤테로 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 두 개 이상의 질소 원자를 포함하는 방향족 헤테로 고리가 도입된 9,9-디에틸플루오렌계 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 종래의 유기 발광 화합물에 전자가 풍부한(electron-rich) 기를 도입해 정공 이동도에 영향을 주는 것과 반대로, 전자가 적은(electron-poor) 헤테로 원자가 있는 방향족 헤테로 고리기를 플루오렌계 화합물에 도입함으로써, 전자 주입과 전자 수송이 용이해져 발광층의 전하균형을 향상시킬 수 있다. 전자가 적은 기를 플루오렌의 2번과 7번 위치 양쪽에 도입하고 방향족계를 변화시킴에 따라 전자 이동도를 변화시켜, 이들 발광물질을 사용한 소자의 발광특성을 조절할 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 각각은 하기 치환기로부터 독립적으로 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



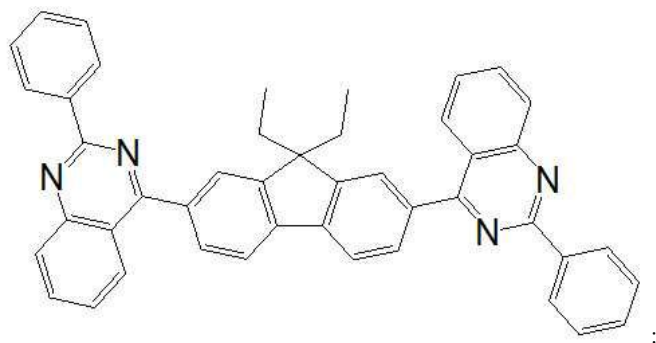
- [0056]
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 8 중 어느 하나로서 표시되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

- [0058] [화학식 2]



- [0059] ;

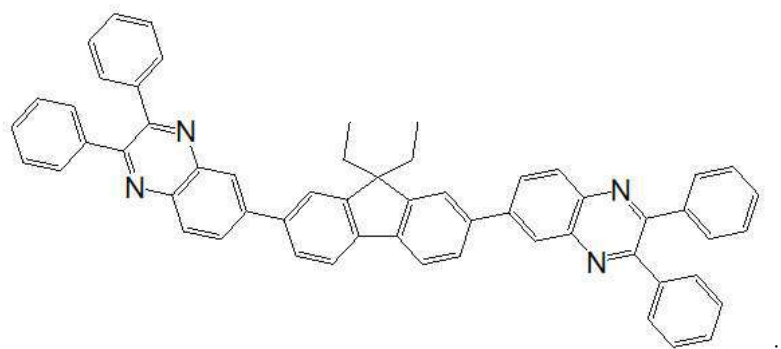
- [0060] [화학식 3]



[0061]

[0062]

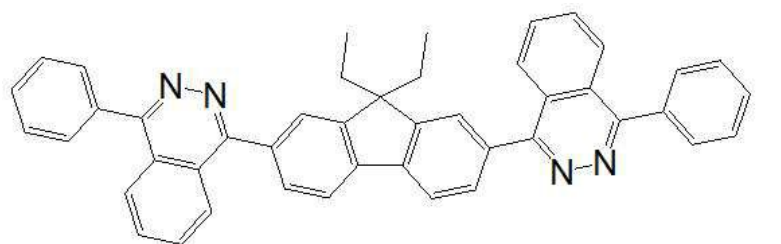
[화학식 4]



[0063]

[0064]

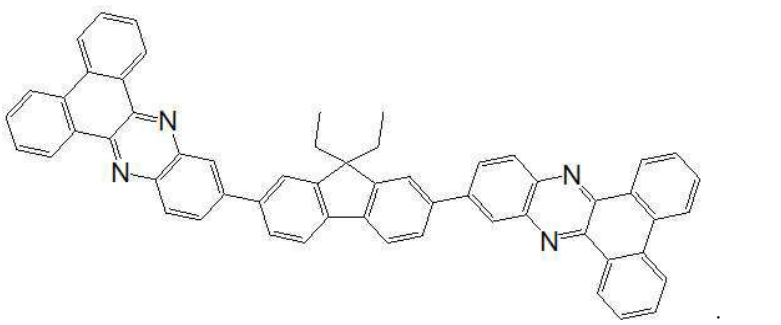
[화학식 5]



