



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0013339
(43) 공개일자 2018년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *C07C 13/66* (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
C07C 13/66 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0096896

(22) 출원일자 2016년07월29일

심사청구일자 2016년07월29일

(71) 출원인

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균
관대학교내)

(72) 발명자

윤승수

서울특별시 서초구 서초대로1길 34, 205동 604호
(방배동, 방배2차현대홈타운)

김세현

인천광역시 남동구 만수서로 55, 113동 402호 (만
수동, 향촌휴먼시아아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한선희

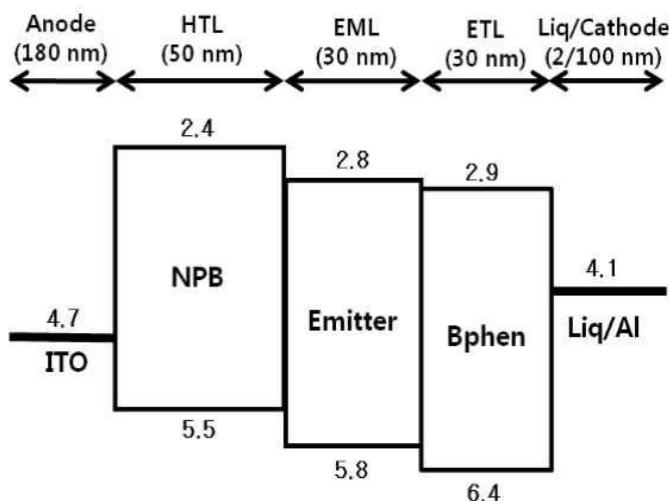
전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(57) 요 약

유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 조성물에 관한 것이다. 본원에 따른 신규 유기 발광 화합물은, 안정성 및 색순도 등과 같은 성능이 개선된 새로운 청색 발광 물질을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 211/54 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
C07D 209/86 (2013.01)
H01L 51/0054 (2013.01)
H01L 51/006 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

김동영

경기도 화성시 동탄순환대로21길 15, 1348동 1801호 (청계동, 동탄2신도시 신안인스빌)

정수진

경기도 시흥시 옥구천서로373번길 7, 107동 501호 (정왕동, 신호아파트)

조석원

경기도 수원시 장안구 정조로1088번길 17-5, 204호 (송죽동, 덕산)

김다은

경기도 수원시 장안구 정자천로133번길 26, 554동 106호 (정자동, 백설마을 동양고속아파트)

강지수

경상남도 김해시 계동로102번길 9, 205동 1405호 (대청동, 갑오마을주공2단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345233539

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인기초연구지원사업((구)일반연구자지원사업(기본연구)) 3/3

연구과제명 고효율의 적색 및 청색 발광재료의 개발과 백색 OLED로의 적용 연구

기여율 1/2

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711026750

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 대학ICT연구센터 육성지원사업

연구과제명 차세대 AMOLED 핵심원천기술연구 및 인력양성

기여율 1/2

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

김창민

전라남도 강진군 군동면 문화마을길 20-20

김영관

서울특별시 용산구 이촌로87길 14, 108동 706호 (이촌동, 강촌아파트)

이호원

서울특별시 마포구 독막로20길 43-4, 210호 (창전동, 홍익빌딩)

이송은

서울특별시 도봉구 시로봉로 71, 106동 308호 (방학동, 청구아파트)

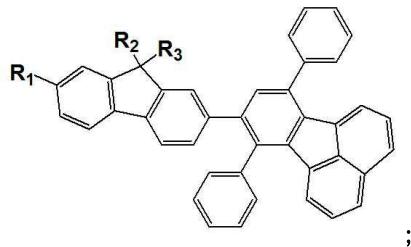
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식에서,

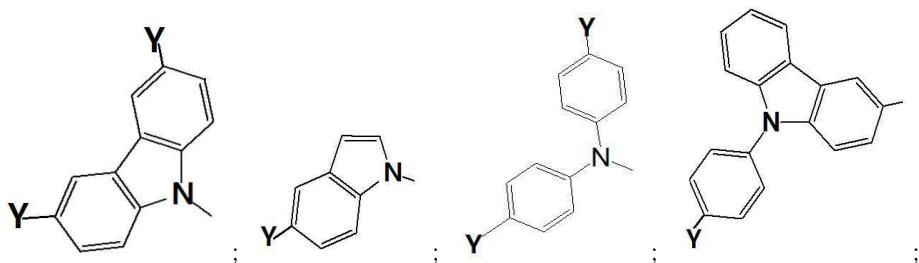
R₁은, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 아릴아민, 치환될 수 있는 카바졸, 및 치환될 수 있는 인돌로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리이고,

R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴기이거나; 또는 R₂ 및 R₃이 각각 상기 아릴기이고 서로 연결되거나 융합된 다환고리임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

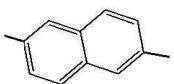
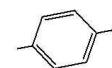
R₁은, 하기 치환기군으로부터 선택되거나, 또는 하기 군에서 선택되는 치환기와 아릴렌기가 연결된 치환기인 것인, 유기 발광 화합물:



여기서, Y는 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기, 또는 시안기임.

