



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0011348  
(43) 공개일자 2015년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07C 13/66 (2006.01)  
C07D 213/16 (2006.01) C07D 213/06 (2006.01)  
C07D 239/26 (2006.01) C07D 271/107 (2006.01)  
C07D 249/08 (2006.01) C07D 235/18 (2006.01)  
C07D 251/24 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7031329

(22) 출원일자(국제) 2013년06월05일

심사청구일자 2014년11월07일

(85) 번역문제출일자 2014년11월07일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2013/076758

(87) 국제공개번호 WO 2013/182046

국제공개일자 2013년12월12일

(30) 우선권주장

201210185154.3 2012년06월06일 중국(CN)

(71) 출원인

광둥 어글레이어 압토일렉트라닉 머티어리얼즈 컴퍼니 리미티드

중국, 광둥 프로빈스, 불산 시티, 수운쯔 디스트릭트, 다량 스트리트, 쓰청 이스트 로드, 넘버 3, 룸 501-507

베이징 어글레이어 테크놀로지 디벨롭먼트 컴퍼니 리미티드

중국 100085, 베이징 하이텐 디스트릭, 인포메이션 로드, 넘버 26, 룸 820

(72) 발명자

황 진하이

중국 100085, 베이징 하이텐 디스트릭, 상디, 인포메이션 로드, 넘버 26, 룸 820

다이 레이

중국 100085, 베이징 하이텐 디스트릭, 상디, 인포메이션 로드, 넘버 26, 룸 820

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이정현

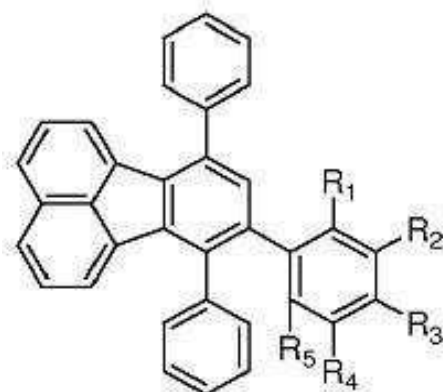
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 유기 전자재료와 유기전기 발광소자

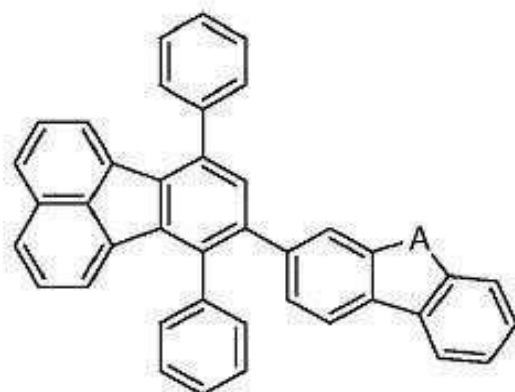
(57) 요약

본 발명은 유기 전기발광재료와 유기전기 발광소자에 관한 것으로서, 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 구조를 가지고 있다. 본 발명의 유기전기 발광소자는 플루오란젠기(fluoranthene group)를 함유한 화합물을 전자 수송재료로 삼기 때문에 전자 수송과 주입 능력이 비교적 우수할 뿐만 아니라 열 안정성과 피막형성력이 우수하여, 유기 전기 발광소자 효율을 향상시키는 동시에 소자의 사용수명도 개선되었다. 또한, 본 발명의 유기전기 발광소자는 플루오란젠기를 함유한 화합물을 인광의 호스트 재료로 채택하였으며, 삼중항 상태 에너지 등급이 비교적 높을 뿐만 아니라 전자 수송 성능이 우수하여 발광층 내의 전자 수량을 효과적으로 향상시켜 소자의 효율을 개선할 수 있다.

대표도



(I)



(II)

(72) 발명자

**천 진신**

중국, 광둥 프로빈스, 불산 시티, 수은쯔 디스트릭  
트, 다량 스트리트,쯔성 이스트 로드, 넘버 3, 룸  
501-507

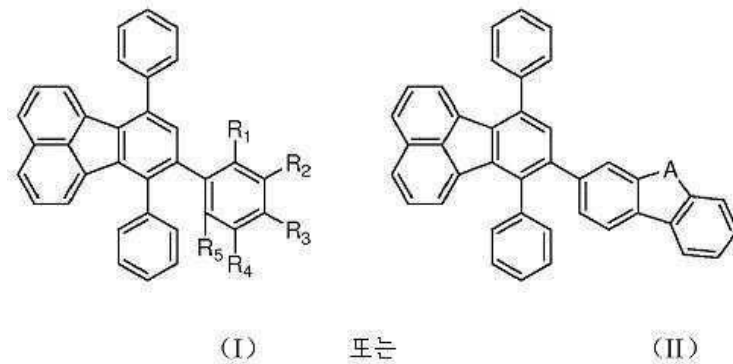
**차이 리페이**

중국 100085, 베이징 하이뎨 디스트릭, 상디, 인포  
메이션 로드, 넘버 26, 룸 820

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1



상기 화학식 (I) 또는 (II)를 구비하고 있고;

여기에서,

상기  $R_1$ - $R_5$  중 임의의 네 개는 수소이고, 다른 하나는 C1-C6 알케닐 알킬기(alkenyl alkyl group), C7-C24의 아릴기(aryl group), 하나 또는 다수 개의 N, O, S에서 선택한 치환 또는 미치환의 아로마틱 링, 트리아로마틱 오가노실릴(triaromatic organosilyl), 디아릴아민(diarylamine), 디아로마틱 포스포소소(diaromatic phosphoroso), 아로마틱 카르보닐(aromatic carbonyl), 아릴술폰에닐(arylsulfonyl)이고;

상기  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_5$ 는 수소이고, 상기  $R_2$ ,  $R_4$ 는 각각 독립적으로 C1-C6 알킬기, C6-C24의 아릴기, 하나 또는 다수 개의 N, O, S에서 선택한 아로마틱 링, 트리아로마틱 오가노실릴, 디아릴아민, 디아로마틱 포스포소소, 아로마틱 카르보닐, 아릴술폰에닐이고;

상기 A는 독립적으로  $C(R_6)_2$ ,  $N(R_7)$ , S, O,  $P(R_8)$ ,  $S(O)_2$  또는  $B(R_9)$ 를 나타내고, 상기  $R_6$ - $R_9$ 는 독립적으로 수소, 네온, C1-C6 알킬기, 페닐기(phenyl group), C1-C6 알킬 페닐기, 하나 또는 다수 개의 N, O, S에서 선택한 헤테로아릴기(heteroaryl group)를 나타내거나 또는 상기 두 개의  $R_6$ 과 C 사이에 고리 형태 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

여기에서 상기  $R_1$ - $R_5$  중 임의의 네 개는 수소이고, 다른 하나는 플루오렌닐기(fluorenyl group), 알킬기 또는 페닐기 또는 나프틸기(naphthyl group) 치환의 5원 또는 6원 헤테로사이클 아로마틱기(heterocycle aromatic group), 디페닐 아미노(diphenyl amino), 페닐나프탈렌 아미노(phenylnaphthalene amino), 트리페닐 오가노실릴(triphenyl organosilyl), 디페닐 포스핀옥사이드(diphenyl phosphine oxide), 페닐 카보닐(phenyl carbonyl), 페닐 술폰에닐(phenyl sulfonyl)인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료.

### 청구항 3

제 2항에 있어서,

여기에서 상기 5원 또는 6원 헤테로사이클 아로마틱기는 카르바졸릴기(carbazolyl group), 피리미디닐(pyrimidinyl), 피리딜(pyridyl), 티아졸릴(thiazolyl), 트리아졸(triazole), 트리아진(triazine)인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료.

### 청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 플루오레닐기가 9,9-디메틸 플루오레닐(dimethyl fluorenyl), 9,9-디페닐 플루오레닐기 또는 스피로 플루오레닐인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료.

#### 청구항 5

제 2항 내지 제 4항 중 어느 한 항 있어서,

상기  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ 가 수소인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료.

