



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0034782
(43) 공개일자 2019년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0123217
(22) 출원일자 2017년09월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
(주)피엔에이치테크
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25,
804호 (중동, 대우프론티어밸리1단지)
(72) 발명자
현서용
경기도 용인시 수지구 손곡로 54, 201동 503호
정성욱
충청북도 청주시 서원구 산남로 23, 101동 701호
윤석근
경기도 화성시 병점중앙로 230-10, 105동 304호
(74) 대리인
정은열

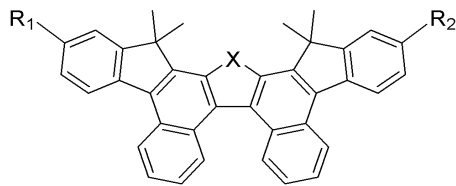
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

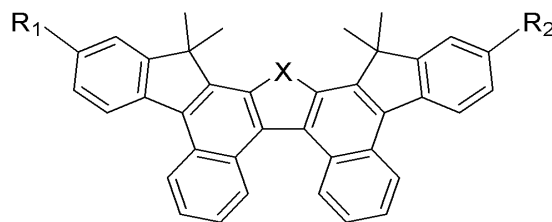
(57) 요약

본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 이를 발광층에 채용하는 경우, 발광 효율 등의 발광 특성이 매우 우수한 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[화학식 I]



대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0073 (2013.01)
H01L 51/0074 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
C09K 2211/1088 (2013.01)
C09K 2211/1092 (2013.01)
C09K 2211/1096 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10045145

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 고성능 (이동도 70cm²/Vs) 황 화합물계 반도체 백플레인 및 카드뮴이 없는 고효율 (발광효율 26cd/A) 유기 하이브리드 EL 소재/소자 원천 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2013.05.01 ~ 2018.04.30

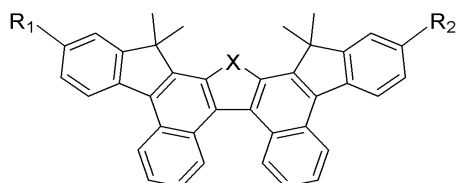
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서,

X는 O, S, N-R₃, B-R₄, R₅-C-R₆, R₇-Si-R₈, R₉-Ge-R₁₀ 및 R₁₁-Se-R₁₂에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R₃ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 중에서 선택되며,

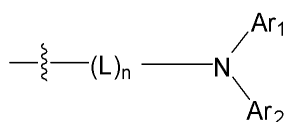
R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알콕시기 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 24의 아릴아미노기 및 탄소수 6 내지 24의 헤테로아릴아미노기 중에서 선택된다.

청구항 2

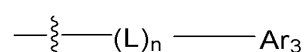
제1항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:

[구조식 1]



[구조식 2]



상기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]에서,

L은 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환

된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되고 (n 은 1 내지 3의 정수임),

Ar_1 내지 Ar_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

상기 Ar_1 내지 Ar_2 는 서로 결합하거나 또는 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 X 는 0인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물.

청구항 4

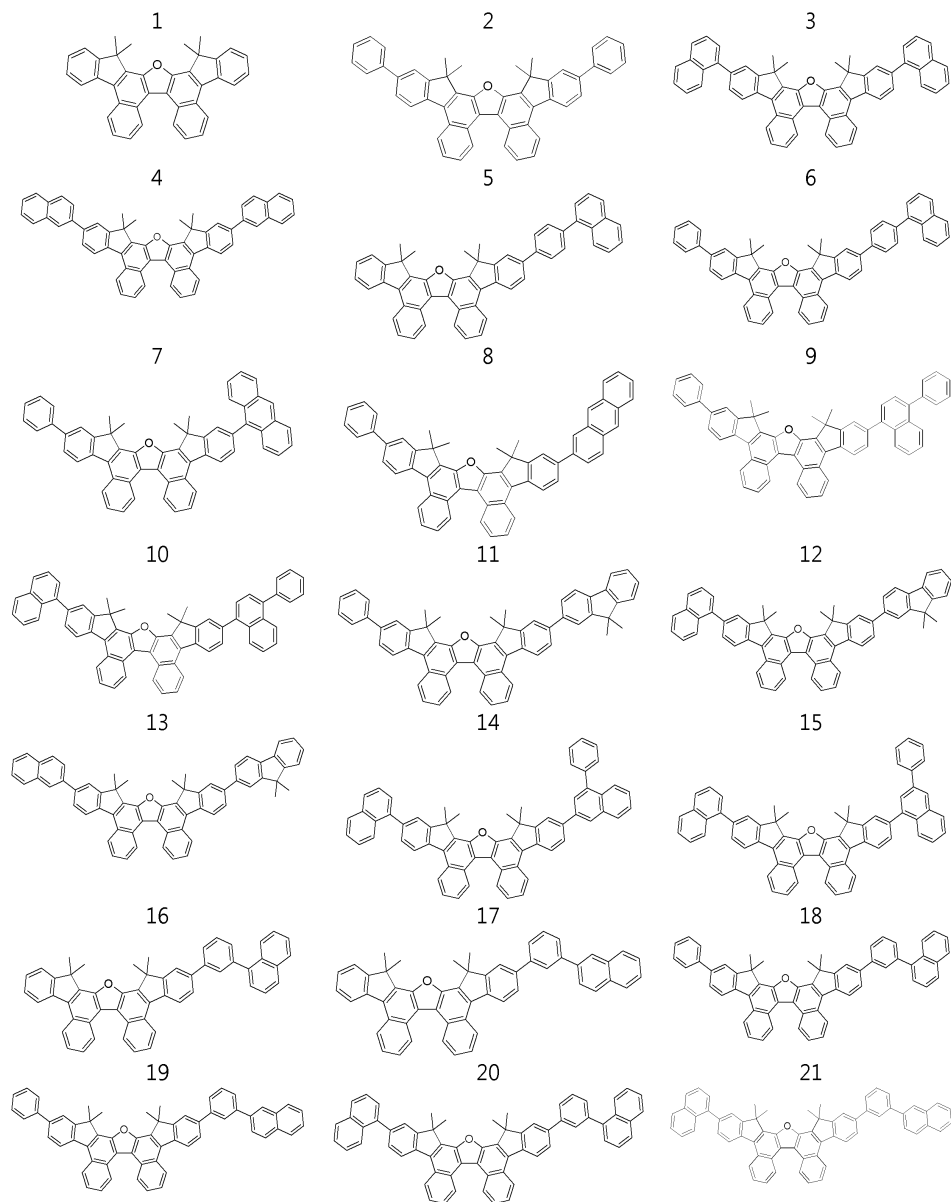
제1항 또는 제2항에 있어서,

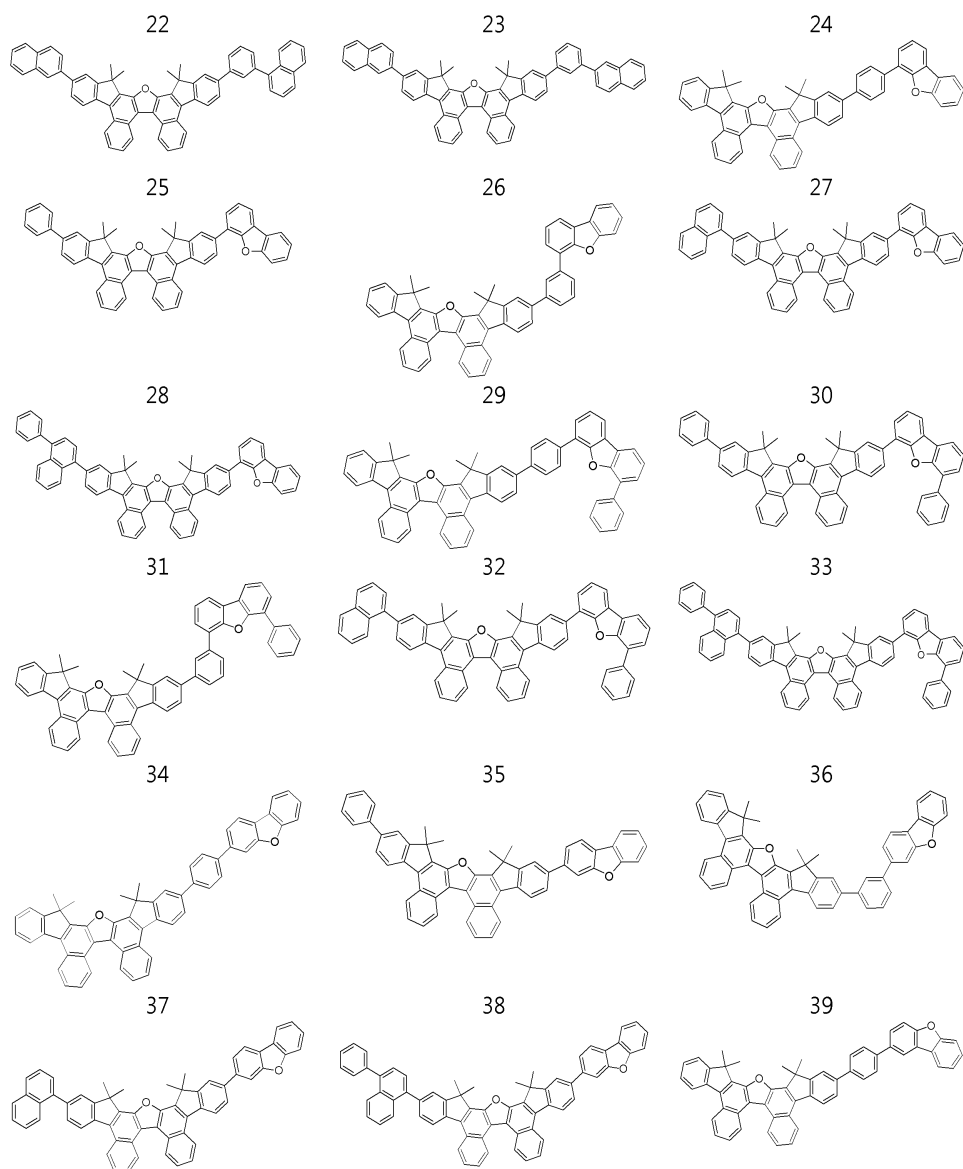
상기 R_1 내지 R_{12} , L 및 Ar_1 내지 Ar_3 의 정의에서, 치환 또는 비치환이란 상기 R_1 내지 R_{12} , L 및 Ar_1 내지 Ar_2 가 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미하는 유기발광 화합물.