청구항 3

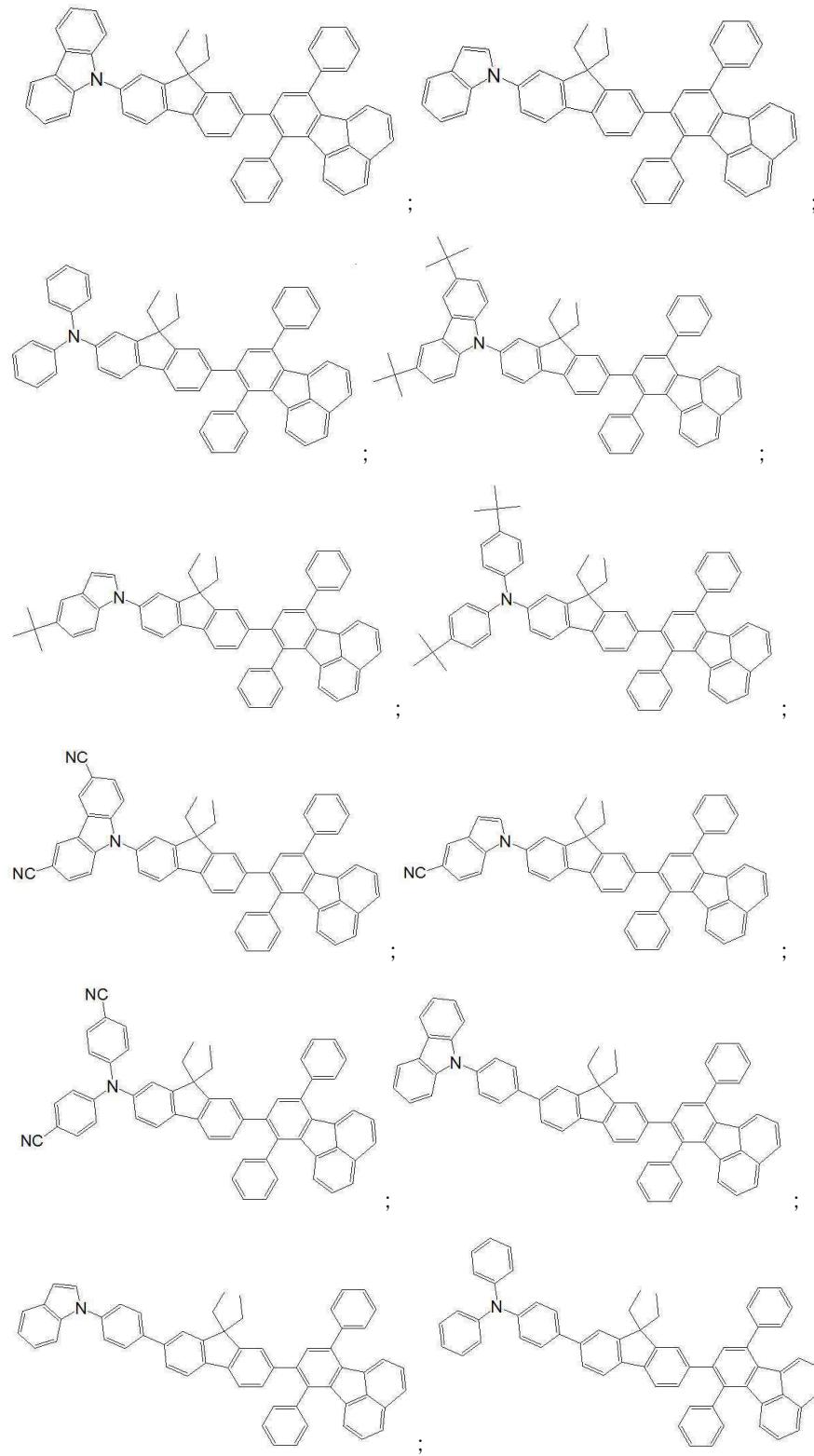
제 2 항에 있어서,

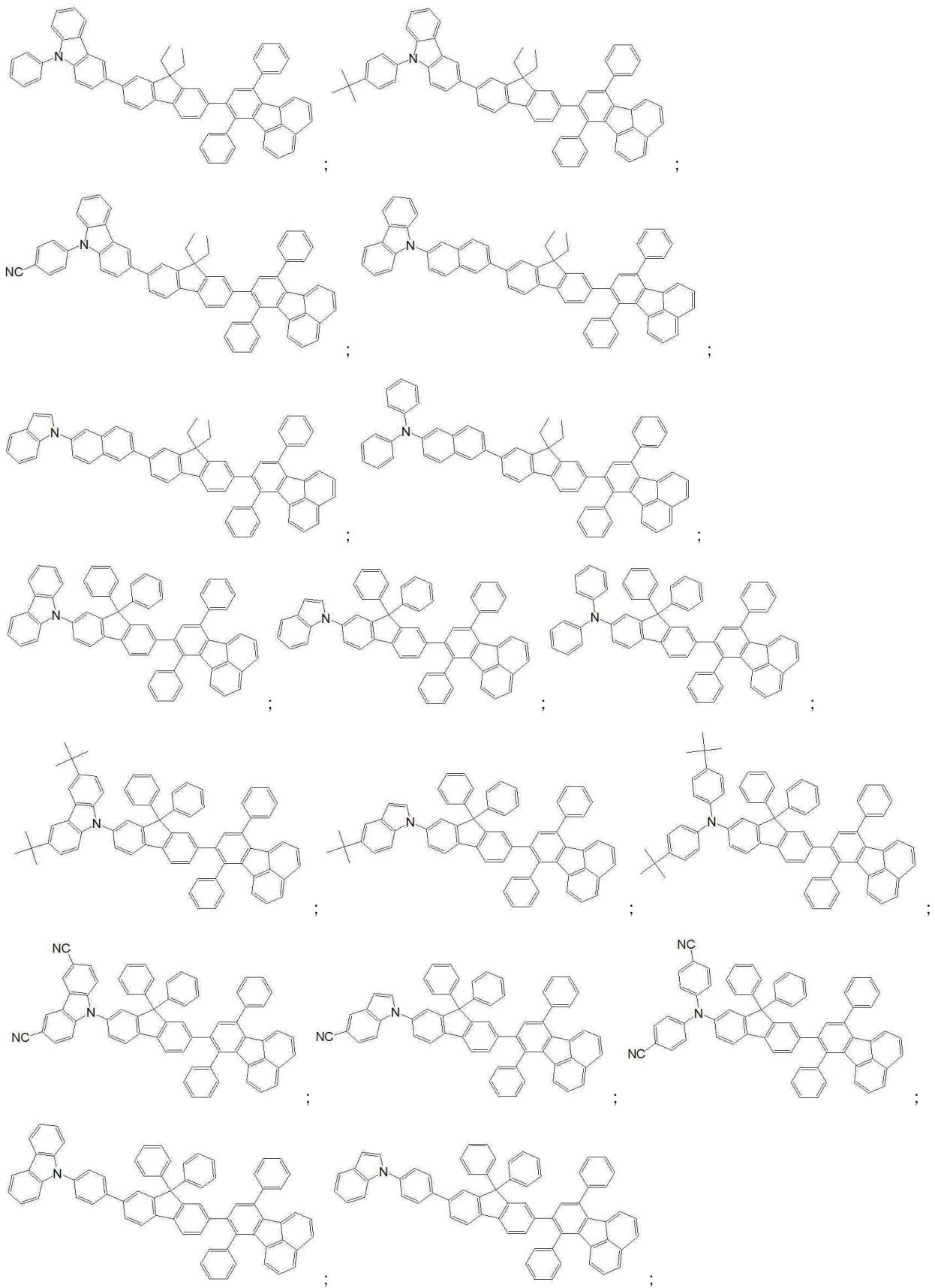
상기 아릴렌기는  ; 또는  인 것인, 유기 발광 화합물.

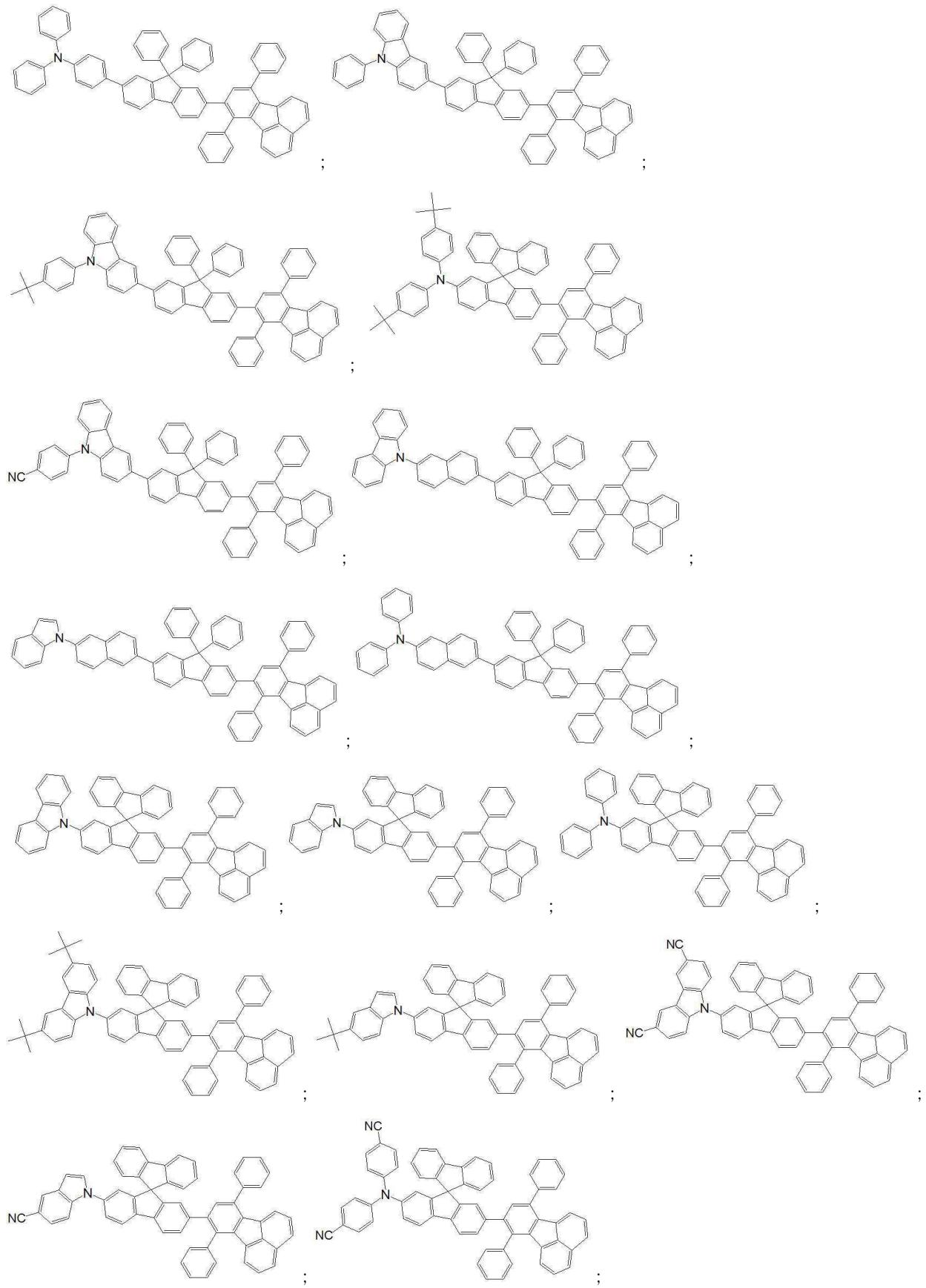
청구항 4

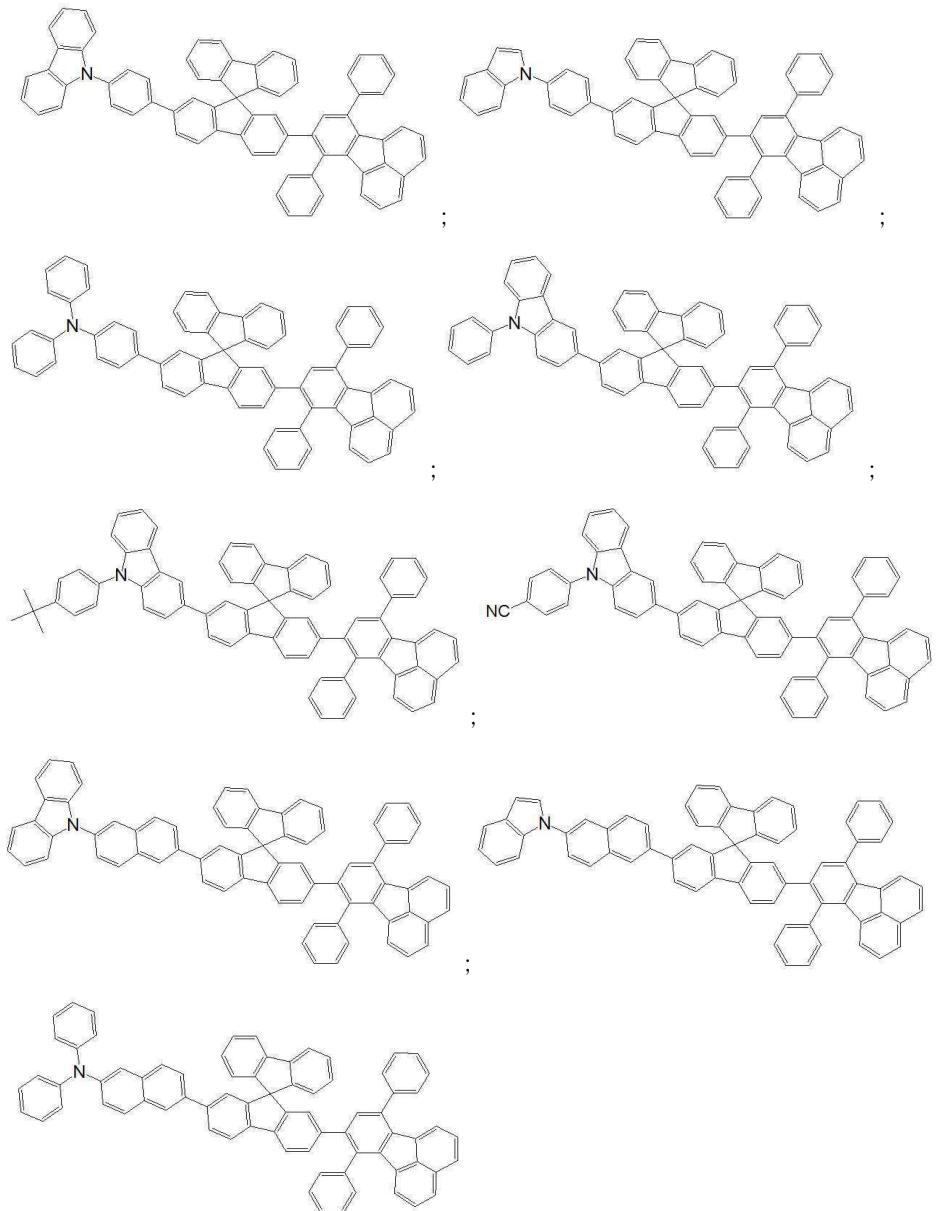
제 1 항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 것인, 유기 발광 화합물:





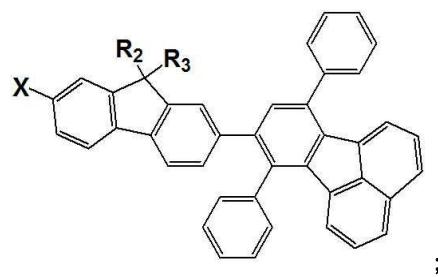




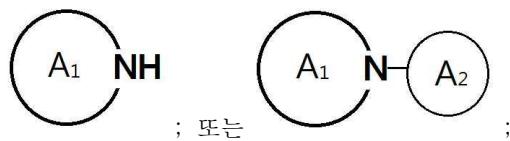
청구항 5

하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는,
제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서,

R_2 및 R_3 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴기이거나; 또는 R_2 및 R_3 이 각각 상기 아릴기이고 서로 연결되거나 융합된 다환고리이고,

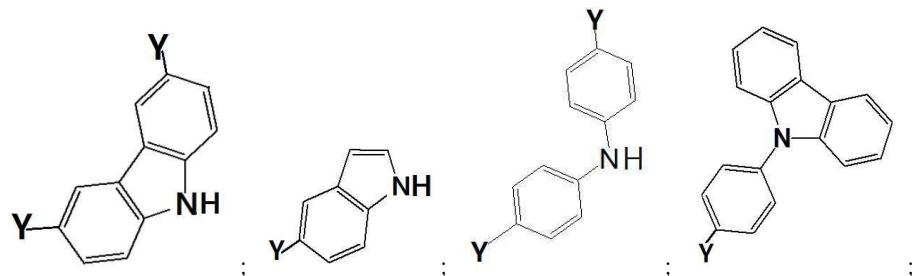
X는 할로겐이고,

A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤�테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리를 포함하는 것임.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

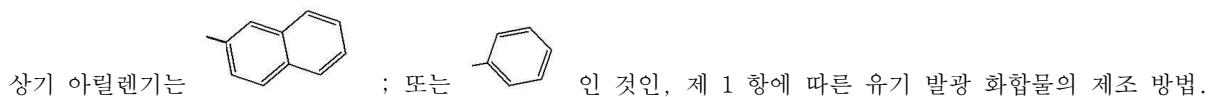
화학식 3은 하기 화합물로부터 선택되거나, 또는 하기 군에서 선택되는 화합물과 아릴렌기가 연결된 화합물로부터 선택되는 것인, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:



여기서, Y는 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C_{1-10} 알킬기, 또는 시안기임.

청구항 7

제 6 항에 있어서,



청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본원은 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

디스플레이에는 컴퓨터, 텔레비전, 대형 광고 등에서 기존의 전반적인 기존 정보제공의 역할을 하며 삶의 필수 불가결한 요소가 되었다. 최근 디스플레이의 발전과 삶의 질의 향상에 따라서 기존의 단순한 정보 제공 기능뿐만 아니라, 삶의 질을 개선하기 위한 복합적인 기능을 갖는 다재다능한 디스플레이에 대한 연구 개발이 요구되고 있다. 이에, 얇고 가벼운 소재를 활용한 플렉서블(flexible) 디스플레이, 웨어러블(wearable) 디스플레이 등의 미래 지향적인 연구에 있어서 OLED(organic light-emitting diode)는 많은 가능성과 다양한 지표들을 제시해주고 있다. OLED는 자체 발광형 소자로서 경량화 및 박형화가 가능하고, 명암비와 시야각이 우수하며 응답속도가 빠르다는 장점이 있다. 또한, 디스플레이 물질로서 OLED와 함께 중요한 소재인 LCD(liquid crystal display)와 비교하였을 때, OLED는, LCD에서 큰 부피를 차지하는 백라이트가 없는 장점으로 인하여 얇고, 또한 유기물질이기 때문에 유연하고 투명한 디바이스 제작에 있어서 많은 이점을 갖고 있다.

[0003]

이러한 OLED에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정짓는 가장 중요한 요인이 발광 재료이고, 디스플레이에서 완벽한 색의 구현을 위해서는 적색, 녹색, 청색 발광 물질들이 높은 열적 안정성, 효율, 및 색순도를 가져야만 한다. 발광 재료에 높은 열적 안정성이 요구되는 이유는 일반적으로 유기 발광 소자를 구동시키면, 발광 색의 변화, 발광 효율의 저하, 구동 전압의 상승, 발광 수명의 단시간화 등의 악영향이 생기기 때문이다. 이를 최소화하기 위해서는 재료가 높은 유리전이온도(T_g)를 가져야 한다. 이러한 열적 안정성 확보를 위해서 문자 내에 많은 방향족 작용기를 가질 필요가 있다. 하지만 청색 발광 재료의 경우, 적색과 녹색 발광 재료에 비해 낮은 효율 및 안정성을 나타내는데, 이는 청색 발광재료의 전하 전달총과 HOMO(highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 레벨 간의 큰 에너지 차이로 인한 상대적으로 넓은 에너지 캡으로 인해 정공이나 전자의 주입 및 전달이 어려워 발광총에서 전하 균형이 맞지 않기 때문이다. 이에, 이에 대한 발광 코어 및 사이드 그룹 등을 변화시켜 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨에 영향을 주어 전하 주입을 용이하게 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004]

진한 청색을 구현하기 위하여 안트라센, 플루오렌, 스파이로 플루오렌, 파이렌 등의 물질들에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 플루오란센의 경우 디페닐의 평평하고 단단한 구조가 청색영역의 파장을 발함과 동시에 열 및 전기화학적 안정성을 가지고 있다고 알려져 있어, 많은 연구들이 진행되어 왔다. 하지만, 평평한 구조로 인해서 엑시머의 형성이 잘되고, 농도 소멸 현상 및 스토크 이동이 잘 일어난다는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해서 발광체에 부착되는 작용기를 변화시켜 평평한 플루오란센의 구조를 보완함과 동시에 효과적인 전하의 주입 및 수송을 가능하게 하려는 노력이 계속되었다. 그 중에서도 전자 수송 능력이 좋다고 알려진 유도체, 예를 들어, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 및 벤조옥사졸을 플루오란센의 3-위치에 도입함으로써 소자에서의 전자의 이동도를 높여 발광총에서 전하의 균형을 개선하고, 이로 인한 엑시톤의 재결합을 증가시켜 발광 효율, 휘도, 및 수명을 증가시키려는 연구가 진행되었다[대한민국 공개특허 제10-2009-0126539호]. 또한, 플루오란센 자체가 평평한 구조를 가지고 있어 스토크 이동 및 농도 소멸 현상이 잘 발생하는데, 7,10-위치에 각각 폐닐기를 도입하여 문자 내에서 뒤틀린 구조를 형성하여 이를 막고자 하였고, 또한, 8-위치에 폐닐 및 디페닐의 기본 형태를 갖는 골격에 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린, 벤조이미다졸과 같은 전자 반개의 치환기를 도입하여 효율 및 안정성을 가지는 물질을 합성하였다[대한민국 공개특허 제10-2014-0065342호]. 한편, 최근에는 7,10-위치에 각각 폐닐기를 도입한 것은 상기 연구와 같지만, 2,3-위치에 전자 반개의 치환기로 잘 알려진 인돌 구조의 아릴 그룹이 축합되어있는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소재의 연구가 진행되고 있다. 또한, 단일 발광총 소자의 단점을 보완하기 위해서 플루오란센을 직접적인 발광 재료로서 사용하지 않고, 7,10-다이페닐 플루오란센을 기본 골격으로 8-위치에 헤테로 아릴기가 아닌 다양한 아릴기를 치환함으로써 7,10-다이페닐 플루오란센 유도체 자체는 비발광 화합물이지만, 적색 인광 호스트로서 사용된 예도 있다[대한민국 공개특허 제10-2010-0103472호]. 이처럼 단일 발광총을 이용한 소자뿐만 아니라, 호스트-도판트 시스템을 사용하는 소자도 많이 연구가 되고 있다. 그러나, 호스트-도판트 시스템은 소자 제작의 단순화가 어렵고, 삼중향 에너지에서의 발광을 이용한 금속 원소 기반의 인광 재료는 가격이 높고, 청색 인광 호스트 물질의 경우에는 높은 삼중향 에너지를 갖는 유기물질을 설계하기 어렵다는 등의 여러 문제가 존재하기 때문에 형광을 이용한 청색 발광 물질의 연구가 필요하다.

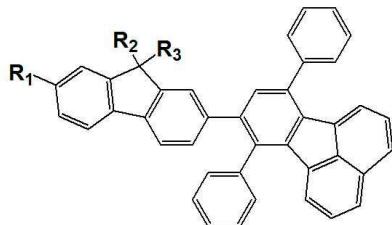
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본원은, 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 조성물을 제공하고자 한다.
- [0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

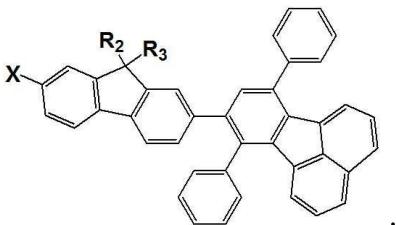
- [0007] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:
- [0008] [화학식 1]



- [0009] ;
- [0010] 상기 화학식에서, R₁은, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 아릴아민, 치환될 수 있는 카바졸, 및 치환될 수 있는 인돌로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 응합된 다환고리이고, R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴기이거나; 또는 R₂ 및 R₃이 각각 상기 아릴기이고 서로 연결되거나 응합된 다환고리임.

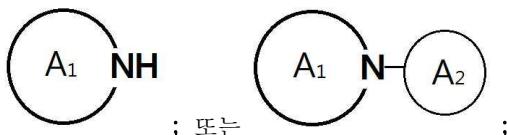
- [0011] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

- [0012] [화학식 2]



- [0013] ;

- [0014] [화학식 3]



- [0015] ; 또는 ;
- [0016] 상기 식에서, R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴기이거나; 또는 R₂ 및 R₃이 각각 상기 아릴기이고 서로 연결되거나 응합된 다환고리이고, X는 할로겐이고, A₁ 및 A₂는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 아릴아민, 치환될 수 있는 카바졸, 및 치환될 수 있는 인돌로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 응합된 다환고리임.

