



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월14일
 (11) 등록번호 10-1745336
 (24) 등록일자 2017년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO9K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
CO9K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0054 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0084479 (분할)
 (22) 출원일자 2015년06월15일
 심사청구일자 2015년06월15일
 (65) 공개번호 10-2015-0073924
 (43) 공개일자 2015년07월01일
 (62) 원출원 특허 10-2011-0075593
 원출원일자 2011년07월29일
 심사청구일자 2013년09월03일
 (30) 우선권주장
 1020100074290 2010년07월30일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010045281 A*
 WO2010027583 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롬엔드하스전자재료코리아유한회사
 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
 (72) 발명자
김치식
 서울특별시 마포구 서강로9길 45 105동 1104호 (창전동, 태영테시앙아파트)
이수용
 경기도 남양주시 늘을3로 65-26 1302동 702호 (호평동, 중흥S-CLASS1차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **유기발광화합물을 발광재료로서 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광 소자로서 효율적인 호스트-도판트 간의 에너지 전달 메커니즘을 보여 전자 밀도 분포의 개선 효과를 바탕으로 확실한 고효율의 발광 특성을 발현하는 것에 관한 것이다. 또한 기존의 재료가 갖고 있던 초기 효율 저하 특성 및 저수명 특성 등을 극복, 각 컬러에서 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 발광 특성을 확보할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- H01L 51/0067 (2013.01)
- H01L 51/0071 (2013.01)
- H01L 51/0072 (2013.01)
- H01L 51/0074 (2013.01)
- H01L 51/0077 (2013.01)
- H01L 51/0085 (2013.01)
- H01L 51/5024 (2013.01)
- H01L 2924/12044 (2013.01)

(72) 발명자

김영길

경기도 안양시 동안구 관평로138번길 12 104동 303호 (평촌동, 성원아파트)

이효정

서울특별시 금천구 금하로 750 104동 102호 (시흥동, 관악우방아파트)

이수현

경기도 수원시 장안구 경수대로976번길 22 104동 501호 (조원동, 한일타운아파트)

김현

경기도 안양시 동안구 평촌대로179번길 30 501동 1001호 (호계동, 목련우성아파트)

조영준

서울특별시 성북구 동소문로34길 24 101동 1111호 (돈암동, 삼성아파트)

권혁주

서울특별시 광진구 광나루로56길 32 206동 701호 (구의동, 현대2차아파트)

이경주

대전광역시 유성구 엑스포로 448 506동 202호 (전민동, 엑스포아파트)

김봉욱

서울특별시 강남구 삼성로111길 8 208동 401호 (삼성동, 삼성동힐스테이트2단지아파트)

김성민

서울특별시 양천구 오목로 299 EB-1003 (목동, 목동트라팰리스)

명세서

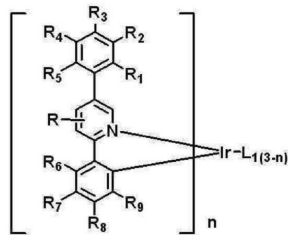
청구범위

청구항 1

기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자로서,

상기 유기물층이, 하기 화학식 6으로 표시되는 도판트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 8, 10, 12 및 13 중의 어느 하나로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

[화학식 6]



[상기 화학식 6에서,

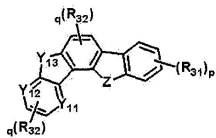
R은 비치환된 (C1-C10)알킬이며;

R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소이고;

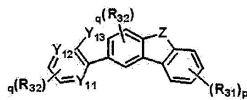
R₆ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이고;

n은 3이다.]

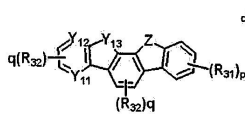
[화학식 8]



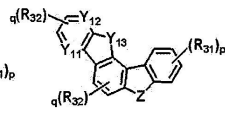
[화학식 10]



[화학식 12]



[화학식 13]



[상기 화학식 8, 10, 12 및 13에서,

Z는 -N(R₄₅)-이고;

Y₁₁ 및 Y₁₂는 C이고;

Y₁₃은 -O-, -S-, -C(R₄₁R₄₂)- 또는 -N(R_{45'})-이며;

R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고;

R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬이고;

R₄₅ 및 R_{45'}는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 트리아진일, 또는 치환 또는 비치환된 피리미딘일이고;

p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; p 또는 q는 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₃₁ 및 R₃₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

단, Z가 -N(R₄₅)-이고, Y₁₃이 -N(R_{45'})-일 때, R_{45'}는 치환 또는 비치환된 트리아진일 또는 치환 또는 비치환된 피리미딘일로 치환된 (C6-C30)아릴이거나, 치환 또는 비치환된 트리아진일, 또는 치환 또는 비치환된 피리미딘일이다.]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R₄₅ 및 R_{45'}에 더 치환되는 치환기가, 서로 독립적으로 중수소, 비치환된 (C6-C30)아릴 및 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서, Z가 -N(R₄₅)-이고 Y₁₃이 -O-, -S- 또는 -C(R₄₁R₄₂)-이며, R₄₅가 (C6-C30)아릴로 치환된 트리아진일, 또는 (C6-C30)아릴로 치환된 피리미딘일인, 유기 전계 발광 소자.

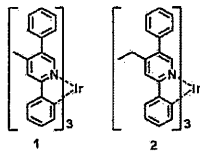
청구항 4

제1항에 있어서, Z가 -N(R₄₅)-이고 Y₁₃이 -O-, -S- 또는 -C(R₄₁R₄₂)-이며, R₄₅가 (C6-C30)아릴로 치환된 (C6-C30)아릴인, 유기 전계 발광 소자.

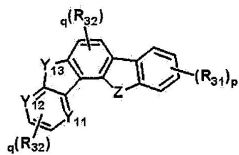
청구항 5

기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자로서,

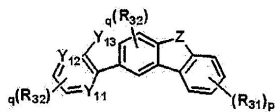
상기 유기물층이, 하기 구조: 1 및 2 중에서 선택되는 도판트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 8, 10, 12 및 13 중의 어느 하나로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.



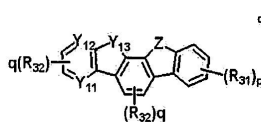
[화학식 8]



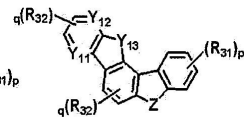
[화학식 10]



[화학식 12]



[화학식 13]



[상기 화학식 8, 10, 12 및 13에서,

Z는 -N(R₄₅)-이고;

Y₁₁ 및 Y₁₂는 C이고;

Y₁₃은 -O-, -S-, -C(R₄₁R₄₂)- 또는 -N(R_{45'})-이며;

R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며;

R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬이고;

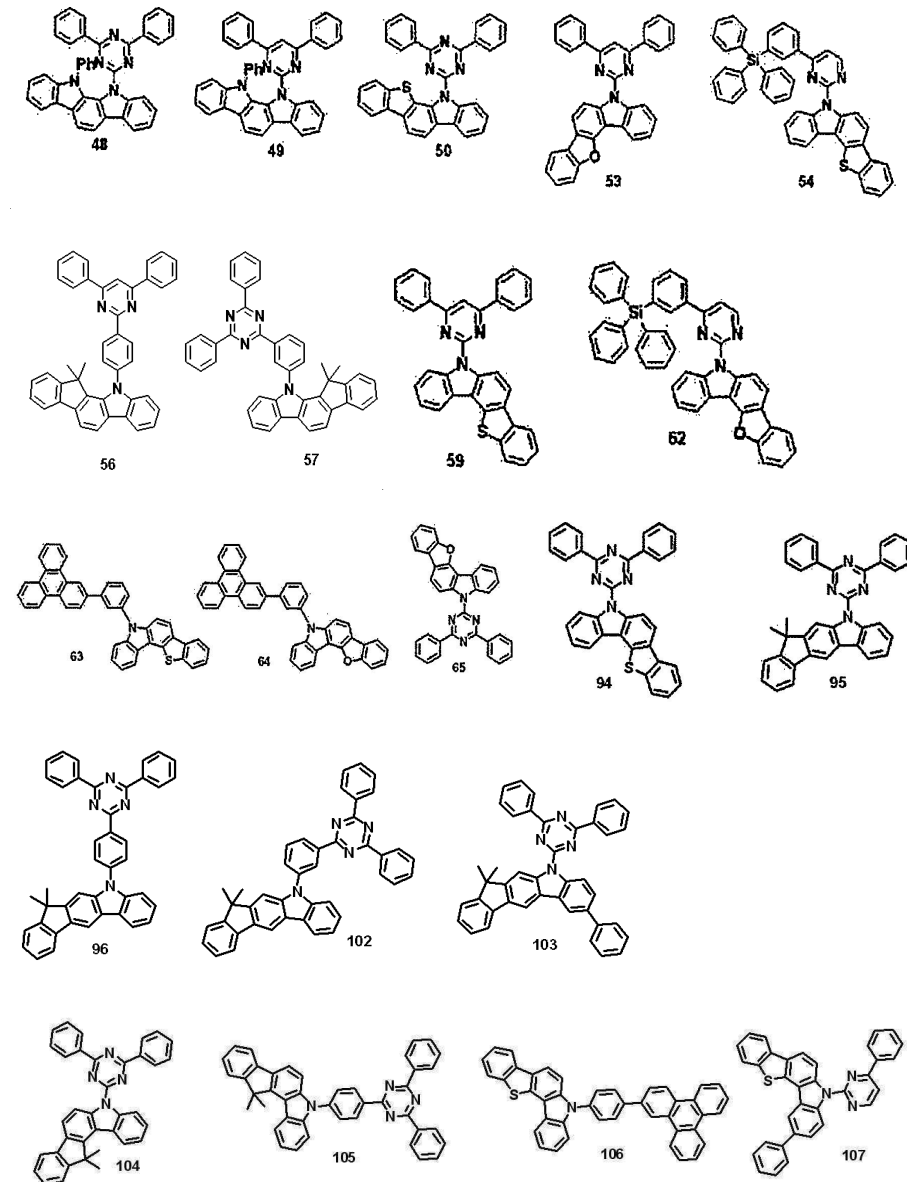
R₄₅ 및 R_{45'}는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 트리아진일, 또는 치환 또는 비치환된 피리미딘일이고;

p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; p 또는 q는 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₃₁ 및 R₃₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

단, Z가 -N(R₄₅)-이고, Y₁₃이 -N(R_{45'})-일 때, R_{45'}는 치환 또는 비치환된 트리아진일 또는 치환 또는 비치환된 피리미딘일로 치환된 (C6-C30)아릴이거나, 치환 또는 비치환된 트리아진일, 또는 치환 또는 비치환된 피리미딘일이다.]

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식 8, 10, 12 또는 13이 하기 구조에서 선택되는 것인, 유기 전계 발광 소자.



청구항 7

제1항에 있어서, 상기 유기물층이 발광층 및 전하생성층을 동시에 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 유기물층이 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기발광층을 하나 이상 더 포함하여 백색 발광을 하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

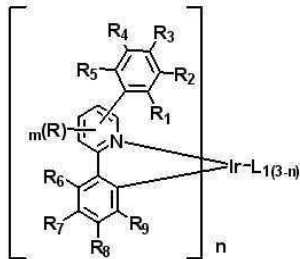
제1항에 있어서, 상기 발광층의 호스트 화합물에 대한 도판트 화합물의 도핑농도가 20중량% 미만인, 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

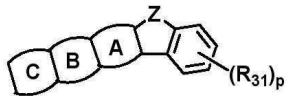
[0001] 본 발명은 기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 하기 화학식 1로 표시되는 도판트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1]



[0003]

[0004] [화학식 2]



[0005]

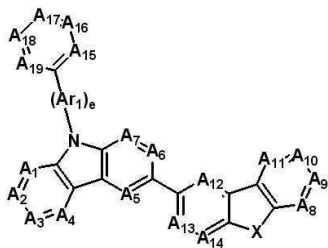
[0006] [화학식 3]

[0007] $(Cz-L_2)_a-M$

[0008] [화학식 4]

[0009] $(Cz)_b-L_2-M$

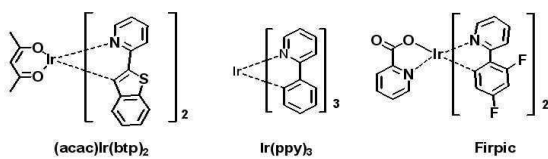
[0010] [화학식 5]



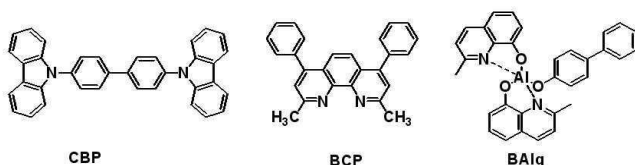
[0011]

배경 기술

- [0012] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 LCD에 비해 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].
- [0013] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V 이하) 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 EL 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다.
- [0014] 유기 EL 소자에서 유기재료는 크게 발광재료와 전하수송재료로 나눌 수 있다. 발광재료는 발광색 및 발광효율에 직접적으로 관계가 있는데, 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야한다.
- [0015] 발광재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 최근에 고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있는데, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이를 위하여 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동은 하지 않아야 한다.
- [0016] OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인으로 작용하는 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법으로 공지되어 있다.
- [0017] 현재까지 이리듐(III)착물 계열의 인광 발광 재료로서 각 RGB 별로 (acac)Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 공지되어 있으며, 최근 한국, 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있어, 보다 개선된 인광 재료들이 발표되리라 기대된다.