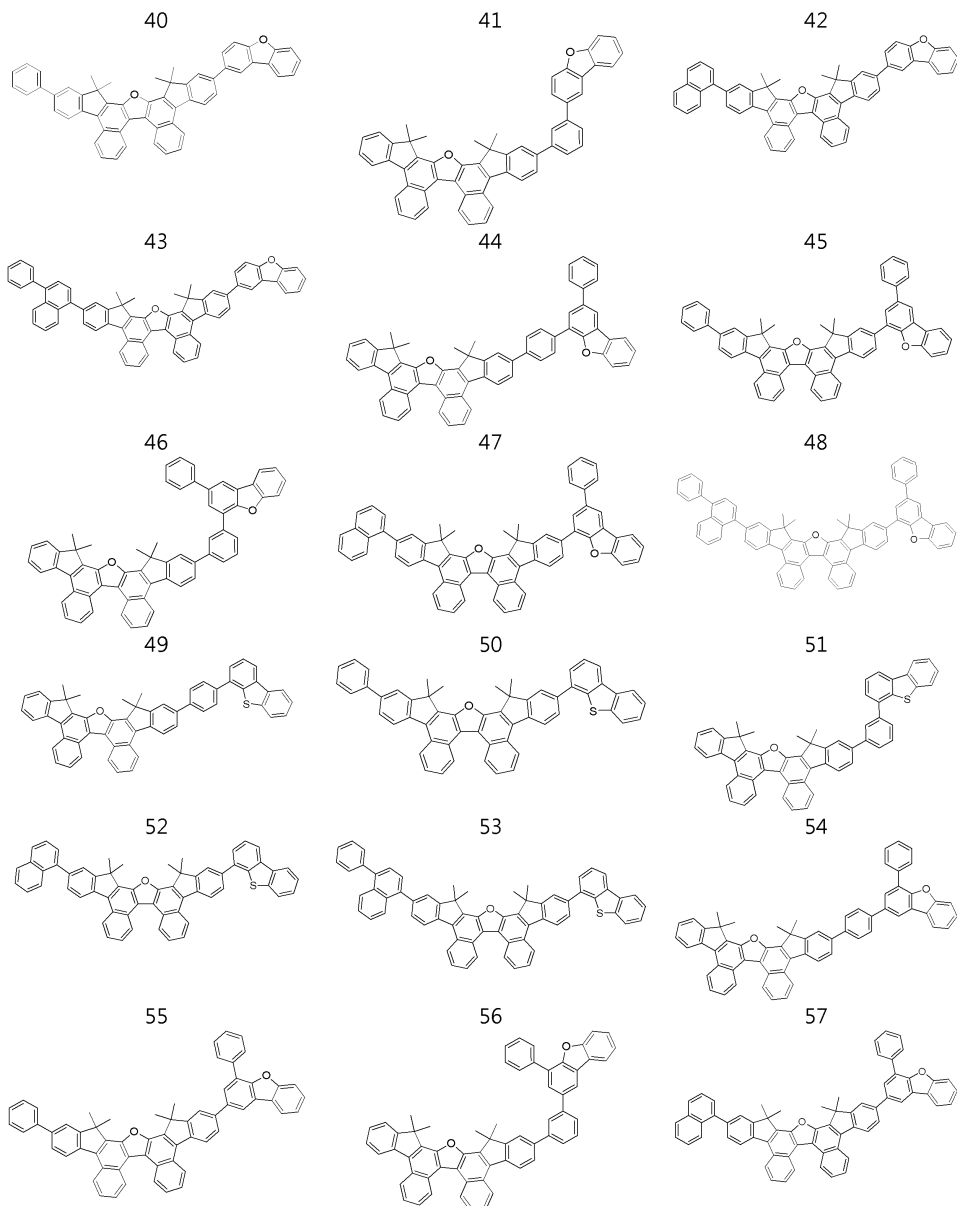
청구항 5

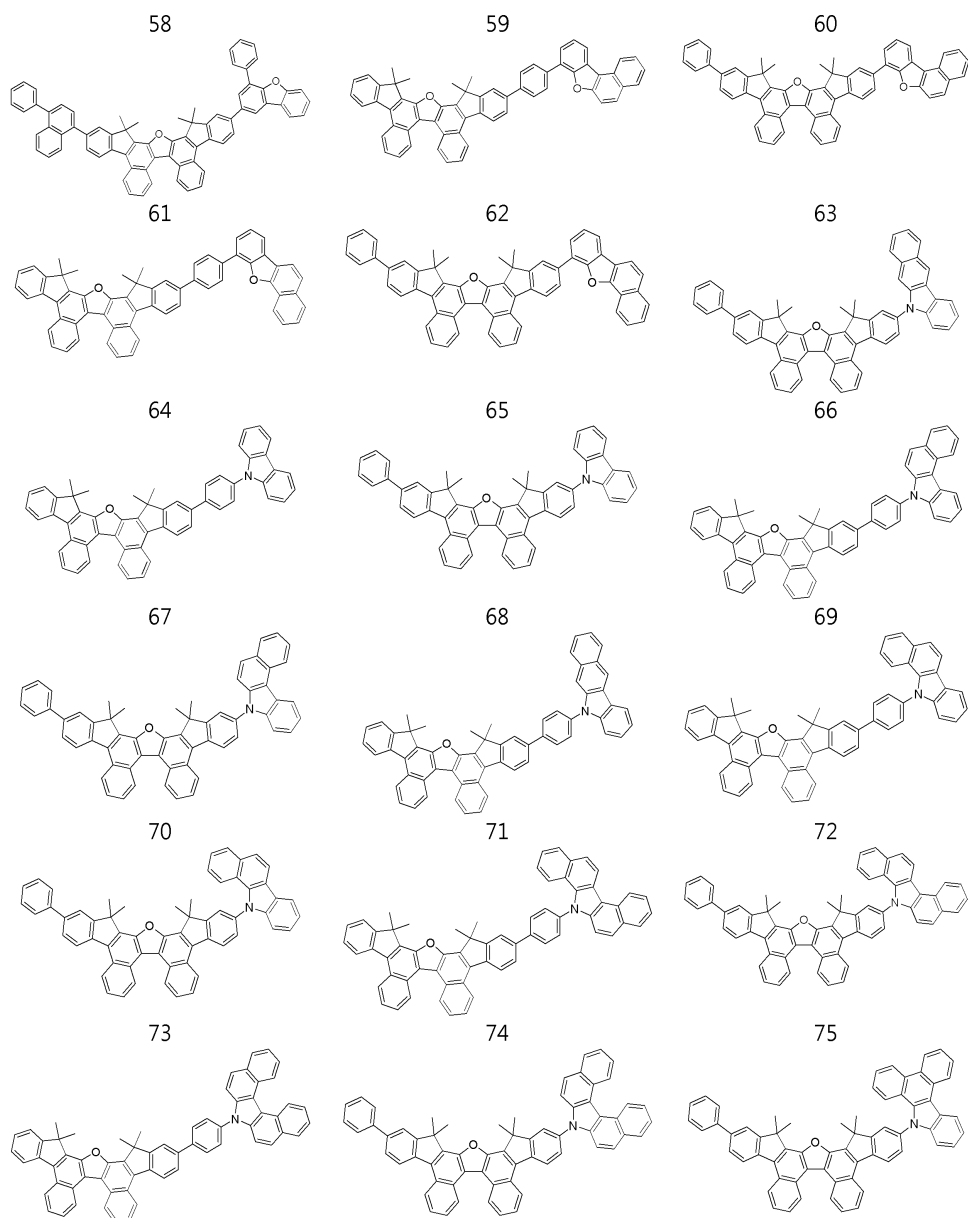
제1항에 있어서,

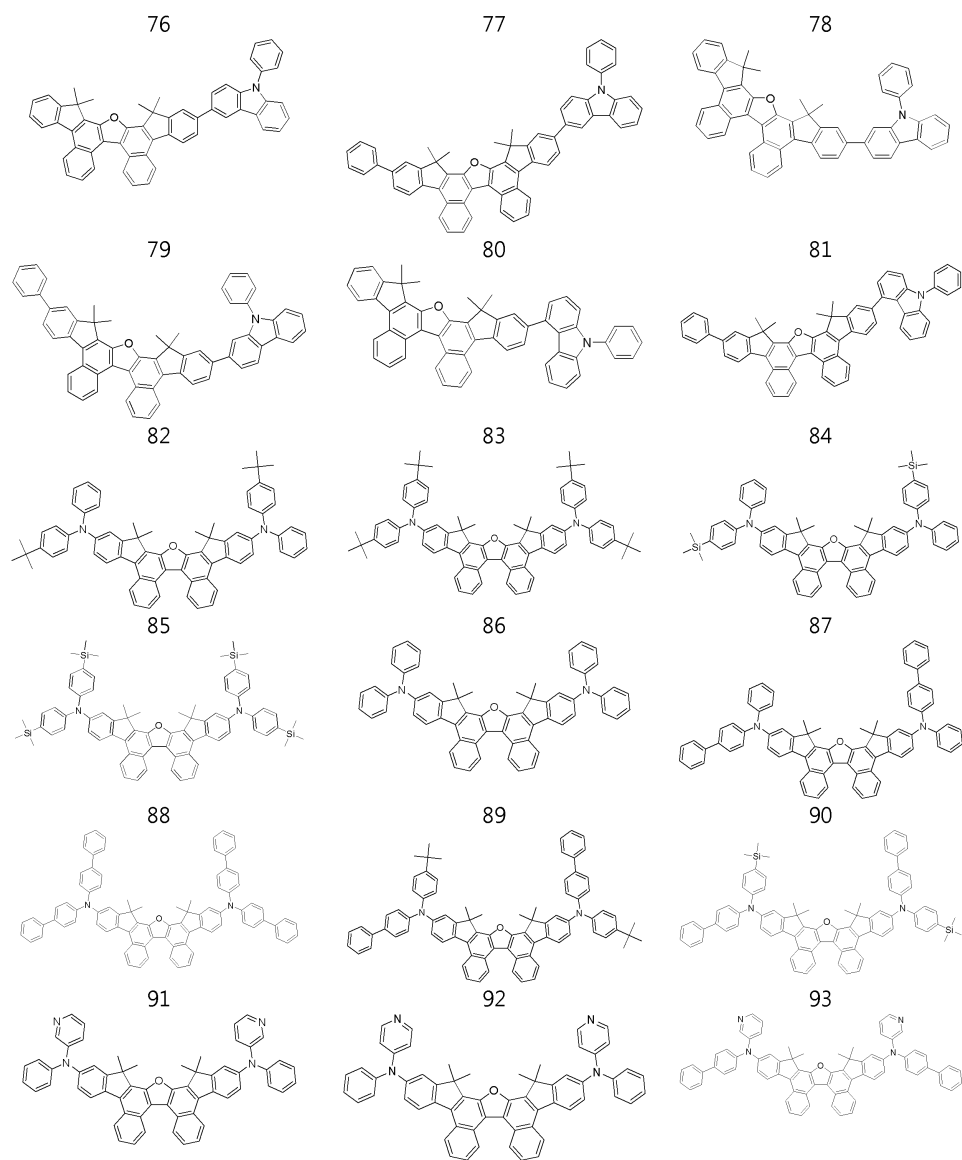
상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 178] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:

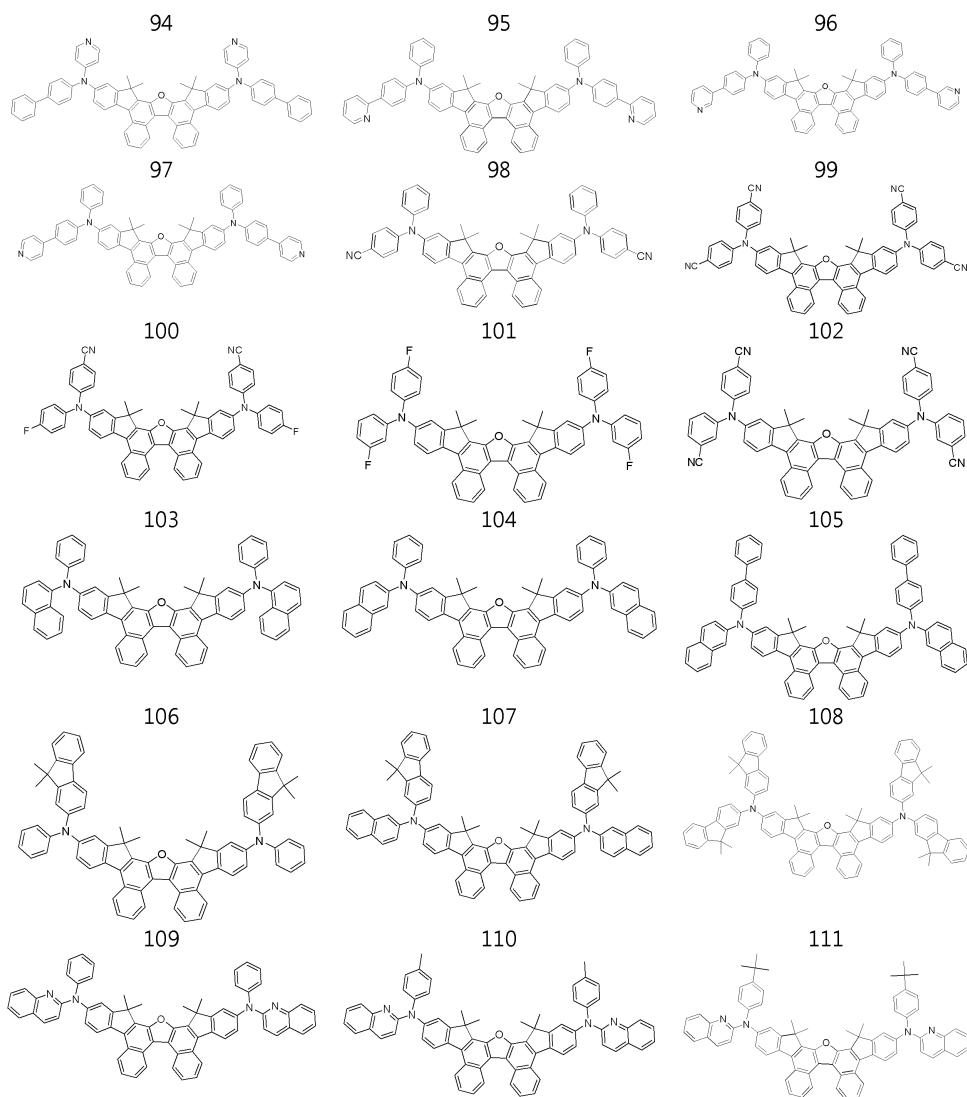


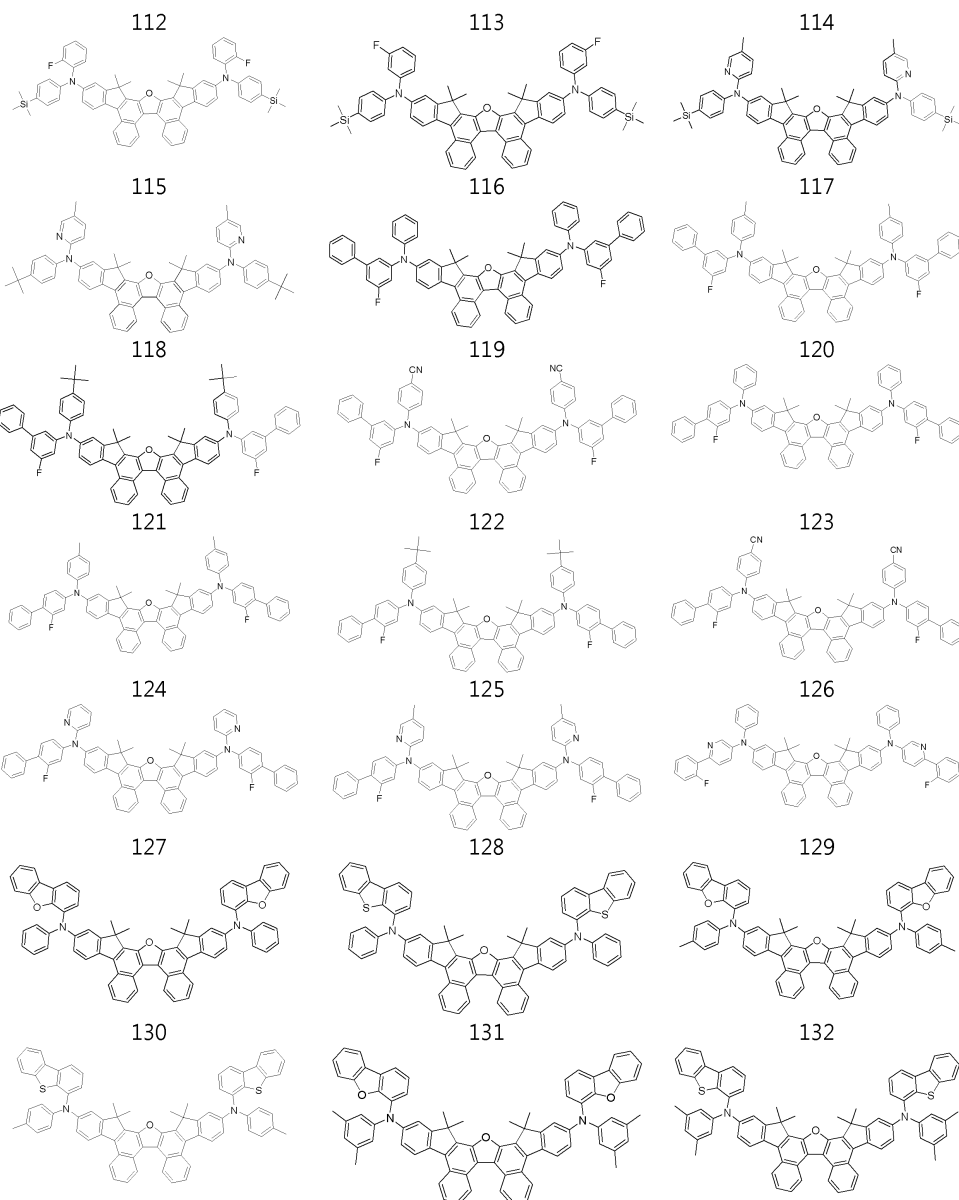


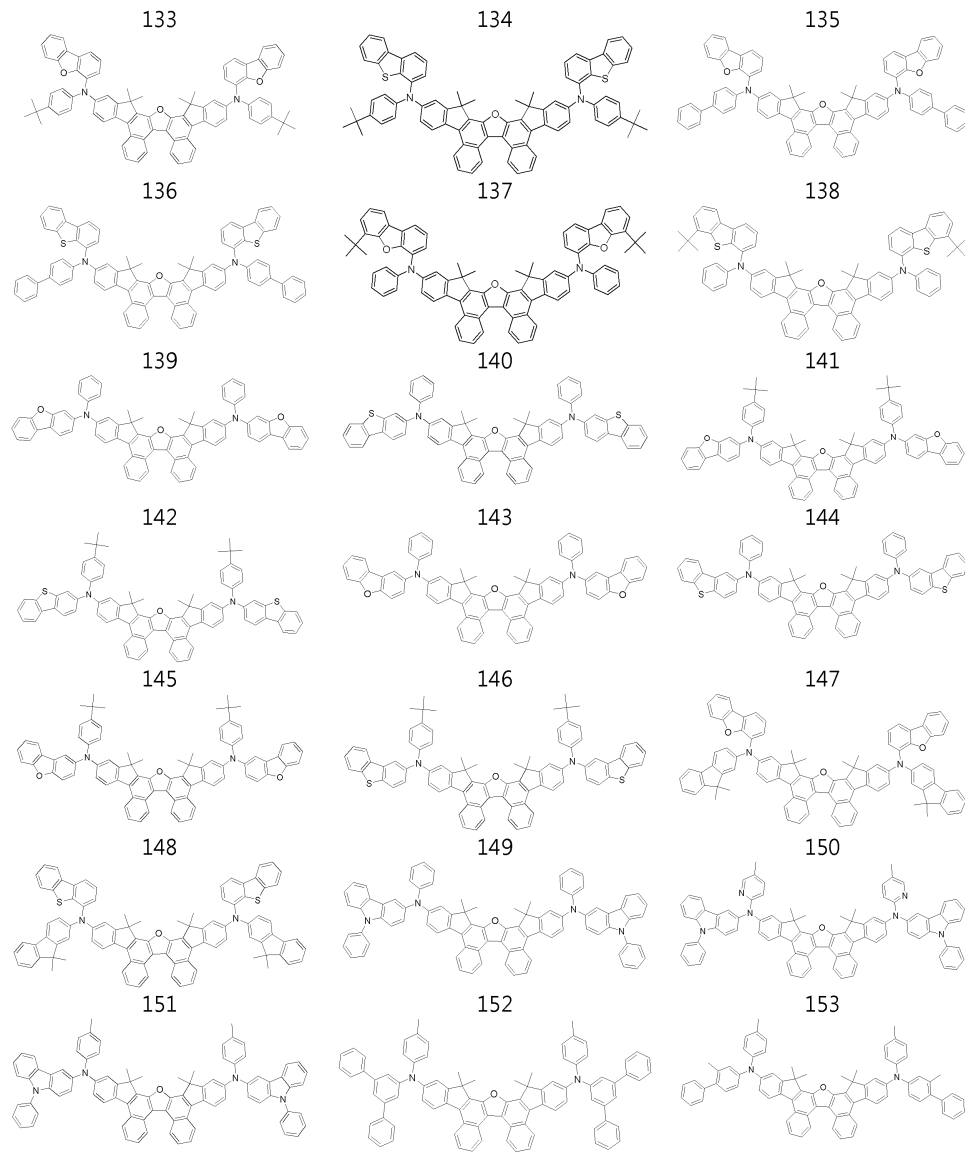


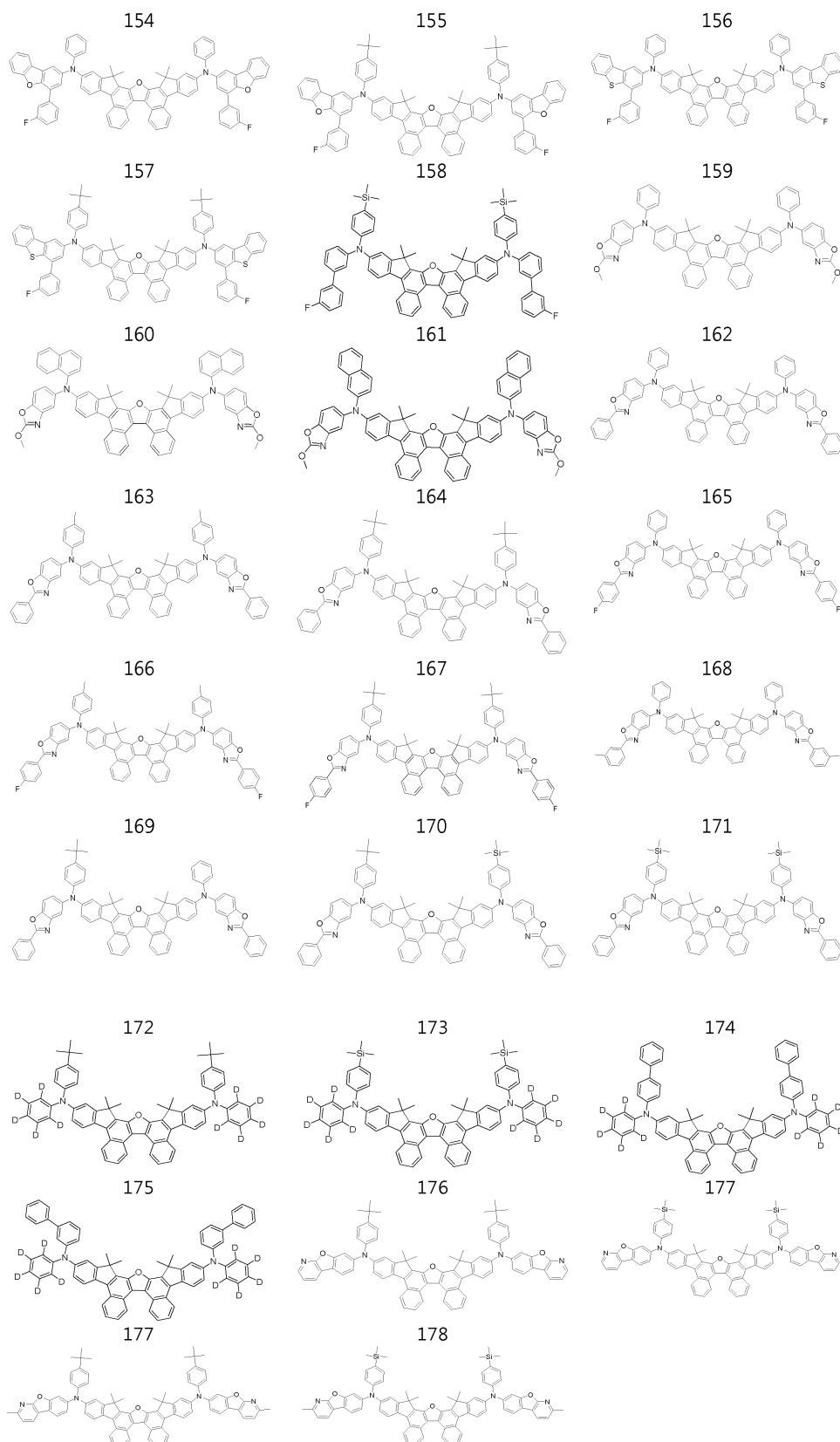












청구항 6

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전계발광소자로서,

상기 유기물층 중 1 층 이상은 제1항에 따른 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것

을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층 및 발광층 중 1층 이상을 포함하고,

상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 [화학식 I]로 표시되는 발광 화합물은 상기 발광층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 유기전계발광소자 내의 유기물층에 채용되는 유기발광 화합물 및 이를 채용하여 발광 효율 등의 발광 특성이 현저히 향상된 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전계발광소자는 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기전계발광(EL) 디스플레이에 비해 10 V 이하의 저전압 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있고, 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 최근에 차세대 디스플레이 소자로 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0003] 다만, 이러한 유기전계발광소자가 상기와 같은 특징을 발휘하기 위해서는 소자 내 유기층을 이루는 물질인 정공 주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질, 전자저지 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지는 안정하고 효율적인 유기전계발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 발광 특성을 개선할 수 있는 새로운 재료의 개발과 소자 내 유기물층 구조에 대한 개발이 계속 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

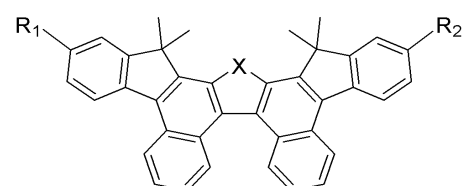
해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명은 유기전계발광소자 내 발광층 화합물로 채용되어 발광 효율 등의 발광 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0006] [화학식 I]



[0007]

[0008] 상기 [화학식 I]의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 발광층에 채용한 유기전계발광소자는 종래 소자에 비하여 발광 효율 등의 발광 특성이 현저히 우수하여 다양한 디스플레이 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

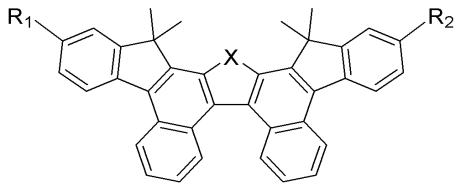
[0010] 도 1은 본 발명에 따른 유기발광 화합물의 구조를 나타낸 대표도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0012] 본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 유기전계발광소자 내의 발광층에 채용하는 경우에 발광 효율 등의 발광 특성이 현저히 향상된 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[0013] [화학식 I]



[0014]

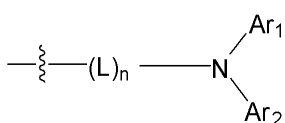
[0015] 상기 [화학식 I]에서,

[0016] X는 O, S, N-R₃, B-R₄, R₅-C-R₆, R₇-Si-R₈, R₉-Ge-R₁₀ 및 R₁₁-Se-R₁₂에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R₃ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 중에서 선택된다.

[0017] R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알콕시기 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 24의 아릴아미노기 및 탄소수 6 내지 24의 헤테로아릴아미노기 중에서 선택된다.

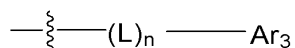
[0019] 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 구체적인 일 구현예에 의하면, 상기 X는 O인 것을 특징으로 하고, 상기 R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0020] [구조식 1]



[0021]

[0022] [구조식 2]



[0023]

[0024] 상기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]에서,

[0025] L은 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아틸렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아틸렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아틸렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아틸렌기 중에서 선택된다 (n은 1 내지 3의 정수임).