방향족 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤�테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리를 포함하는 것임.

[0017] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0018] 본원의 제 4 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은, 안정성 및 색순도 등과 같은 성능이 개선된 새로운 청색 발광 물질을 제공한다. 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물에 이용된 7,10-다이페닐 플루오란센 및 플루오렌 유도체는 플루오란센의 7,8,10-위치에 도입된 아릴기에 의해 평면구조를 가지고 있는 플루오란센과 각 치환기 사이의 이면각을 증가시킴으로써, 또한, 플루오렌의 9-위치에 에틸 및 페닐과 같은 부피가 큰 분자를 도입함으로써, 전체 분자는 평면형이 아닌 뒤틀린 분자 구조를 나타낸다. 이는 고체 상태에서 자기 응집 현상에 의해 빛의 색순도가 낮아지는 현상을 막아 주고, 또한 플루오란센에 도입된 플루오렌 골격으로 인해 높은 열적 안정성을 가질 수 있는 효과가 있다. 이러한 골격을 바탕으로 전자 제공 능력이 우수한 아릴 아민 계열의 치환체의 도입이 소자 형성시 발광층에서 전하의 균형을 맞추어 엑시톤의 형성 비율을 높여 결국에는 우수한 발광 효율을 나타낼 수 있다. 따라서 본원의 유기 발광 화합물은 종래 기술의 문제점을 해결하고 우수한 발광 화합물을 제공함으로써 OLED 산업 발전에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 대략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돋기 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.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"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.

[0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

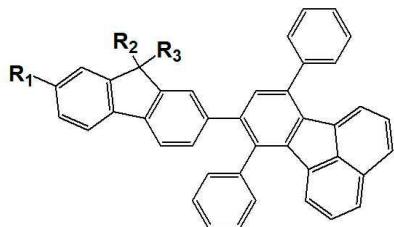
[0028] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리는 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 고리를 포함하며, 하기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1 개 이상의 치환기를 가질 수 있다:

[0029] <치환기군 G1>

[0030] 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀

알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₅₀ 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀ 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₅₀ 헤테로아릴기, 아민기, 카르복실기, 산 무수물, 에스테르기, 티오카르복실기, 디티오카르복실기, 술품산기, 술핀산기, 술펜산기, 술포닐기, 술페닐기, 할로겐화 아실기, 카바모일기, 히드라지드기, 이미드기, 아미드기, 아미디노기, 이소시아노기, 시안산 에스테르기, 이소시안산 에스테르기, 티오시안산 에스테르기, 이소티오시안산 에스테르기, 포르밀기, 티오포르밀기, 아실기, 티울기, 아미노기, 이미노기, 히드라지노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 에테르기, 술피드기, 디술피드기, 시릴기, 게르밀기, 스타닐기, 호스피노기 및 보릴기.

- [0031] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리는, 예를 들어, 벤젠 고리를 들 수 있으며 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로 고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 5-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1 개 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 5-원 방향족 헤테로고리는 피롤 고리, 푸릴 고리, 티오페닐 고리, 1H-포스폴 고리, 옥사졸 고리, 이미다졸 고리, 이속자졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸, 티아트리아졸, 아자포스폴 고리, 디아자포스폴 고리, 옥사폴스폴 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 6-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 6-원 불포화 헤�테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1 개 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 6-원 방향족 헤�테로고리는 피리딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 피리미딘, 포스피닌, 디포스피닌, 아자포스피닌, 아자디포스피닌, 디아자포스피닌 등 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬"은, 각각, 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴"은, 아렌 (arene)의 하나 이상의 고리에 존재하는 수소 원자의 제거에 의해 형성되는 1 가의 작용기를 의미하며, C₆₋₆₀, C₆₋₄₀, C₆₋₂₀, 또는 C₆₋₁₄ 아릴기를 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 폐닐, 비페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 나프틸(naphthyl), 안트릴(anthryl), 폐난트릴(phenanthryl), 파이레닐(pyrenyl), 디벤조티오페닐(dibenzothiophenyl), 디벤조푸라닐(dibenzofuranyl), 스틸베닐(stilbenyl), 안트라세닐(anthracetyl), 폐릴레닐(perylenyl) 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.
- [0036] 본원 명세서 전체에서, 용어 "접합"은 두 개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.
- [0037] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로겐"은 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.
- [0038] 본원 명세서 전체에서, 용어 "다환고리"는 두 개 이상의 방향족 고리 또는 불포화 탄화수소 고리가 접합된 것 및/또는 연결된 것을 의미한다.
- [0040] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:
- [0043] [화학식 1]



[0044]

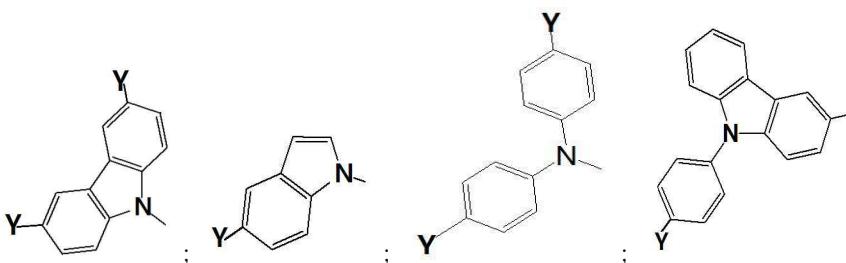
상기 화학식에서, R₁은, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 아릴아민, 치환될 수 있는 카바졸, 및 치환될 수 있는 인돌로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리이고, R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴기이거나; 또는 R₂ 및 R₃이 각각 상기 아릴기이고 서로 연결되거나 융합된 다환고리임.

[0046]

본원의 일 구현예에 따른 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은, 안정성 및 색순도 등과 같은 성능이 개선된 새로운 청색 발광 물질을 제공한다.

[0047]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₁은, 하기 치환기군으로부터 선택되거나, 또는 하기 군에서 선택되는 치환기와 아릴렌기가 연결된 치환기인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



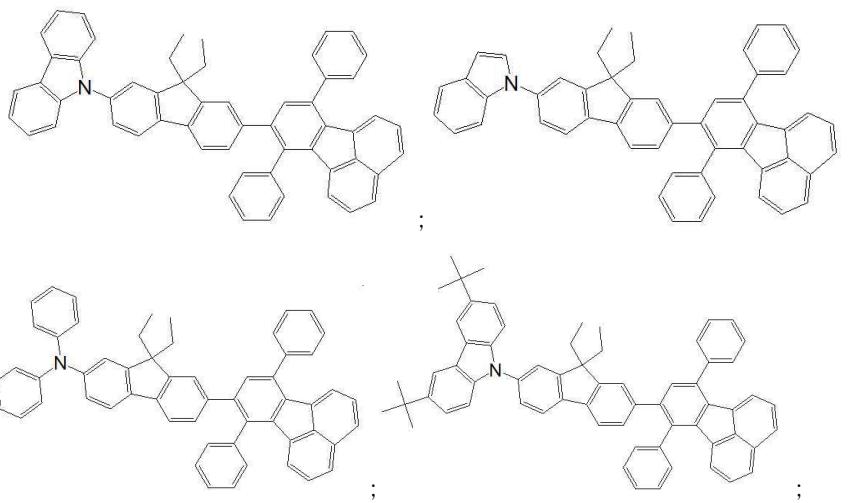
[0048]

여기서, Y는 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기, 또는 시안기임.

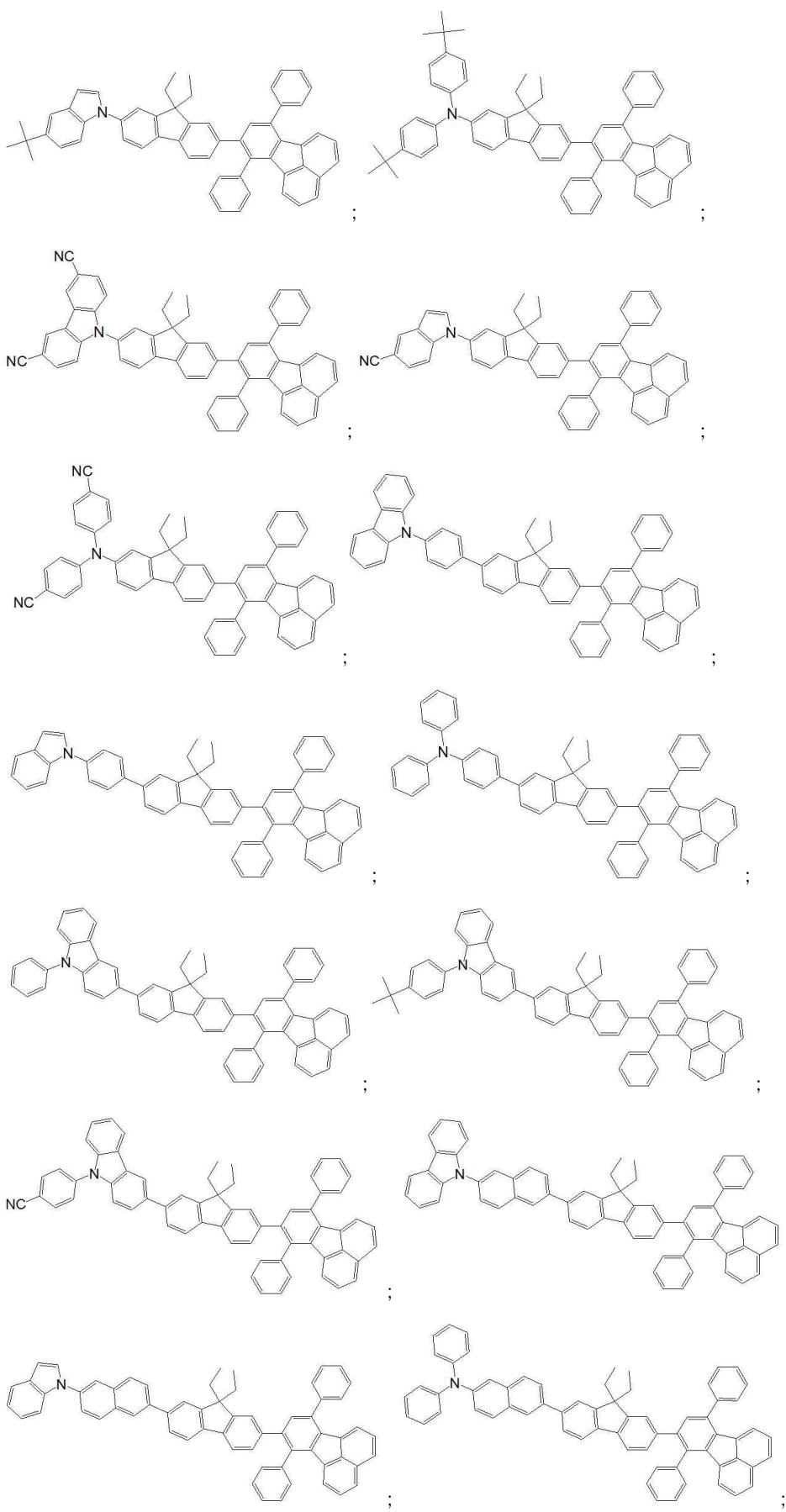
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아릴렌기는 ; 또는 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