#### 청구항 6

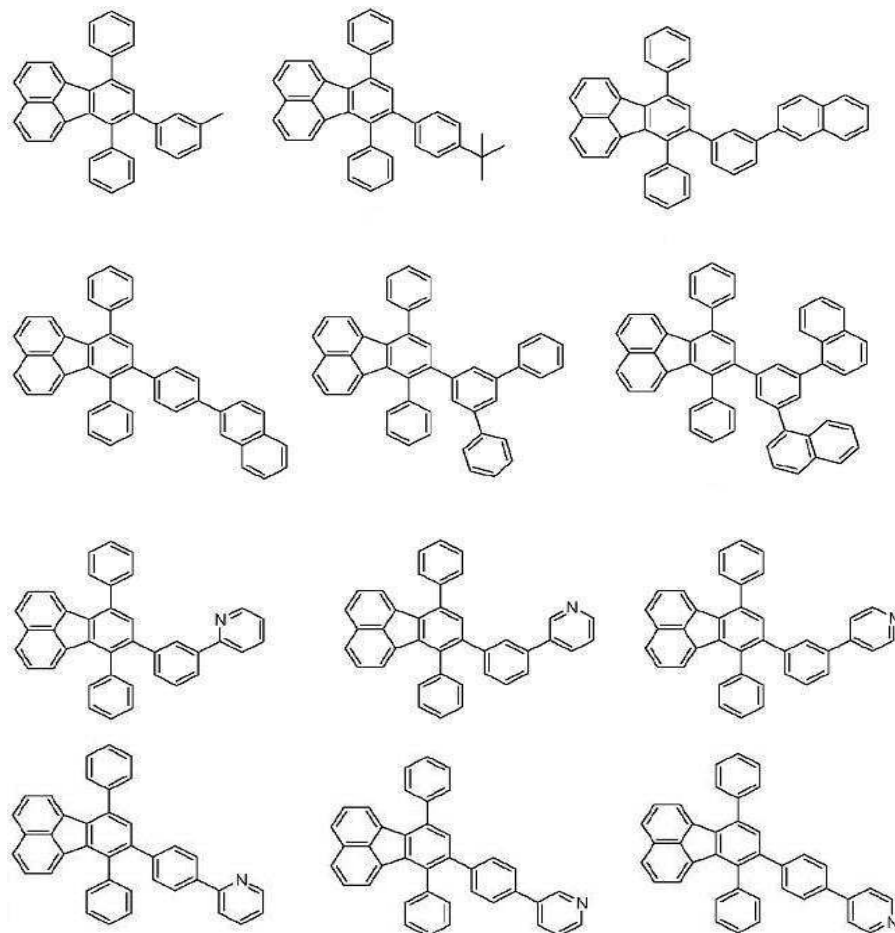
제 1항에 있어서,

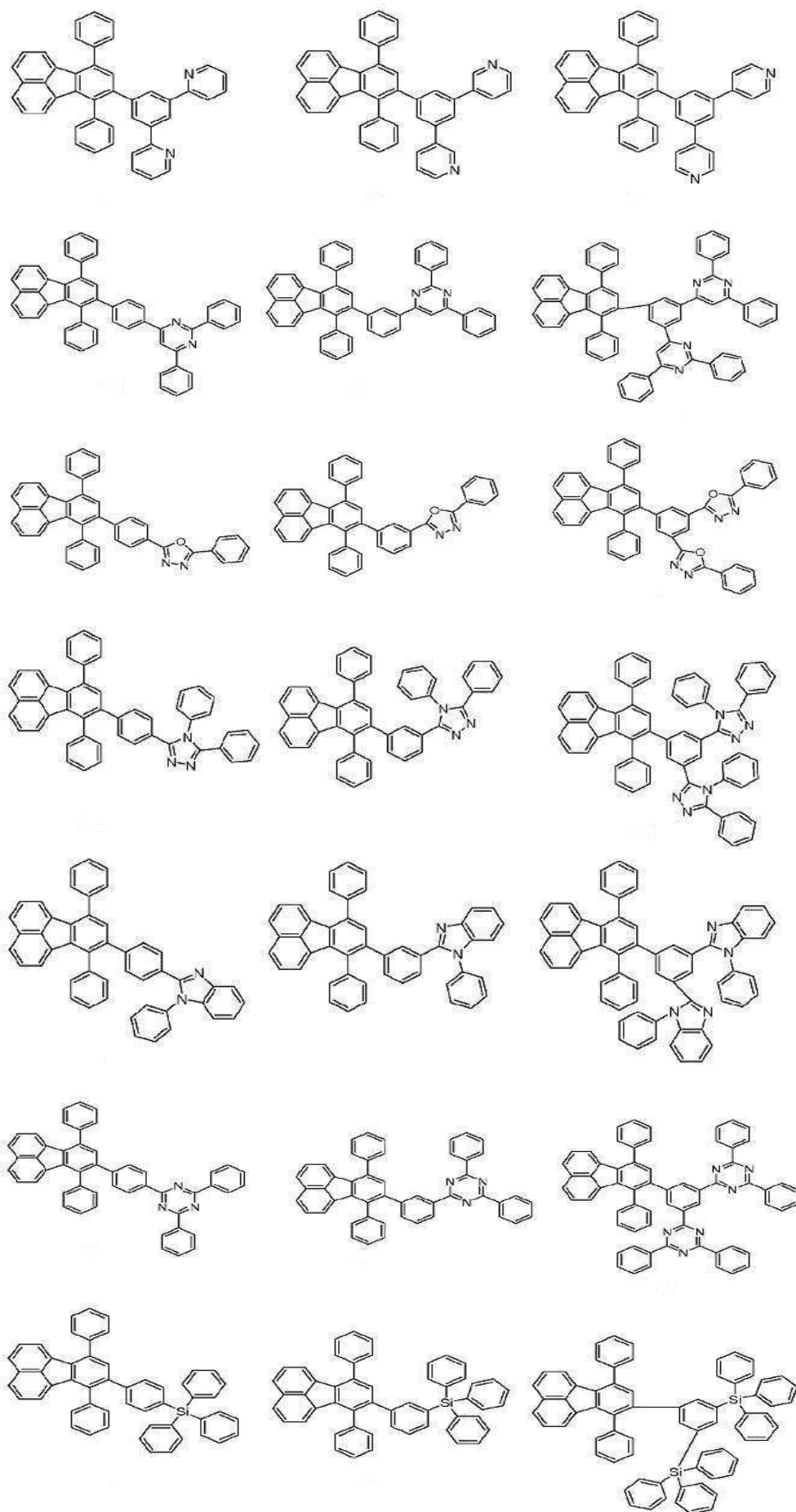
여기에서 상기 A가  $C(R_6)_2$ ,  $N(R_7)$ , S, O,  $S(O)_2$ 이고, 상기  $R_6$ - $R_7$ 은 독립적으로 수소, 메틸, 페닐 또는 메틸페닐(methylphenyl)이며, 또는 상기  $R_6$ 와 C 사이에 5원 고리형 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전자 발광 재료.

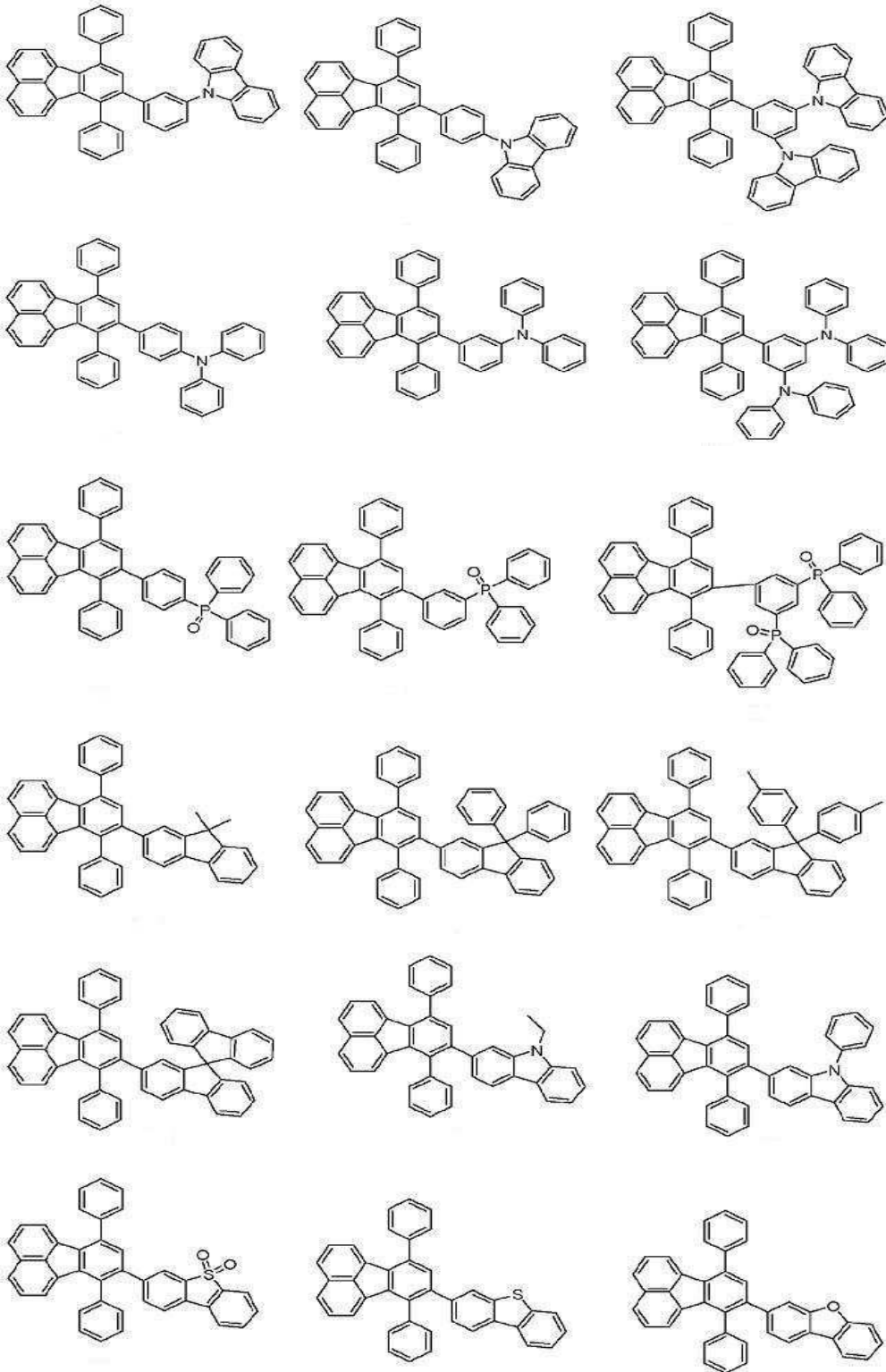
#### 청구항 7

제 1항에 있어서,

화학식이





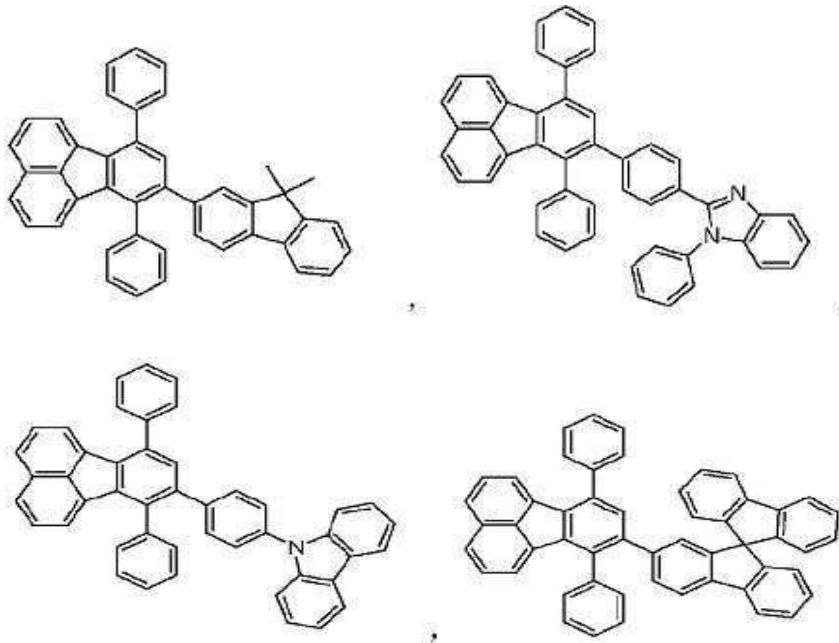


인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료.

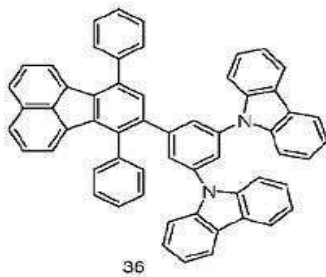
#### 청구항 8

제 1항에 있어서,

화학식이



또는



인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료.

#### 청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기의 유기전자재료의 유기전자 발광소자.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서,

정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층을 포함하고, 여기에서 상기 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 유기 전자재료가 상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층, 상기 발광층, 상기 전자 수송층 및 상기 전자 주입층 중의 어느 한 층 또는 다수 층의 재료인 것을 특징으로 하는 유기전자 발광소자.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 유기 전자재료가 상기 전자 수송층의 재료인 것을 특징으로 하는 유기전자 발광소자.

#### 청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 발광층은 호스트 재료와 게스트 재료를 포함하고, 여기에서 상기 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 유기 전자재료는 상기 발광층에서 홍색인광의 호스트 재료인 것을 특징으로 하는 유기전자 발광소자.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서,

여기에서 상기 게스트 재료가 유기 이리듐 화합물 또는 유기 플래티나 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전자 발광소자.