[0065]

[0066]

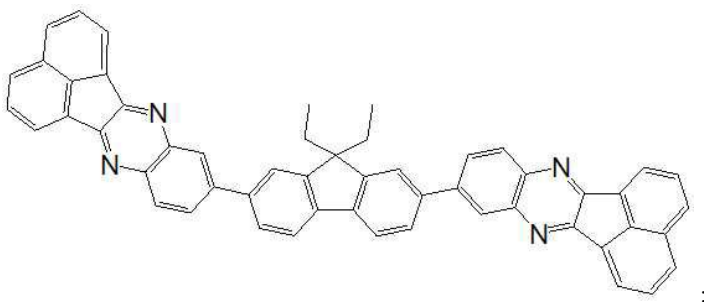
[화학식 6]



[0067]

[0068]

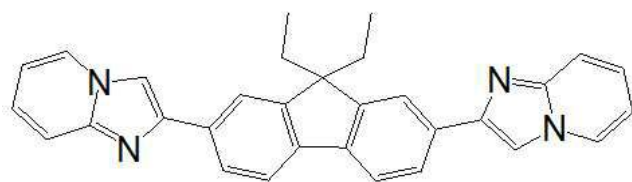
[화학식 7]



[0069]

[0070]

[화학식 8]



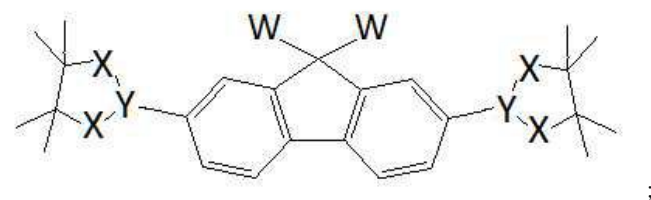
[0071]

[0072]

본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 9로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 하기 화학식 10으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 화학식 1로서 표시되는 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0073]

[화학식 9]



[0074]

[0075]

[화학식 10]

[0076]

R_5-Z ;

[0077]

상기 화학식에서,

[0078]

W 는 알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이거나; 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결된 치환체 고리 또는 단일환 또는 다환의 방향족 고리이고,

[0079]

X는 C, N, O 또는 S이고,

[0080]

Y는 할로젠 또는 붕소이고,

[0081]

R_5 는, 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리가 융합된 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리; 또는 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리가 융합된 단일환 또는 다환의 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리이고,

[0082]

Z는 수소 또는 할로겐임;

[0083]

[화학식 1]



[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

상기 화학식 1에서,

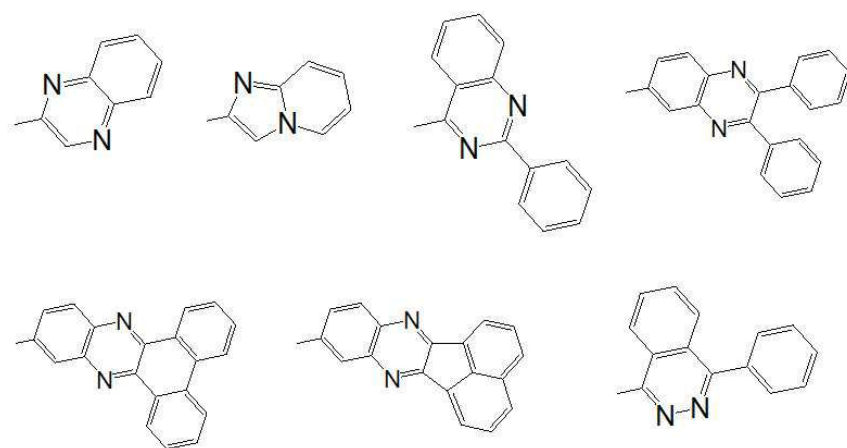
R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리가 융합된 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리; 또는 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로 고리가 융합된 단일환 또는 다환의 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 고리이고,