[0026] Ar₁ 내지 Ar₃는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아틸기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아틸기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아틸기 중에서 선택된다.

[0027] 상기 Ar₁ 내지 Ar₂는 서로 결합하거나 또는 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 상기와 같은 골격 구조 및 도입되는 치환기의 특징에 의해서 이를 유기물층에 채용하는 유기발광소자는 장수명, 발광 효율 등의 발광 특성이 매우 우수하다.

[0031] 한편, 상기 R₁ 내지 R₁₂, L 및 Ar₁ 내지 Ar₃의 정의에서, 치환 또는 비치환이란 상기 R₁ 내지 R₁₄, L 및 Ar₁ 내지 Ar₃이 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아틸기, 탄소수 6 내지 24의 아틸알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아틸기, 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아틸알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0032] 구체적인 예를 들면, 치환된 아틸기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페틸렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0033] 치환된 헤테로아틸기라 함은, 피리딜기, 티오펜기, 트리아진기, 퀴놀린기, 페난트롤린기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 카바졸기 및 이들의 축합헤테로고리, 예컨대 벤즈퀴놀린기, 벤즈이미다졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈티아졸기, 벤즈카바졸기, 디벤조티오펜기, 디벤조퓨란기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로헵틸메틸기, 시클로헵틸메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥

틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필헵틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0037] 본 발명에 사용되는 아릴옥시기는 구체적인 예로서 페녹시, 나프톡시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시, 플루오레닐옥시, 인데닐옥시 등을 들 수 있고, 아릴옥시기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 추가로 치환가능하다.

[0038] 본 발명에 사용되는 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리페닐실릴, 트리메톡시실릴, 디메톡시페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 디페닐비닐실릴, 메틸사이클로뷰틸실릴, 디메틸퓨릴실릴 등을 들 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 30인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타세닐기, 트리페닐렌기, 플루오안트렌(fluoranthrene)기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

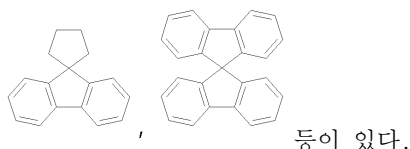
[0040] 또한, 상기 아릴기 역시 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 아미노기($-NH_2$, $-NH(R)$, $-N(R')(R'')$), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기 등으로 치환될 수 있다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일기, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

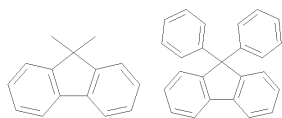
[0042] 본 발명에 있어서, 헤테로아릴기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 그 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0044] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조로서, 예로는

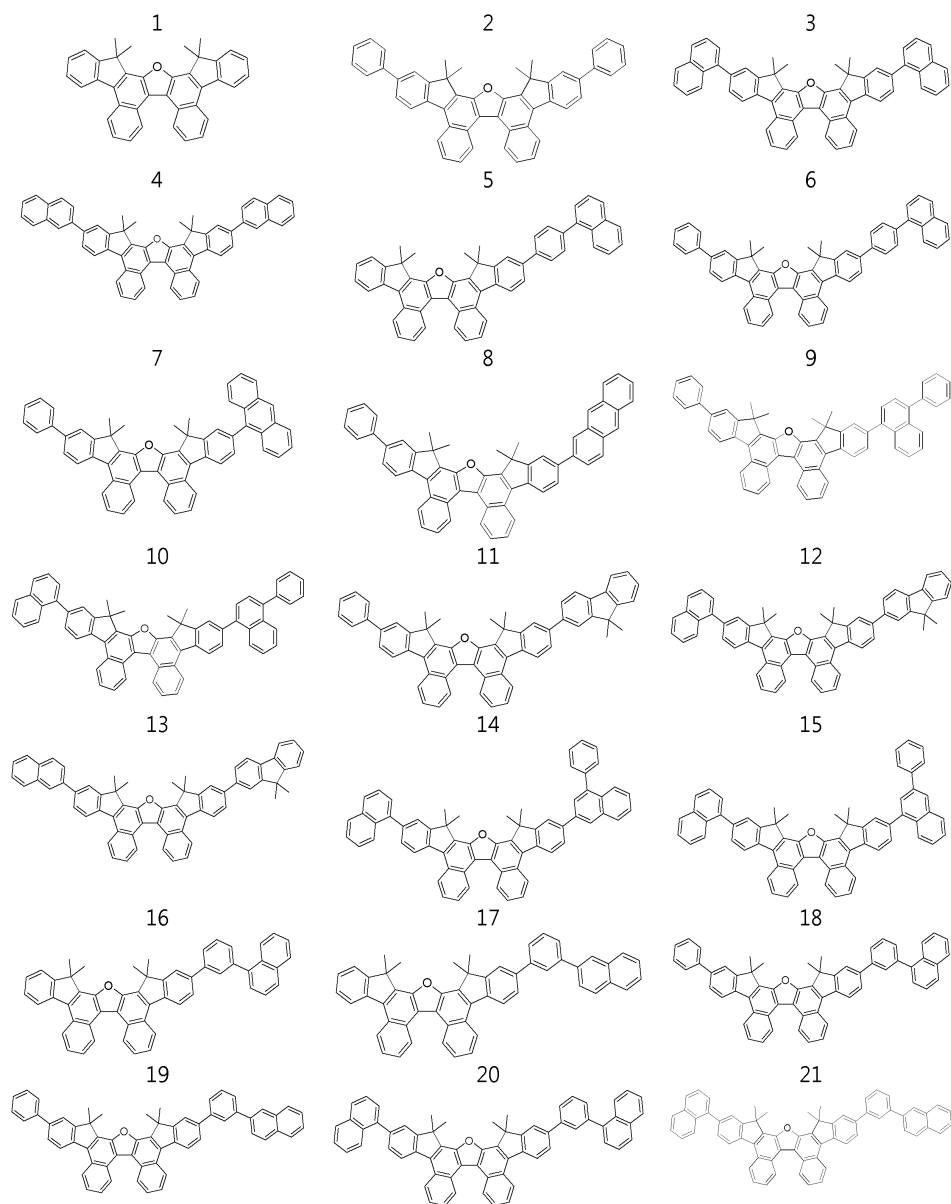


[0045] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 열린 플루오레닐기의 구조를 포함하며, 여기서 열린 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조에서 한쪽 고리 화합물의 연결이 끊어진 상태의 구조로서,

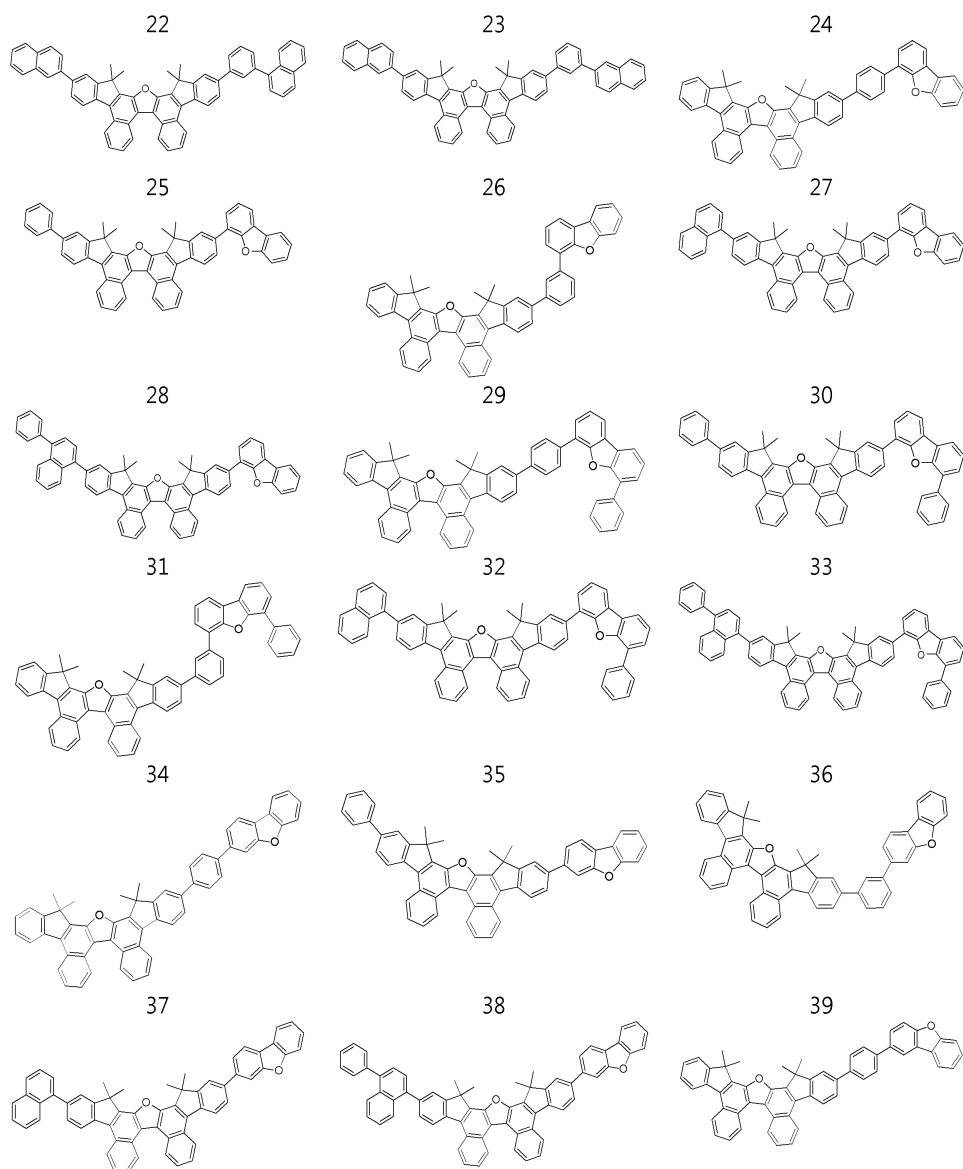


예로는 , 등이 있다.

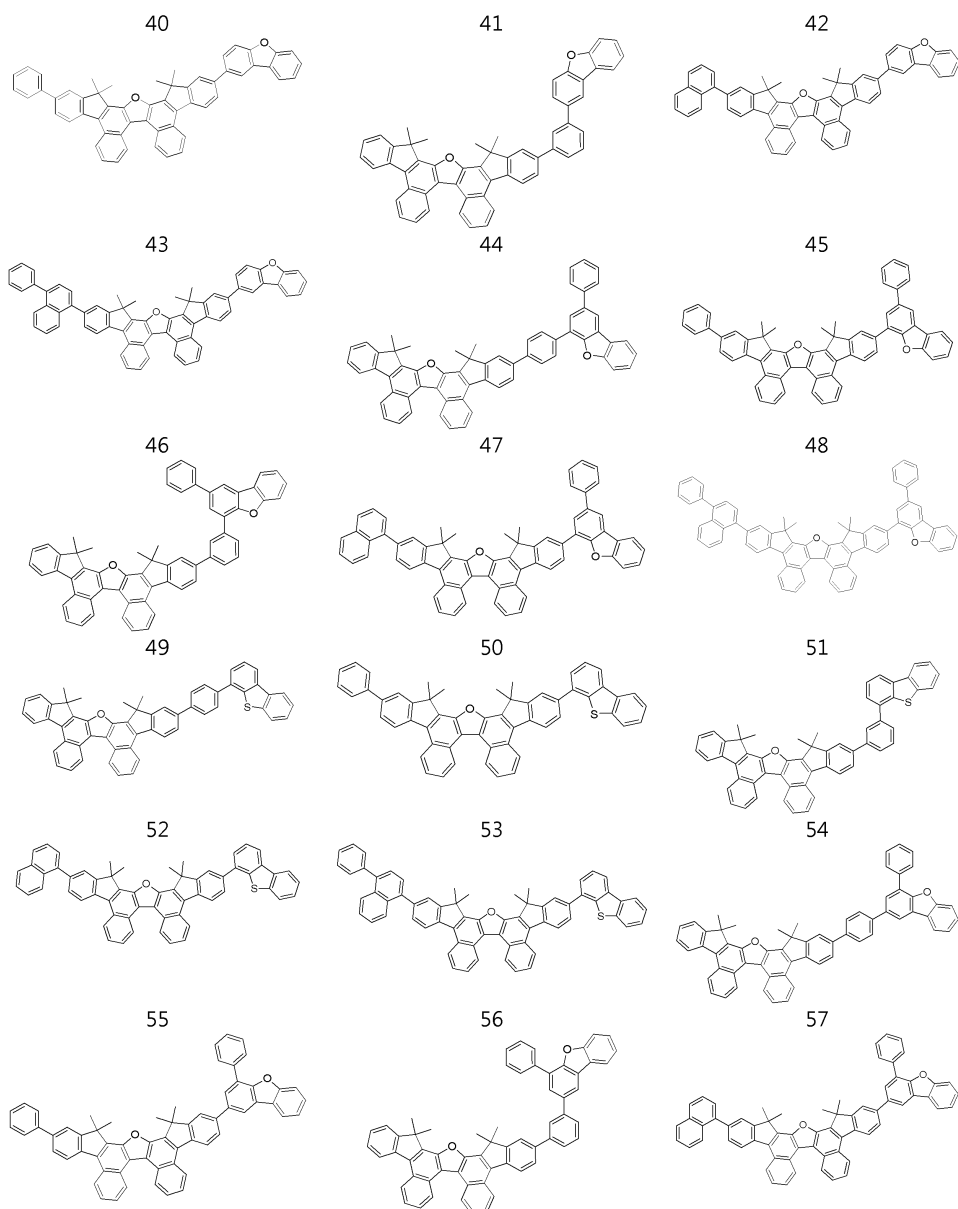
- [0046] 본 발명에 있어서, 아릴아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 모노아릴아민기, 치환 또는 비치환된 디아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 트리아릴아민기가 있다. 상기 아릴아민기 중의 아릴기는 단환식 아릴기일 수 있고, 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 2 이상을 포함하는 아릴아민기는 단환식 아릴기, 다환식 아릴기, 또는 단환식아릴기와 다환식 아릴기를 동시에 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 아릴아민기의 구체적인 예로는 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 3-메틸-페닐아민기, 4-메틸-나프틸아민기, 2-메틸-비페닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐 아민기, 페닐 나프틸 아민기, 디톨릴 아민기, 페닐 톨릴 아민기, 카바줄기 및 트리페닐 아민기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 헤테로아릴아민기 중의 헤테로아릴기는 전술한 헤테로고리기의 예시 중에서 선택될 수 있다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 치환기의 다양한 구체적인 예는 하기 기재된 구체적인 화합물을 통하여 명확하게 확인할 수 있다.
- [0052] 상기 [화학식 I]로 표시되는 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 상술한 바와 같이 그 구조적 특이성으로 인하여 유기발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로는 특징적인 골격에 도입되는 다양한 치환기의 특성에 따라 발광층의 호스트 화합물 내지 도판트 화합물로 사용될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 178]를 들 수 있으며, 본 발명의 범위가 이들에만 한정되는 것은 아니다.