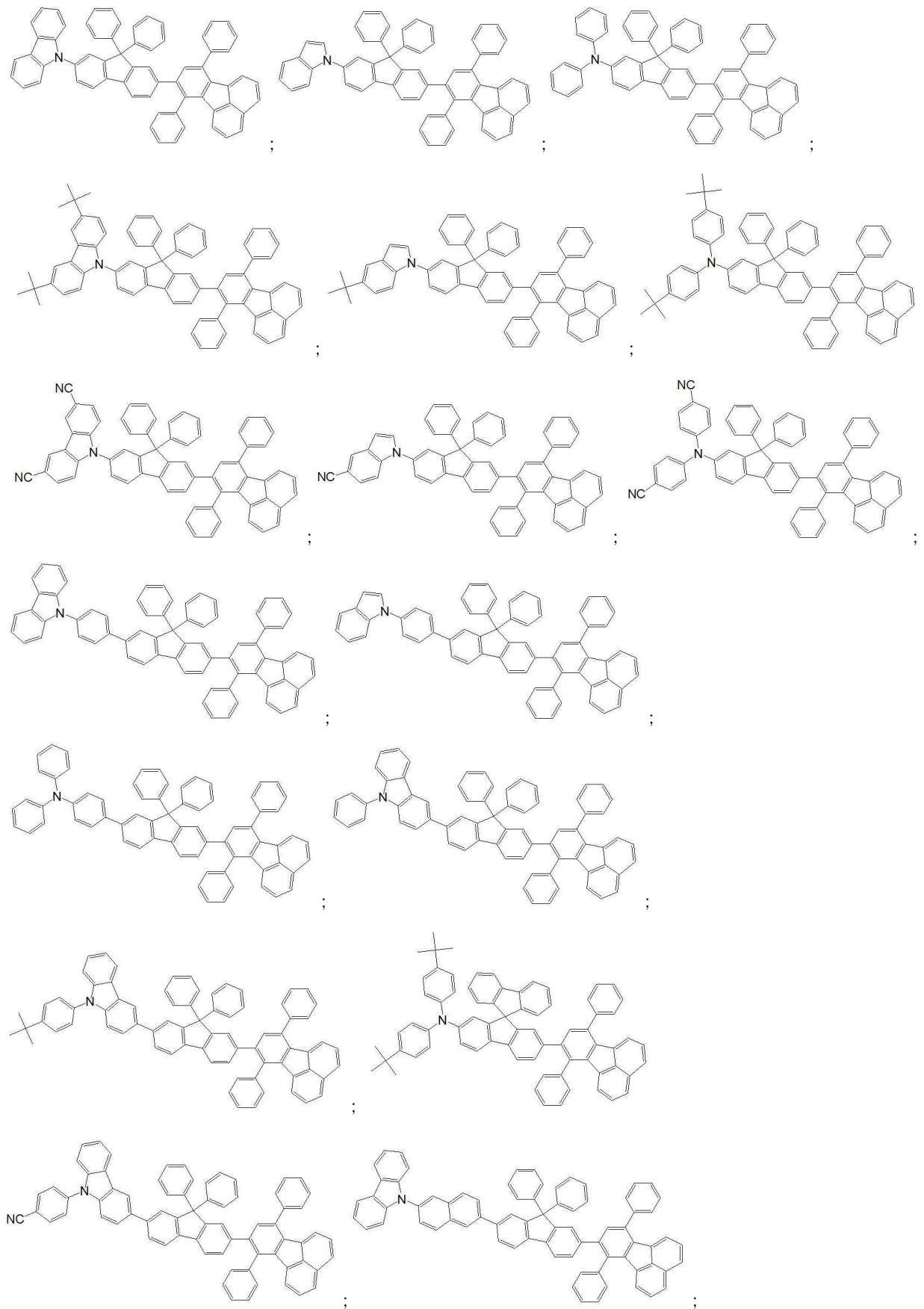
[0051]

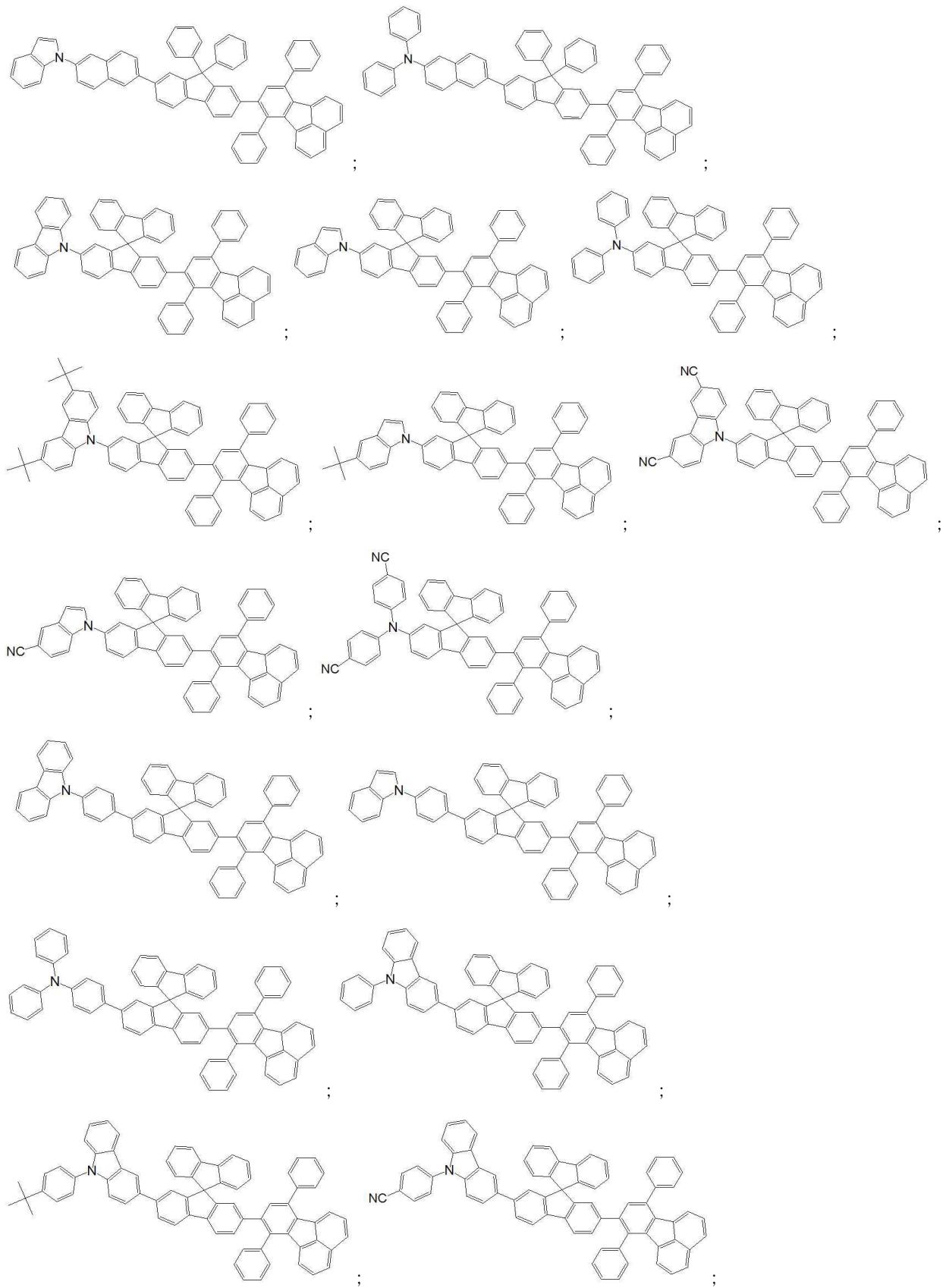
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

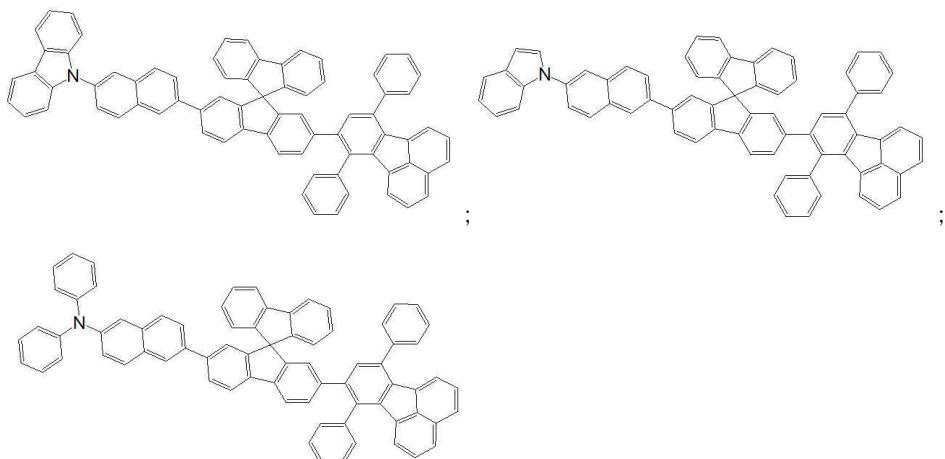


[0052]









[0053]

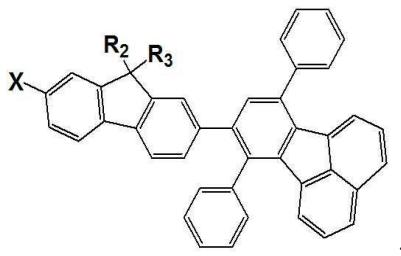
본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은 7,10-다이페닐 플루오란센과 플루오렌기를 기본 골격으로 하여 높은 열적 및 전기화학적 안정성을 갖는 청색 형광 재료로서의 역할을 함과 동시에 소자 형성시 발광층에서 전하의 균형을 맞추기 위해 아릴 아민과 같은 전자가 풍부한 그룹을 도입하여 발광층 내에서의 엑시톤 형성 비율을 높임으로써 발광 효율을 향상시킬 수 있고, 또한, 플루오렌의 9-위치에 에틸, 페닐 등의 다양한 치환기를 도입하여 분자간 상호작용을 줄임으로써 그로부터 유도될 수 있는 효율 감소를 방지할 수 있다.