R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이거나; 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결된 치환족 고리 또는 단일환 또는 다환의 방향족 고리임.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리는 하나 이상의 질소, 예를 들어, 두 개 이상의 질소를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 방향족 헤테로 고리는, 예를 들어, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 프탈라진, 벤조페나진, 아세나프토퀴나졸린, 이마다조피리딘 등의 두 개 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로방향족 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 두 개 이상의 질소 원자를 포함하는 방향족 헤테로 고리가 도입된 9,9-디에틸플루오렌계 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 종래의 유기 발광 화합물에 전자가 풍부한(electron-rich) 기를 도입해 정공 이동도에 영향을 주는 것과 반대로, 전자가 적은(electron-poor) 헤테로 원자가 있는 방향족 헤테로 고리기를 플루오렌계 화합물에 도입함으로써, 전자 주입과 전자 수송이 용이해져 발광층의 전하균형을 향상시킬 수 있다. 전자가 적은 기를 플루오렌의 2번과 7번 위치 양쪽에 도입하고 방향족계를 변화시킴에 따라 전자 이동도를 변화시켜, 이들 발광물질을 사용한 소자의 발광특성을 조절할 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R_5 는 하기 치환기로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



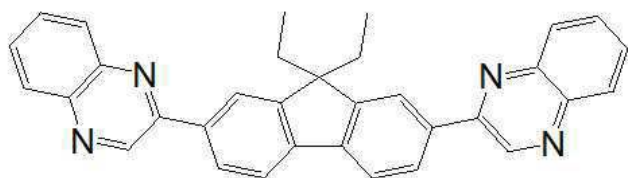
[0091]

[0092]

[0093]

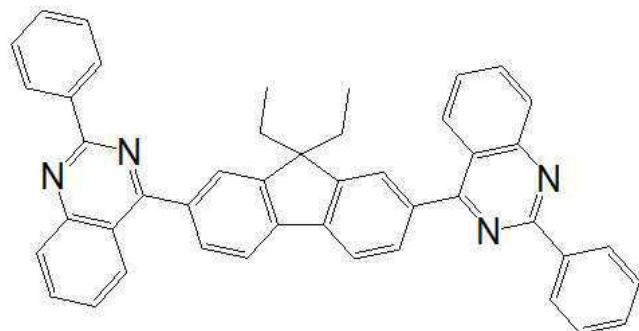
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 8 중 어느 하나로서 표시되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[화학식 2]



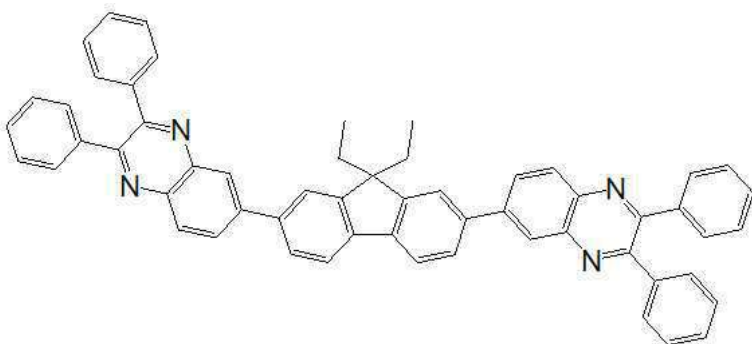
[0094] ;

[0095] [화학식 3]



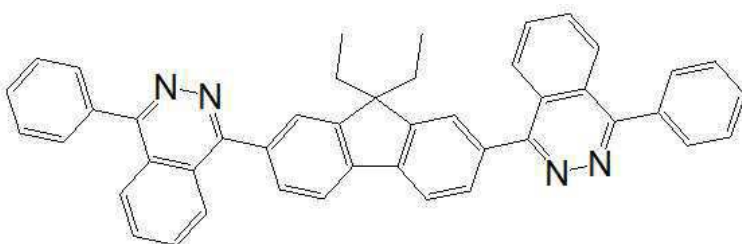
[0096] ;

[0097] [화학식 4]



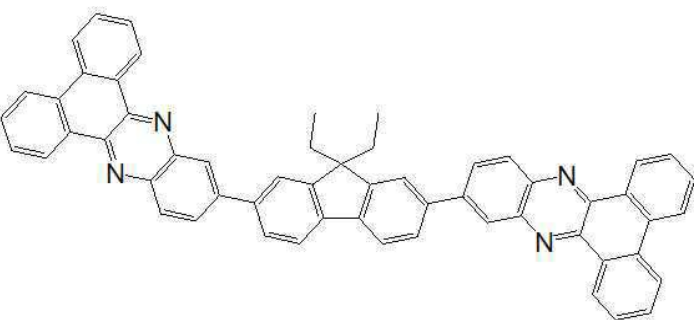
[0098] ;