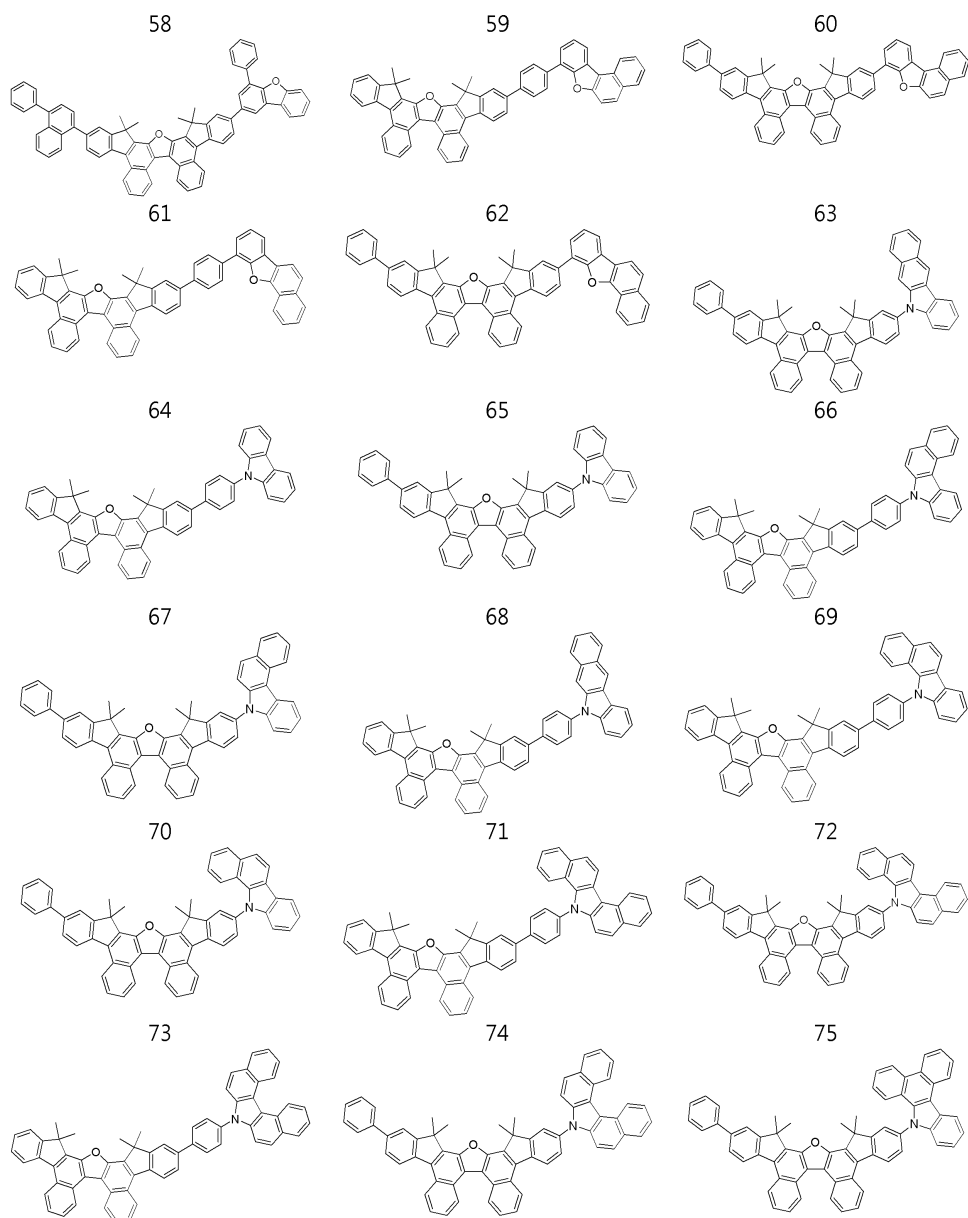
[0055]



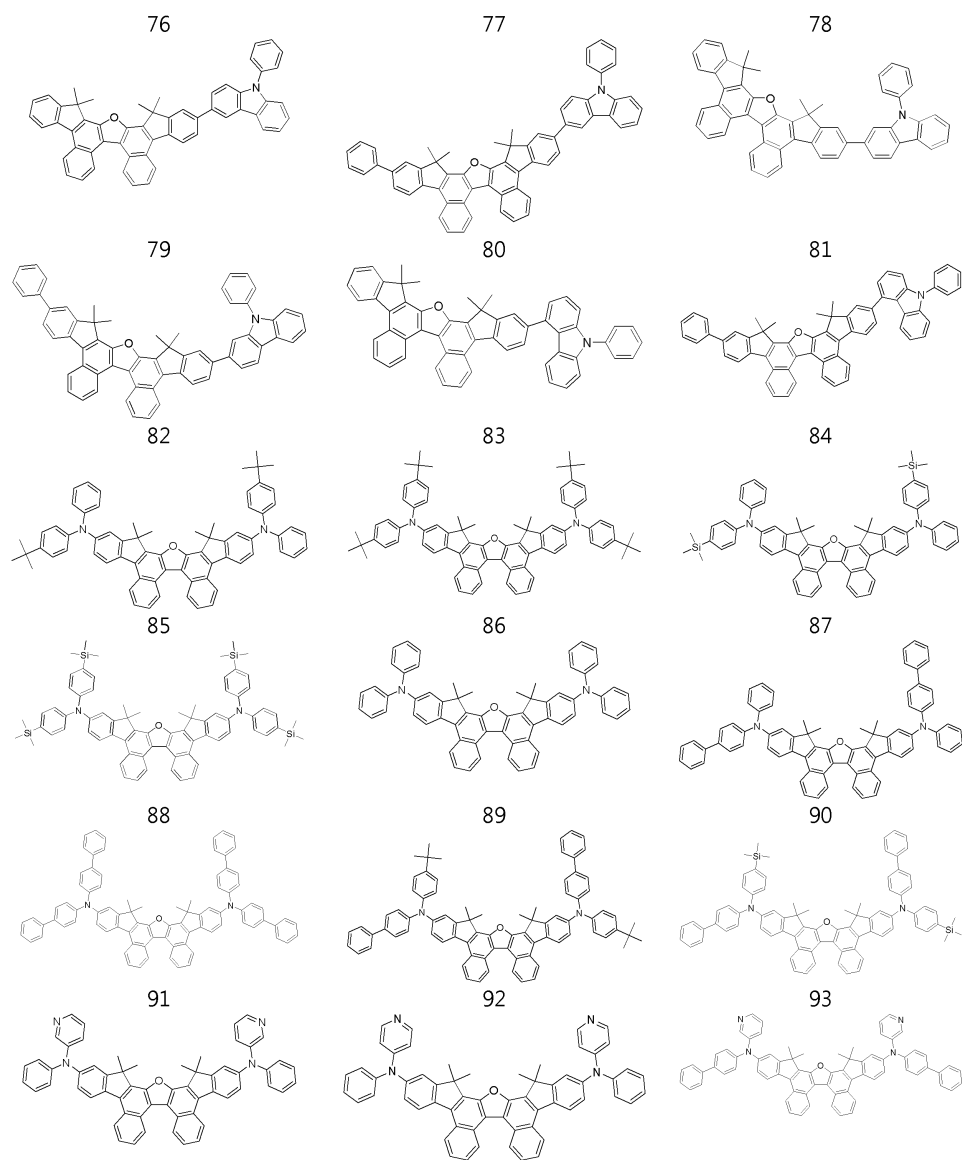
[0056]



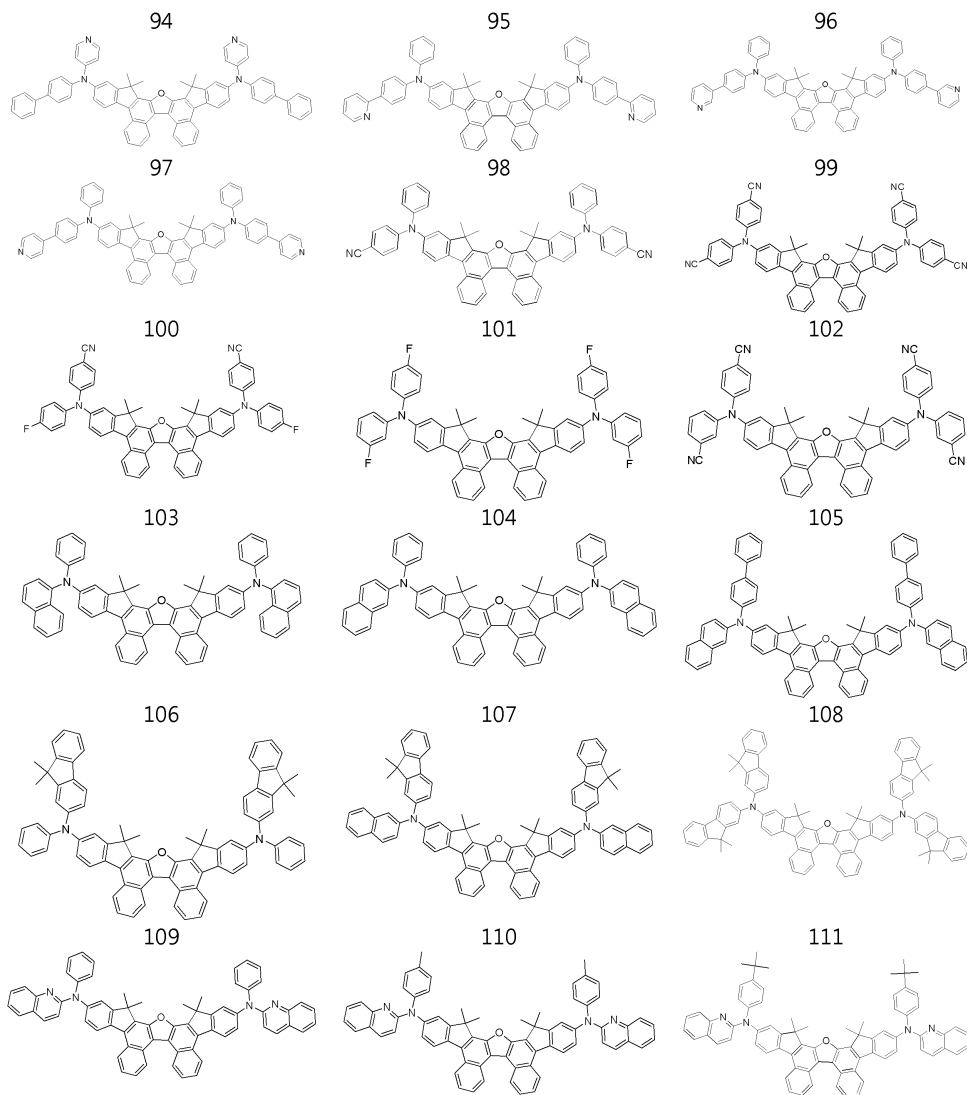
[0057]