- [0018] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP 및 BAlq 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있다.



- [0020]
- [0021] 그러나, 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 등 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = (π/전압) × 전류효율 이므로, 전력효율은 전압에 반비례하는데, OLED의 소비 전력이 낮으려면 전력 효율이 높아야한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BAlq나 CBP 등 종래의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 OLED

에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(1m/w)면에서 큰 이점이 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

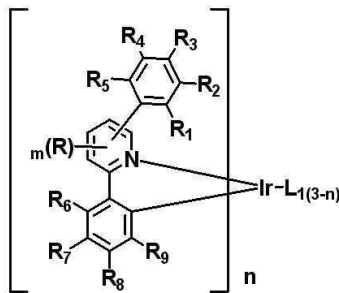
[0022] 따라서, 본 발명자들은 상기의 종래 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 고색순도, 고휘도 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 실현하기 위하여 특정 화합물의 조합으로 이루어진 발광층을 포함하는 유기물층이 기관 상의 양극과 음극 사이에 삽입된 유기 전계 발광 소자를 발명하게 되었다.

[0023] 본 발명의 목적은 기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 호스트 화합물 하나 이상과 도판트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이며, 뛰어난 발광효율, 우수한 색순도, 낮은 구동전압 및 양호한 구동수명을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 하기 화학식 1로 표시되는 도판트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

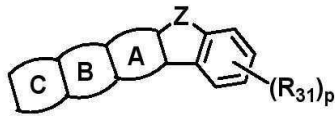
[0025] [화학식 1]



- [0026]
- [0027] [상기 화학식 1에서,
- [0028] L₁은 유기 리간드이며;
- [0029] R은 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이며;
- [0030] R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 시아노, 나이트로, BR₁₁R₁₂, PR₁₃R₁₄, P(=O)R₁₅R₁₆, R₁₇R₁₈R₁₉Si-, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬이고;
- [0031] R₆ 내지 R₉는 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 시아노, 나이트로, BR₁₁R₁₂, PR₁₃R₁₄, P(=O)R₁₅R₁₆, R₁₇R₁₈R₁₉Si-, NR₂₀R₂₁, R₂₂Y-, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알키닐, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬이거나, 인접한 치환기들끼리 결합하여 융합 고리를 형성할 수 있으며;
- [0032] R₁₁ 내지 R₂₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고;
- [0033] Y는 S 또는 O이고;
- [0034] n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고;

[0035] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] [상기 화학식 2에서,

[0039] Z는 -O-, -S-, -C(R₄₁R₄₂)-, -Si(R₄₃R₄₄)- 또는 -N(R₄₅)-이고;

[0040] A 고리 및 C 고리는 각각 독립적으로 이며;

[0041] B 고리는 고리이고;

[0042] Y₁₁ 및 Y₁₂는 각각 독립적으로 C, N이고;

[0043] Y₁₃ 및 Y₁₄는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₄₁R₄₂)-, -Si(R₄₃R₄₄)- 또는 -N(R₄₅)-이며; 단 Y₁₃ 및 Y₁₄가 동시에 화학결합인 경우는 제외하고;

[0044] R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 시아노, 니트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0045] R₄₁ 내지 R₄₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환기들이 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

[0046] p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; p 또는 q는 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₃₁ 및 R₃₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

[0047] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0048] [화학식 3]

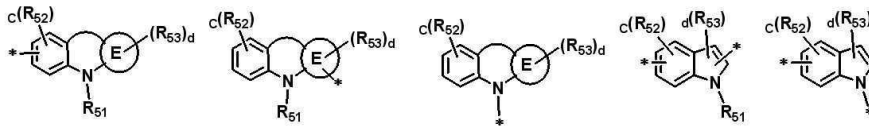
[0049] (Cz-L₂)_a-M

[0050] [화학식 4]

[0051] (Cz)_b-L₂-M

[0052] [상기 화학식 3 및 4에서,

[0053] Cz는 하기 구조에서 선택되고,



[0054] E 고리는 (C6-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C5-C30)헤테로아릴이고;
 [0055] E 고리는 (C6-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C5-C30)헤테로아릴이고;

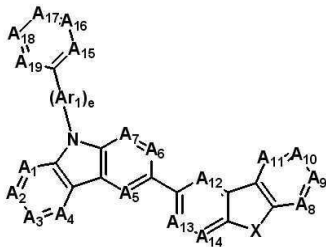
[0056] R₅₁ 내지 R₅₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 하이드록시, BR₁₁R₁₂, PR₁₃R₁₄, P(=O)R₁₅R₁₆, R₁₇R₁₈R₁₉Si-, NR₂₀R₂₁ 또는 -YR₂₂이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; 각각의 R₅₂ 또는 R₅₃은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0057] L₂는 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴이고;

[0058] M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴이며;

[0059] a 내지 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

[0060] [화학식 5]



[0061] A₁ 내지 A₁₉는 각각 독립적으로 CR₆₁ 또는 N이고;
 [0062] A₁ 내지 A₁₉는 각각 독립적으로 CR₆₁ 또는 N이고;

[0063] X는 -C(R₆₂R₆₃)-, -N(R₆₄)-, -S-, -O-, -Si(R₆₅)(R₆₆)-, -P(R₆₇)-, -P(=O)(R₆₈)- 또는 -B(R₆₉)-이며;

[0064] Ar₁은 치환 또는 비치환된 (C6-C40)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C40)헤테로아릴렌이고; 단, e=0이고 A₁₅ 내지 A₁₉가 동시에 CR₆₁인 경우는 제외하며;

[0065] R₆₁ 내지 R₆₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, 트리플루오르메틸, NR₇₁R₇₂, BR₇₃R₇₄, PR₇₅R₇₆, P(=O)R₇₇R₇₈, R₇₉R₈₀R₈₁Si-, R₈₂Y₂₁-, R₈₃C(=O)-, R₈₄C(=O)O-, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알키닐, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리 또는 헤테로 방향족고리를 형성할 수 있으며;

[0066] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며;

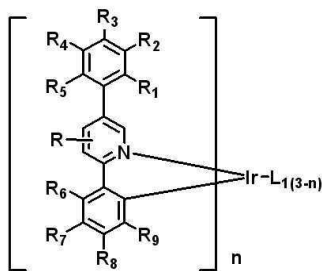
[0067] 상기 R₇₁ 내지 R₇₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 R₇₉ 내지 R₈₁는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며, 상기 Y₂₁는 S 또는 O이고, R₈₂는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며, 상기 R₈₃는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴옥시이고, 상기 R₈₄는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴옥시이며;

[0068] e는 0 내지 2의 정수이다.]

[0069] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 효율적인 호스트-도판트 간의 에너지 전달 메커니즘을 보여 전자 밀도 분포의 개선 효과를 바탕으로 확실한 고효율의 발광 특성을 발현할 수 있다. 또한, 기존의 재료가 갖고 있던 초기 효율 저하 특성 및 저수명 특성 등을 극복, 각 컬러에서 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 발광 특성을 확보할 수 있다.

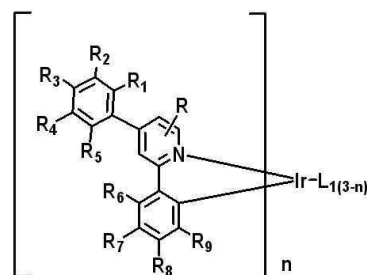
[0070] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에서 도판트로서 포함되는 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 6 및 7로 표시되는 화합물을 포함하고, 호스트로서 포함되는 화학식 2는 하기 화학식 8 내지 13 중의 어느 하나로 표시되며, 상기 화학식 3 및 화학식 4의 Cz는 하기 구조로 표시되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] [화학식 6]



[0072]

[0073] [화학식 7]

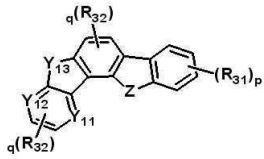


[0074]

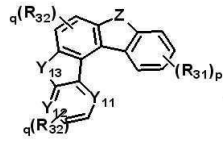
[0075] [상기 화학식 6 및 화학식 7에서,

[0076] R, R₁ 내지 R₉, L₁ 및 n은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

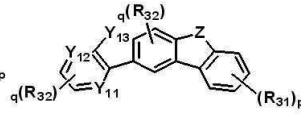
[화학식 8]



[화학식 9]

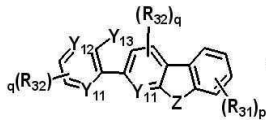


[화학식 10]

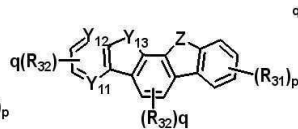


[0077]

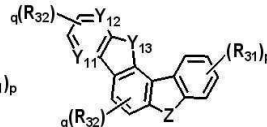
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]

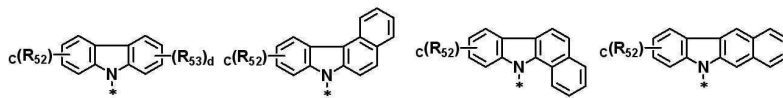


[0078] [상기 화학식 8 내지 화학식 13에서,

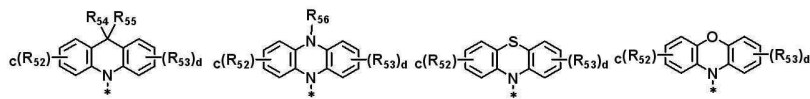
[0079] R₃₁, R₃₂, Y₁₁ 내지 Y₁₃, Z, p 및 q는 상기 화학식 2에서의 정의와 동일하다.]

[0080] 상기 화학식 3 및 화학식 4의 Cz는 하기 구조로부터 선택된다.

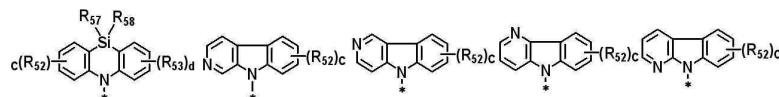
[0081]



[0082]



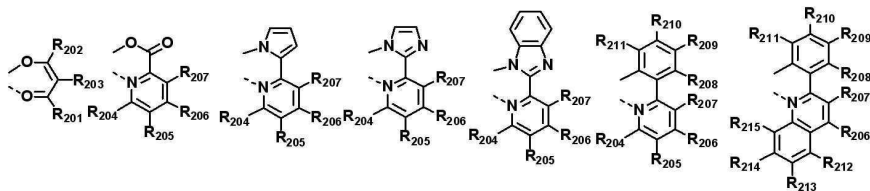
[0083]

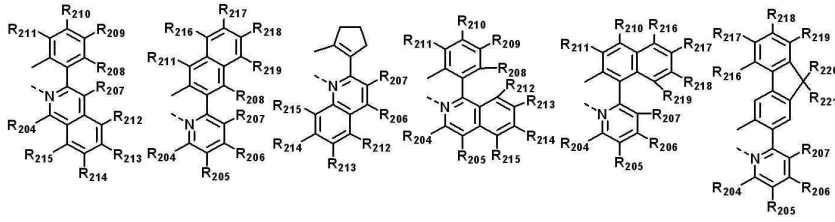


[0084] [상기 구조에서, R₅₂, R₅₃, c 및 d는 상기 화학식 3 및 화학식 4에서의 정의와 동일하고; R₅₄ 내지 R₅₈은 서로 독립적으로 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴 또는 카바졸릴이다.]