[0099] [화학식 5]



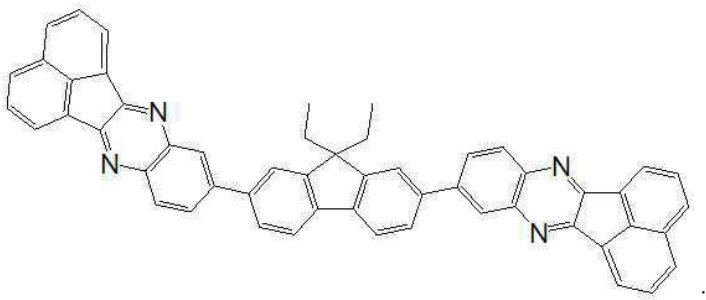
[0100] ;

[0101] [화학식 6]



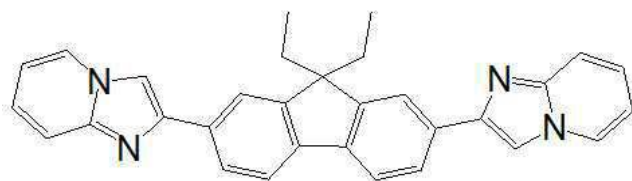
[0102] ;

[0103] [화학식 7]



[0104] ;

[0105] [화학식 8]



[0106] .

[0107] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 팔라듐 촉매는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 또는 트리스(디벤질리덴 아세톤)디팔라듐을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

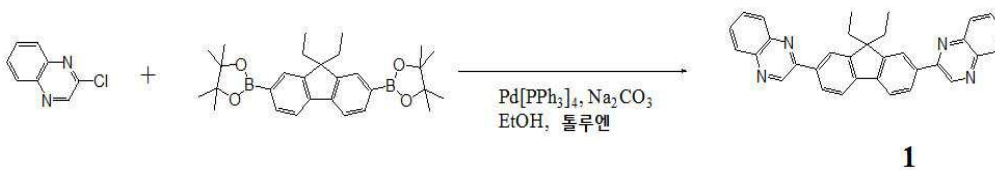
[0108] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0109] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 조성물을 제공한다. 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0110] 이하, 본원의 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명하며, 본 실시예에 의하여 본원의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0111] [실시예]

[0112] 실시예 1: 화합물 1의 제조



[0113]

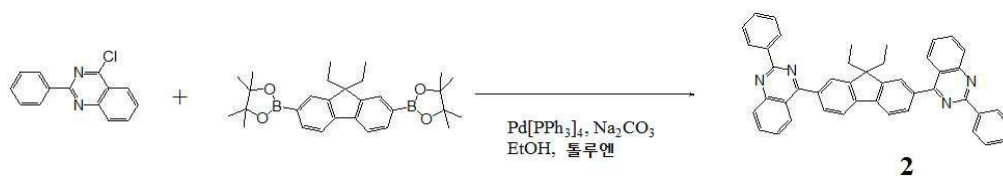
[0114] 2-클로로퀴놀린 0.33 g(1 eq, 2.00 mmol), 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일-2,7-이붕산 에스테르 0.49 g(0.5 eq, 1.03 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 121 mg(0.1 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 20 mL를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 10 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 10 mL를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로

세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 **1**을 0.25 g(수율 = 53%) 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 9.44 (s, 2H), 8.26 (m, 4H), 8.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.82 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.77 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.29 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H), 0.45 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H).

APCI-MS (*m/z*) : 478 [M]⁺

실시예 2: 화합물 2 의 제조

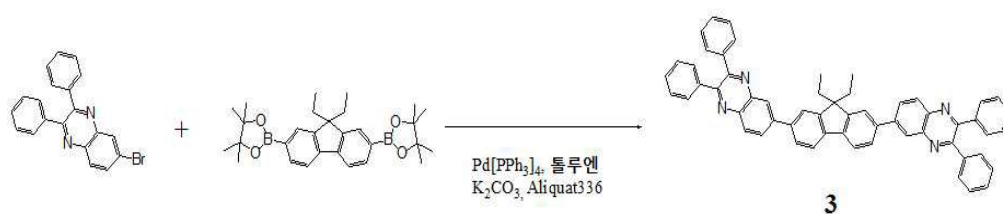


4-클로로-2-페닐퀴놀린 0.20 g(1 eq, 0.65 mmol), 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일-2,7-이봉산 에스테르 0.34 g(2.2 eq, 1.43 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.06 g(0.08 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 8 mL를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 4 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 4 mL를 첨가하고 90℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 **2**를 0.12 g(수율 = 30%) 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 8.74 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.21 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 8.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.93 (m, 4H), 7.61 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.57 (m, 4H), 7.53 (m, 2H), 2.22 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H), 0.60 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H).