[0055]

본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

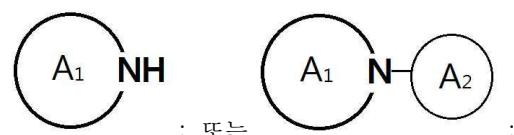
[0056]

[화학식 2]



[0057]

[화학식 3]

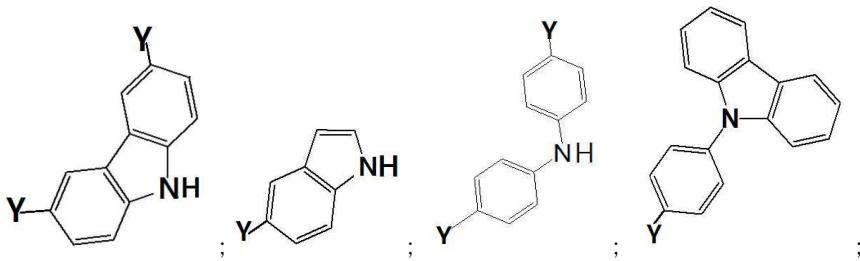


[0059]

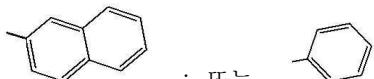
상기 식에서, R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴기이거나; 또는 R₂ 및 R₃이 각각 상기 아릴기이고 서로 연결되거나 융합된 다환고리이고, X는 할로겐이고, A₁ 및 A₂는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤�테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤�테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리를 포함하는 것임.

[0061]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 3은 하기 화합물로부터 선택되거나, 또는 하기 군에서 선택되는 화합물과 아릴렌기가 연결된 화합물로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



[0063] 여기서, Y는 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C1-10 알킬기, 또는 시안기임.



[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아릴렌기는 ; 또는 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 상기 화학식 3으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 경우 팔라듐-함유 촉매 및/또는 인-함유 촉매를 첨가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0067] 본원의 제 3 측면은, 상기 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 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0069] 본원의 제 4 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 조성물을 제공한다. 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

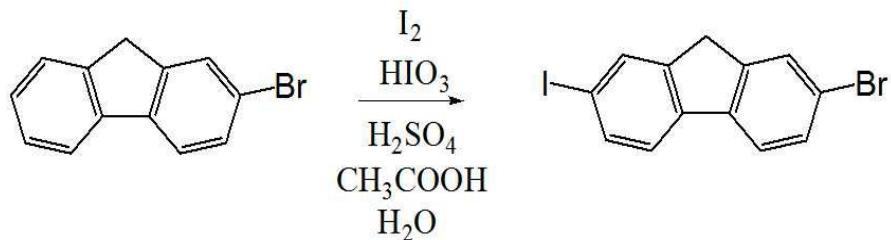
[0071] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[실시예]

[0074] 본 발명은 유기 전계 발광 소자의 발광층의 청색 발광 소재에 관한 것으로, 7,10-다이페닐 플루오란센과 플루오렌을 기본골격으로 하는 분자에 전자를 주는 아민 화합물이 치환된 화합물을 사용한 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 평평한 플루오란센의 7,10-위치에 페닐기를, 또한 8-위치에 플루오렌기의 도입이 플루오란센과 도입된 작용기들 사이의 뒤틀린 분자구조를 가지게 하고, 이는 결국 자기 응집 현상을 방해하여 높은 색순도와 효율을 나타낸다. 또한, 플루오렌을 기본골격으로 하고 있어 높은 열적 안정성을 나타낸다. 이러한 분자골격을 기본으로 하여 전자가 풍부한 아릴 아민기를 도입하는 것이 소자에서의 정공의 이동도를 증가시킴과 동시에 HOMO 에너지 레벨을 상승시켜 정공의 주입을 보다 용이하게 하고자 하였으며, 이로써 발광층에서의 엑시톤 형성 비율을 높여 보다 더 나은 발광 효율을 가지도록 하였다. 본 실시예에서는 유기 발광 화합물을 합성하고, 이를 청색 발광 물질로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 본 발명은 총 천연색 디스플레이 패널에 적용될 수 있는 유기 발광 소자 및 유기 발광 화합물, 또는 태양광 발전, 조명등에 적용될 수 있는 유기 발광 소자 등 다양한 분야에 사용될 수 있다.

[0076] [실시예 1]: 9-(9,9-디에틸-2-(7,10-디페닐플루오란센-9-일)-9H-플루오렌-7-일)-9H-카르바졸의 합성

[0077]

실시예 1-(1): 2-브로모-7-아이오도-9H-플루오렌의 합성

[0078]

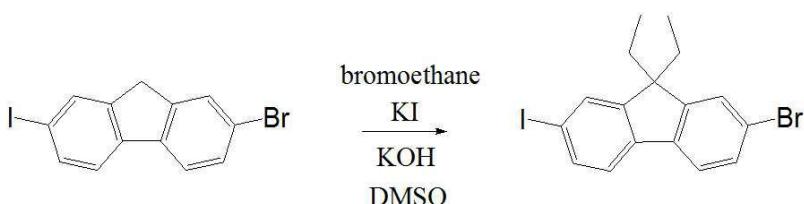
[0079]

2-브로모플루오렌(2-bromofluorene) 2.00 g(1.0 eq, 8.16 mmol), 아이오딘(iodine) 0.85 g(0.41 eq, 3.35 mmol), 및 요오드산(iodic acid) 0.35 g(0.24 eq, 1.96 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 이 후 아세트산 30 mL, 중류수 1.5 mL, 그리고 황산 0.8 mL를 순서대로 넣어주었다. 이 후 80°C에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 온도를 상온으로 식히고, 여과한 뒤 남은 고체를 중류수 70% 및 아세트산 30%인 용액으로 세척하였다. 이 후 다시 남은 고체를 중류수로 세척한 뒤 고체를 오븐으로 구워주었다. 마지막으로 에탄올을 이용하여 재결정을 실시하여 2-브로모-7-아이오도-9H-플루오렌(2-bromo-7-iodo-9H-fluorene) 2.82 g(수율=93%)을 수득하였다.

[0080]

$^1\text{H-NMR}$: 7.88 (s, 1H), 7.72–7.69 (d, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.62–7.59 (d, 1H), 7.52–7.48 (m, 2H), 3.86 (s, 2H)

[0082]

실시예 1-(2): 2-브로모-9,9-디에틸-7-아이오도-9H-플루오렌의 합성

[0083]

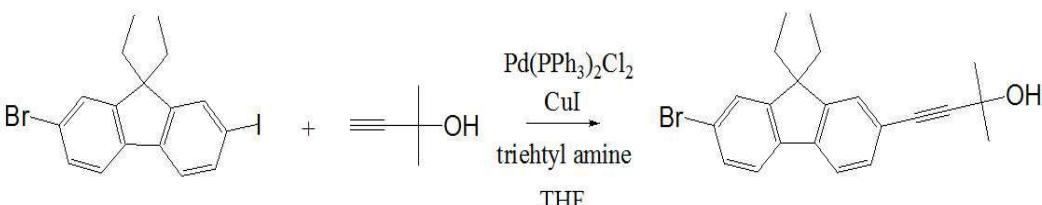
[0084]

상기 실시예 1-(1)에서 수득한 2-브로모-7-아이오도-9H-플루오렌 2.0 g(1 eq, 5.40 mmol), 수산화칼륨 1.36 g(4.5 eq, 24.3 mmol)과 요오드화칼륨 0.09 g(0.1 eq, 0.54 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 디메틸 솔록사이드(dimethyl sulfoxide) 0.93 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 10°C로 냉각시켰다. 이 온도에서 브로모에탄 0.93 mL(2.3 eq, 12.42 mmol)를 천천히 적가시킨 뒤 상온에서 24 시간 교반시켰다. 중류수를 넣어 반응을 종료한 뒤 여과를 통해 고체를 걸러주고, 디클로로메탄과 에탄올을 이용한 재결정화를 통해 2-브로모-9,9-디에틸-7-아이오도-9H-플루오렌(2-bromo-9,9-diethyl-7-iodo-9H-fluorene) 1.38 g(수율=60.3%)을 수득하였다.

[0085]

$^1\text{H-NMR}$: 7.64 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.47–7.46 (d, 1H), 7.43–7.42 (m, 2H), 7.40–7.39 (d, 1H), 2.01–1.94 (q, 4H), 0.33–0.28 (t, 6H)

[0087]

실시예 1-(3): 4-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-2-메틸부트-3-인-2-올의 합성

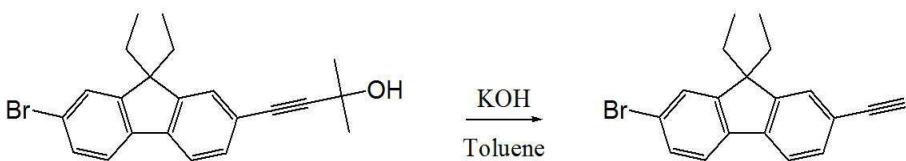
[0088]

상기 실시예 1-(2)에서 수득된 2-브로모-9,9-디에틸-7-아이오도-9H-플루오렌 1.0 g(1 eq, 2.34 mmol), 비스(트리

리페닐포스핀)팔라듐(II)클로라이드[bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride] 98 mg(0.06 eq, 0.14 mmol), 요오드화제일구리 8 mg(0.5 eq, 1.52 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 이 후 2-메틸부트-3-인-2-올(2-methylbut-3-yn-2-ol) 0.34 mL(1.5 eq, 3.52 mmol), 테트라하이드로퓨란 36 mL, 트리에틸아민 36 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 상온에서 8 시간 동안 교반시켰다. 염화암모늄 수용액으로 반응을 종결 시킨 뒤 중류수와 디클로로메탄으로 추출하여 수득된 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조 및 셀라이트를 통한 여과를 수행하였다. 이 후 디클로로메탄과 n-헥산을 이용한 흡착 결럼 크로마토그래피를 통해 4-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-2-메틸부트-3-인-2-올[4-(2-bromo-9,9-diethyl-9H-fluoren-7-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol] 1.62 g(수율=90.3%)을 수득하였다.