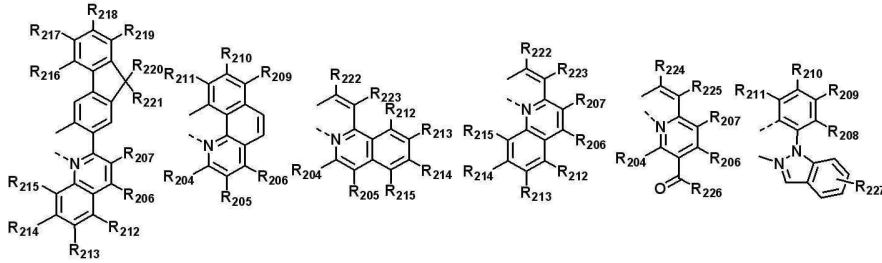
[0085] 또한 본 발명의 상기 화학식 1의 L₁은 하기 구조에서 선택되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086]

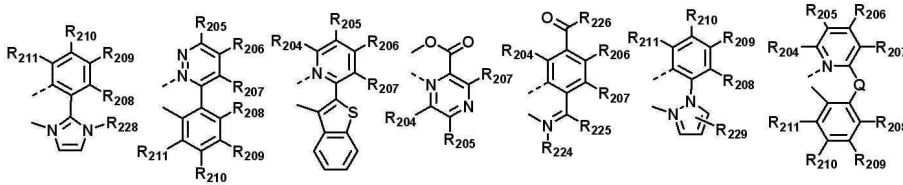




[0087]



[0088]



[0089]

[0090] [상기 R₂₀₁ 내지 R₂₀₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0091] R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

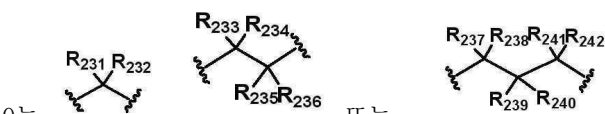
[0092] R₂₂₀ 내지 R₂₂₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;


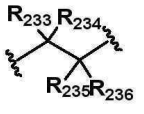
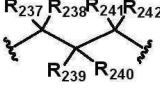
[0093] R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R₂₂₄와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0094] R₂₂₆은 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

[0095] R₂₂₇ 내지 R₂₂₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0096]



Q는 ,  또는  이며, R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또

는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

[0097]

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

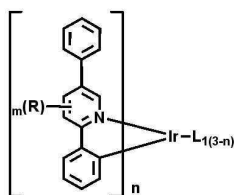
이아지닐, 2-페노싸이아지닐, 3-페노싸이아지닐, 4-페노싸이아지닐, 10-페노싸이아지닐을 포함하며, 페녹사지닐은 1-페녹사지닐, 2-페녹사지닐, 3-페녹사지닐, 4-페녹사지닐, 10-페녹사지닐을 포함하며, 옥사졸릴은 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴을 포함하며, 옥사디아졸은 2-옥사디아졸릴, 5-옥사디아졸릴을 포함하며, 퓨라잔일은 3-퓨라잔일을 포함하며, 다이벤조퓨란일은 1-다이벤조퓨란일, 2-다이벤조퓨란일, 3-다이벤조퓨란일, 4-다이벤조퓨란일을 포함하며, 다이벤조싸이오페닐은 1-다이벤조싸이오페닐, 2-다이벤조싸이오페닐, 3-다이벤조싸이오페닐, 4-다이오벤조싸이오페닐을 모두 포함한다.

[0098] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬"은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C10)알킬을 포함하고, "(C6-C30)아릴"은 (C6-C20)아릴 또는 (C6-C12)아릴을 포함한다. "(C3-C30)헤테로아릴"은 (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C3-C12)헤테로아릴을 포함하고, "(C3-C30)시클로알킬"은 (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C7)시클로알킬을 포함한다. "(C2-C30)알케닐 또는 알키닐"은 (C2-C20)알케닐 또는 알키닐, (C2-C10)알케닐 또는 알키닐을 포함한다.

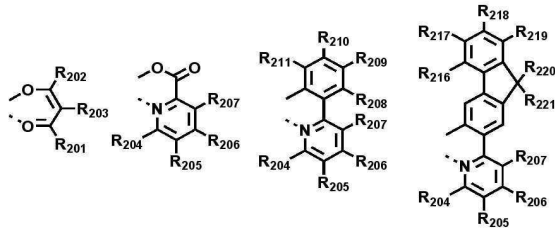
[0099] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 R, R₁ 내지 R₉, R₁₁ 내지 R₁₂, R₃₁ 내지 R₃₂, R₄₁ 내지 R₄₅, R₅₁ 내지 R₅₃, R₆₁ 내지 R₆₉, R₇₁ 내지 R₈₄, L₂, M 및 Ar₁에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, R₉₁R₉₂R₉₃Si-, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR₉₄R₉₅, BR₉₆R₉₇, PR₉₈R₉₉, P(=O)R₁₀₀R₁₀₁, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R₁₀₂S-, R₁₀₃O-, R₁₀₄C(=O)-, R₁₀₅C(=O)O-, 카르복실, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, R₉₁ 내지 R₁₀₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며; R₁₀₄ 및 R₁₀₅는 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴 또는 (C6-C30)아릴옥시인 것을 의미한다.

[0100] 특히 본 발명은 도판트로서 하기 화학식 14로 표시되는 화합물을 선택하고, 호스트로서 하기 화학식 8 및 10 내지 12 및 화학식 3 내지 5 중의 어느 하나로 표시되는 화합물을 선택할 때 보다 고효율의 발광특성을 발현하여 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0101] [화학식 14]



[0102]
 [0103] [상기 화학식 14에서,
 [0104] R은 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며;
 [0105] L₁은 하기 구조에서 선택되고,



[0106]

[0107]

상기 R₂₀₁ 내지 R₂₀₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로겐이며;

[0108]

R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로겐이고;

[0109]

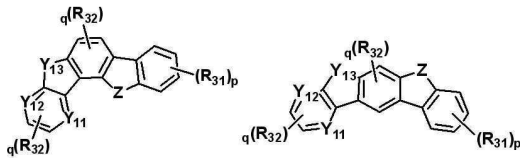
R₂₂₀ 및 R₂₂₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, 또는 (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이며,

[0110]

n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.]

[화학식 8]

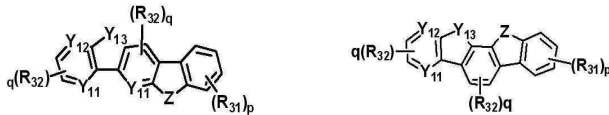
[화학식 10]



[0111]

[화학식 11]

[화학식 12]



[0112]

[상기 화학식 8 및 10 내지 12에서,

[0113]

Z는 -O-, -S-, -C(R₄₁R₄₂)- 또는 -N(R₄₅)-이고;

[0114]

Y₁₁ 및 Y₁₂는 C이며;

[0115]

Y₁₃은 -N(R₄₅)-이고;

[0116]

R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환된 (C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴이며,

[0117]

R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고,

[0118]

R₄₅는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이며,

[0119]

p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며; p 또는 q는 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₃₁ 및 R₃₂은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.]

[0120]

[0121] [화학식 3]

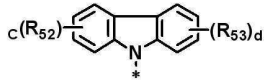
[0122] $(Cz-L_2)_a-M$

[0123] [화학식 4]

[0124] $(Cz)_b-L_2-M$

[0125] [상기 화학식 3 및 4에서,

[0126] Cz는 하기 구조이며,



[0127]

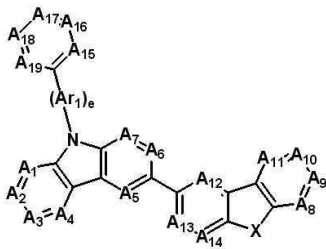
[0128] R_{52} 및 R_{53} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴 또는 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ 이며, R_{17} 내지 R_{19} 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; 각각의 R_{52} 또는 R_{53} 은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0129] L_2 는 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌이고;

[0130] M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴이며;

[0131] a 내지 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

[0132] [화학식 5]



[0133]

[0134] A_1 내지 A_{14} 는 CR_{61} 이고;

[0135] A_{15} 내지 A_{19} 는 각각 독립적으로 CR_{61} 또는 N이며,

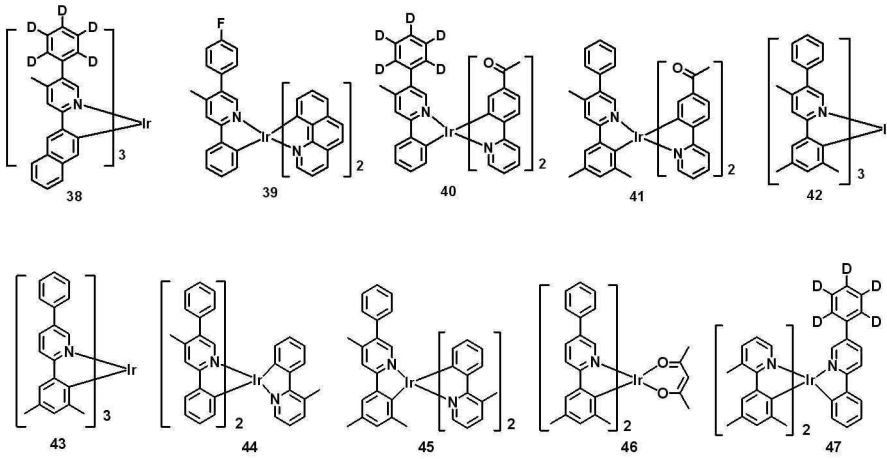
[0136] X는 $-N(R_{64})-$, $-S-$, $-O-$ 또는 $-Si(R_{65})(R_{66})-$ 이며;

[0137] Ar_1 은 치환 또는 비치환된 (C6-C40)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C40)헤테로아릴렌이며; 단, $e=0$ 이고 A_{15} 내지 A_{19} 가 동시에 CR_{61} 인 경우는 제외하고,

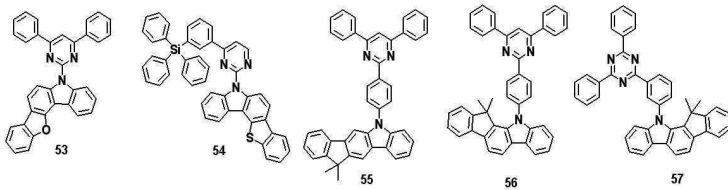
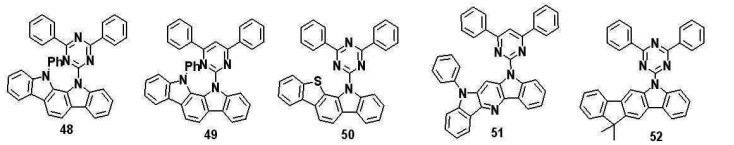
[0138] R_{61} 및 R_{64} 내지 R_{66} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, $NR_{71}R_{72}$ 또는 $R_{79}R_{80}R_{81}Si-$ 이며,

[0139] R_{71} 및 R_{72} 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고, R_{79} 내지 R_{81} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며, e는 0 내지 2의 정수이다.]

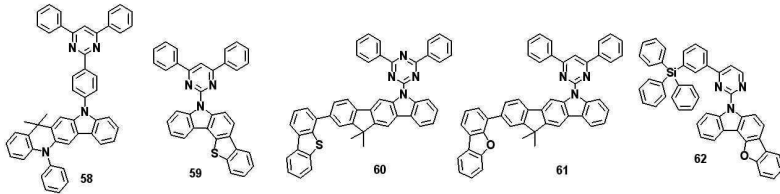
[0140] 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물로 한정되는 것은 아니다.



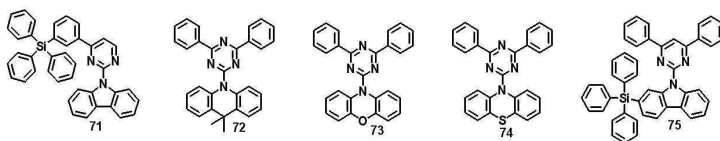
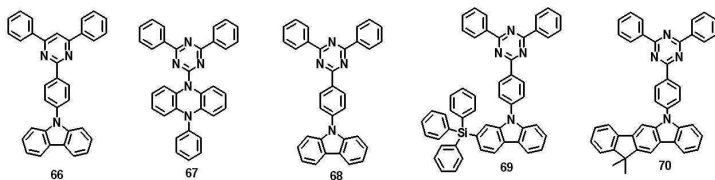
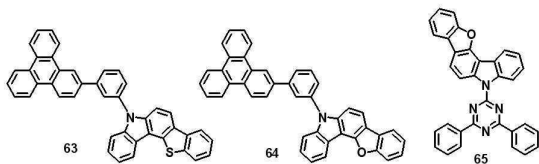
[0148] 상기 화학식 2 내지 5의 유기 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물로 한정되는 것은 아니다.