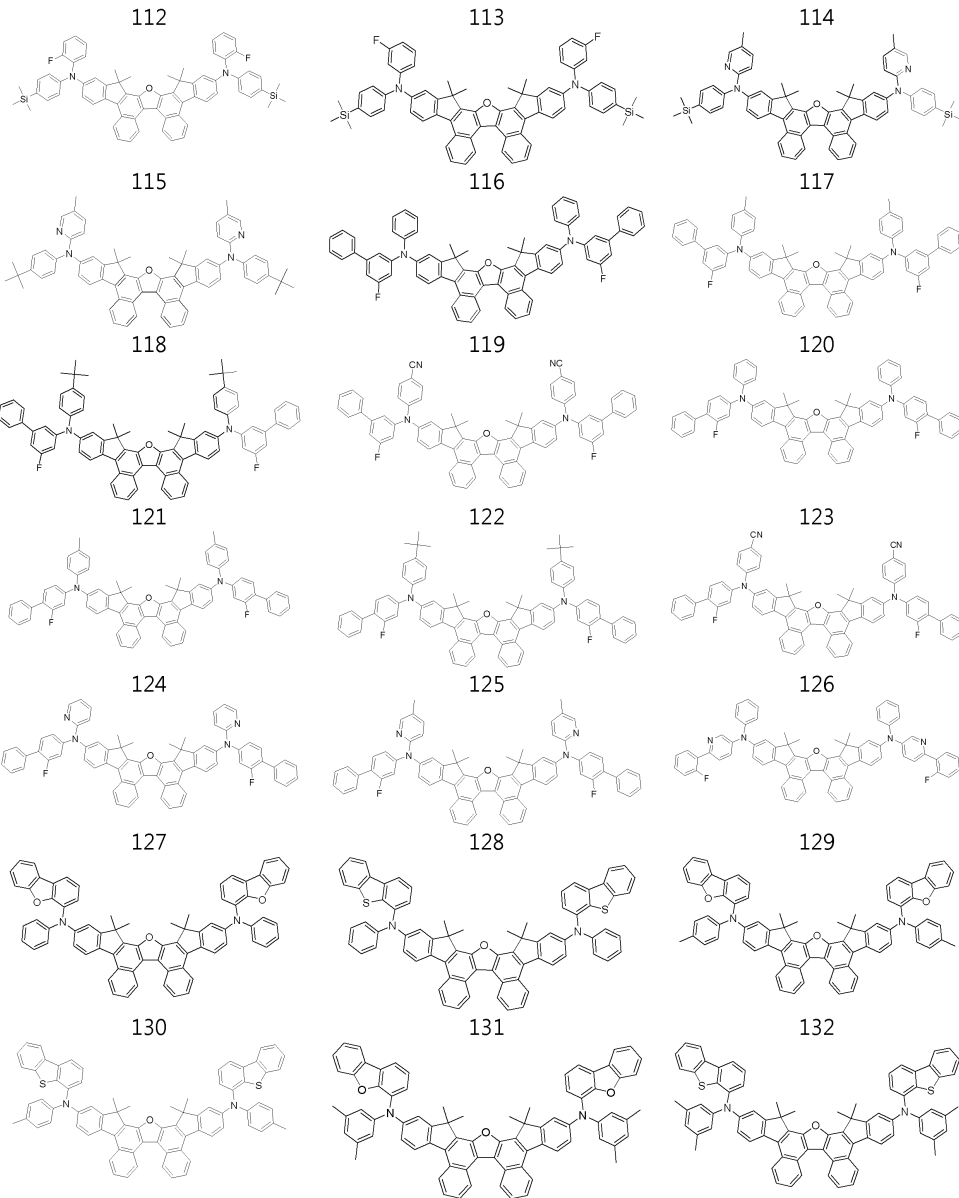
[0058]



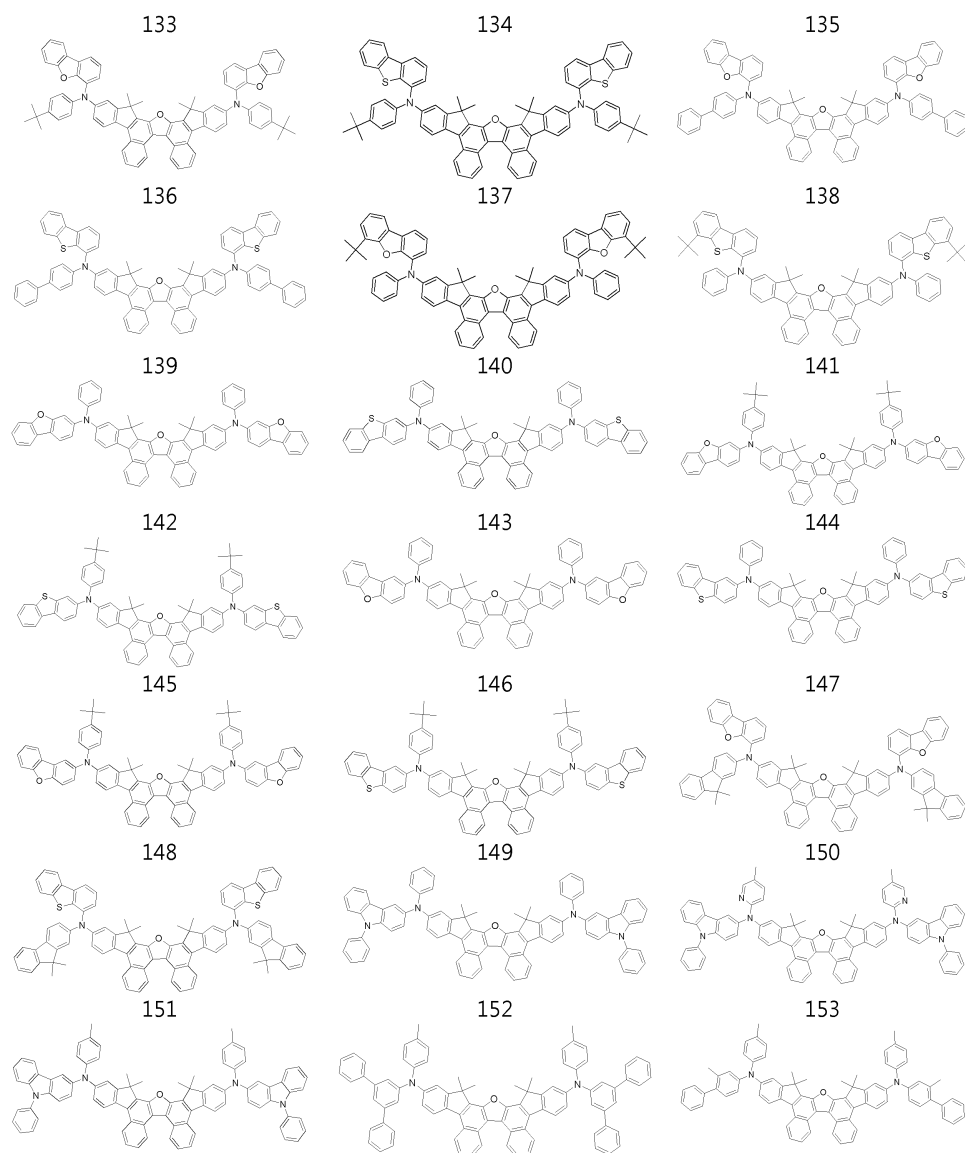
[0059]



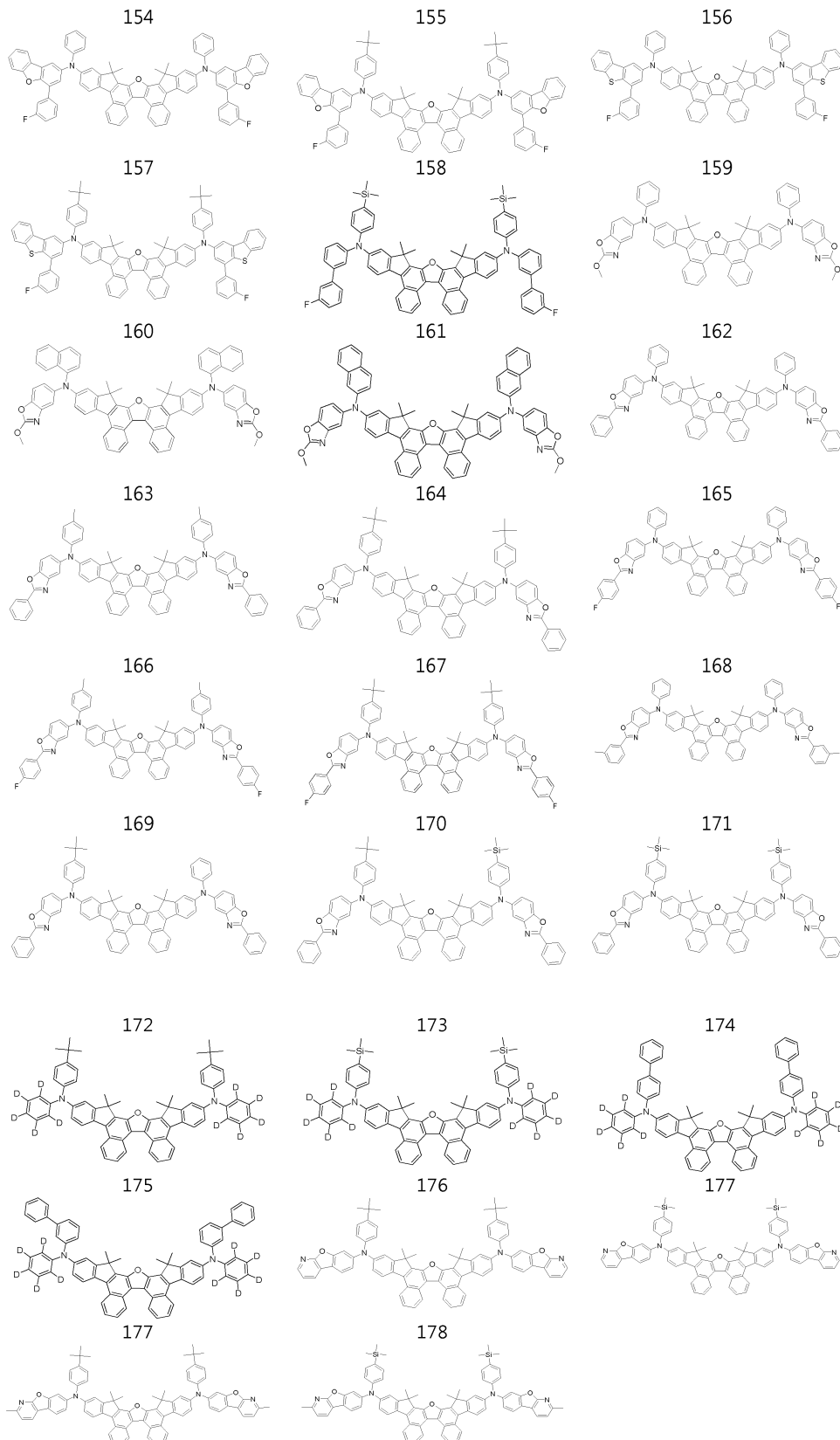
[0060]



[0061]



[0062]



[0063]

[0064]

[0066]

상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 유기발광 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기전계발광소자의 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질, 발광층 물질, 전자 수송층 물질 및 전자 저지층 물질에 사용되는 치환기를 상기 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 제조할 수 있으며, 특히, 본 발명에 따른 [화학식 I]의 화합물을

발광층 물질로 채용한 경우 소자의 발광 효율 등의 발광 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0068] 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 통상의 제조방법에 따라 유기전계발광소자에 적용할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 하나의 실시예에 따른 유기전계발광소자는 제1 전극과 제2 전극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있으며, 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 소자의 유기물층에 사용한다는 것을 제외하고는 통상의 소자의 제조 방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 전자저지층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수 또는 더 많은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.
- [0071] 따라서, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에서, 상기 유기물층은 정공수송층, 전자저지층 및 발광층 중 1층 이상을 포함할 수 있고, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0073] 또한, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층, 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0074] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0075] 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금, 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물, ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금, LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, BA1q, 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물, 벤조사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자, 스피로(spiro) 화합물, 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되

는 것은 아니다.

[0080] 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물, Alq₃를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

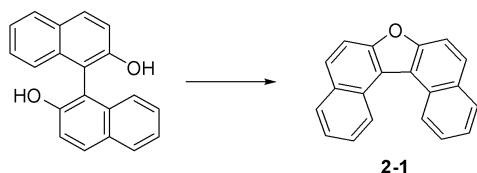
[0082] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0083] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기전자 소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0085] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 화합물의 합성에 및 소자 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0087] 합성예 1 : 화합물 2 합성

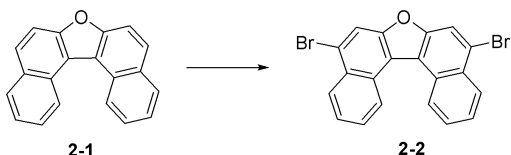
[0088] (1) 제조예 1 : 중간체 2-1의 합성



[0089]

[0090] 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), p-TsOH (6.01 g, 0.035 mmol, sigma aldrich), Tol 250 mL를 넣고 100 °C에서 12 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 탄산칼슘 수용액과 EA를 사용하여 추출하고 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 2-1>을 6.6 g (수율 70.4%) 수득하였다.