[0090] $^1\text{H-NMR}$: 7.61-7.58 (d, 1H), 7.55-7.52 (d, 1H), 7.47-7.44 (m, 2H), 7.42-7.38 (dd, 1H), 7.37 (s, 1H), 2.03-1.96 (q, 4H), 1.65 (s, 6H), 0.36-0.27 (t, 6H)

실시예 1-(4): 2-브로모-9,9-디에틸-7-에티닐-9H-플루오렌의 합성

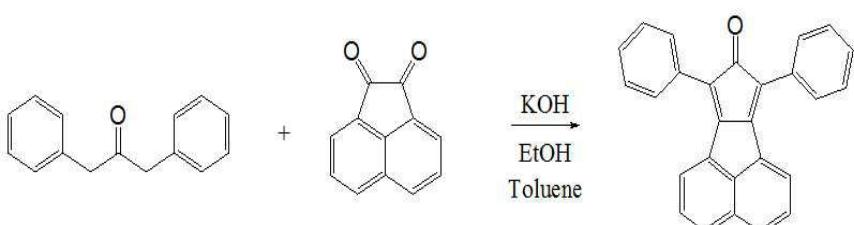


[0093]

상기 실시예 1-(3)에서 수득된 4-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-2-메틸부트-3-인-2-올 1.62 g(1 eq, 4.23 mmol)과 수산화칼륨 1.19 g(5 eq, 21.1 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 질소가스 충전 하에 무수 톨루エン 100 mL를 상기 반응 용기에 넣어 반응물을 용해시킨 후 110°C에서 4 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 염화암모늄 수용액으로 반응을 종결시킨 뒤 중류수와 아세트산에틸로 추출을 한 뒤 수득한 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조 및 셀라이트를 통한 여과를 수행하였다. 이 후 n-헥산을 이용한 흡착 결럼 크로마토그래피를 통해 2-브로모-9,9-디에틸-7-에티닐-9H-플루오렌(2-bromo-9,9-diethyl-7-ethynyl-9H-fluorene) 1.01 g(수율=73.6%)을 수득하였다.

[0095] $^1\text{H-NMR}$: 7.63-7.60 (dd, 1H), 7.56-7.53 (d, 1H), 7.50-7.44 (m, 4H), 2.04-1.96 (q, 4H), 1.25 (s, 1H), 0.33-0.28 (t, 6H)

실시예 1-(5): 7,9-디페닐-8H-시클로펜타[a]아세나프틸렌-8-원의 합성

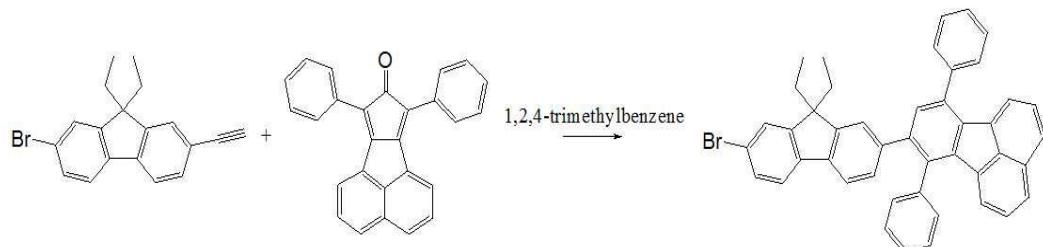


[0098]

[0099] 아세나프텐퀴논(acenaphthenequinone) 1.73 g(1 eq, 9.5 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소 가스를 채웠다. 상기 반응 용기에 수산화칼륨 0.5 g(1 eq, 9.5 mmol)을 에탄올 3 mL에 용해시킨 수용액을 넣어준 뒤 80°C로 환류시키며 교반시켰다. 이 반응 용기에 1,3-디페닐프로판-2-원(1,3-diphenylpropane-2-one) 2.0 g(1 eq, 9.5 mmol)을 에탄올 10 mL와 톨루엔 1 mL에 용해시킨 수용액을 넣어주었다. 5 분 동안 교반 시킨 뒤, 반응 용기를 0°C로 냉각시켰다. 이 후 반응 혼합물을 에탄올을 이용하여 여과하였다. 이렇게 수득된 고체를 진공 건조하여 7,9-디페닐-8H-시클로펜타[a]아세나프틸렌-8-원(7,9-diphenyl-8H-cyclopenta[a]acenaphthylene-8-one) 3.05 g(수율=90.0%)을 수득하였다.

[0100] $^1\text{H-NMR}$: 7.99 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.75 (d, 4H), 7.55 (dd, 2H), 7.50 (dd, 4H), 7.39 (t, 2H)

실시예 1-(6): 8-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-7,10-디페닐플루오란센의 합성



[0103]

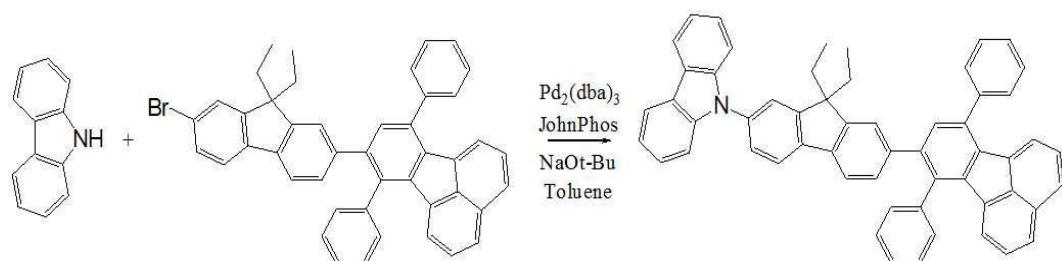
[0104] 상기 실시예 1-(4)에서 수득한 2-브로모-9,9-디에틸-7-에티닐-9H-플루오렌 0.3 g(1 eq, 0.92 mmol)과 상기 실시예 1-(5)에서 수득한 7,9-디페닐-8H-시클로펜타[a]아세나프틸렌-8-원 0.46 g(1.3 eq, 1.2 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소 가스를 채웠다. 상기 반응 용기에 1,2,4-트리메틸벤젠(1,2,4-trimethylbenzene) 10 mL를 넣어준 뒤 170°C로 24 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 중류수를 넣어 반응을 종결 시킨 뒤 반응 혼합물을 에탄올을 이용하여 여과하였다. 이 후 수득된 고체를 디클로로메탄에 용해시킨 뒤 무수 황산마그네슘을 이용하여 유기층을 건조 및 셀라이트를 통한 여과를 하였다. 이 후 에탄올로 재결정화하여 8-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-7,10-디페닐플루오란센[8-(2-bromo-9,9-diethyl-9H-fluoren-7-yl)-7,10-diphenylfluoranthene] 0.47 g(수율=75.2%)을 수득하였다.

[0105]

$^1\text{H-NMR}$: 7.76-7.72 (m, 3H), 7.60-7.48 (m, 4H), 7.42-7.27 (m, 13H), 7.02 (s, 1H), 6.72-6.70 (d, 1H), 1.88-1.67 (m, 4H), 0.11-0.06 (t, 6H)

[0107]

실시예 1-(7): 9-(9,9-디에틸-2-(7,10-디페닐플루오란텐-9-일)-9H-플루오렌-7-일)-9H-카르바졸의 합성



[0108]

[0109]

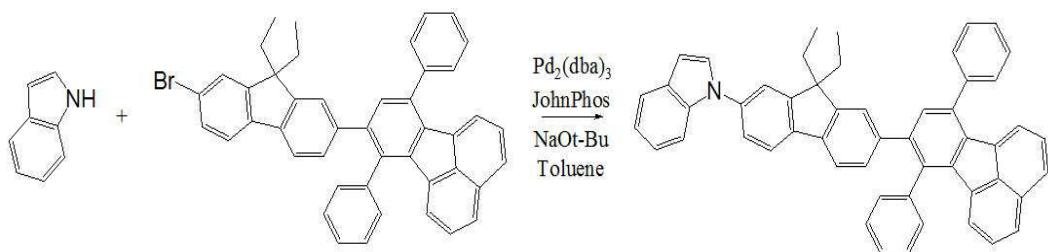
상기 실시예 1-(6)에서 수득한 8-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-7,10-디페닐플루오란센 0.35 g(1.0 eq, 0.54 mmol), 9H-카르바졸(9H-carbazole) 0.11 g(1.2 eq, 0.64 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 25 mg(0.05 eq, 0.03 mmol), (2-비페닐)디-*tert*-부틸포스핀[(2-biphenyl)di-*tert*-butylphosphine; JohnPhos] 2 mg(0.01 eq, 0.005 mmol)과 소듐 *tert*-부톡사이드(sodium *tert*-butoxide) 0.1 g(2.0 eq, 1.07 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 무수 톨루엔 10 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 120°C에서 12 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 중류수를 이용하여 반응 종료 후 중류수 및 톨루엔으로 유기층을 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 유기층을 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후, 테트라하이드로퓨란 및 메탄올을 이용하여 재결정을 실시하여 최종 화합물인 9-(9,9-디에틸-2-(7,10-디페닐플루오란텐-9-일)-9H-플루오렌-7-일)-9H-카르바졸[9-(9,9-diethyl-2-(7,10-diphenylfluoranthen-9-yl)-9H-fluoren-7-yl)-9H-carbazole] 0.19 g(수율=47.8%)을 수득하였다.