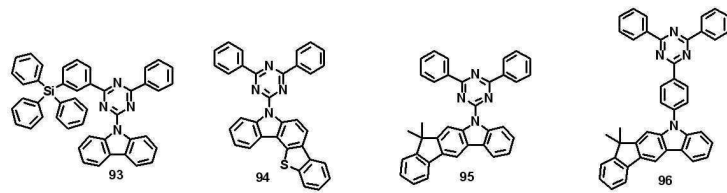
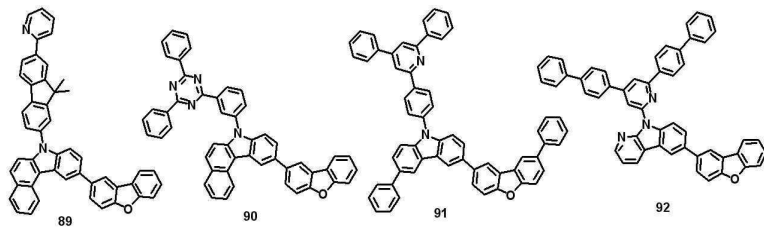
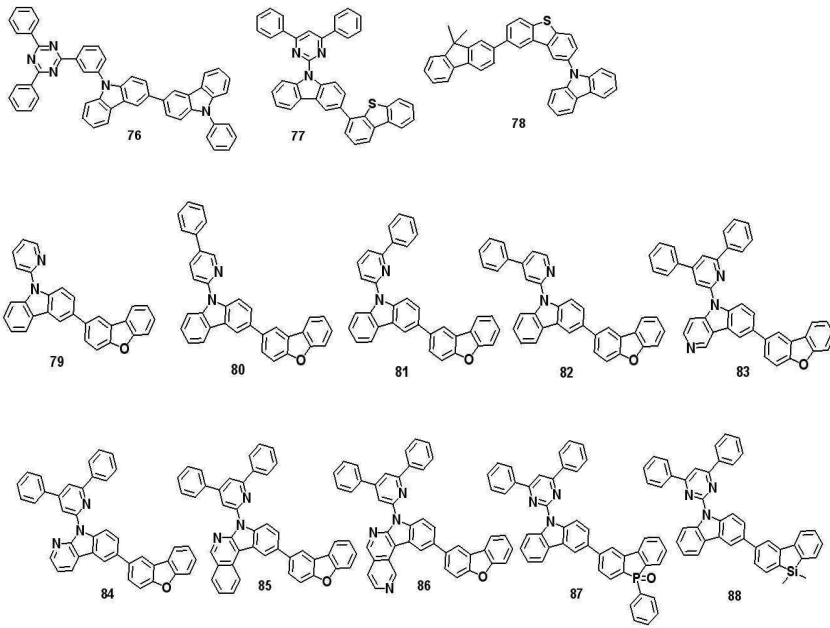


[0149]

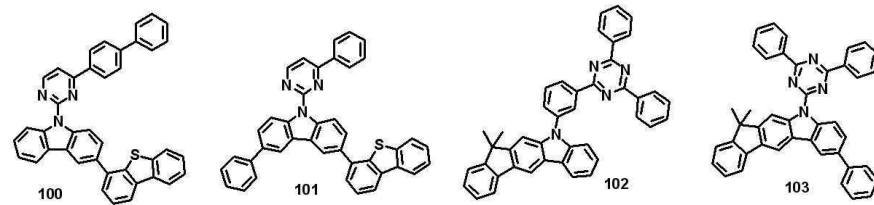
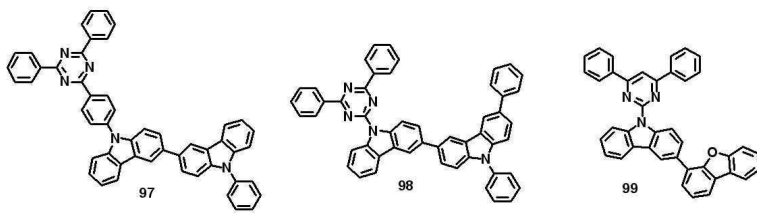


[0150]

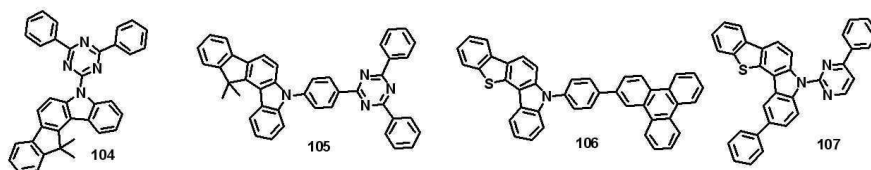




[0151]



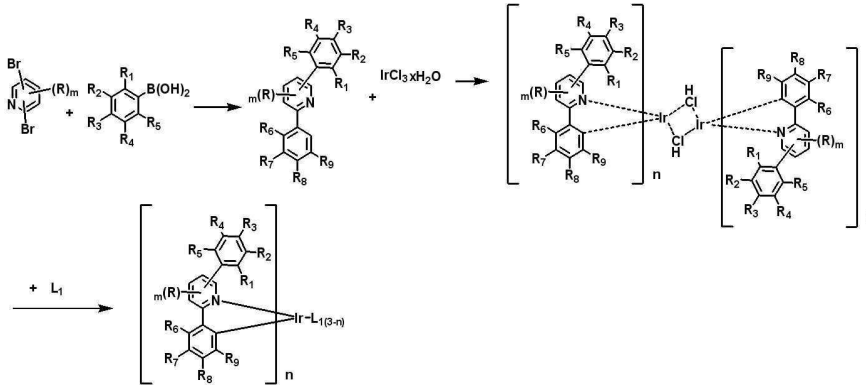
[0152]



[0153]

[0154] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으며, 하기의 제조방법이 화학식 1의 유기 발광 화합물을 제조하는 방법으로 한정되는 것은 아니며, 하기의 제조방법의 변형은 당업자에게 자명할 것이다.

[0155] [반응식 1]



[0156]

[0157] [상기 반응식 1에서 L₁, R, R₁ 내지 R₉, n 및 m은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다]

[0158] 상기 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일 층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 본 발명의 구성에서의 도판트-호스트를 혼합하여 사용하는 경우, 발광효율의 현저한 개선을 확인할 수 있었다.

[0159] 또한, 상기 발광층의 호스트 화합물에 대한 도판트 화합물의 도핑농도가 20중량% 미만인 것을 특징으로 한다.

[0160] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1 내지 4의 전기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체 화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 동시에 포함할 수 있다.

[0161] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1 내지 4의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물의 구체적인 예는 특허출원 제10-2008-0060393호의 식별번호 <212> 내지 <224>에 예시되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화학식 2 내지 화학식 4의 유기 발광 화합물의 구체적인 예는 특허출원 제10-2009-0027221호, 제10-2009-0027256호, 제10-2009-0037519호, 제10-2009-0062882호, 제10-2009-0067370호, 제10-2009-0073260호, 제10-2009-0123174호, 제10-2010-0007866호 또는 제10-2010-0040384호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0162] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 전계 발광 화합물 이외에 적색, 녹색 또는 청색 발광 화합물을 포함하는 유기 발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0163] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x(1≤x≤2), AlO_x(1≤x≤1.5), SiON, SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로겐화 금속으로서의 예컨대 LiF, MgF₂, CaF₂, 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs₂O, Li₂O,

MgO, SrO, BaO, CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0164] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

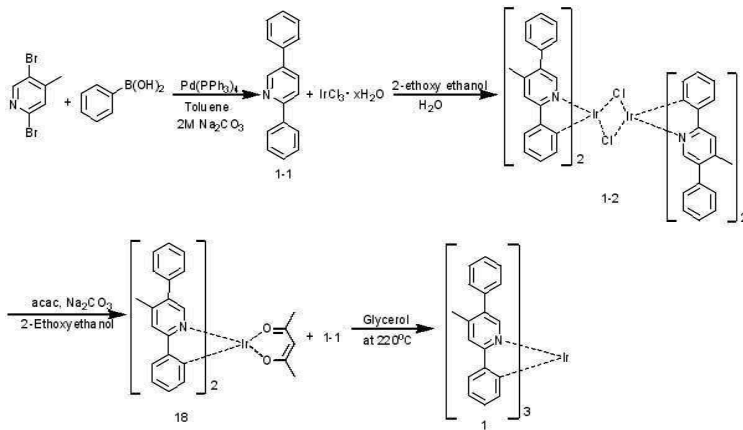
발명의 효과

[0165] 본 발명에 따른 특정한 호스트-도판트 화합물을 사용했을 때 종래의 발광재료를 이용한 소자보다 더 낮은 구동 전압에서 더 좋은 발광 효율 및 수명을 나타내었다. 이는 특정한 도판트와 호스트의 조합이 적절한 상대적 에너지 레벨을 가져서 매우 뛰어난 발광효율 및 수명을 가지는 것으로 생각된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0166] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0167] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0168]

[0169] **화합물 1-1의 제조**

[0170] 2,5-디브로모-4-메틸피리딘(2,5-dibromo-4-methylpyridine) 30g(120mmol), 페닐보로닉산(phenylboronic acid) 44g(359mmol), Pd(PPh₃)₄ 8.3g(7.17mmol)을 질소 존재하에서, 톨루엔 400mL, 에탄올 200mL, 2M Na₂CO₃ 300mL에 녹인 다음 120°C로 환류 교반하였다. 2시간 후 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1 15.3g(61mmol)을 얻었다.

[0171] **화합물 1-2의 제조**

[0172] 화합물 1-2 20.1g(82mmol)과 이리듐클로라이드(IrCl₃) 11g(37mmol), 2-에톡시에탄올 450mL, 증류수 150mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결되면 실온으로 냉각시키고 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 물과 메탄올로 씻어주고, 헥산으로 재결정하여 화합물 1-2 17g(12mmol)을 얻었다.

[0173] **화합물 18의 제조**

[0174] 화합물 1-2 17g(12mmol), Na₂CO₃ 7.6g(71mmol), 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 3.7mL(37mmol)를 2-에톡시에탄올 200mL에 녹인 후 5시간 동안 환류교반하였다. 반응이 종결되면 실온으로 냉각시키고 이때 생성된 고체 침전물을 여과한 다음 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리, 재결정하여 노란색 결정의 화합물 18 13g(17mmol)을

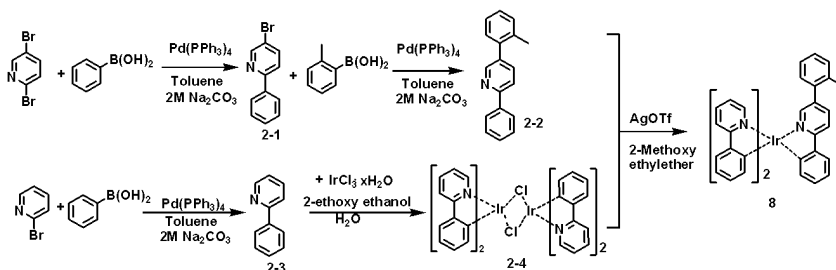
얻었다.

[0175] 화합물 1의 제조

[0176] 화합물 18 8g(10.2mmol), 화합물 1-1 5g(20mmol), 글리세롤 100mL를 220°C에서 12시간 환류 교반하여 실온으로 냉각시켰다. 그 혼합물을 물과 메탄올로 씻고 메틸렌 클로라이드로 녹여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 결정의 화학식으로 표시되는 이리듐 착화합물의 결정 화합물 1 6g(7mmol)을 얻었다.

[0177] MS/FAB found 926, calculated 925.15

[0178] [제조예 2] 화합물 8의 제조



[0179]

[0180] 화합물 2-1의 제조

[0181] 2,5-디브로모피리딘(2,5-dibromopyridine) 5g(21mmol)을 제조예 1의 화합물 1-1의 제조방법과 동일하게 처리하여, 화합물 2-1 4g(17mmol)을 얻었다.