#### 청구항 14

제 12항 또는 제 13항에 있어서,

상기 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 유기 전자재료가 상기 전자 수송층의 재료인 것을 특징으로 하는 유기전자 발광소자.

### 명세서

#### 기술분야

[0001]

본 발명은 새로운 유기 전기발광재료에 관한 것으로서, 진공증착을 통하여 필름으로 침전시키고 전자 수송재료와 인광(phosphorescent) 호스트 재료로서 OLED에 응용하는 유기전기 발광소자 디스플레이 기술 분야에 속한다.

#### 배경기술

[0002]

유기전기 발광소자는 새로운 디스플레이 기술로서, 자체발광하고 시야각이 넓으며 전력소모가 적고 효율성이 높으며, 얇으면서 색채가 풍부하고 반응속도가 빠르며 적용온도가 광범위하고 구동전압이 낮으며, 플렉시블 투명 디스플레이 패널을 제작할 수 있고 친환경적인 것 외에도 다양한 장점을 가지고 있다. 따라서 유기전기 발광소자 기술은 평면 모니터와 차세대 조명에 응용할 수 있으며, LCD 백라이트로도 사용할 수 있다. 1987년부터 코닥(Kodak)의 탕(Tang) 등은 진공 필름 증착 기술을 이용하여  $\text{Alq}_3$ (tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium)를 발광층으로 삼고, 트리페닐아민(triphenylamine) 유도체를 정공 수송층으로 제작한 샌드위치 타입의 이중층 소자를 선보였는데, 이는 10V의 구동전압에서 발광 밝기가  $1000\text{cd/m}^2$ (Tang C. W., Vanslyke S. A. Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913-916)에 달한다. 상기의 혁신적인 성과는 IT를 비롯한 업계로부터 큰 주목을 받았으며, 유기 전기 발광 연구와 응용에 대한 열풍을 일으키는 계기가 되었다. 이후 1989년 호스트 및 게스트 기술의 발명으로 인해 유기전기 발광소자의 발광효율과 작업수명이 크게 향상되었다. 1998년, 포레스트(Forrest) 등은 전기 인광 현상을 발견했으며, 유기전기 발광양자 효율이 25%보다 낮다는 이론적 한계치를 뛰어넘어 100%(Baldo M. A., Forrest S. R. Et al, Nature, 1998, 395, 151-154)까지 끌어올렸다. 이는 유기 전기발광 연구에 새로운 시대를 열었으며 관련 연구 분야를 더욱 확장시켰다.

[0003]

전형적인 삼층 유기전기 발광소자에는 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함한다. 상기 소자의 전자 수송층에는 전통적으로  $\text{Alq}_3$ 가 사용되는데, 피막형성력과 열 안정성은 우수하나 녹색광이 아주 강하고 전자 이동도가 비교적 낮아 대량 생산 및 활용에 어려움이 있다. 이후 TPBI, BCP, Bphen 등과 같이 우수한 성능을 가진 전자 수송재료가 유기전기 발광소자에 광범위하게 사용되었다. 종래의 발광층 재료는 기본적으로 형광 발광재료와 인광 발광재료의 두 가지 유형으로 분류되는데 종종 호스트 및 게스트 도핑 기술을 채택한다.

[0004]

CBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl)는 높은 효율 및 높은 삼중항 상태 에너지 등급의 인광 호스트 재료로서, CBP를 호스트 재료로 삼을 경우 삼중항 상태 에너지가 순조롭게 인광 발광재료로 이동하기 때문에 고효율의 적색광과 녹색광 재료를 만들어 낸다. 그러나 상기와 같은 대표성을 띄는 호스트 재료는 종종 상기 안정성과 제조하여 획득한 수명이 짧다는 단점으로 인해 그 사용이 제한적이다.

[0005]

비록 20년이라는 시간동안 유기전기 발광소자가 이미 큰 진보와 발전을 이루면서 유기 재료 역시 끊임없이 개선되어 왔다. 그러나 대중화 수요에 부합하고 소자 효율이 우수하며 수명이 길고 우수한 성능과 안정성을 가진 재료는 아주 드물었다.

[0006]

플루오란텐(fluoranthene) 전기발광재료는 광범위하게 사용되며 전자 수송재료, 정공 수송재료, 발광재료로 사



용할 수 있으나, 종래의 문헌자료에서는 소자의 성능을 상세하게 설명하고 있지 않거나 소자의 효율과 안정성이 비교적 낮은 것으로 알려져 있는데, 본 발명은 플루오란텐을 기반으로 일련의 새로운 화합물을 발명하여 유기전기 발광소자에 활용하고 있다.

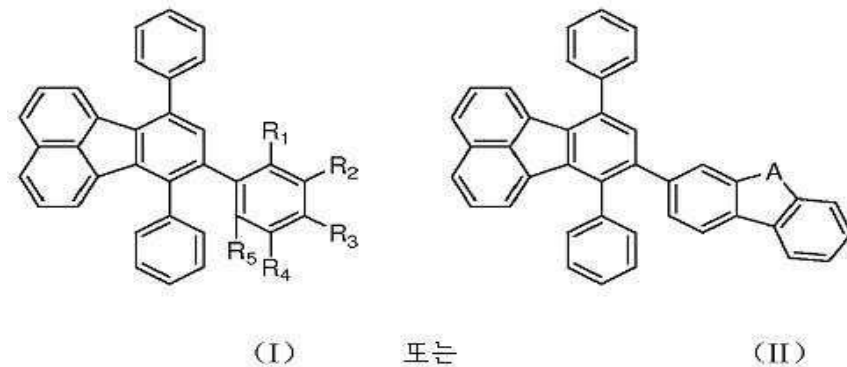
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 고효율의 새로운 유기 전자수송과 인광 호스트 재료의 합성 및 소자에서의 응용에 관한 것으로서, 고효율의 유기전기 발광소자와 제조방법을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에서 설명하는 유기 전자재료는 화학식 I 또는 화학식 II의 화학구조식을 가지고 있다.



[0009]

[0010]

[0011] 상기  $R_1$ - $R_5$  중 임의의 네 개는 수소이고, 다른 하나는 C1-C6 알케닐 알킬기(alkenyl alkyl group), C7-C24의 아릴기(aryl group), 하나 또는 다수 개의 N, O, S에서 선택한 치환 또는 미치환의 아로마틱 링, 트리아로마틱 오가노실릴(triaromatic organosilyl), 디아릴아민(diarylamine), 디아로마틱 포스포소(diaromatic phosphorus), 아로마틱 카르보닐(aromatic carbonyl), 아릴설폰에닐(arylsulfonyl)이고; 또는

[0012] 상기  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_5$ 는 수소이고, 상기  $R_2$ ,  $R_4$ 는 각각 독립적으로 C1-C6 알킬기, C6-C24의 아릴기, 하나 또는 다수 개의 N, O, S에서 선택한 아로마틱 링, 트리아로마틱 오가노실릴, 디아릴아민, 디아로마틱 포스포소, 아로마틱 카르보닐, 아릴설폰에닐이고;

[0013] 상기 A는 독립적으로  $C(R_6)_2$ ,  $N(R_7)$ , S, O,  $P(R_8)$ ,  $S(O)_2$  또는  $B(R_9)$ 를 나타내고, 상기  $R_6$ - $R_9$ 는 독립적으로 수소, 네온, C1-C6 알킬기, 페닐기(phenyl group), C1-C6 알킬 페닐기, 하나 또는 다수 개의 N, O, S에서 선택한 헤테로아릴기(heteroaryl group)를 나타내거나 상기 두 개의 상기  $R_6$ 과 C 사이에 고리 형태 구조를 형성한다.

[0014] 바람직하게는 상기  $R_1$ - $R_5$ 는 바람직하게는 플루오레닐(fluorenyl group), C1-C4 알킬기 또는 페닐기 또는 나프틸기(naphthyl group) 치환의 5원 또는 6원 헤테로사이클 아로마틱기(heterocycle aromatic group), 디페닐 아미노(diphenyl amino), 페닐나프탈렌 아미노(phenylnaphthalene amino), 트리페닐 오가노실릴(triphenyl organosilyl), 디페닐 포스포핀옥사이드(diphenyl phosphine oxide), 페닐 카보닐(phenyl carbonyl), 페닐 설폰에닐(phenyl sulfonyl)이다.

[0015] 여기에서 상기 5원 또는 6원 헤테로사이클 아로마틱기는 카르바졸릴(carbazolyl group), 피리미디닐(pyrimidinyl), 피리딜(pyridyl), 티아졸릴(thiazolyl), 트리아졸(triazole), 트리아진(triazine)이다.

[0016] 상기 플루오레닐기는 9,9-디메틸 플루오레닐(dimethyl fluorenyl), 9,9-디페닐 플루오레닐기 또는 스피로 플루오레닐기이다.

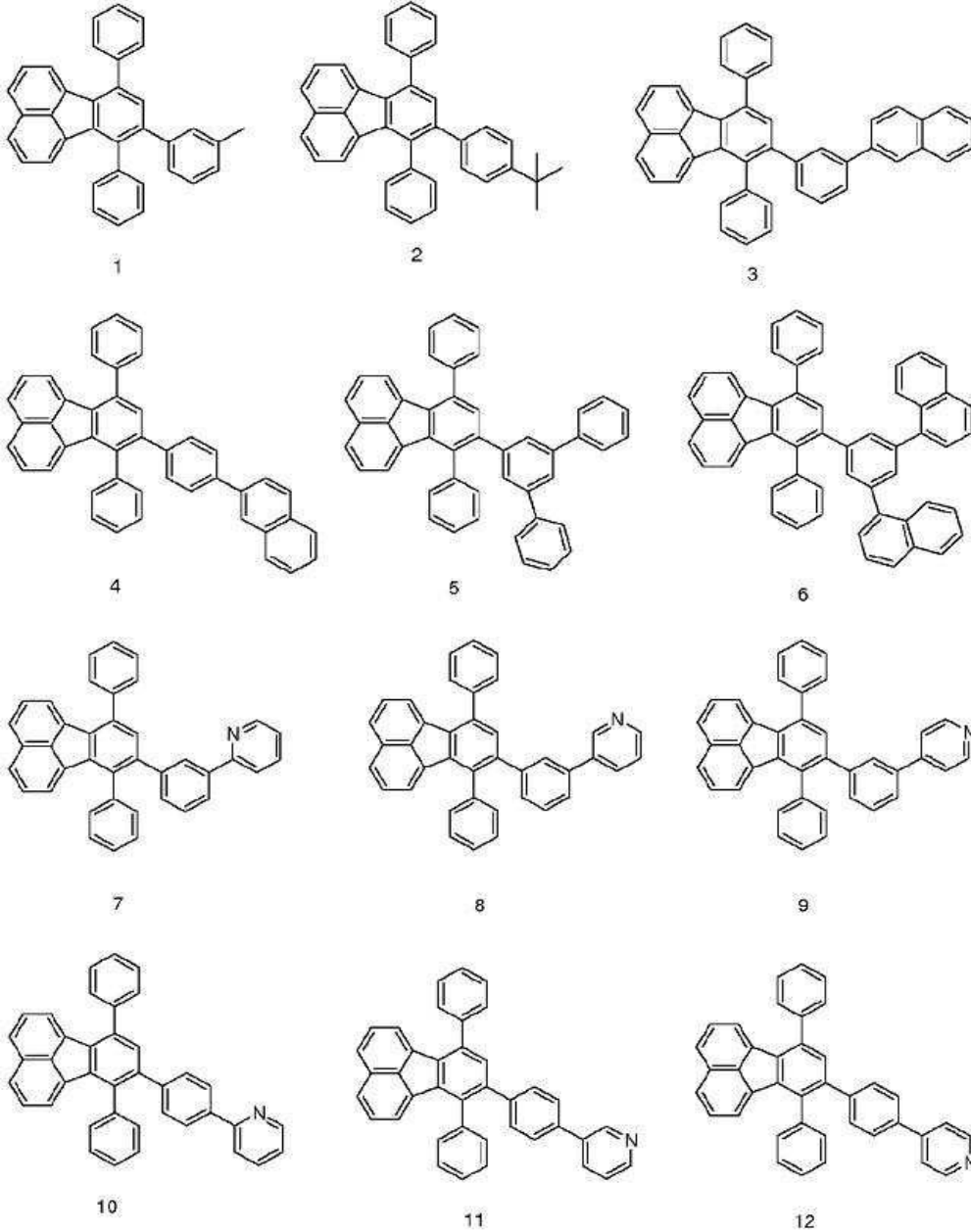
[0017] 상기  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ 는 수소이다.