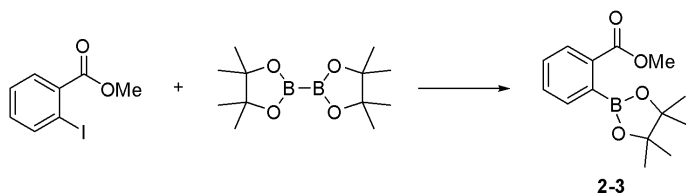
[0092] (2) 제조예 2 : 중간체 2-2의 합성



[0093]

[0094] 중간체 2-1 (10 g, 0.037 mol), chloroform 200 mL 넣고 0 °C로 냉각시킨 후 Bromine (12.51 g, 0.078 mol, sigma aldrich)을 천천히 적가시키고 상온에서 12 시간동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 2M NaOH 수용액을 사용하여 Bromine 제거한 후 생성된 고체를 여과하여 <중간체 2-2>를 13.8 g (수율 86.9%) 수득하였다.

[0096] (3) 제조예 3 : 중간체 2-3의 합성

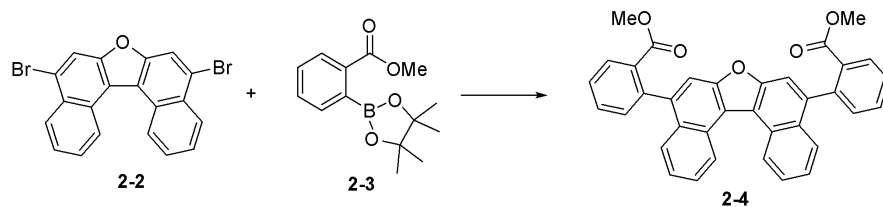


[0097]

[0098] Methyl 2-iodobenzoate (10 g, 0.038 mol, sigma aldrich), Bis(pinacolato)diboron (11.63 g, 0.046 mol, sigma aldrich), potassium acetate (7.49 g, 0.076 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.84 g, 0.0011 mol,

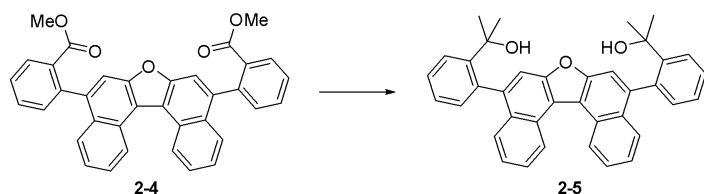
sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 2-3>을 7.4 g (수율 74%) 수득하였다.

[0100] (4) 제조예 4 : 중간체 2-4의 합성



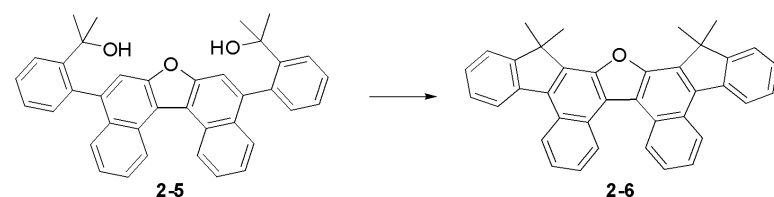
중간체 2-2 (10 g, 0.0235 mol), 중간체 2-3 (13.53 g, 0.052 mol), potassium carbonate (12.97 g, 0.094 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.36 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), THF 200 mL, H₂O 40 mL 넣고 6시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA를 이용하여 추출 한 후 컬럼정제(N-HEXANE : EA)하여 <중간체 2-4>를 9.9 g (수율 78.6%) 수득하였다.

[0104] (5) 제조예 5 : 중간체 2-5의 합성



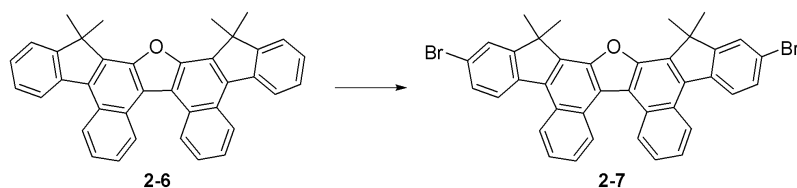
중간체 2-4 (10 g, 0.0186 mol), THF 200 mL를 넣고 Methylmagnesium chloride solution를 0 °C에서 천천히 적가하고 1시간 동안 교반시켜준 뒤 천천히 상온으로 올려 10 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 1N HCl을 이용하여 반응을 종결시키고 EA로 추출한 후 유기층을 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 2-5>를 7.8 g (수율 78%) 수득하였다.

[0108] (6) 제조예 6 : 중간체 2-6의 합성



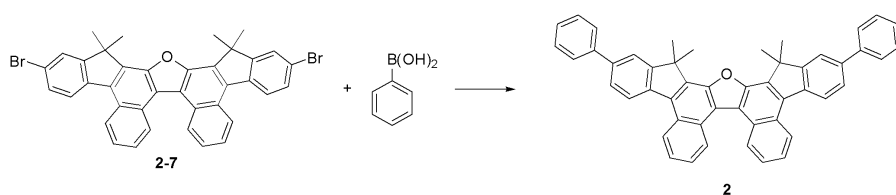
중간체 2-5 (10 g, 0.0186 mol), AcOH 250 mL를 0 °C에서 10분간 교반하고 Phosphoric acid 400 mL를 첨가하고 상온에서 2 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 NaOH로 중화시키고 H₂O : EA를 이용하여 추출한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 2-6>을 7.2 g (수율 77.2%) 수득하였다.

(7) 제조예 7 : 중간체 2-7의 합성



중간체 2-6 (10 g, 0.020 mol), chloroform 200 mL 넣고 0 ℃로 냉각시킨 후 Bromine (6.70 g, 0.042 mol, sigma aldrich)을 천천히 적가시키고 상온에서 12 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 2M NaOH 수용액을 사용하여 Bromine 제거한 후 생성된 고체를 여과하여 <중간체 2-7>을 11 g (수율 83.6%) 수득하였다.

(8) 제조예 8 : 화합물 2의 합성



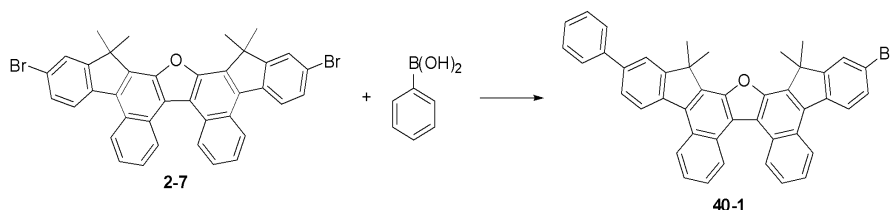
중간체 2-7 (10 g, 0.0152 mol), phenylboronic acid (4.07 g, 0.0334 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (8.40 g, 0.061 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (0.88 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), Tol 200 mL, EtOH 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 6시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA 를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 2를 8 g (수율 80.7%) 수득하였다.

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ ppm, 2H(8.15/d, 7.83/s, 7.69/d, 7.41/m) 4H(8.55/d, 7.55/m, 7.52/d, 7.51/m) 12H(1.78/s)

LC/MS: m/z=652[(M+1)⁺]

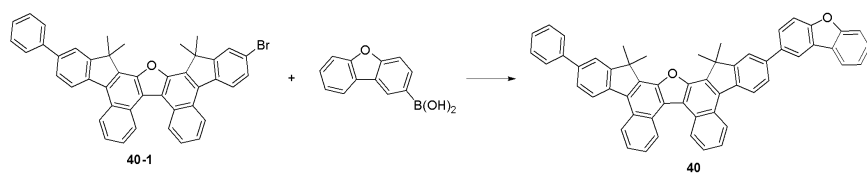
합성예 2 : 화합물 40 합성

(1) 제조예 1 : 중간체 40-1의 합성



중간체 2-7 (10 g, 0.0152 mol), phenylboronic acid (2.22 g, 0.018 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (5.25 g, 0.038 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (0.88 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), Tol 200 mL, EtOH 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 6시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 40-1>을 8 g (수율 80.3%) 수득하였다.

[0127] (2) 제조예 2 : 화합물 40의 합성



[0128]

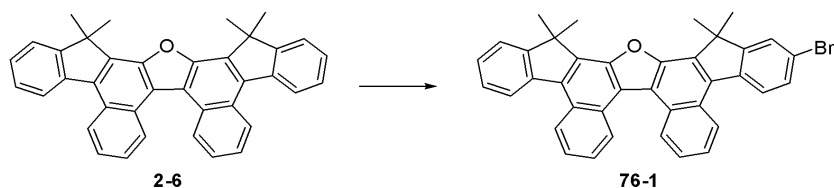
[0129] 중간체 40-1 (10 g, 0.015 mol), dibenzo[b,d]furan-2-ylboronic acid (3.88 g, 0.018 mol, Yurui), potassium carbonate (5.27 g, 0.038 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (0.88 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), Tol 200 mL, EtOH 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 6시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 40을 9.3 g (수율 82%) 수득하였다.

[0130] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1(7.89/d, 7.81/d, 7.72/d, 7.71/s, 7.66/d, 7.41/m, 7.38/m, 7.32/m) 2H(8.15/d, 7.83/s, 7.69/d, 7.52/d, 7.51/m) 4H(8.55/d, 7.55/m) 12H(1.78/s)

[0131] LC/MS: m/z=742[(M+1)⁺]

[0133] 합성예 3 : 화합물 76 합성

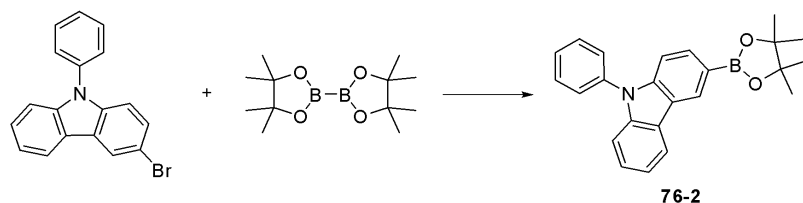
[0134] (1) 제조예 1 : 중간체 76-1의 합성



[0135]

[0136] 중간체 2-6 (10 g, 0.020 mol), chloroform 200 mL 넣고 0 °C로 냉각시킨 후 Bromine (3.51 g, 0.022 mol, sigma aldrich)을 천천히 적가시키고 상온에서 12 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 2M NaOH 수용액을 사용하여 Bromine 제거한 후 생성된 고체를 여과하여 <중간체 76-1>을 9.6 g (수율 82.9%) 수득하였다.

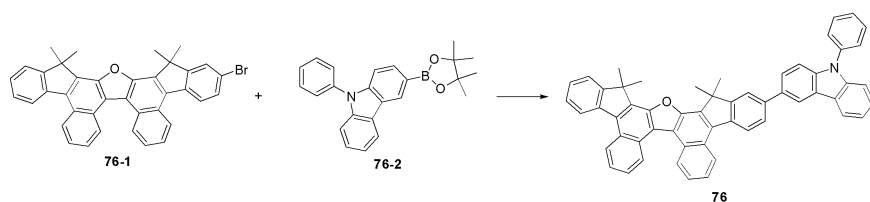
[0138] (2) 제조예 2 : 중간체 76-2의 합성



[0139]

[0140] 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole (10 g, 0.031 mol, TCI), Bis(pinacolato)diboron (10.25 g, 0.040 mol, sigma aldrich), potassium acetate (6.09 g, 0.062 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.68 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 76-2>를 9 g (수율 78.5%) 수득하였다.

(3) 제조예 3 : 화합물 76의 합성



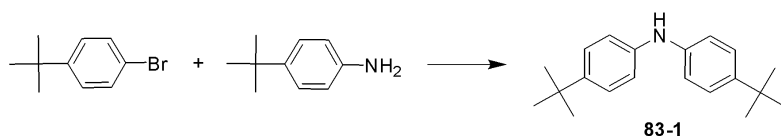
중간체 76-1 (10 g, 0.017 mol), 중간체 76-2 (7.65 g, 0.021 mol), potassium carbonate (7.15 g, 0.052 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.00 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, EtOH 30 mL, H₂O 15 mL 넣고 8시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 76을 10.4 g (수율 81.24%) 수득하였다.

¹H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.15/d, 8.09/d, 7.94/d, 7.87/d, 7.83/s, 7.77/s, 7.61/d, 7.45/m, 7.44/m, 7.33/m, 7.25/m, 7.24/m) 2H(7.69/d, 7.58/m, 7.50/d) 4H(7.55/m) 5H(8.55/d) 12H(1.78/s)

LC/MS: m/z=741[(M+1)⁺]

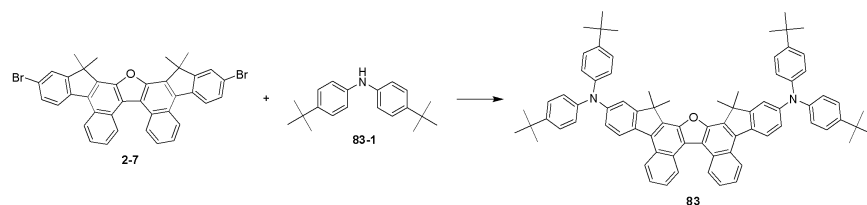
합성예 4 : 화합물 83 합성

(1) 제조예 1 : 중간체 83-1의 합성



1-bromo-4-tert-butylbenzene (10 g, 0.031 mol, sigma aldrich), 4-tert-butylaniline (7.60 g, 0.037 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (9.02 g, 0.094 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.35 g, 0.0023 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.95 g, 0.0047 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC 에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 83-1>을 10.3 g (수율 78%) 수득하였다.