[0182] 화합물 2-2의 제조

[0183] 화합물 2-1 4g(17mmol), o-톨일보로닉산(o-tolylboronic acid) 2.8g(20mmol), Pd(PPh₃)₄ 1g(0.9mmol)을 질소 준 재하에서, 톨루엔 80mL, 에탄올 40mL, 2M Na₂CO₃ 40mL에 녹인 다음 120°C로 환류 교반하였다. 2시간 후 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-2 4g(15mmol)을 얻었다.

[0184] 화합물 2-3의 제조

[0185] 2-브로모피리딘 5g(21mmol)을 제조예 1의 화합물 1-1의 제조방법과 동일하게 처리하여, 화합물 2-3 4g(17mmol)을 얻었다.

[0186] 화합물 2-4의 제조

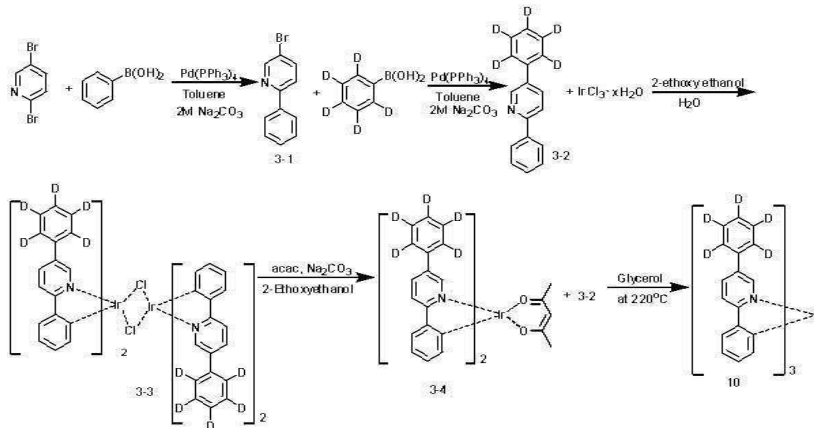
[0187] 화합물 2-3 4g(15mmol)과 이리듐클로라이드(IrCl₃) 2g(6.8mmol), 2-에톡시에탄올 90mL, 증류수 30mL를 넣고 24시간 동안 환류교반하였다. 반응이 완결되면 실온으로 냉각시키고 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 물과 메탄올로 씻어주고, 헥산으로 재결정하여 화합물 2-4 3g(2mmol)을 얻었다.

[0188] 화합물 8의 제조

[0189] 화합물 2-4 14g(13mmol), 화합물 2-2 9.8g(39mmol), AgCF₃SO₃ 10g(39mmol), 2-메톡시-에틸에테르 50mL를 12시간 동안 환류 교반하고 실온으로 냉각시켰다. 그 혼합물을 물과 메탄올로 씻고 메탄올로 녹여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 붉은색 결정의 화학식으로 표시되는 이리듐 착화합물의 결정 화합물 8 3.5g(4.5mmol)을 얻었다.

[0190] MS/FAB found 745, calculated 744.90

[0191] [제조예 3] 화합물 10의 제조



[0192]

[0193] 화합물 3-1의 제조

[0194] 2,5-디브로모피리딘 5g(21mmol)을 제조예 1의 화합물 1-1의 제조방법과 동일하게 처리하여, 화합물 3-1 2.6g(11mmol)을 얻었다.

[0195] 화합물 3-2의 제조

[0196] 화합물 3-1 2.6g(11mmol), d⁵-페닐보로닉산(d⁵-phenyl boronic acid) 1.8g(13mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.7g(0.6mmol)을 질소 존재하에서, 톨루엔 40mL, 에탄올 20mL, 2 M Na₂CO₃ 20mL에 녹인 다음 120°C로 환류 교반하였다. 2시간 후 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-2 2.2g(9.3mmol)을 얻었다.

[0197] 화합물 3-3의 제조

[0198] 화합물 3-2 2.2g(9.3mmol)과 이리듐클로라이드(IrCl₃) 1.1g(4.2mmol), 2-에톡시에탄올 45mL, 증류수 15mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결되면 실온으로 냉각시키고 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 물과 메탄올로 씻어주고, 헥산으로 재결정하여 화합물 3-3 1.9g(1.4mmol)을 얻었다.

[0199] 화합물 3-4의 제조

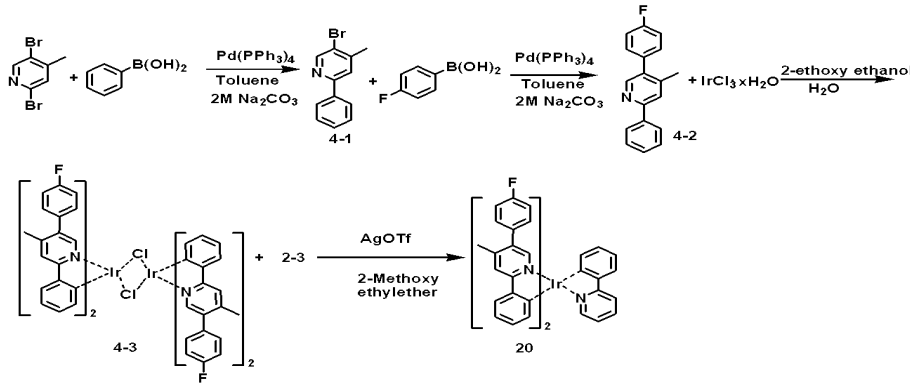
[0200] 화합물 3-3 1.9g(1.4mmol), Na₂CO₃ 0.82g(8.4mmol), 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 2.3mL(4.2mmol)를 2-에톡시에탄올 30mL에 녹인 후 5시간 동안 환류교반하였다. 반응이 종결되면 실온으로 냉각시키고 이때 생성된 고체 침전물을 여과한 다음 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리, 재결정하여 노란색 결정의 화합물 3-4 0.67g(0.9mmol)을 얻었다.

[0201] 화합물 10의 제조

[0202] 화합물 3-4 1.4g(1.8mmol), 화합물 3-2 0.85g(3.6mmol), 글리세롤 20mL를 220°C에서 12시간 환류 교반하여 실온으로 냉각시켰다. 그 혼합물을 물과 메탄올로 씻고 메틸렌 클로라이드로 녹여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 결정의 화학식으로 표시되는 이리듐 착화합물의 결정 화합물 10 0.8g(0.9mmol)을 얻었다.

[0203] MS/FAB found 899, calculated 898.16

[0204] [제조예 4] 화합물 20의 제조



[0205]

[0206] 화합물 4-1의 제조

[0207] 2,5-디브로모-4-메틸피리딘(2,5-dibromo-4-methylpyridine) 5g(21mmol)을 제조예 1의 화합물 1-1의 제조방법과 동일하게 처리하여, 화합물 4-1 4g(17mmol)을 얻었다.

[0208] 화합물 4-2의 제조

[0209] 화합물 4-1 4g(17mmol), 4-플루오로페닐보로닉산(4-fluorophenylboronic acid) 2.8g(20mmol), Pd(PPh₃)₄ 1g(0.9mmol)을 질소 존재하에서, 톨루엔 80mL, 에탄올 40mL, 2M Na₂CO₃ 40mL에 녹인 다음 120℃로 환류 교반하였다. 2시간 후 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4-2 4g(15mmol)을 얻었다.

[0210] 화합물 4-3의 제조

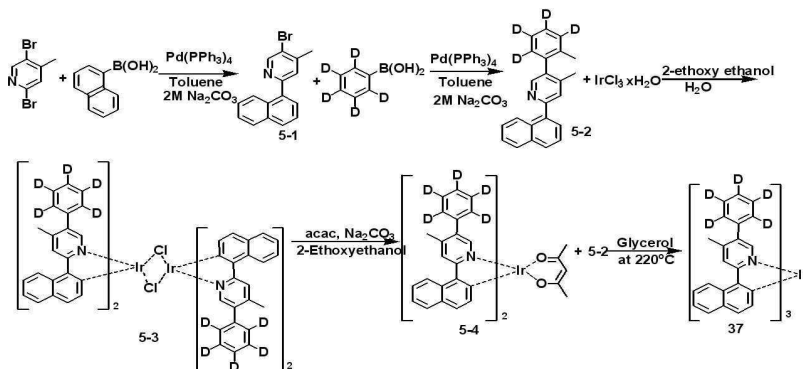
[0211] 화합물 4-2 4g(15mmol)과 이리듐클로라이드(IrCl₃) 2g(6.8mmol), 2-에톡시에탄올 90mL, 증류수 30mL를 넣고 24시간 동안 환류교반하였다. 반응이 완결되면 실온으로 냉각하고 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 물과 메탄올로 씻어주고, 헥산으로 재결정하여 화합물 4-3 3g(2mmol)을 얻었다.

[0212] 화합물 20의 제조

[0213] 화합물 4-3 14g(13mmol)과 화합물 2-3 9.8g(39mmol), AgCF₃SO₃ 10g(39mmol), 2-메톡시-에틸에테르(2-Methoxy-ethylether) 50mL를 12시간 동안 환류교반하고 실온으로 냉각시켰다. 그 혼합물을 물과 메탄올로 씻고 메탄올로 녹여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 붉은색 결정의 화학식으로 표시되는 이리듐 착화합물의 결정 화합물 20 3.5g(4.5mmol)을 얻었다.

[0214] MS/FAB found 782, calculated 871.01

[0215] [제조예 5] 화합물 37의 제조



[0216]

[0217] 화합물 5-1의 제조

[0218] 2,5-디브로모-4-메틸피리딘(2,5-dibromo-4-methylpyridine) 5g(21mmol), 나프탈렌-1-일보로닉산 2.6g(21mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.3g(1.1mmol)을 질소 존재하에서, 톨루엔 50mL, 에탄올 25mL, 2M Na₂CO₃ 25mL에 녹인 다음 120℃로 환류 교반하였다. 2시간 후 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-1 2.6g(11mmol)을 얻었다.

[0219] 화합물 5-2의 제조

[0220] 화합물 5-1 2.6g(11mmol), d⁵-페닐보로닉산(d⁵-phenyl boronic acid) 1.8g(13mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.7g(0.6mmol)을 질소 존재하에서, 톨루엔 40mL, 에탄올 20mL, 2M Na₂CO₃ 20mL에 녹인 다음 120℃로 환류 교반하였다. 2시간 후 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-2 2.2g(9.3mmol)을 얻었다.

[0221] 화합물 5-3의 제조

[0222] 화합물 5-2 2.2g(9.3mmol)과 이리듐클로라이드(IrCl₃) 1.1g(4.2mmol), 2-에톡시에탄올 45mL, 증류수 15mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결되면 실온으로 냉각시키고 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 물과 메탄올로 씻어주고, 헥산으로 재결정하여 화합물 5-3 1.9g(1.4mmol)을 얻었다.

[0223] 화합물 5-4의 제조

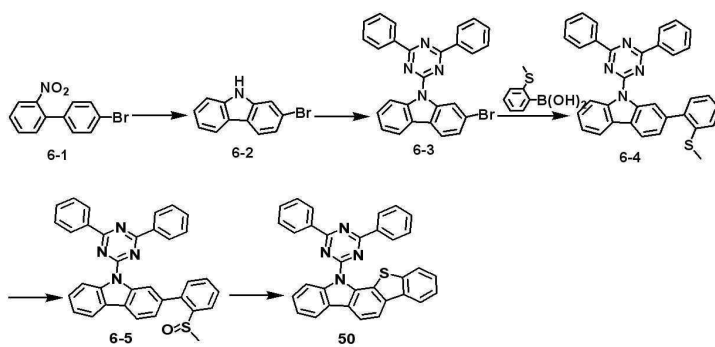
[0224] 화합물 5-3 1.9g(1.4mmol), Na₂CO₃ 0.82g(8.4mmol), 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 2.3mL(4.2mmol)를 2-에톡시에탄올 30mL에 녹인 후 5시간 동안 환류교반하였다. 반응이 종결되면 실온으로 냉각시키고 이때 생성된 고체 침전물을 여과한 다음 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리, 재결정하여 노란색 결정의 화합물 5-4 0.67g(0.9mmol)을 얻었다.

[0225] 화합물 37의 제조

[0226] 화합물 5-4 1.4g(1.8mmol), 화합물 5-2 0.85g(3.6mmol), 글리세롤 20mL를 220℃에서 12시간 환류교반하여 실온으로 냉각시켰다. 그 혼합물을 물과 메탄올로 씻고 메틸렌 클로라이드로 녹여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 결정의 화학식으로 표시되는 이리듐 착화합물의 결정 화합물 37 0.8g(0.9mmol)을 얻었다.