[0018]

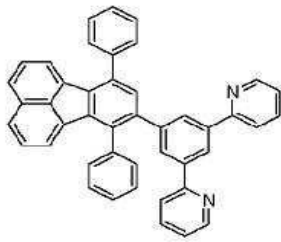
상기 A는 우선적으로  $C(R_6)_2$ ,  $N(R_7)$ , S, O,  $S(O)_2$ 이고, 상기  $R_6-R_7$ , 우선적으로 수소, 메틸, 페닐 또는 메틸페닐 (methylphenyl)이며, 상기  $R_6$ 와 C 사이에 5원 고리형 구조를 형성한다.

[0019]

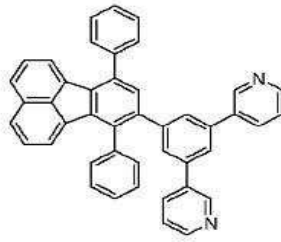
본 발명에 있어서 비교적 바람직한 화합물은 아래와 같으나 아래 내용은 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.



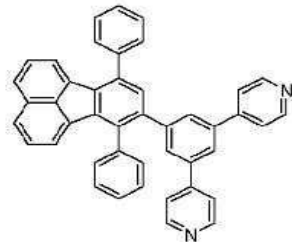
[0021]



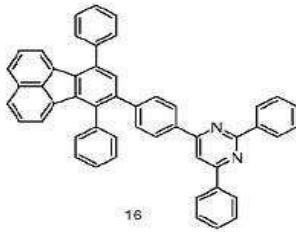
13



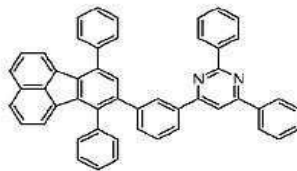
14



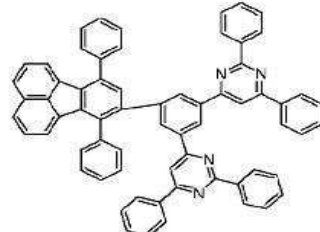
15



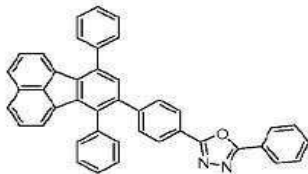
16



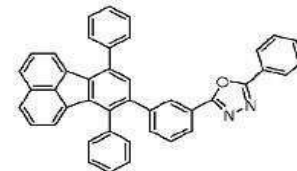
17



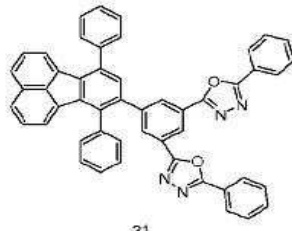
18



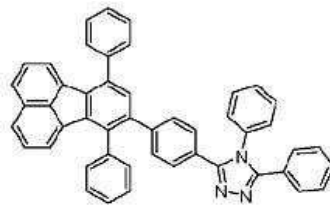
19



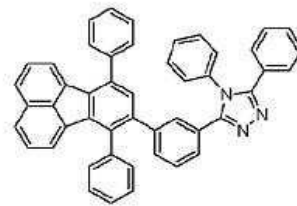
20



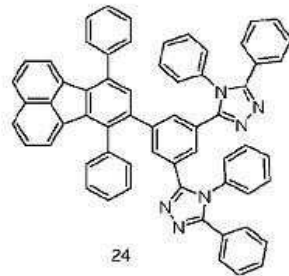
21



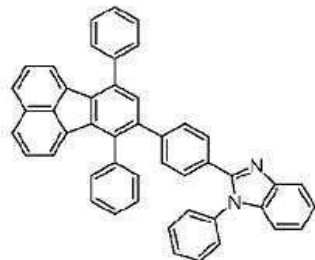
22



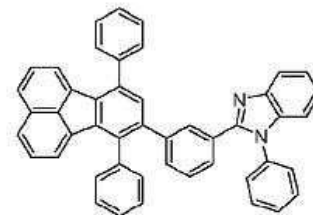
23



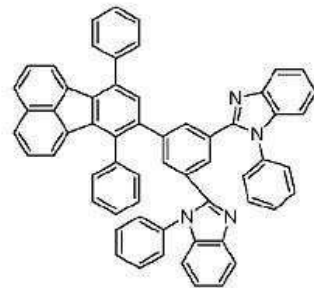
24



25



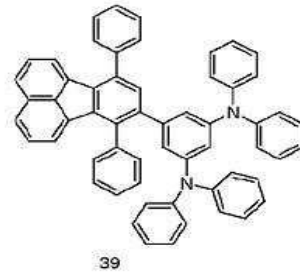
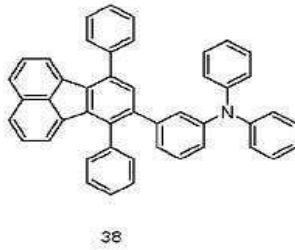
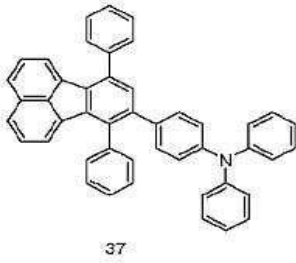
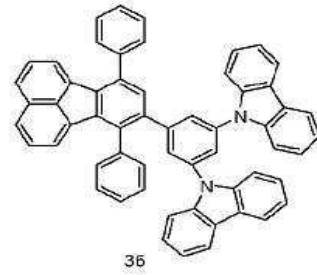
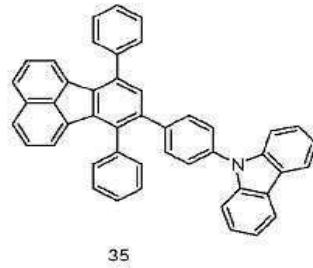
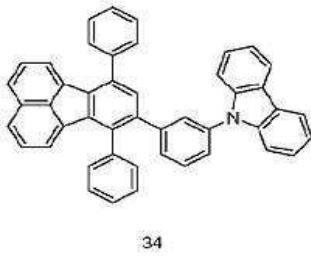
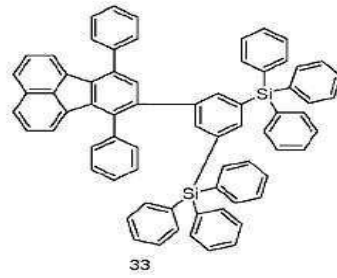
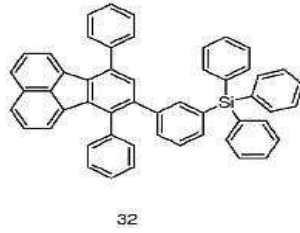
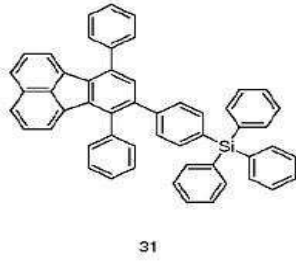
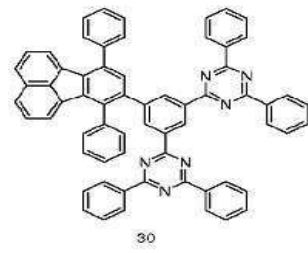
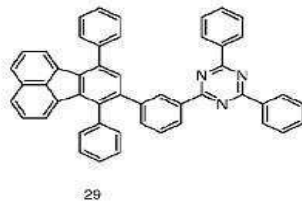
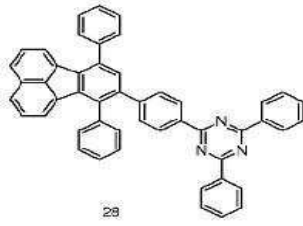
26