APCI-MS (*m/z*) : 630[M]⁺

실시예 3: 화합물 3 의 제조



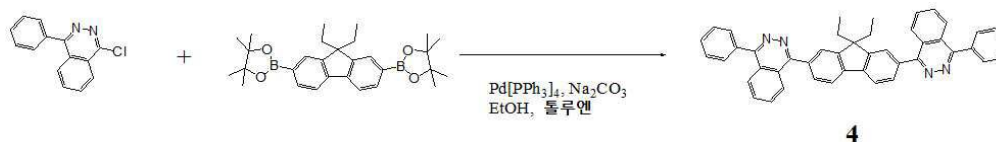
6-브로모-2,3-디페닐퀴녹살린 0.10 g(1 eq, 0.21 mmol), 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일-2,7-이봉산 에스테르 0.23 g(3 eq, 0.63 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.02 g(0.017 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 2.1 mL를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Aliquat336 소량과 2.0 M 탄산칼륨 수용액 2.1 mL를 첨가하고 130℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 **3**을 0.15 g(수율 = 94%) 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 8.51 (s, 2H), 8.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.91 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.58-7.55 (m, 8H), 7.43-7.32(m,

16H), 2.19 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 0.47 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H).

[0126] FT-IR [ATR]: ν (cm^{-1}) 3051, 2881, 2773, 2263, 1903, 1738, 1603, 1446, 1352, 1217, 954, 796, 709. APCI-MS (m/z): 782 [M^+]

[0127] 실시예 4: 화합물 4 의 제조

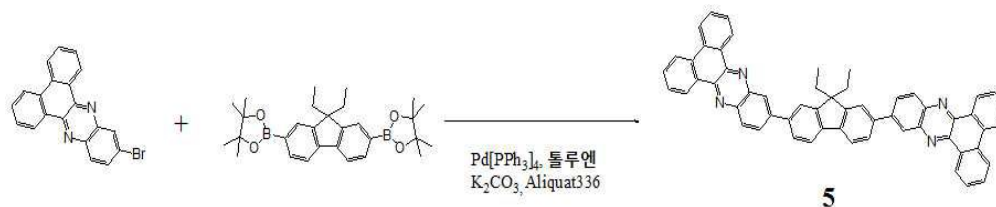


[0128]

[0129] 1-클로로-4-페닐프탈라진 0.53 g(1 eq, 2.20 mmol), 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일-2,7-이붕산 에스테르 0.48 g(0.5 eq, 1.0 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 121 mg(0.1 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 20 mL를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 10 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 10 mL를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 4를 0.069 g(수율 = 11%) 수득하였다.

[0130] ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm): 8.23 (m, 8H), 7.91 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.72 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.56 (m, 6H), 7.39 (m, 4H), 2.27 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H), 0.45 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H). APCI-MS (m/z): 630 [M^+]

[0131] 실시예 5: 화합물 5 의 제조

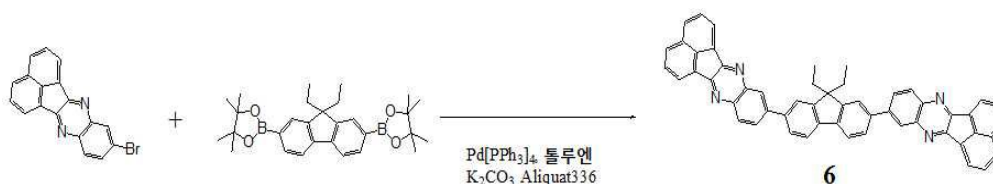


[0132]

[0133] 11-브로모디벤조[*a,c*]페나진 0.20g(1 eq, 0.42 mmol), 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일-2,7-이붕산 에스테르 0.46g(3.0 eq, 1.26 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 390 mg(0.03 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 4 mL를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Aliquat336 소량과 2.0 M 탄산칼륨 수용액 2.1 mL를 첨가하고 90℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척한 후, 아세트산에틸을 이용한 재결정을 통하여 최종 화합물 5를 0.31 g(수율 = 43%) 수득하였다.