[0227] MS/FAB found 1091, calculated 1090.42

[0228] [제조예 6] 화합물 50의 제조



[0229] 화합물 6-2의 제조

[0230] 화합물 6-2의 제조

[0231] 화합물 6-1 28g(100.68mmol)을 트리에틸포스파이트(triethylphosphite) 300mL에 섞고 150℃에서 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각시키고 감압 증류하였다. EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 6-2 11g(44.69mmol, 44.38%)을 얻었다.

[0232] 화합물 6-3의 제조

[0233] 화합물 6-2 11g(44.69mmol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 18.23g(89.39mmol), CuI 4.25g(22.34mmol), K₃PO₄ 28.4g(134.09mmol), 200mL를 섞고 50℃에서 가열하였다. 에

틸렌디아민(Ethylenediamine) 3.01mL(44.69mmol)를 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 6-3 12g(37.24mmol, 83.32%)을 얻었다.

[0234] 화합물 6-4의 제조

[0235] 화합물 6-3 12g(37.42mmol), 2-(메틸티오)페닐보로닉산(2-(methylthio)phenylboronic acid) 7.5g(44.69mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.15g(1.6mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 45mL, THF 200mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각시키고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 6-4 10g(27.36mmol, 73.47%)을 얻었다.

[0236] 화합물 6-5의 제조

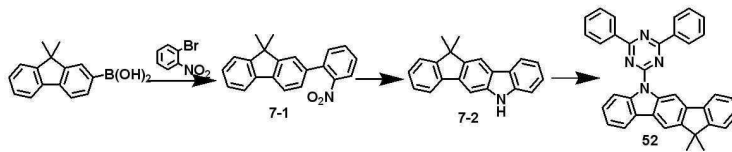
[0237] 화합물 6-4 10g(27.36mmol)을 아세트산 100mL에 넣고 H₂O₂ 2.65mL(30.09mmol, 35%)를 천천히 넣었다. 상온에서 12시간 교반하고 아세트산을 감압 증류하였다. 디클로로메탄으로 추출하고 NaHCO₃ 수용액으로 중성화하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 화합물 6-5 10g(26.21mmol, 95.79%)을 얻었다.

[0238] 화합물 50의 제조

[0239] 화합물 6-5 10g(26.21mmol)을 트리플루오로메탄설포닉산(trifluoromethanesulfonic acid) 70mL와 섞고 100℃로 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각시키고 이것을 피리딘:증류수 = 1:5 100mL에 넣었다. 한 시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 생성된 고체를 감압 여과하였다. 컬럼 분리하여 화합물 50 6g(17.16mmol, 65.47%)을 얻었다.

[0240] MS/FAB found 505, calculated 504.60

[0241] [제조예 7] 화합물 52의 제조



[0242]

[0243] 화합물 7-1의 제조

[0244] 1L 2구-RBF에 1-브로모-2-니트로벤젠(1-bromo-2-nitrobenzene) 15g (0.074mol)을 넣고 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일보로닉산(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-ylboronic acid) 23g(0.096mol), Pd(PPh₃)₄ 4.2g(0.003mol), Na₂CO₃(2M) 111mL, EtOH 111mL를 넣고, 톨루엔 200mL를 첨가한 후 120℃로 가열시켰다. 3시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼으로 정제하여 화합물 7-1 22g (95%)을 얻었다.

[0245] 화합물 7-2의 제조

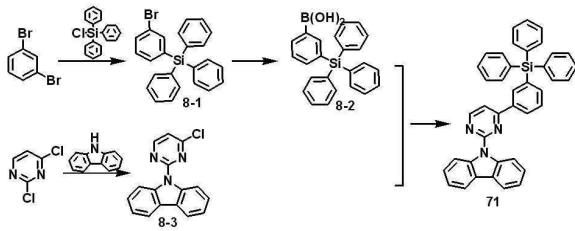
[0246] 1L 2구-RBF에 화합물 7-1 24g(0.076mol)을 넣고, 트리에틸포스파이트(Triethylphosphite) 200mL, 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene) 200mL를 첨가한 후 140℃로 가열시켰다. 12시간 교반하였다. 반응이 끝나면 용매를 증류하고, 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼으로 정제하여 화합물 7-2 7g(33%)을 얻었다.

[0247] 화합물 52의 제조

[0248] NaH(미네랄 오일 중 60%) 575mg(14.38 mmol)을 DMF 30mL에 희석시켰다. 화합물 7-2 2.5g(11.50mmol)을 DMF 20mL에 녹인 후 상기 용액에 첨가하였다. 그 후 한 시간 동안 상온에서 교반한 후 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 3.0g(11.50mmol)을 DMF 20mL에 녹인 후 상기 용액에 첨가하였다. 상온에서 3시간 교반한 후 물 50mL를 넣고 생성된 고체를 감압여과하였다. 얻어진 고체를 DMF 및 EA로 재결정하였다. 화합물 52 2.8g(54%)을 얻었다.

[0249] MS/FAB found 515, calculated 514.62

[0250] [제조예 8] 화합물 71의 제조



[0251]

[0252] 화합물 8-1의 제조

[0253] 1,3-디브로모벤젠 20g(84.77mmol)을 THF 500mL에 녹인 후 -78°C로 냉각시켰다. n-BuLi 2.5M 33.9mL(84.77mmol)를 천천히 넣어준 후 -78°C에서 한 시간 교반시켰다. 클로로트리페닐실란((C₆H₅)₃SiCl) 29.9g을 THF 100mL에 녹인 후 상기 반응혼합물에 첨가시켰다. 상온으로 천천히 올린 후 12시간 교반시켰다. EA로 추출하고 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조시키고 감압 증류시켰다. MC:MeOH=1:10으로 재결정하여 화합물 8-1 18g(95%)을 얻었다.

[0254] 화합물 8-2의 제조

[0255] 화합물 8-1 20g(90.06mmol)을 THF 600mL에 녹인 후 -78°C로 냉각시켰다. n-BuLi 2.5M 43.2mL(108.08mmol)를 천천히 넣어준 후 -78°C에서 한 시간 교반시켰다. 트리메틸보레이트 16.06mL(144.11mmol)를 첨가하였다. 상온으로 천천히 올린 후 12시간 교반시켰다. EA로 추출하고 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조시키고 감압 증류시켰다. MC:헥산=1:10으로 재결정하여 화합물 8-2 12g(35%)을 얻었다.

[0256] 화합물 8-3의 제조

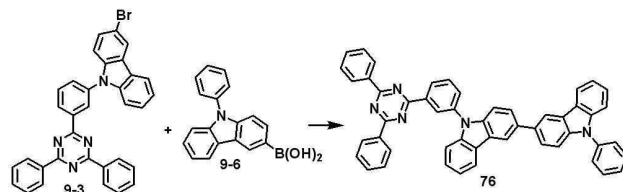
[0257] NaH(미네랄 오일 중 60%) 3.3g(83.90mmol)을 DMF 10mL에 희석시켰다. 카바졸 11.2g(67.12mmol)을 DMF 60mL에 녹인 후 상기 반응액에 첨가하였다. 1시간 동안 상온에서 교반시켰다. 2,4-디클로로피리미딘 10g(67.12mmol)을 DMF 60mL에 녹인 후 상기 반응액에 첨가하였다. 4시간 동안 상온에서 교반시킨 후 증류수 40mL를 가하였다. MC로 추출하고 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조시키고 감압 증류시킨 다음, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 8-3 4.0g(21%)을 얻었다.

[0258] 화합물 71의 제조

[0259] 화합물 8-3 3.8g(13.58mmol), 화합물 8-2 6.2g(16.30mmol), Pd(PPh₃)₄ 784mg(0.67mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 70mL, EtOH 50mL와 톨루엔 200 mL를 넣고 120°C로 12시간 동안 환류 교반시켰다. 상온으로 식힌 후 EA로 추출하고 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어준 후 EA로 재결정하여 화합물 71 5.5g(69%)을 얻었다.

[0260] MS/FAB found 580, calculated 579.76

[0261] [제조예 9] 화합물 76의 제조



[0262]

[0263] 화합물 9-1의 제조

[0264] 1,3-디브로모벤젠 28g(0.119mol)을 THF 600mL에 녹인 다음 -78°C에서 n-BuLi 47.5 mL를 천천히 적가하였다. 1시간 동안 반응 교반한 다음 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 47.5mL를 천천히 적가하고 서서히 온도를 올려 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 EA와 증류수를 이용하여 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 9-1 15.7g(40.43mmol, 40.4%)을 얻었다.

[0265] 화합물 9-2의 제조

[0266] 9H-카바졸(9H-carbazole) 10g(41.10mmol), 화합물 9-1 15.7g(40.43mmol)을, Pd(OAc)₂ 0.46g, NaOt-bu 7.9g(82.20mmol), 톨루엔 100mL, P(t-bu)₃ 2mL(4.11 mmol, 톨루엔 중 50%)을 넣고 환류 교반하였다. 10시간 후에 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. MgSO₄로 건조시키고 감압 건조시켰다. 컬럼 분리하여 화합물 9-2 12.5g(26.34mmol, 65.2%)을 얻었다.

[0267] 화합물 9-3의 제조

[0268] 화합물 9-2 12.5g(26.34mmol)을 1구 플라스크에 넣고 진공 분위기로 만든 후 아르곤으로 채운다. 테트라히드로퓨란 500mL를 넣고 0°C에서 10분간 교반하였다. NBS 7.35g(40.78mmol)을 첨가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수와 EA로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 다음 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산과 EA를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피 작업으로 화합물 9-3 9.8g(17.71mmol, 67.3%)을 얻었다.

[0269] 화합물 9-4의 제조

[0270] 9H-카바졸 70g(0.42mmol), 아이오도벤젠(Iodobenzene) 46mL, Cu 40g, 포타슘카보네이트(potassiumcarbonate) 174g, 18-crown-6 9g, 1,2-디클로로벤젠 2L를 모두 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종결 후 EA로 추출하였다. MgSO₄로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 9-4 63.4g(260.58mmol, 62%)을 얻었다.

[0271] 화합물 9-5의 제조

[0272] 화합물 9-4 63.4g(260.58mmol)을 1구 플라스크에 넣고 진공 분위기로 만든 후 아르곤으로 채웠다. 테트라히드로퓨란 500mL를 넣고 0°C에서 10분간 교반하였다. NBS 7.35g(40.78mmol)을 첨가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수와 EA로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 다음 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산과 EA를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피 작업으로 화합물 9-5 52.4g(162.63mmol, 62.4%)을 얻었다.

[0273] 화합물 9-6의 제조

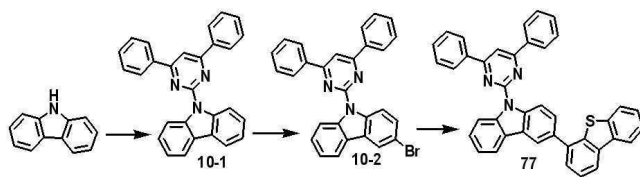
[0274] 화합물 9-5 52.4g(162.63mmol)을 1구 플라스크에 넣고 진공 분위기로 만든 후 아르곤으로 채웠다. 테트라히드로퓨란 500mL를 넣고 -78°C에서 10분간 교반하였다. n-BuLi(헥산 중 2.5M) 15.8mL(39.45mmol)를 적가하고 1시간 30분간 -78°C에서 교반하였다. 트리메틸보레이트 4.85mL(39.45mmol)를 -78°C에서 첨가하였다. 30분간 -78°C에서 교반한 후 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수와 EA로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 다음 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산과 EA를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피 작업으로 화합물 11-6 20.3g(70.70mmol, 43%)을 얻었다.

[0275] 화합물 76의 제조

[0276] 화합물 9-3 9.8g(17.71mmol), 화합물 9-6 20.3g(70.70mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.8g(0.7mmol), 2M K₂CO₃ 수용액 20mL, 톨루엔 100mL, 에탄올 50mL를 넣고 12시간 환류 교반하였다. 증류수로 씻어 주고 EA로 추출한다. MgSO₄로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 76 5.7g(7.96mmol, 50%)을 얻었다.