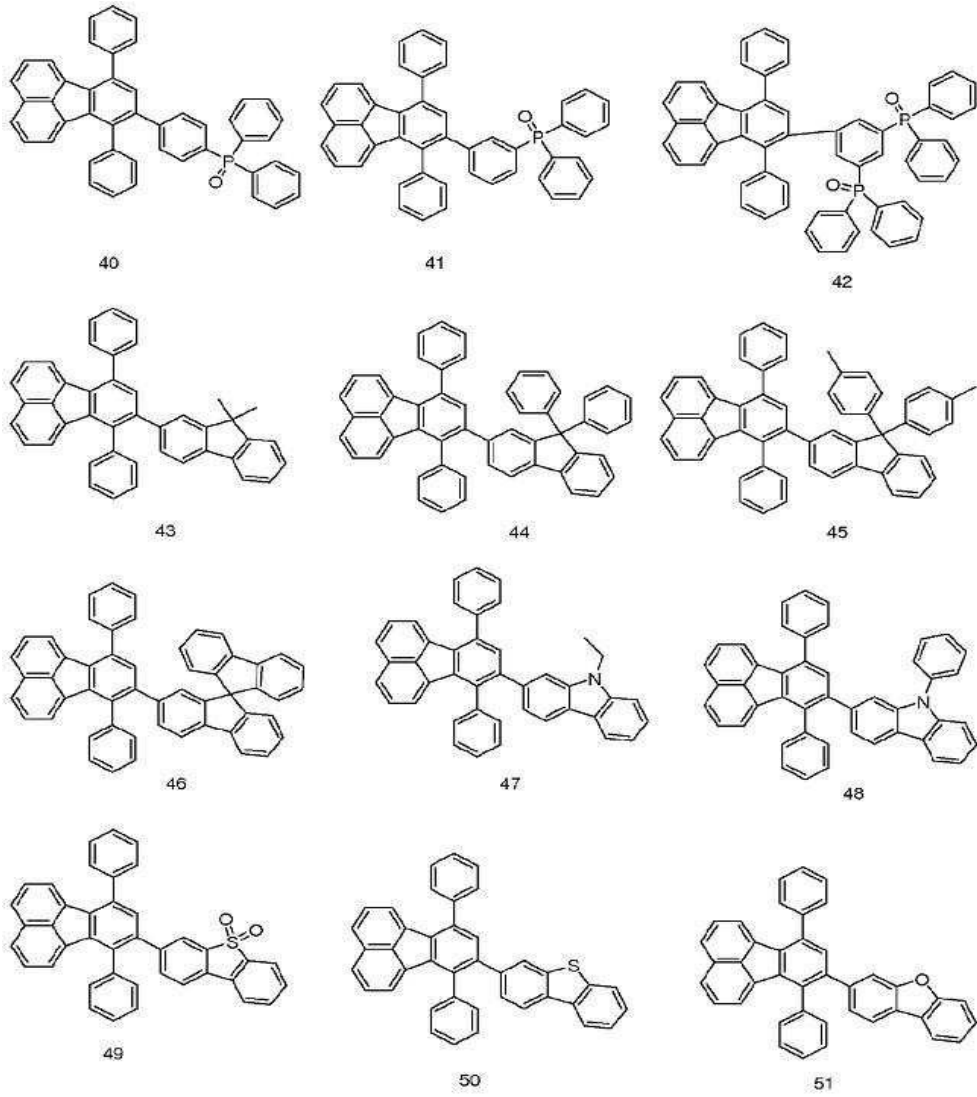


27

[0022]

[0023]

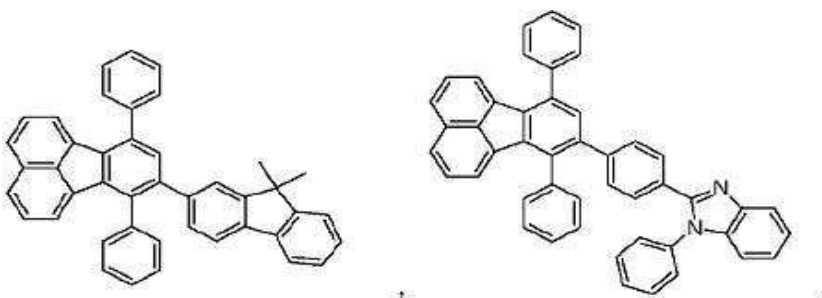




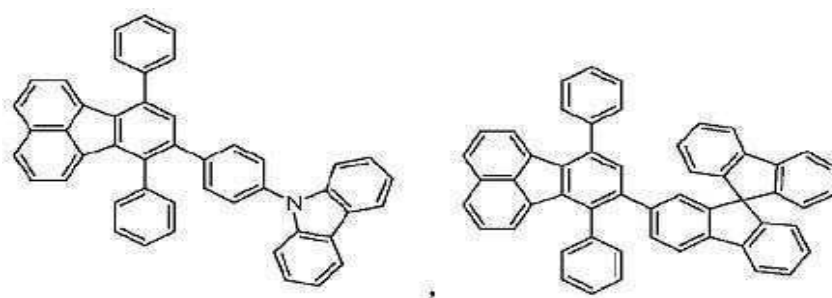
[0026]

[0027]

더욱 바람직하게는,

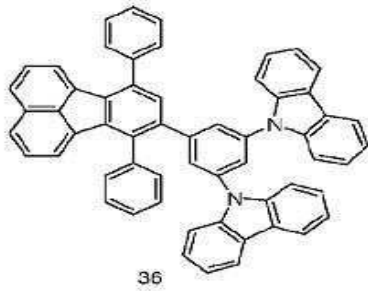


[0028]



[0029]

[0030] 또는



[0031]

[0032] 본 발명의 유기 전기발광소자는 기판을 포함하고, 상기 기판에 양극층을 형성하고, 상기 양극층에 순서대로 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층과 음극양극을 증착한다.

[0033] 상기 발광층은 형광 발광층 또는 인광 발광층으로 나뉠 수 있다.

[0034] 본 발명의 유기 전자발광소자의 한 실시예에 있어서, 본 발명의 화합물을 전자 수송재료로 이용하고;

[0035] 본 발명의 유기전자 발광소자의 다른 실시예에 있어서, 상기 화합물을 인광 호스트 재료로 사용하고, 게스트 재료는 바람직하게는 유기 이리듐 화합물과 유기 플래티나 화합물이며;

[0036] 본 발명의 유기 전자발광소자에 있어서, 상기 화합물을 인광 호스트 재료를 사용하고, 상기 화합물을 전자 수송층으로 이용한다.

### 발명의 효과

[0037] 본 발명의 유기전기 발광소자는 플루오란센기를 함유한 화합물을 이용하여 전자 수송재료로 삼기 때문에 비교적 높은 전자 수송과 주입 능력을 가지고 있을 뿐만 아니라 우수한 열 안정성과 피막형성력을 가지고 있으며, 유기 전기 발광소자 효율을 향상시키는 동시에 소자의 사용수명도 연장시켜 준다. 또한, 본 발명의 유기전기 발광소자는 플루오란센기의 화합물을 함유한 인광으로 삼는 호스트 재료이기 때문에 삼중항 상태 에너지 등급이 비교적 높고 전자 수송 성능이 우수하여 발광층 내의 전자 수량을 효과적으로 향상시키고 소자의 효율성을 높여준다.

### 도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 소자 구조도;

도 2는 화합물(46)의  $^1\text{H}$  NMR 도면;

도 3은 화합물(36)의  $^1\text{H}$  NMR 도면;

도 4는 화합물(46)의 DSC 도면.

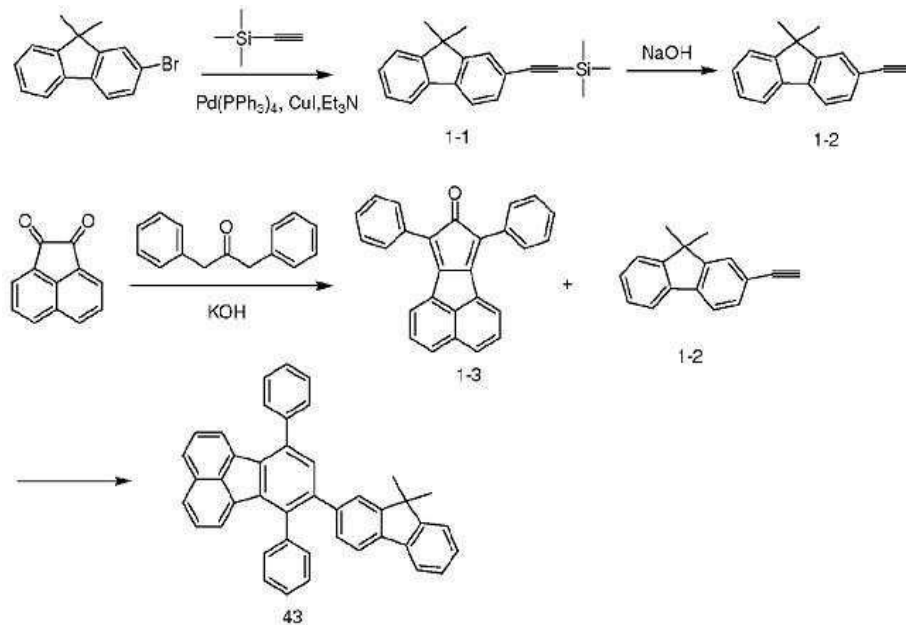
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 아래 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.



[0040]

실시예 1: 화합물(43) 합성



[0041]

[0042]

중간체(1-1)의 합성

[0043]

가열 플라스크에 7.5g 2-브롬-9,9-디메틸-플루오레닐, 0.15g 아이오딘화구리(cuprous iodide), 0.3g 테트라키스(트리페닐포스파인)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)을 첨가한 후, 트리에틸아민(triethylamine)을 첨가하여 질소 가스를 주입하고, 교반하여 충분히 용해한 후, 10ml TMSA(trimethylsilylacetylene)를 첨가하여, 12시간 환류 반응시킨다. 용매를 감압 제거한다. 물을 첨가하고, 에테르를 이용하여 3회 추출하며, 유기상을 합병하고, 포화식염수를 이용하여 3회 세척한 후 건조하여 추출 여과하며, 농축하여 6.8g 제품을 획득하며 수율은 85%이다.

[0044]

중간체(1-2)의 합성

[0045]

가열 플라스크에 45ml 메틸알코올, 50ml 디클로로메탄(dichloromethane), 5g 수산화칼륨, 6.8g 중간체(1-1)을 첨가하고, 질소 가스를 주입한 후 교반하여 1시간 동안 반응시킨다. 여과하여 무기염과 유기 용매를 제거하고, 여과 케이크는 메틸알코올로 재결정하여 4.2g을 획득하며 수율은 82%이다.

[0046]

중간체(1-3)의 합성

[0047]

4목(four-neck) 가열 플라스크에 84g 아세나프테온(acenaphthenone), 72.8g 1,3-디페닐아세톤(diphenylacetone), 600ml 에탄올, 56g 수산화칼륨을 첨가하고, 교반하여 질소 가스를 주입하며, 2시간 환류하여 실온에서 냉각하고, 여과한 후 여과 케이크는 에탄올로 2회 세정하여 130g 흑색 고체를 획득하며 수율은 91%이다.