[0134] FT-IR [ATR]: ν (cm^{-1}) 3046, 2898, 2777, 2264, 1737, 1606, 1442, 1363, 1219, 1118, 947, 883, 817, 777, 742, 650. APCI-MS (m/z): 778 [M^+]

[0135] 실시예 6: 화합물 6 의 제조

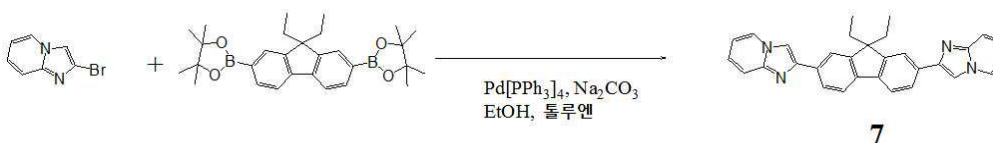


[0136]

[0137] 9-브로모아세나프토[1,2-b]퀴놀살린 0.42 g(3 eq, 1.26 mmol), 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일-2,7-이봉산 에스테르 0.20g (1 eq, 0.42 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 19.41 mg(0.017 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 12 mL를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Aliquat336 0.019 mL(0.1 eq, 0.042 mmol)과 2.0 M 탄산칼륨 수용액 2.1 mL를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척한 후, 아세트산에틸을 이용한 재결정을 통하여 최종 화합물 6을 0.30 g(정량적; Quantitative) 수득하였다.

[0138] FT-IR [ATR]: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3040, 2419, 1914, 1738, 1639, 1447, 1373, 1216, 1108, 954, 887, 827, 792, 709.
APCI-MS (m/z) : 726[M⁺]

[0139] 실시예 7: 화합물 7 의 제조



[0140]

[0141] 2-브로모H-이미다조[1,2-a]피리딘 0.78 g(1eq, 4.00 mmol), 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일-2,7-이봉산 에스테르 0.96 g(0.5 eq, 2.0 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 242 mg(0.2 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 30 mL를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 15 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 15 mL를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 7을 0.11 g(수율 = 12.5%) 수득하였다.

[0142] ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 8.87(s, 2H), 8.15(m, 8H), 7.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.73 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 2.26 (q, J = 7.5 Hz, 4H), 0.41 (t, J = 7.5 Hz, 6H). APCI-MS (m/z) : 454[M⁺]

[0143] 실시예 8 : 유기 전계 발광 소자 제조

[0144] 상기 실시예 1 내지 7로부터 수득된 유기 발광 화합물을 발광 재료로 사용하여 유기 전계 발광 소자 1 내지 7 [ITO(180 nm)/NPB(20 nm)/EML(30 nm)/Bphen(30 nm)/LiQ(2 nm)/Al(100 nm)]을 제조하였다.

[0145] 구체적으로, OLED 제조를 위해 ITO(Indium-tin-oxide) 박막이 코팅된 유리 기재가 사용되었으며, 유리 기재의 시트 저항은 12 Ω/square 이고 두께는 1,000 Å이었다. ITO-코팅된 유리를 초음파 배스(bath)에서 아세톤, 메틸 알콜, 및 증류수의 순서대로 세척한 후, 이소프로필 알코올에서 20 분 동안 방치하고 N₂ 가스 층을 이용하여 건조하였다. 상기 기재를 Ar분위기에서 O₂ 플라즈마로 처리하였다. 매우 가열된(resistively heated) 알루미늄 도가니 내로부터 상기 기재 상으로 유기물 층이 1.0 Å/s의 속도로 열적 증발에 의해 증착되었다. 모든 유기 물질 및 금속은 높은 진공(5.0×10^{-7} Torr) 하에서 증착되었다. 본 실시예에 따른 OLED는 다음과 같은 순서로 제조하였다: ITO(180 nm)/4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐(NPB,HTL)(20 nm)/유기 발광 화합물

물(EML)1-3(30 nm)/4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen, ETL)(30 nm)/리튬 퀴놀레이트(Liq)(2.0 nm)/Al(100 nm).