[0277] MS/FAB found 716, calculated 715.84

[0278] [제조예 10] 화합물 77의 제조



[0279]

[0280] 화합물 10-1의 제조

[0281] NaH 1.57g(39.36mmol, 미네랄 오일 중 60%)을 DMF 70mL에 섞고 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘(2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine) 7g(26.24mmol)을 DMF 60mL에 녹여 넣었다. 1시간 후 화합물 9H-카바졸을 DMF 70 mL에 녹

여 넣었다. 10시간 교반 후 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. MgSO₄로 건조시켜 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 10-1 7g(14.78mmol, 56.33%)을 얻었다.

[0282] 화합물 10-2의 제조

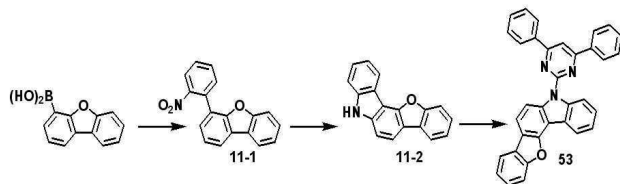
[0283] 화합물 10-1 7g(14.78mmol)을 1구 플라스크에 넣고 진공 분위기로 만든 후 아르곤으로 채웠다. 테트라히드로퓨란 500mL를 넣고 0℃에서 10분간 교반하였다. NBS 7.35g(40.78mmol)을 첨가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수와 EA로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 다음 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산과 EA를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피 작업으로 화합물 10-2 5.7g(11.97mmol, 80.9%)을 얻었다.

[0284] 화합물 77의 제조

[0285] 화합물 10-2 5.0g(17.4mmol), 디벤조[b,d]티오펜-4-일보로닉산(dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid) 5.2g(20.88mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.8g(0.7mmol), 2M K₂CO₃ 수용액 20mL, 톨루엔 100mL, 에탄올 50mL를 넣고 12시간 환류 교반하였다. 증류수로 씻어 주고 EA로 추출하였다. MgSO₄로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 77 4.3g(10.48mmol, 60%)을 얻었다.

[0286] MS/FAB found 580, calculated 579.71

[0287] [제조예 11] 화합물 53의 제조



[0288]

[0289] 화합물 11-1의 제조

[0290] 디벤조[b,d]퓨란-4-일보로닉산(dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid) 10g(43.84mmol), 브로모니트로벤젠 8.85g(43.84mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 70mL, 톨루엔 200mL, 에탄올 70mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각시키고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼분리하여 화합물 11-1 10g(32.74mmol, 74.68%)을 얻었다.

[0291] 화합물 11-2의 제조

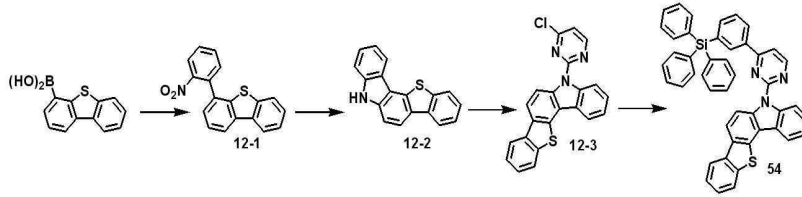
[0292] 화합물 11-1 10g(32.74mmol)을 트리에틸포스파이트(triethylphosphite) 100mL에 섞고 150℃로 7시간 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 감압 증류하였다. EA로 재결정하여 화합물 11-2 7g(25.60mmol, 78.19%)을 얻었다.

[0293] 화합물 53의 제조

[0294] NaH(미네랄 오일 중 60%) 3.3g(83.90mmol)을 DMF 10mL에 희석시켰다. 화합물 11-2 18.3g(67.12mmol)을 DMF 60mL에 녹인 후 상기 반응액에 첨가하였다. 1시간 동안 상온에서 교반시켰다. 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘(2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine) 10g(67.12mmol)을 DMF 60mL에 녹인 후 상기 반응액에 첨가하였다. 4시간 동안 상온에서 교반시킨 후 증류수 40mL를 가하였다. MC로 추출하고 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조시키고 감압 증류시킨 다음, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 53 5.4g(14.0mmol, 21%)을 얻었다.

[0295] MS/FAB found 504, calculated 503.62

[0296] [제조예 12] 화합물 54의 제조



[0297]

[0298] 화합물 12-1의 제조

[0299] 디벤조[b,d]티오펜-4-일보로닉산(dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid) 10g(43.84mmol), 브로모니트로벤젠 8.85g(43.84mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 70mL, 톨루엔 200mL, 에탄올 70mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각시키고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 12-1 10g(32.74mmol, 74.68%)을 얻었다.

[0300] 화합물 12-2의 제조

[0301] 화합물 12-1 10g(32.74mmol)을 트리에틸포스파이트(triethylphosphite) 100mL에 섞고 150℃로 7시간 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 감압 증류하였다. EA로 재결정하여 화합물 12-2 7g(25.60mmol, 78.19%)을 얻었다.

[0302] 화합물 12-3의 제조

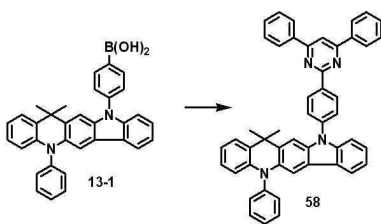
[0303] NaH(미네랄 오일 중 60%) 3.3g(83.90mmol)을 DMF 10mL에 희석시켰다. 화합물 12-2 18.3g(67.12mmol)을 DMF 60mL에 녹인 후 상기 반응액에 첨가하였다. 1시간 동안 상온에서 교반시켰다. 2,4-디클로로피리미딘 10g(67.12mmol)을 DMF 60mL에 녹인 후 상기 반응액에 첨가하였다. 4시간 동안 상온에서 교반시킨 후 증류수 40mL를 가하였다. MC로 추출하고 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조시키고 감압 증류시킨 다음, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 12-3 5.4g(14.0mmol, 21%)을 얻었다.

[0304] 화합물 54의 제조

[0305] 화합물 12-3 5.2g(13.58mmol), 화합물 8-2 6.2g(16.30mmol), Pd(PPh₃)₄ 784mg(0.67mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 70mL, 에탄올 50mL와 톨루엔 200mL를 넣고 120℃로 12시간 동안 환류 교반시켰다. 상온으로 식힌 후 EA로 추출하고 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어준 후 EA로 재결정하여 화합물 54 6.4g(69%)을 얻었다.

[0306] MS/FAB found 686, calculated 685.91

[0307] [제조예 13] 화합물 58의 제조



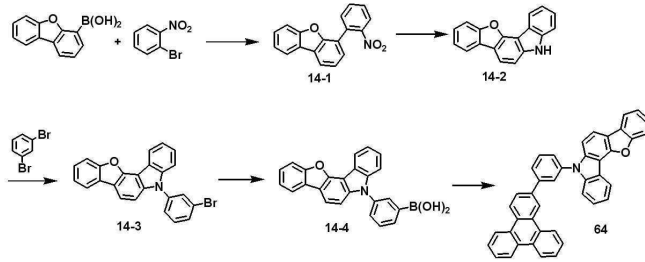
[0308]

[0309] 화합물 58의 제조

[0310] 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘(2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine) 2.7g(10.11mmol), 화합물 13-1 5g(10.11mmol), Pd(PPh₃)₄ 584mg(0.50mmol), K₂CO₃(2M) 15mL 및 EtOH 15mL를 톨루엔 30mL에 녹이고, 120℃에서 가열시켰다. 3시간 동안 교반한 후 반응이 종결되면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 58 5g(72%)을 얻었다.

[0311] MS/FAB found 681, calculated 680.84

[0312] [제조예 14] 화합물 64의 제조



[0313]

[0314] 화합물 14-1의 제조

[0315] 1L 2구 RBF에 디벤조[b,d]퓨란-4-일보로닉산(dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid) 45g(0.21mol), 1-브로모-2-니트로벤젠 39g(0.19mol), Pd(PPh₃)₄ 11.1g(0.0096mol), K₂CO₃(2M)290mL, 에탄올 290mL를 넣고, 톨루엔 580mL를 첨가한 후 120℃로 가열시켰다. 4시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 14-1 47g(85%)을 얻었다.

[0316] 화합물 14-2의 제조

[0317] 1L 2구 RBF에 화합물 14-1 47g(0.16mol), 트리에틸포스파이트 600mL, 1,2-디클로로벤젠 300mL를 첨가한 후 150℃로 가열시켰다. 12시간 교반하였다. 반응이 끝나면 용매를 증류하고, 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 14-2 39g(81%)을 얻었다.

[0318] 화합물 14-3의 제조

[0319] 1L 2구 RBF에 화합물 14-2 15g(0.058mol), 1,3-디브로모벤젠 82g(0.349mol), CuI 5.5g(2.91mmol), K₃PO₄ 25g(0.11mol), 에틸렌다이아민 4mL(0.058mol), 톨루엔 500mL를 첨가한 후 75℃로 가열시켰다. 12시간 교반하였다. 반응이 끝나면 필터하여 Cu를 제거하고, 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 14-3 17.1g(71%)을 얻었다.

[0320] 화합물 14-4의 제조

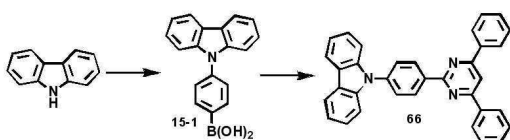
[0321] 1L RBF에 화합물 14-3 17g(0.041mol)을 넣고 진공 건조 시킨 뒤 질소가스를 채웠다. THF 300mL를 첨가한 후 -78℃로 냉각시켰다. n-BuLi(2.5M) 24.7mL (0.061mol)을 천천히 첨가한 뒤 1시간 동안 저온을 유지하며 교반하였다. -78℃에서 B(i-pro)₃ 14.2mL(0.061mmol)를 첨가한 뒤 12시간 교반하였다. 반응이 종결되면 1M HCl을 첨가한 뒤 10분 뒤 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 정제하여 화합물 14-4 13.8g(90%)을 얻었다.

[0322] 화합물 64의 제조

[0323] 500mL 2구 RBF에 2-브로모트리페닐렌 7.2g(23.44mmol), 화합물 14-4 13.2g(35.16mmol), Pd(oAc)₂ 790mg(3.51mmol), P(t-Bu)₃ 4.7mL(7.03mmol), K₃PO₄ (2M) 46mL(93.76mmol)를 넣고, 에탄올 46mL, 톨루엔 200mL를 첨가한 후 120℃로 가열시켰다. 2시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 정제하여 화합물 64 5.8g(44%)을 얻었다.

[0324] MS/FAB found 560, calculated 559.65

[0325] [제조예 15] 화합물 66의 제조



[0326]

[0327] 화합물 15-1의 제조

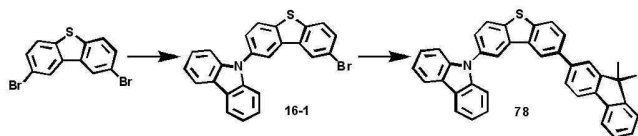
[0328] 500mL RBF에 카바졸(30g, 0.18mol), 1,4-디브로모벤젠(85g, 0.36mol), CuI (34g, 0.18mol), K₃PO₄(114g, 0.54mol), 톨루엔(1200mL)을 넣은 후 120℃에서 10분간 교반하였다. 그리고 에틸렌디아민(24mL, 0.36mol)을 넣은 후 120℃에서 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 컬럼하여 화합물을 얻었다. 이 화합물(13g, 0.04mol)을 무수 조건의 1000mL RBF에 넣고 여기에 건조시킨 THF(200mL)를 첨가한 후 질소하에서 교반하면서 -78℃에서 n-BuLi(20mL, 2.25M 용액, 헥산 중)을 천천히 넣어주었다. -78℃에서 1시간 교반하고, -78℃에서 B(OMe)₃(6.7mL, 0.06mol)을 천천히 넣은 후 상온으로 온도를 올려 12시간 반응시켰다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 유기 층을 MgSO₄로 건조시키고, 거른 후 감압 하에서 용매를 제거한 후, 컬럼하여 흰색 고체인 화합물 15-1(8.5g, 73%)을 얻었다.

[0329] 화합물 66의 제조

[0330] 화합물 15-1(6.4g, 0.02mol)에 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘(5.0g, 0.02mol), Pd(PPh₃)₄(1.0g, 0.0009mol), 2M Na₂CO₃(100mL), 톨루엔(200mL), EtOH(70mL)을 넣은 후 120℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 유기 층을 MgSO₄로 건조시키고, 거른 후 감압 하에서 용매를 제거한 후, DMF로 재결정하여 화합물 66(3.7g, 41%)을 얻었다.