[0048]

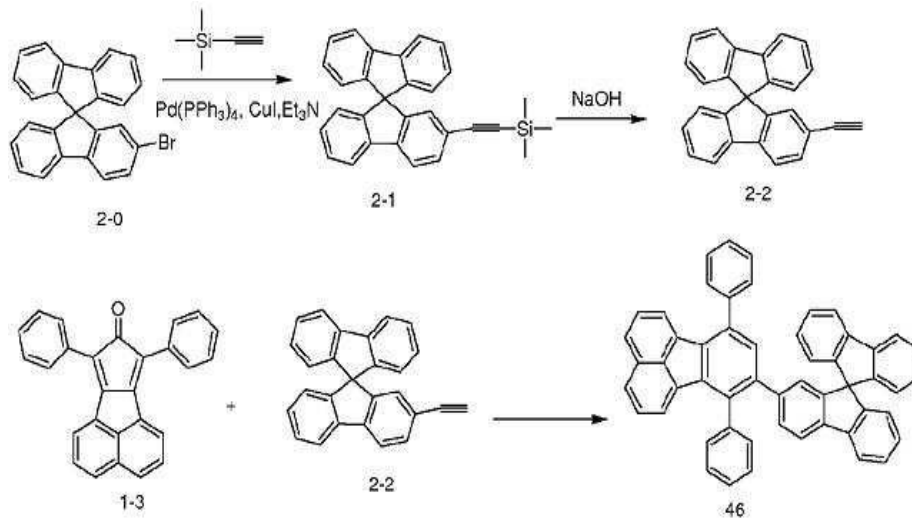
화합물(43)의 합성

[0049]

4목 가열 플라스크에 4.2g 중간체(1-2)와 6.3g 중간체(1-3), 60ml 디페닐에테르(diphenyl ether)를 첨가하고, 교반하여 질소 가스를 10분간 주입하며, 12시간 동안 가열 및 환류한 후, 냉각 및 여과하고, 여과 케이크는 초산에스테르(acetate ester)를 이용하여 가열 및 환류하며, 냉각 및 여과하여 6.5g 담황색 고체를 획득하며 수율은 66%이다.  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ )은 7.56-7.74(m, 9H), 7.21-7.44(m, 14H), 7.76-7.70(m, 1H), 1.27(s, 6H)이다. MALDI-TOF-MS $m/z$  계산값  $\text{C}_{43}\text{H}_{30}$ 은 546.2이고, 실측값[M $^+$ ]은 546.5이다.

[0050]

실시예 2: 화합물(46)의 합성



[0051]

[0052]

중간체(2-1)의 합성

[0053]

가열 플라스크에 8.0g 중간체(2-0), 0.15g 아이오딘화구리, 0.3g 테트라키스(트리페닐포스파인)팔라듐을 첨가한 후, 트리에틸아민을 첨가하여 질소 가스를 주입하고, 교반하여 충분히 용해한 후, 10ml TMSA를 첨가하여 12시간 환류 반응시킨다. 용매를 감압 제거한다. 물을 첨가하고, 에테르를 이용하여 3회 추출하고 유기상을 합병하고, 포화식염수를 이용하여 3회 세척한 후 건조하여 추출여과하고, 농축하여 6.8g 상품을 획득하며 수율은 83%이다.

[0054]

중간체(2-2)의 합성

[0055]

가열 플라스크에 45ml 메틸알코올, 50ml 디클로로메탄, 5g 수산화칼륨, 7g 중간체(2-1)을 첨가하고 질소 가스를 주입한 후 교반하여 1시간 동안 반응시킨다. 여과하여 무기염과 유기 용매를 제거하고, 여과 케이크는 메틸알코올로 재결정하여 4.0g을 획득하며 수율은 70%이다.

[0056]

화합물(46)의 합성

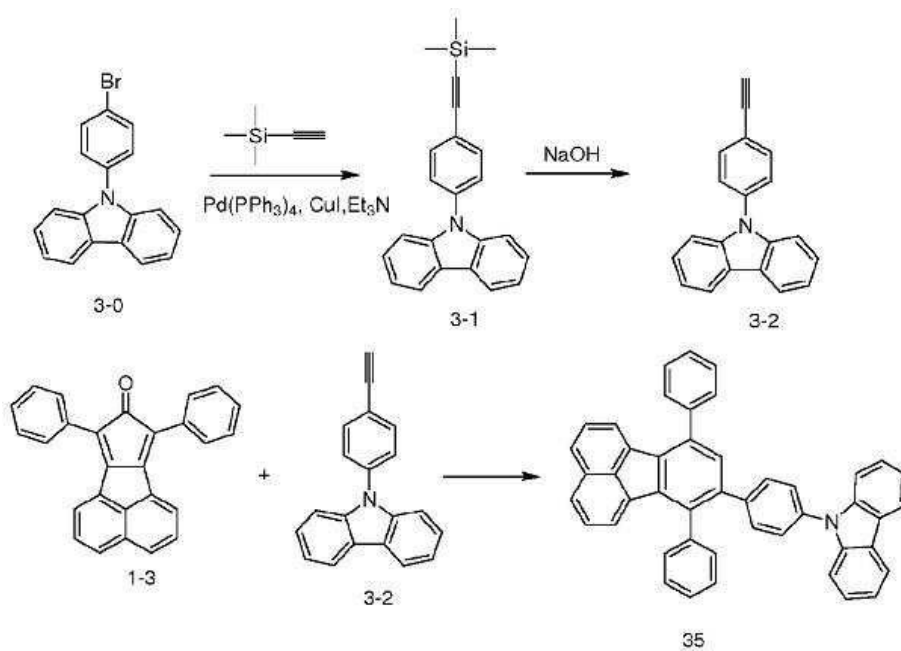
[0057]

4목 가열 플라스크에 4.0g 중간체(2-2)와 4.2g 중간체(1-3), 60ml 디페닐에테르를 첨가하고, 교반하여 질소 가스를 10분간 주입하며, 12시간 동안 가열 및 환류한 후, 냉각 및 여과하고, 여과 케이크는 초산에스테르를 이용하여 가열 및 환류하며, 냉각 및 여과하여 7.0g 담황색 고체를 획득하며 수율은 89%이다.  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ )은 7.61-7.79(m, 8H), 7.47-7.52(m, 3H), 7.32-7.36(m, 5H), 7.20-7.24(m, 3H), 7.02-7.14(m, 8H), 6.56-6.65(m, 4H), 6.49(s, 1H)이다. 도 2에서 도시하는 바와 같다. MALDI-TOF-MS $m/z$  계산값  $\text{C}_{53}\text{H}_{32}$ 은 668.3이고, 실험값[M $^+$ ]은 668.5이다.



[0058]

실시예 3: 화합물(35)의 합성



[0059]

[0060]

중간체(3-1)의 합성

[0061]

가열 플라스크에 7.7g 중간체(3-0), 0.15g 아이오딘화구리, 0.3g 테트라키스(트리페닐포스파인)팔라듐을 첨가한 후, 트리에틸아민을 첨가하여 질소 가스를 주입하고, 교반하여 충분히 용해한 후, 10ml TMSA를 첨가하여 12시간 환류 반응시킨다. 용매를 감압 제거한다. 물을 첨가하고, 에테르를 이용하여 3회 추출하며, 유기상을 합병하고, 포화식염수를 이용하여 3회 세척한 후 건조하여 추출 여과하며, 농축하여 6.8g 상품을 획득하며 수율은 67%이다.

[0062]

중간체(3-2)의 합성

[0063]

가열 플라스크에 45ml 메틸알코올, 50ml 디클로로메탄, 5g 수산화칼륨, 5.5g 중간체(3-1)을 첨가하고, 질소 가스를 주입한 후 교반하여 1시간 동안 반응시킨다. 여과하여 무기염과 유기 용매를 제거하고, 여과 케이크는 메틸알코올로 재결정하여 4.11g을 획득하며 수율은 95%이다.

[0064]

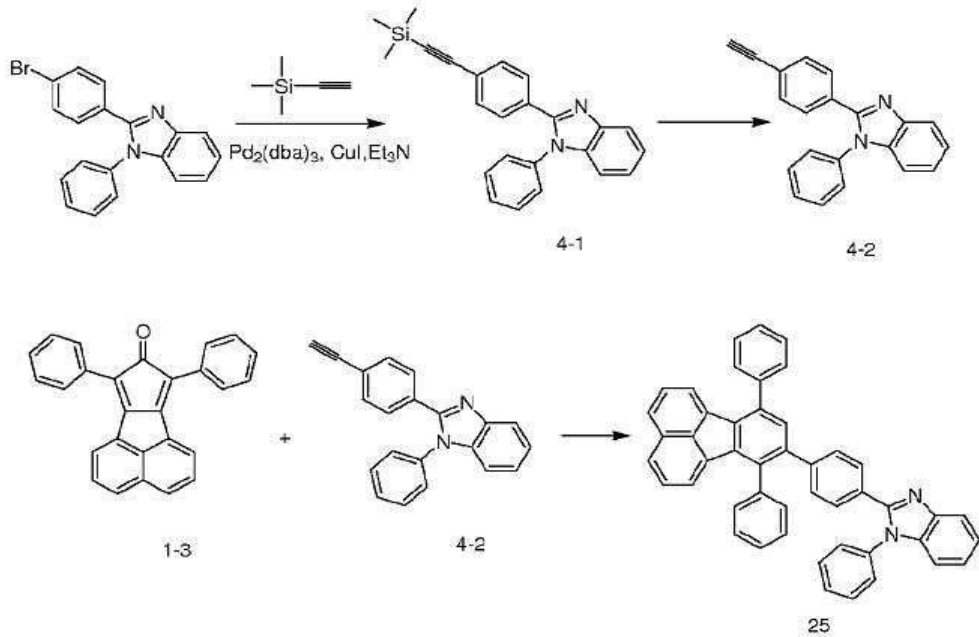
화합물(35)의 합성

[0065]

4목 가열 플라스크에 4.0g 중간체(3-2)와 5.5g 중간체(1-3), 60ml 디페닐에테르를 첨가하고, 교반하여 질소 가스를 10분간 주입하며, 12시간 동안 가열 및 환류한 후, 냉각 및 여과하고, 여과 케이크는 초산에스테르를 이용하여 가열 및 환류하며, 냉각 및 여과하여 4.5g 담황색 고체를 획득하며 수율은 49%이다.  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ )은 8.12-8.13(d,  $J = 7.6\text{Hz}$ , 2H), 7.44-7.77(m, 4H), 7.52-7.60(m, 3H), 7.25-7.45(m, 19H), 6.69-6.81(d,  $J = 7.2\text{Hz}$ , 1H)이다. MALDI-TOF-MS $m/z$  계산값  $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}$ 은 595.2이고, 실측값[M $^+$ ]은 595.4이다.

[0066]

실시예 4: 화합물(26) 합성



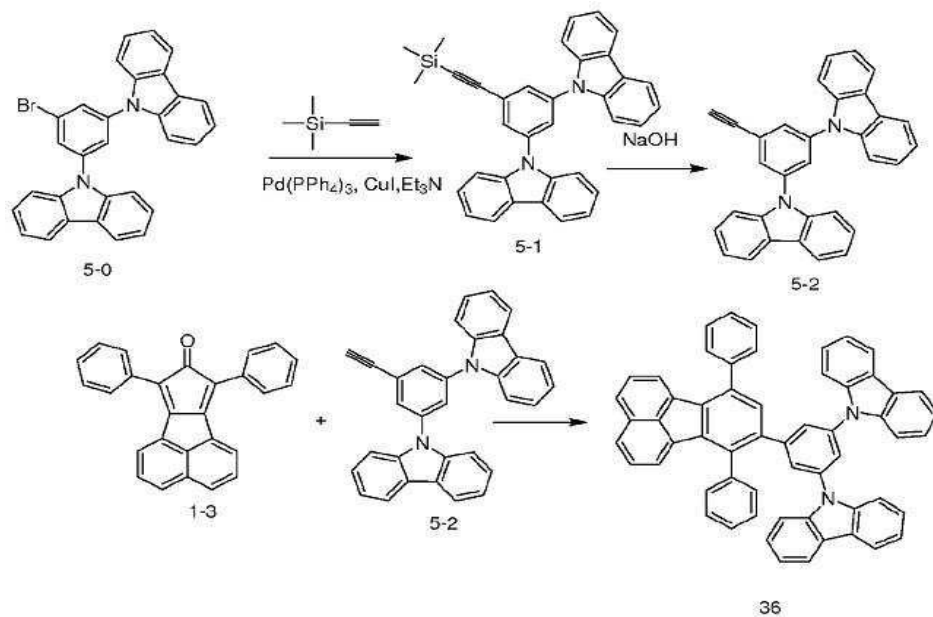
[0067]

[0068]

합성공정은 실시예 1과 동일하다.