비교예 1

본원의 실시예 1 내지 7로부터 수득된 유기 발광 화합물을 포함하는 소자(실시예 8)와의 비교를 위한 비교예로서, 유기 발광 화합물로서 AND[9, 10-bis(2-naphthyl)anthracene]을 사용하여 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 소자를 제조하였다.

실험예 : 유기 전계 발광 특성 측정

상기 실시예 8 및 비교예 1에서 제조된 각 소자들의 발광특성 및 광발광(EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS1000A 분광 측정기를 이용하여 측정하였다.

상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 화합물 1 내지 3을 사용한 유기 전계 발광 소자 1 내지 3 및 상기 비교예 1에서 제조된 소자에 대한 유기 전계 발광 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

	화합물	EL	CIE(x,y)	LE ^{a,b} [cd/A]	PE ^{a,b} [lm/W]
실시예 8	1	461	(0.17, 0.23)	0.56/0.56	0.40/0.29
실시예 8	2	469	(0.18, 0.24)	1.00/0.98	0.86/0.51
실시예 8	3	475	(0.19, 0.27)	0.71/0.66	0.74/0.35
비교예 1	ADN	442	(0.15, 0.09)	0.61/0.61	0.44/0.32

a. 최대치 b. 6.0V 에서 수득된 수치

본원의 실시예에 따른 화합물 1 내지 3을 이용하는 소자 1 내지 3은 461 nm, 469 nm, 및 475 nm의 최고 방출 피크를 가지는 효율적인 청색 발광을 나타내었다.

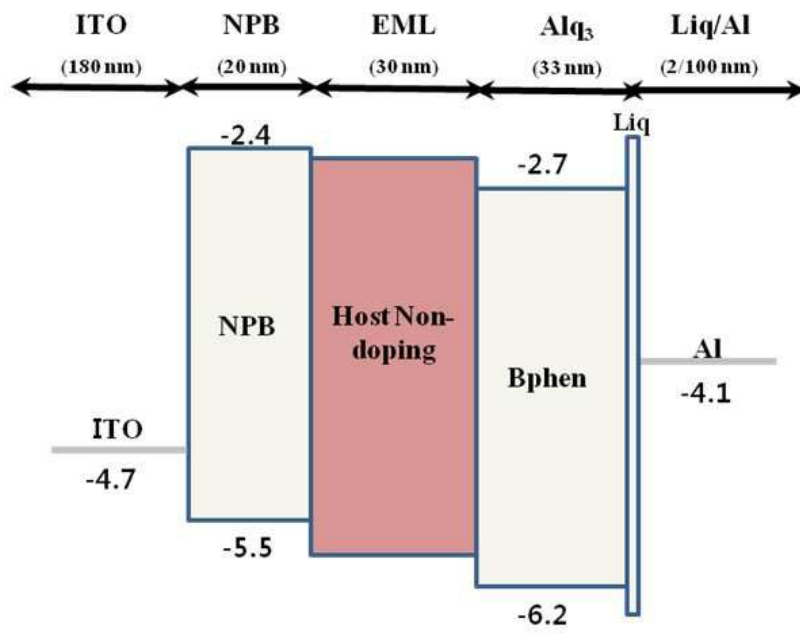
소자 1 내지 3 중에, 소자 2는 6.0 V에서 CIE xy 좌표 (0.18, 0.24)이며, 최대값이 각각 1.00 cd/A, 0.86 lm/W 인 발광 효율, 전력 효율의 두드러진 EL 성능을 나타냈다.

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机发光化合物，其制备方法以及含有该有机发光化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101539729B1	公开(公告)日	2015-07-28
申请号	KR1020140093167	申请日	2014-07-23
[标]申请(专利权)人(译)	成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	YOON SEUNGSOO 윤승수 KIM YOUNG KWAN 김영관 LEE SEUL BEE 이슬비 PARK SOO NA 박수나 KIM CHAN WOO 김찬우 KIM JWAJIN 김좌진 KIM YOUNG SEOK 김영석 LEE HYUN WOO 이현우		
发明人	윤승수 김영관 이슬비 박수나 김찬우 김좌진 김영석 이현우		
IPC分类号	C09K11/06 C07D241/36 C07D403/10 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1044 H01L51/0072 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机发光化合物，制备有机发光化合物的方法和包含该有机发光化合物的有机电致发光器件。 金世瑾