[0331] MS/FAB found 474, calculated 473.57

[0332] [제조예 16] 화합물 78의 제조



[0333]

[0334] 화합물 16-1의 제조

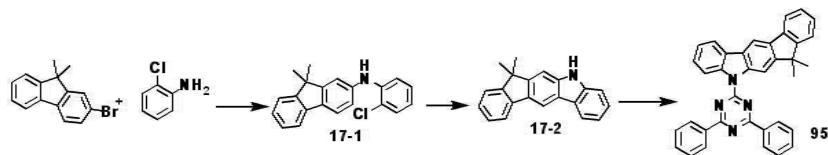
[0335] 2,8-디브로모디벤조[b,d]티오펜 20g(0.12mol), 카바졸 82g(2eq), CuI 11.4g(0.5eq)과 K₃PO₄ 76.1g(3eq)을 진공 상태와 질소상태 분위기로 만든다. 그 후에 톨루엔 0.1M을 넣고 80℃에서 환류 교반하였다. 80℃에 온도가 다달으면 에틸렌디아민 8mL(1eq)를 넣고 120℃에서 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종결 후 NH₄Cl(aq)을 100mL 넣고 CU를 제거하였다. 유기층을 EA 와 H₂O를 이용하여 추출 후 MgSO₄ 건조한 후 유기층을 감압증류하였다. 이렇게 얻은 유기층을 컬럼으로 분리하여 화합물 16-1 36g(70%)을 얻었다.

[0336] 화합물 78의 제조

[0337] 화합물 16-1 13.8g(0.03mol), 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일보로닉산 11.5g(1.5eq), PdCl₂(PPh₃)₂ 2.3g(1.5eq), 2.5M Na₂CO₃ 15.4g, Aliquat336 5mL, 톨루엔 160mL, EtOH 80mL, H₂O 73mL를 넣고 110℃에서 3시간 30분 동안 환류 교반하였다. 반응 종결 후 EA 와 증류수를 이용하여 추출한 후 MgSO₄로 건조시키고 CHCl₃에 녹여서 실리카 여과를 진행하였다. 유기층을 모은 후 회전 증발기를 이용하여 고체를 생성시켰다. 생성된 고체를 DMF를 이용하여 재결정한 후 다시 고체를 실리카 여과시켰다. 다시 유기층을 회전 증발기를 이용하여 고체를 생성시킨 후 EA 와 THF로 재결정하여 화합물 78 8g(49%)을 얻었다.

[0338] MS/FAB found 542, calculated 541.70

[0339] [제조예 17] 화합물 95의 제조



[0340]

[0341] 화합물 17-1의 제조

[0342] 1000mL RBF에 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌(50g, 0.183mol), 2-클로로아닐린(57mL, 0.549mol), Pd(OAc)₂(1.6g, 0.007mol), NaO-t-Bu(44g, 0.458mol), 톨루엔(500mL), P(t-Bu)₃(7.2mL, 0.0146mol)을 넣은 후 120℃에서 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 유기 층을 MgSO₄로 건조시키고, 여과 후 감압 하에서 용매를 제거한 후, 컬럼으로 흰색 고체의 화합물 17-1(32g, 55 %)을 얻었다.

[0343] 화합물 17-2의 제조

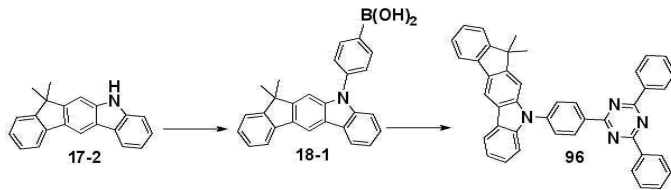
[0344] 화합물 17-1(32g, 0.1mol), Pd(OAc)₂(1.1g, 0.005mol), 디-tert-부틸메틸포스핀.HBF₄(2.48g, 0.01mol), K₂CO₃(42g, 0.30mol), DMA(550mL)를 넣은 후 200℃에서 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 유기 층을 MgSO₄로 건조시키고, 거른 후 감압 하에서 용매를 제거한 후, 컬럼으로 화합물 17-2(14g, 47%)를 얻었다.

[0345] 화합물 95의 제조

[0346] 화합물 17-2(5g, 17.64mmol), 2-클로로-4,6-디페닐트리아진(5.6g, 21.17mmol)을 DMF(100mL)에 녹였다. NaH(1.05g, 26.46mmol)를 천천히 넣었다. 상온에서 12시간 교반하였다. 증류수를 넣고 고체를 감압 여과하였다. 컬럼 분리하여 화합물 95(3.9g, 42.96%)를 얻었다.

[0347] MS/FAB found 514, calculated 514.62

[0348] [제조예 18] 화합물 96의 제조



[0349]

[0350] 화합물 18-1의 제조

[0351] 500mL RBF에 화합물 17-2(32g, 0.11mol), 1-브로모-4-요오도벤젠(95.8g, 0.339mol), CuI(13g, 0.068mol), K₃PO₄(86.3g, 0.41mol), 톨루엔(700mL)을 넣은 후 80℃에서 10분간 교반하였다. 그리고 에틸렌디아민(18.3mL, 0.27mol)을 넣은 후 140℃에서 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 컬럼하여 얻었다. 이 화합물(46g, 0.10mol)을 무수 조건의 2000mL RBF에 무수 THF(800ml)와 넣은 후 질소하에서 교반하면서 -78℃에서 n-BuLi(63ml, 2.25M 용액, hexan 중)을 천천히 넣어주었다. -78℃에서 1시간 교반하고, -78℃에서 B(O-iPr)₃(48mL, 0.21mol)을 천천히 넣은 후 상온으로 온도를 올려 12시간 반응시켰다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 유기 층을 MgSO₄로 건조시키고, 거른 후 감압 하에서 용매를 제거한 후, 재결정하여 흰색 고체의 화합물 18-1 (32.8g, 78%)을 얻었다.

[0352] 화합물 96의 제조

[0353] 화합물 18-1(32.8g, 0.08mol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(26.1g, 0.098mol), Pd(PPh₃)₄(4.7g, 0.004mol), K₂CO₃(33.7g, 0.244mol), 톨루엔(410mL), EtOH(100mL), H₂O(120mL)을 넣은 후 120℃에서 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한 뒤 유기 층을 MgSO₄로 건조시키고, 거른 후 감압 하에서 용매를 제거한 후, 재결정으로 화합물 96(12g, 30%)을 얻었다.

[0354] MS/FAB found 591, calculated 590.71

[0355] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0356] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조) 기관상의 투명 전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N^{1'}-(바이페닐-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-2-일)-N⁴,N^{4'}-디

페닐벤젠-1,4-디아민)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 120nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 $N^4, N^4, N^{4'}, N^{4'}$ -테트라(바이페닐-4-일)바이페닐-4,4'-디아민을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 53를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 20중량% 미만으로 도핑함으로써 상기 정공전달층위에 40nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 30 내지 70중량%로 도핑함으로써 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 1 내지 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

- [0357] 그 결과, 4.0V 전압에서 $3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $2038\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0358] **[실시예 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0359] 발광재료로서 호스트에는 화합물 54을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0360] 그 결과, 3.6V 전압에서 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1035\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0361] **[실시예 3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0362] 발광재료로서 호스트에는 화합물 59을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0363] 그 결과, 3.7V 전압에서 $1.56\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1020\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다. 15000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간은 40시간이었다.
- [0364] **[실시예 4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0365] 발광재료로서 호스트에는 화합물 62을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0366] 그 결과, 3.7V 전압에서 $1.91\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1105\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0367] **[실시예 5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0368] 발광재료로서 호스트에는 화합물 63을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0369] 그 결과, 3.0V 전압에서 $1.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1070\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0370] **[실시예 6] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0371] 발광재료로서 호스트에는 화합물 63과 화합물 48을 같은 속도로 증발시켜 호스트로 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0372] 그 결과, 3.0V 전압에서 $1.73\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $760\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다. 15000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간은 35시간이었다.
- [0373] **[실시예 7] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0374] 발광재료로서 호스트에는 화합물 65을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0375] 그 결과, 3.4V 전압에서 $2.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1220\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0376] **[실시예 8] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0377] 발광재료로서 호스트에는 화합물 66을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0378] 그 결과, 4.0V 전압에서 $3.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1760\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다. 15000nit의 휘도에

서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간은 32시간이었다.

[0379] **[실시에 9] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0380] 발광재료로서 호스트에는 화합물 71을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0381] 그 결과, 4.1V 전압에서 2.2mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1030cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0382] **[실시에 10] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0383] 발광재료로서 호스트에는 화합물 77을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0384] 그 결과, 3.7V 전압에서 2.08mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1020cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0385] **[실시에 11] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0386] 발광재료로서 호스트에는 화합물 78과 화합물 48을 같은 속도로 증발시켜 호스트로 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0387] 그 결과, 4.3V 전압에서 1.6mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 820cd/m²의 녹색발광이 확인되었다. 15000nit의 휘도에 서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간은 33시간이었다.

[0388] **[실시에 12] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0389] 발광재료로서 호스트에는 화합물 94을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0390] 그 결과, 3.8V 전압에서 1.92mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1060cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0391] **[실시에 13] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0392] 발광재료로서 호스트에는 화합물 95을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0393] 그 결과, 3.3V 전압에서 2.81mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1315cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0394] **[실시에 14] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0395] 발광재료로서 호스트에는 화합물 96을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0396] 그 결과, 2.8V 전압에서 2.49mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 860cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0397] **[실시에 15] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0398] 발광재료로서 호스트에는 화합물 97을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0399] 그 결과, 3.5V 전압에서 2.1mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1018cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0400] **[비교예 1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작**

[0401] 발광재료로서 호스트에는 CBP[4,4'-N,N'-디카바졸-바이페닐]을 이용하고, 도판트에는 Ir(ppy)₃[트리스(2-페닐피리딘)이리듐]을 사용하여 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 BA1q[비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(p-페닐페놀레이트)알루미늄(III)]을 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0402] 그 결과, 6.0V 전압에서 5.0mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1183cd/m²의 녹색발광이 확인되었다. 15000nit의 휘도에 서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간은 0.5시간이었다.

[0403] **[비교예 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0404] 발광재료로서 호스트에는 화합물 66을 사용하고 도판트에는 Ir(ppy)₃[트리스(2-페닐피리딘)이리듐]을 사용하여 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0405] 그 결과, 4.6V 전압에서 1.89mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 920cd/m²의 녹색발광이 확인되었다. 15000nit의 휘도에

서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간은 11시간이었다.

[0406] **[비교예 3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작**

[0407] 발광재료로서 호스트에는 화합물 66을 사용하고 도판트에는 화합물 30을 사용하여 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0408] 그 결과, 4.4V 전압에서 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1120\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다. 15000nit의 휘도에 서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간은 28시간이었다.

[0409] 상기 실험 데이터는 본 발명에 따른 특정 호스트와 트리스(4-메틸-2,5-디페닐피리딘)이리듐을 발광층에 같이 사용했을 때 뛰어난 발광효율 및 수명을 나타냄을 보여준다. 뿐만 아니라 본 발명에 따른 도판트는 두 개의 호스트를 함께 사용했을때도 우수한 특성을 나타내었다.

专利名称(译)	使用有机发光化合物作为发光材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101745336B1	公开(公告)日	2017-06-14
申请号	KR1020150084479	申请日	2015-06-15
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	KIM CHI SIK 김치식 LEE SOO YONG 이수용 KIM YOUNG GIL 김영길 LEE HYO JUNG 이효정 LEE SU HYUN 이수현 KIM HYUN 김현 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 LEE KYUNG JOO 이경주 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민		
发明人	김치식 이수용 김영길 이효정 이수현 김현 조영준 권혁주 이경주 김봉옥 김성민		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5024 H01L51/0085 H01L51/0077 H01L51/0074 H01L51/0072 H01L51/0071 H01L51/0067 H01L51/0054 H01L2924/12044 C07F15/0033 C09K2211/1029 C09K2211/185		
代理人(译)	张本勋		
优先权	1020100074290 2010-07-30 KR		

摘要(译)

本发明涉及一种有效的有机电致发光器件，其在主体和掺杂剂之间显示出有效的能量转移机制，并且基于电子密度分布的改善表现出可靠的高效发光特性。另外，可以克服现有材料的初始效率降低特性和低寿命特性，并确保每种颜色具有高效率 and 长寿命的高性能发光特性。 Kwon Hyuk Jo