[0069]

실시예 5: 화합물(36) 합성



[0070]

[0071]

중간체(5-1)의 합성

[0072]

가열 플라스크에 9.1g 화합물(5-0), 0.15g 아이오딘화구리, 0.24g 테트라키스(트리페닐포스파인)팔라듐을 첨가한 후, 100ml 트리에틸아민을 첨가하여 질소 가스를 주입하고, 교반하여 충분히 용해한 후, 10ml TMSA를 첨가하여 12시간 환류 반응시킨다. 용매를 감압 제거한다. 물을 첨가하고, 에테르를 이용하여 3회 추출하며, 유기상을 합병하고, 포화식염수를 이용하여 3회 세척한 후 건조하여 추출 여과하며, 농축하여 6.8g 상품을 획득하며 수율은 74%이다.

[0073]

중간체(5-2)의 합성

[0074]

가열 플라스크에 45ml 메틸알코올, 50ml 디클로로메탄, 5g 수산화칼륨, 7g 중간체(2-1)을 첨가하고, 질소 가스

를 주입한 후 교반하여 1시간 동안 반응시킨다. 여과하여 무기염과 유기 용매를 제거하고, 여과 케이크는 메틸 알코올로 재결정하여 5.0g을 획득하며 수율은 83%이다.

[0075] 화합물(36)의 합성

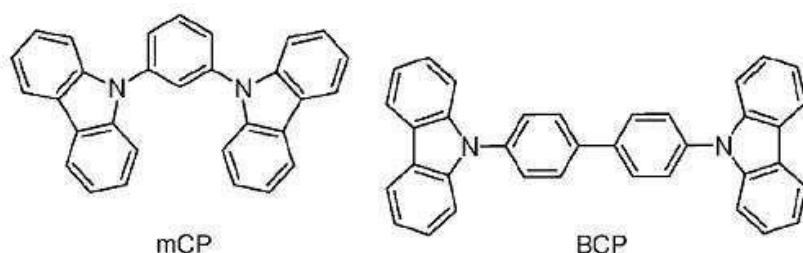
[0076] 4목 가열 플라스크에 4.8g 중간체(6-2)와 3.9g 중간체(1-3), 60ml 디페닐에테르를 첨가하고, 교반하여 질소 가스를 10분간 주입하며, 12시간 동안 가열 및 환류한 후, 냉각 및 여과하고, 여과 케이크는 초산에스테르를 이용하여 가열 및 환류하며, 냉각 및 여과하여 5.5g 담황색 고체를 획득하며 수율은 65%이다.  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ )은 8.14-8.16(d,  $J$  = 8.4Hz, 4H), 7.72-7.80(m, 4H), 7.54-7.69(m, 11H), 7.27-7.50(m, 16H), 6.74-6.76(d,  $J$  = 6.8Hz, 1H)이다. 도 3에서 도시하는 바와 같다. MALDI-TOF-MS $m/z$  계산값  $\text{C}_{59}\text{H}_{36}\text{N}_2$ 은 760.3이고, 실측값[M $^+$ ]은 760.5이다.

[0077] 실시예 6

[0078] 질소 가스 보호 하에서, 20°C/min의 가열 및 냉각 속도로 DSC 방법을 이용하여 화합물(26)의 유리 전이 온도를 측정한다. 측정된 화합물(26)의 유리 전이 온도  $T_g$ 는 140°C다. 동일한 방법으로 화합물(35), 화합물(36), 화합물(43) 및 화합물(46)의 유리 전이 온도를 측정한 결과는 아래 표 1과 같다.

[0079] 비교예 1

[0080] 실시예 1과 동일한 조건으로 화합물 mCP와 BCP의 유리 전이 온도를 측정한 결과도 표 1과 같다.



[0081]

**표 1**

[0082]

	화합물	유리 전이 온도( $T_g$ )/°C
실시예	화합물 26	140
	화합물 35	132
	화합물 36	169
	화합물 43	90
	화합물 46	167
비교예	mCP	55
	BCP	62

[0083] 표 1에 있어서, 본 발명의 화합물이 일반적으로 시중에서 판매되는 호스트 재료보다 더욱 높은 유리 전이 온도를 가지고 있으므로, 본 발명은 전기발광재료의 열 안정성을 개선하였다는 것을 알 수 있다.

[0084] 실시예 7

[0085] 본 발명의 유기 전기발광재료를 사용하여 OLED를 제조하고, 소자의 구조는 도 1에서 도시하는 바와 같다.

[0086] 먼저, 투명 도전 ITO유리(양극(20)이 있는 유리기관(10)을 가지고 있음)을 순서대로 세정용액, 탈이온수, 에탄올, 아세톤, 탈이온수 순서대로 세정한다. 다시 산소 플라즈마를 이용해 30초간 처리하고, 이어서 플라즈마 처리의 CFx를 이용해 처리한다.

[0087] 그런 다음, ITO에 5nm 두께의  $\text{MoO}_3$  정공 주입층(30)을 증착한다.

[0088] 그런 다음, TAPC 증착으로 50nm 두께의 정공 수송층(40)을 형성한다.

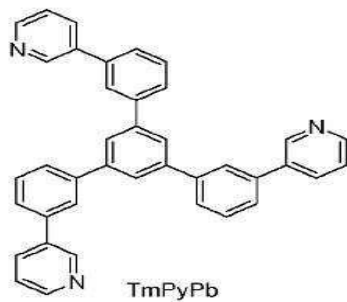
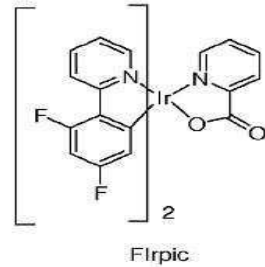
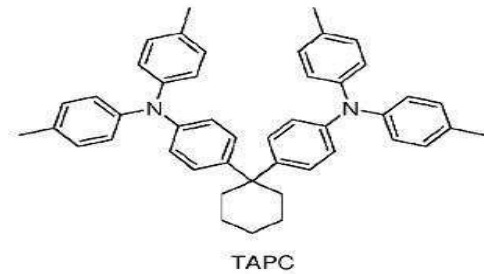
[0089] 그런 다음, 정공 수송층에 10nm 두께의 발광층(50)을 증착하고, 여기에서 화합물(35)은 호스트 발광재료이며,

10%Flrpic으로 청색광 인광 재료를 삼는다.

[0090] 그런 다음, 발광층에 50nm 두께의 TmPyPb를 증착하여 전자 수송층(60)으로 삼는다.

[0091] 마지막으로, 1.2nm LiF를 증착하여 전자 주입층(70)과 150nm Al 음극으로 삼는다.

[0092] 본 발명에서 제조한 유기전기 발광소자는 4V의 구동 전압에서 전류 밀도가 0.28mA/cm<sup>2</sup>이고 청색광을 나타낸다.



[0093]

[0094] 비교예 2

[0095] 소자 구조는 실시예 7과 동일하나 CBP를 이용하여 화합물(35)를 대체한다.

[0096] 상기 비교예에서 제조한 유기전기 발광소자는 4V의 구동 전압에서 전류 밀도가 0.17mA/cm<sup>2</sup>이고 청색광을 나타낸다. 따라서 본 발명은 일반적인 재료와 비교할 경우 동일한 구동 전압 하에서 높은 전류 밀도를 가지고 있기 때문에 전기발광 성질이 더욱 우수하다.