[0110]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 7.72 (m, 3H), 7.55 (m, 5H), 7.40 (m, 5H), 7.32 (m, 4H), 7.26 (m, 5H), 7.10 (m, 4H), 7.02 (m, 3H), 6.72 (m, 1H), 1.70 (m, 4H), 0.15 (t, 6H); APCI-MS (m/z): 739 [M^+]

[0112]

[실시예 2]: 1-(9,9-디에틸-2-(7,10-디페닐플루오란센-9-일)-9H-플루오렌-7-일)-1H-인돌의 합성



[0113]

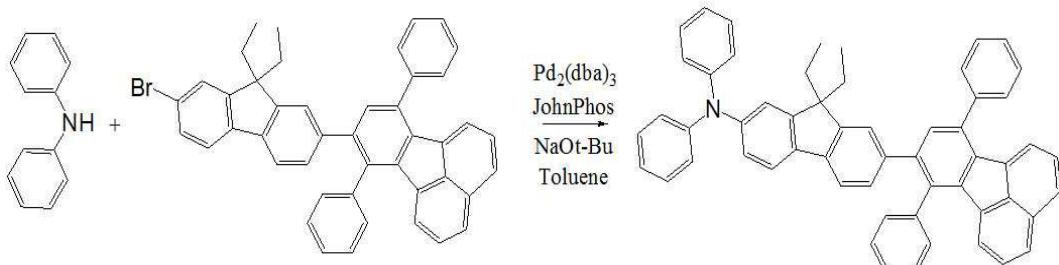
[0114]

상기 실시예 1-(6)에서 수득한 8-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-7,10-디페닐플루오란센 0.35 g(1.0 eq, 0.54 mmol), 1H-인돌(1H-indole) 75 mg(1.2 eq, 0.64 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 25 mg(0.05 eq, 0.03 mmol), (2-비페닐)디-*tert*-부틸포스핀(JohnPhos) 2 mg(0.01 eq, 0.005 mmol)과 소듐 *tert*-부톡사이드 0.1 g(2.0 eq, 1.07 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 무수 톨루엔 10 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 120°C에서 12 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 중류수를 이용하여 반응 종료 후 중류수 및 톨루엔으로 유기층을 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 유기층을 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후, 테트라하이드로퓨란 및 메탄올을 이용하여 재결정을 실시하여 최종 화합물인 1-(9,9-디에틸-2-(7,10-디페닐플루오란센-9-일)-9H-플루오렌-7-일)-1H-인돌[1-(9,9-diethyl-2-(7,10-diphenylfluoranthene-9-yl)-9H-fluoren-7-yl)-1H-indole] 0.19 g(수율=52.1%)을 수득하였다.

[0115]

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ ppm): 7.75 (m, 3H), 7.62 (m, 3H), 7.51 (m, 2H), 7.41 (m, 5H), 7.30 (m, 7H), 7.05 (m, 7H), 6.77 (m, 1H), 1.73 (m, 4H), 0.14 (t, 6H); APCI-MS (m/z): 689 [M]⁺.

[0117]

[실시예 3]: 9,9-디에틸-*N,N*-디페닐-7-(7,10-디페닐플루오란센-9-일)-9H-플루오렌-2-아민의 합성

[0118]

[0119]

상기 실시예 1-(6)에서 수득된 8-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-7,10-디페닐플루오란센 0.35 g(1.0 eq, 0.54 mmol), 디페닐아민(diphenylamine) 108 mg(1.2 eq, 0.64 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 25 mg(0.05 eq, 0.03 mmol), (2-비페닐)디-*tert*-부틸포스핀(JohnPhos) 2 mg(0.01 eq, 0.005 mmol)과 소듐 *tert*-부톡사이드 0.1 g(2.0 eq, 1.07 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 무수 톨루엔 10 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 120°C에서 12 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 중류수를 이용하여 반응 종료 후 중류수 및 톨루엔으로 유기층을 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 유기층을 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후, 테트라하이드로퓨란 및 메탄올을 이용한 재결정을 실시하여 최종 화합물 9,9-디에틸-*N,N*-디페닐-7-(7,10-디페닐플루오란센-9-일)-9H-플루오렌-2-아민[9,9-diethyl-*N,N*-diphenyl-7-(7,10-diphenylfluoranthene-9-yl)-9H-fluoren-2-amine] 0.21 g(수율=52.5%)을 수득하였다.

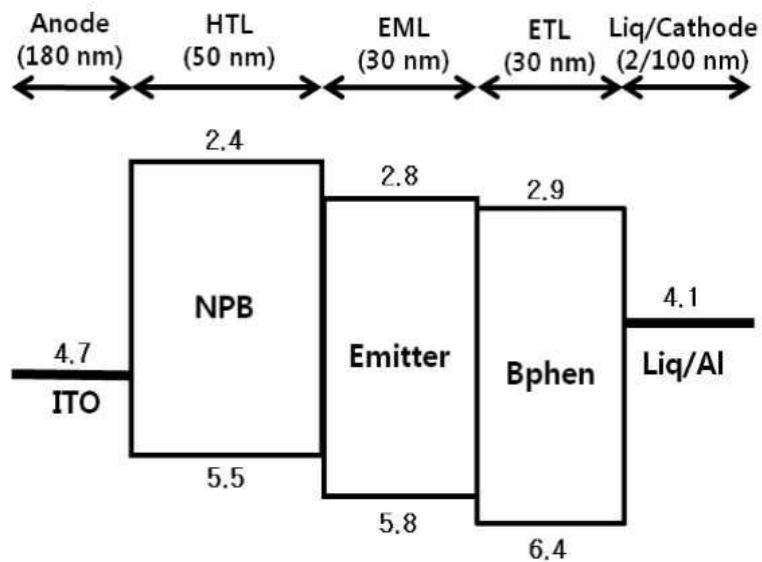
[0120]

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ ppm): 7.75 (m, 3H), 7.60 (t, 2H), 7.55 (d, 3H), 7.45 (s, 1H), 7.40 (m, 4H), 7.34 (m, 4H), 7.27 (m, 5H), 7.10 (d, 4H), 7.03 (d, 1H), 7.01 (m, 4H), 6.74 (d, 1H), 1.75 (m, 4H), 0.15 (t, 6H); APCI-MS (m/z): 741 [M]⁺

- [0122] 실험예 1: 유기 전계 발광 소자의 특성 측정
- [0123] 상기 실시예로부터 수득된 유기 발광 화합물을 청색 발광 재료로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.
- [0124] OLED 제조를 위해 ITO(indium tin oxide) 박막이 코팅된 유리 기재가 사용되었으며, 상기 유리 기재의 시트 저항은 $12 \Omega/\text{square}$ 이고 두께는 180 nm였다. ITO-코팅된 유리를 초음파 배스(bath)에서 아세톤, 메탄올 및 중류수의 순서대로 초음파 세척한 후, 이소프로판올에서 20 분 동안 방치하고 질소 가스 총을 이용하여 건조하였다. 상기 기재를 아르곤 분위기에서 산소 플라즈마로 처리하였다. 진공 증착 장비의 기판 폴더에 상기 ITO-코팅된 유리를 장착하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 넣었다. 챔버 내의 진공도가 5.0×10^{-7} Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 ITO기재 상에 50 nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다. 또한, 상기 진공 증착 장비 내에 상기 실시예에서 제조한 화합물 1 내지 3을 1.0 Å/sec 속도로 증발시켜 상기 정공 수송층 상에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이후에 비슷한 조건에서 Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)과 Liq(리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 30 nm와 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착하였다. 모든 유기 물질 및 금속은 높은 진공(5.0×10^{-7} Torr) 하에서 증착되었다. 그런 다음, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 100 nm 두께로 증착하여 소자를 제작하였다.
- [0125] 본 실험예에 따른 소자는 다음과 같은 순서로 제작되었다: ITO(180 nm)/ 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐(NPB, HTL)(50 nm)/ 청색 형광 소재 1-3(30 nm, EML)/ 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen, ETL)(30 nm)/ 리튬 퀴놀레이트(Liq)(2 nm)/ Al(100 nm).
- [0126] 상기 소자의 발광 특성 및 전계 발광(EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS1000A 분광 측광기를 이용하여 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0127] [표 1]
- | Material | V_{on}^a
[V] | $LE^{b/c}$
[cd/A] | $PE^{b/c}$
[lm/W] | $EQE^{b/c}$
[%] | EL^d
[nm] | CIE(x,y) ^d |
|----------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------|-----------------------|
| 실시예1 | 1 | 4.05
3.98 / 3.93 | 1.68 / 1.65 | 3.26 / 3.20 | 465 | (0.16, 0.19) |
| 실시예2 | 2 | 4.02
2.72 / 2.68 | 1.18 / 1.16 | 1.98 / 1.93 | 461 | (0.15, 0.17) |
| 실시예3 | 3 | 3.63
3.73 / 3.72 | 1.86 / 1.78 | 2.85 / 2.85 | 468 | (0.16, 0.21) |
- [0128] a. At 1 cd/m². b. Maximum value. c. At 20 mA/cm². d. At 8 V.
- [0130] 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 수도 있다.
- [0131] 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)	有机发光化合物，其制备方法和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020180013339A	公开(公告)日	2018-02-07
申请号	KR1020160096896	申请日	2016-07-29
[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		
[标]发明人	YOON SEUNG SOO 윤승수 KIM SE HYUN 김세현 KIM DONG YOUNG 김동영 JEONG SUJIN 정수진 CHO SEOKWON 조석원 KIM DAEUN 김다은 KANG JISU 강지수 KIM CHANGMIN 김창민 KIM YOUNG KWAN 김영관 LEE HO WON 이호원 LEE SONG EUN 이송은		
发明人	윤승수 김세현 김동영 정수진 조석원 김다은 강지수 김창민 김영관 이호원 이송은		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/66 C07C211/54 C07D209/82 C07D209/86 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07D209/86 C07C211/54 C07C13/66 H01L51/5012 H01L51/0072 H01L51/0054 H01L51/006 C09K2211/1029 C09K2211/1011		
代理人(译)	Hanseonhui		
其他公开文献	KR101879846B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光化合物，其制备方法，以及有机电致发光器件和含有该化合物的有机电致发光组合物。根据本发明的新型有机电致发光化合物提供了具有改进性能如稳定性和色纯度的新型蓝色发光材料。专利文献
1 : JP-A-10-2018-0013339