(2) 제조예 2 : 화합물 83의 합성



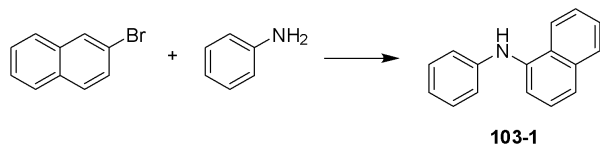
중간체 2-7 (10 g, 0.015 mol), 중간체 83-1 (7.33 g, 0.033 mol), Sodium tert-butoxide (4.38 g, 0.046 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.44 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.31 g, 0.0015 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 83을 11.6 g (수율 81.67%) 수득하였다.

¹H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 2H(7.84/d, 6.81/s, 6.64/d) 4H(8.55/d, 7.55/m) 8H(7.01/d, 6.55/d) 12H(1.78/s) 36H(1.35/s)

[0157] LC/MS: $m/z=1058[(M+1)^+]$

[0159] 합성예 5 : 화합물 103 합성

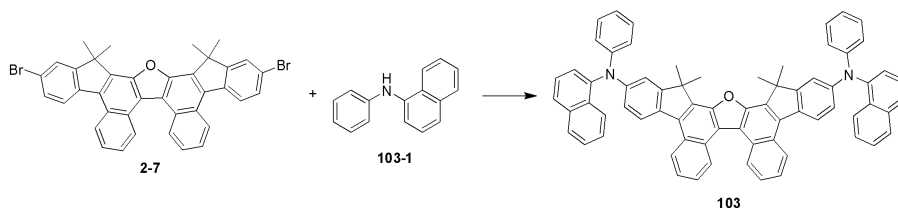
[0160] (1) 제조예 1 : 중간체 103-1의 합성



[0161]

[0162] 2-bromonaphthalene (10 g, 0.048 mol, sigma aldrich), aniline (6.3 g, 0.0676 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (9.28 g, 0.096 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (1.39 g, 0.0024 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.98 g, 0.0048 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C 에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 103-1>을 8.4 g (수율 79.3%) 수득하였다.

[0164] (2) 제조예 2 : 화합물 103의 합성



[0165]

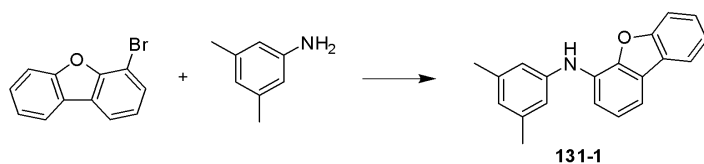
[0166] 중간체 2-7 (10 g, 0.015 mol), 중간체 103-1 (7.33 g, 0.033 mol), Sodium tert-butoxide (4.38 g, 0.046 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.44 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.31 g, 0.0015 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 103을 11.3 g (수율 79.56%) 수득하였다.

[0167] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 2H(8.07/d, 8.02/d, 7.84/d, 7.57/d, 7.54/m, 7.53/m, 7.38/m, 6.98/d, 6.64/d) 4H(8.55/d, 7.55/m, 7.20/m, 6.81/m, 6.63/d) 12H(1.78/s)

[0168] LC/MS: $m/z=934[(M+1)^+]$

[0170] 합성예 6 : 화합물 131 합성

[0171] (1) 제조예 1 : 중간체 131-1의 합성

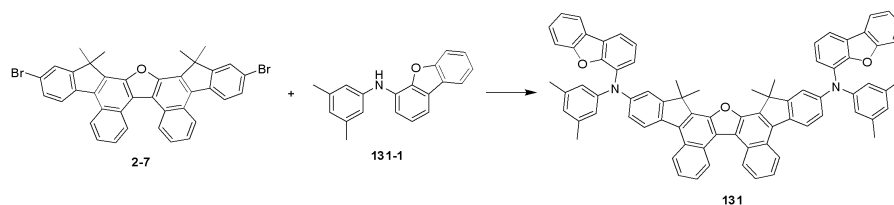


[0172]

[0173] 4-bromodibenzo[b,d]furan (10 g, 0.040 mol, sigma aldrich), 3,5-dimethylaniline (5.89 g, 0.0486 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (7.78 g, 0.081 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (1.16 g, 0.0020 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.82 g, 0.004 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고

100 ℃에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC 에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 131-1>을 9.4 g (수율 80.8%) 수득하였다.

[0175] (2) 제조예 2 : 화합물 131의 합성



[0176]

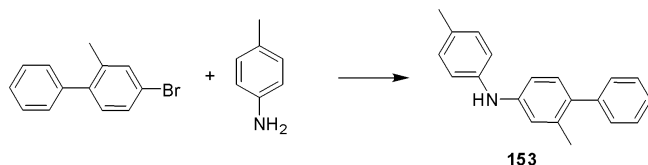
[0177] 중간체 2-7 (10 g, 0.015 mol), 중간체 131-1 (9.60 g, 0.033 mol), Sodium tert-butoxide (4.38 g, 0.046 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.44 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.31 g, 0.0015 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 ℃에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 131을 13 g (수율 79.9%) 수득하였다.

[0178] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 2H(7.89/d, 7.84/d, 7.66/d, 7.38/m, 7.32/m, 7.25/d, 7.07/m, 6.81/s, 6.71/s, 6.64/d, 6.39/d) 4H(8.55/d, 7.55/m, 6.36/d) 12H(2.34/s, 1.78/s)

[0179] LC/MS: m/z=1070[(M+1)⁺]

[0181] 합성예 7 : 화합물 153 합성

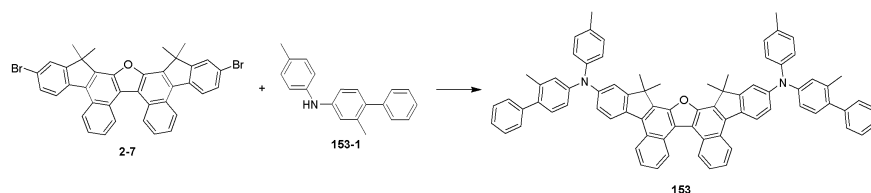
[0182] (1) 제조예 1 : 중간체 153-1의 합성



[0183]

[0184] 4-bromo-2-methylbiphenyl (10 g, 0.040 mol, Alfa), p-toluidine (5.20 g, 0.0486 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (7.78 g, 0.081 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.16 g, 0.0020 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.82 g, 0.004 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 ℃ 에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 153-1>을 9 g (수율 81.36%) 수득하였다.

[0186] (2) 제조예 2 : 화합물 153의 합성



[0187]

[0188] 중간체 2-7 (10 g, 0.015 mol), 중간체 153-1 (9.13 g, 0.033 mol), Sodium tert-butoxide (4.38 g, 0.046 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.44 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.31 g, 0.0015 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 ℃에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종

료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 153을 12.7 g (수율 80.15%) 수득하였다.

[0189] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 2H(7.84/d, 7.42/d, 7.41/m, 6.81/s, 6.64/d, 6.61/s, 6.50/d) 4H(8.55/d, 7.55/m, 7.52/d, 7.51/m, 6.98/d, 6.51/m) 6H(2.59/s, 2.34/s) 12H(1.78/s)

[0190] LC/MS: m/z=1070[(M+1)⁺]

[0192] 소자 실시예

[0193] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

[0195] 소자 실시예 1 내지 10

[0196] 본 발명에 따라 구현되는 화합물을 발광층의 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계 발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0197] ITO / 정공주입층 (HAT_CN 5 nm) / 정공수송층 (α -NPB 100 nm) / 전자저지층 (TCTA 10nm) / 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:LiQ 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

[0199] ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 HAT_CN을 이용하여 정공주입층의 두께를 5 nm로 진공 열증착 방법으로 형성하고, 이후 정공수송층을 α -NPB를 사용하여 성막하였다. 전자저지층은 TCTA를 10 nm 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에 호스트 화합물로는 본 발명에 따른 화학식 2, 6, 11, 24, 32, 40, 60, 65, 74, 76을 사용하고, 도판트 화합물은 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 LiQ 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1 nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0201] 소자 비교예 1

[0202] 소자 비교예 1을 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 발광층 화합물로서 본 발명에 따른 화합물 대신에 BH1을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 제작하였다.

[0204] 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 10의 발광 특성

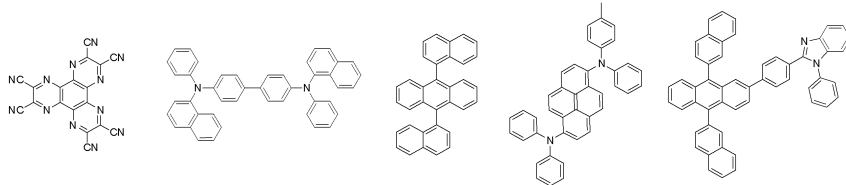
[0205] 상기 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자에 대해서 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였으며, 그 결과는 하기 [표 1]과 같다.

표 1

실시예	발광층	V	cd/A	QE(%)	CIE _x	CIE _y
1	화학식 2	4.20	7.42	5.86	0.144	0.154
2	화학식 6	4.18	7.50	5.93	0.145	0.155
3	화학식11	4.18	7.45	5.88	0.144	0.155
4	화학식24	4.21	7.52	5.94	0.145	0.154
5	화학식32	4.24	7.44	5.88	0.145	0.155
6	화학식40	4.20	7.41	5.85	0.144	0.155
7	화학식60	4.24	7.36	5.81	0.145	0.154
8	화학식65	4.20	7.43	5.87	0.144	0.154

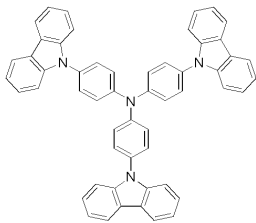
9	화학식74	4.25	7.38	5.82	0.145	0.155
10	화학식76	4.23	7.46	5.89	0.145	0.154
비교예 1	BH1	4.24	5.2	4.54	0.147	0.156

[0207] 상기 [표 1]에 나타난 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 화합물을 소자의 발광층에 호스트 화합물로 채용한 경우에 종래 소자(비교예 1)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.



[0208]

[0209] [HAT_CN] [α-NPB] [BH1] [BD1] [201]



[0210]

[0211] [TCTA]

[0213] 소자 실시예 11 내지 20

[0214] 본 발명에 따른 화합물을 발광층의 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0215] ITO / 정공주입층 (HAT_CN 5 nm) / 정공수송층 (α-NPB 100 nm) / 전자저지층(TCTA 10 nm) / 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:LiQ 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

[0217] ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 HAT_CN을 이용하여 정공주입층의 두께를 5 nm로 진공 열증착 방법으로 형성하고, 이후 정공수송층을 α-NPB를 사용하여 성막하였다. 전자저지층은 TCTA를 10 nm 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물은 본 발명에 따른 화학식 83, 88, 98, 103, 116, 131, 147, 153, 164, 176을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 LiQ 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1 nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계 발광소자를 제조하였다.

[0219] 소자 비교예 2

[0220] 소자 비교예 2를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 11의 소자구조에서 발광층 화합물로서 본 발명에 따른 화합물 대신에 BD1을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일하게 제작하였다.

[0222] 실험예 2 : 소자 실시예 11 내지 20의 발광 특성

[0223] 상기 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자에 대해서 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였으며, 그 결과는 하기 [표 2]와 같다.

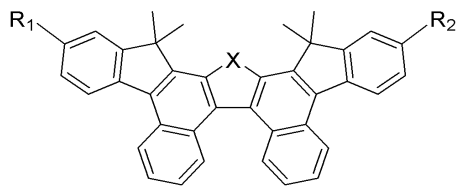
표 2

실시예	발광층 도판트	V	cd/A	lm/w	발광색
1	화학식 83	4.20	8.11	6.06	청색
2	화학식 88	4.23	7.88	5.85	청색
3	화학식 98	4.21	7.93	5.91	청색
4	화학식 103	4.19	7.91	5.93	청색
5	화학식 116	4.22	7.98	5.94	청색
6	화학식 131	4.26	7.80	5.75	청색
7	화학식 147	4.23	7.84	5.82	청색
8	화학식 153	4.19	8.01	6.00	청색
9	화학식 164	4.22	7.92	5.89	청색
10	화학식 176	4.24	7.86	5.82	청색
비교예 2	BD1	4.25	5.20	3.84	청색

[0225] 상기 [표 2]에 나타난 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 화합물을 소자의 발광층에 도판트 화합물로 채용한 경우에 종래 소자(비교예 2)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190034782A	公开(公告)日	2019-04-03
申请号	KR1020170123217	申请日	2017-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
申请(专利权)人(译)	(注) 皮恩扎HI TECH		
[标]发明人	현서용 정성욱 윤석근		
发明人	현서용 정성욱 윤석근		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/50 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/1096		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是由以下[式I]表示的有机发光化合物，当将其用于发光层中时，可以实现发光特性例如发光效果优异的有机电致发光器件。 [一级方程式] JPEGpat00053.jpg3777