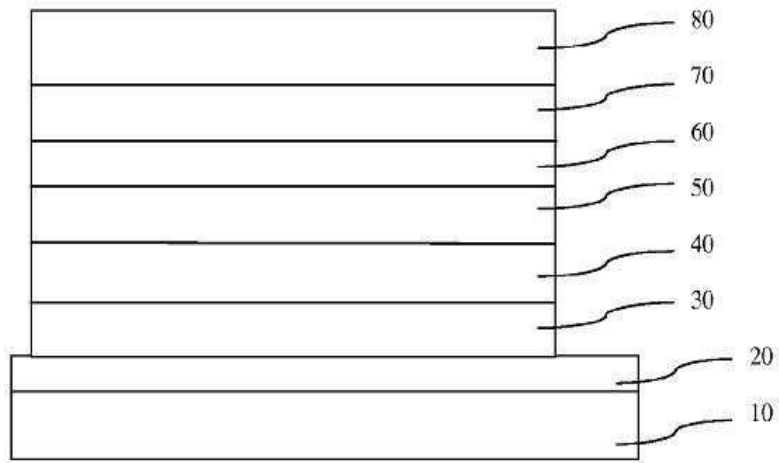
### 부호의 설명

[0097] 도 1에 있어서,

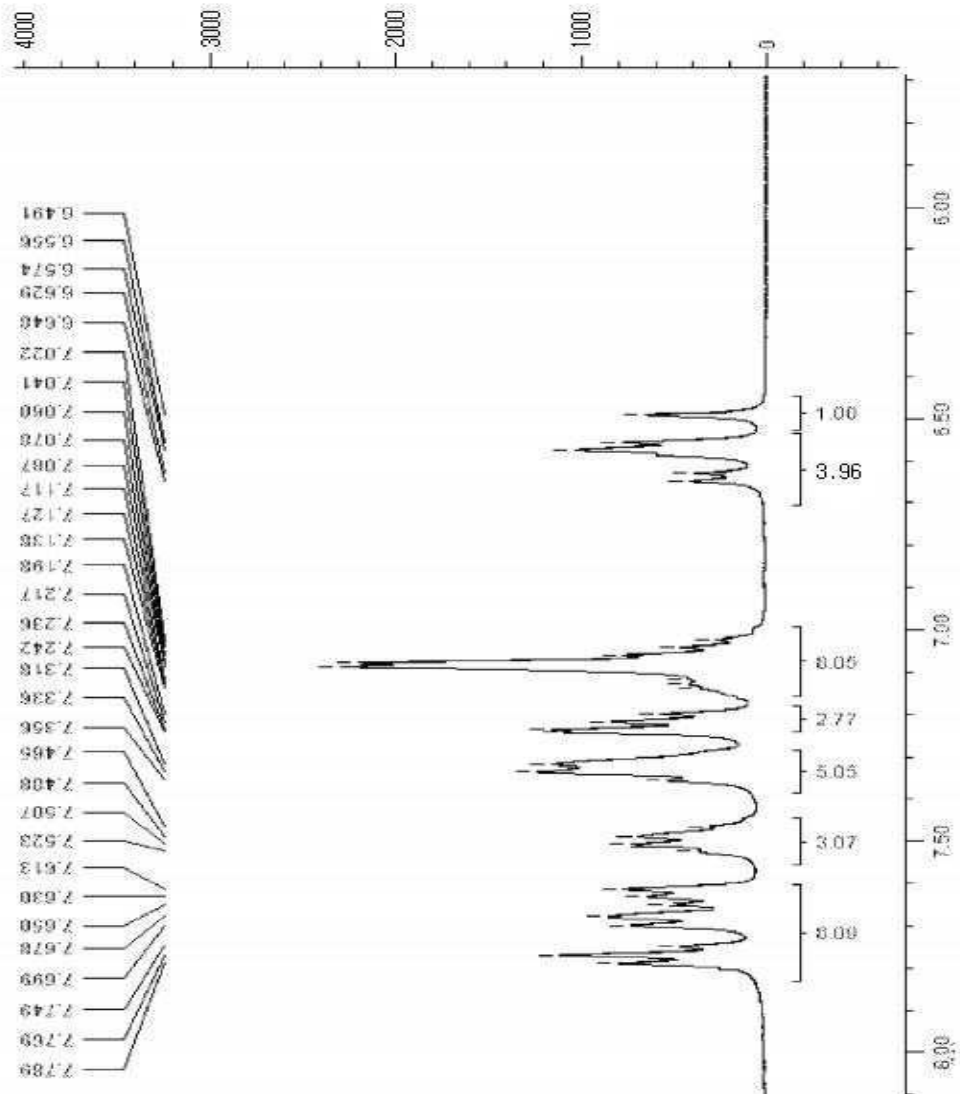
- |            |            |
|------------|------------|
| 10: 유리기관   | 20: 양극     |
| 30: 정공 주입층 | 40: 정공 수송층 |
| 50: 발광층    | 60: 전자 수송층 |
| 70: 전자 주입층 | 80: 음극     |

도면

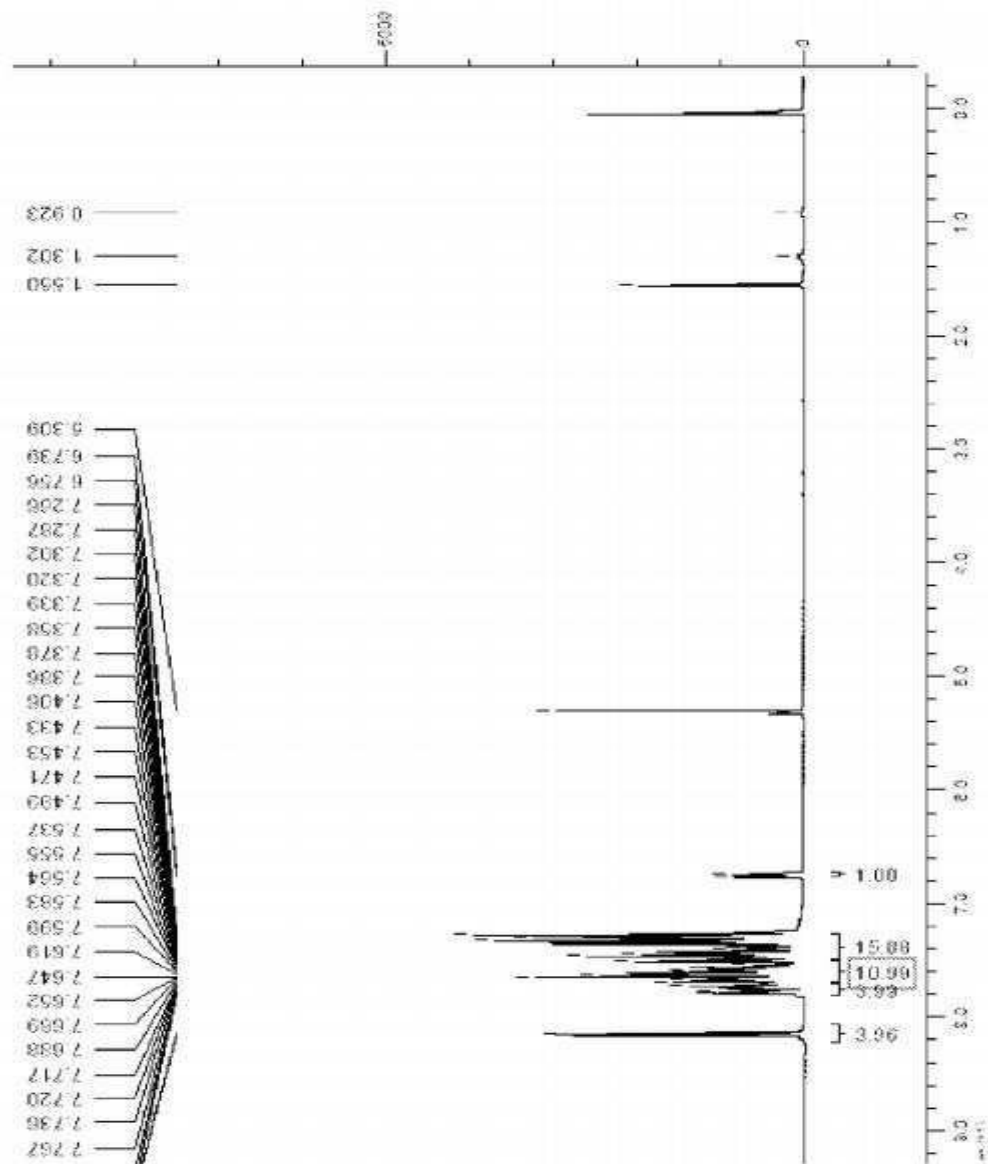
도면1



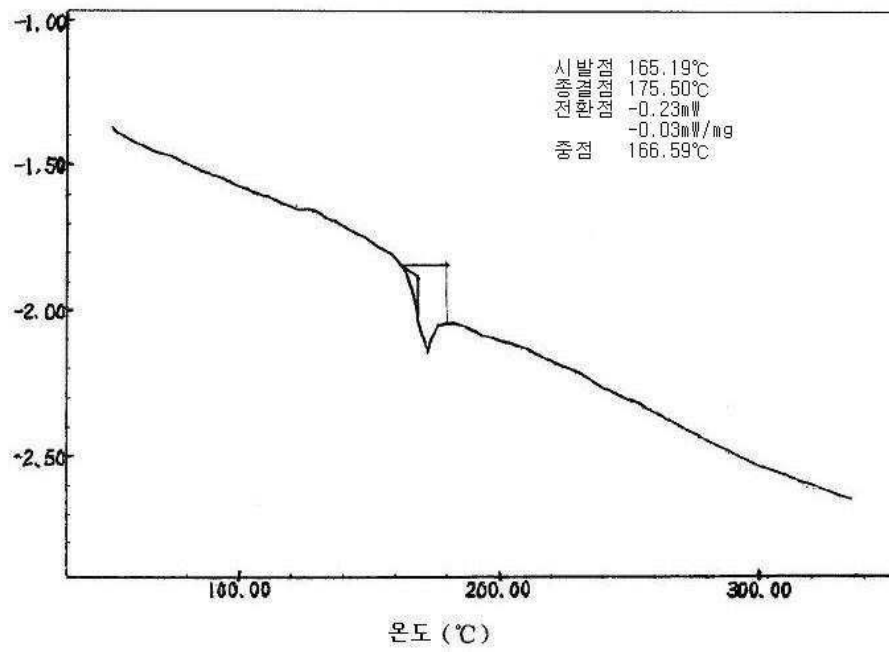
도면2



도면3



도면4

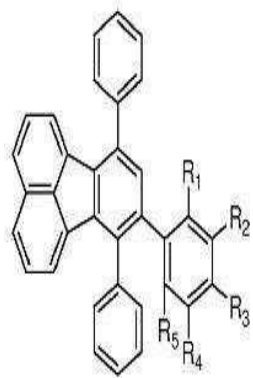




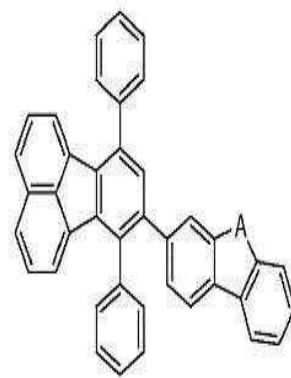
专利名称(译)	标题：有机电子材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020150011348A</a>	公开(公告)日	2015-01-30
申请号	KR1020147031329	申请日	2013-06-05
[标]申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司 北京阿格蕾雅科技发展有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东eogeul层APTO伊莱克特拉，尼克穆雷层材料有限公司 北京eogeul层技术发展有限公司罗布治疗		
[标]发明人	HUANG JINHAI 황진하이 DAI LEI 다이레이 CHEN JINXIN 천진신 CAI LIFEI 차이리페이		
发明人	황진하이 다이레이 천진신 차이리페이		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/66 C07D213/16 C07D213/06 C07D239/26 C07D271/107 C07D249/08 C07D235/18 C07D251/24 H01L51/54 C07F7/08 C07C211/54 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C07C13/66 C07D213/06 C07F7/0809 C07C211/54 H01L51/0054 H01L51/50 C07C13/72 C07C2603/18 C07C2603/40 C07C2603/94 C07D209/86 C07D213/16 C07D235/08 C07D235/18 C07D235/20 C07D239/26 C07D249/08 C07D251/24 C07D271/107 C07D307/91 C07D333/76 C07F7/0805 C07F9/5325 C07F9/5329 C07F15/0033 C09B57/00 C09B57/008 C09B69/008 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1059 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092		
代理人(译)	李贞贤		
优先权	201210185154.3 2012-06-06 CN		
其他公开文献	KR101781569B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及有机电致发光材料和有机电致发光器件。并且它具有化学式 ( I ) 或化学式 ( II ) 的结构。另外，由于本发明的有机电致发光器件中含有苊烷浸入式喷嘴 ( 苊蒽基 ) 的化合物作为电子传输材料，相对电转运和注入性优异，热稳定性和封装能力优异，并且有机电致发光提高了设备效率，提高了设备的使用寿命。此外，采用本发明的有机电致发光器件含有苊烷浸入式喷嘴的化合物作为磷光的主体材料，此外三重态激子能级相对较高，电子传输效率优异，电子数量在有效地改善了发光层，并且可以提高器件的效率。



(I)



(II)