



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월04일
(11) 등록번호 10-1804533
(24) 등록일자 2017년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 13/567 (2006.01)
C07C 13/62 (2006.01) C07C 15/28 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 13/567 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0107811
(22) 출원일자 2015년07월30일
심사청구일자 2015년07월30일
(65) 공개번호 10-2017-0014438
(43) 공개일자 2017년02월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120127683 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
(72) 발명자
윤승수
서울특별시 서초구 서초대로1길 34, 205동 604호 (방배동, 방배2차현대홈타운)
이현우
경기도 수원시 장안구 정자천로13번길 41-3, 302호 (천천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한선희

전체 청구항 수 : 총 3 항

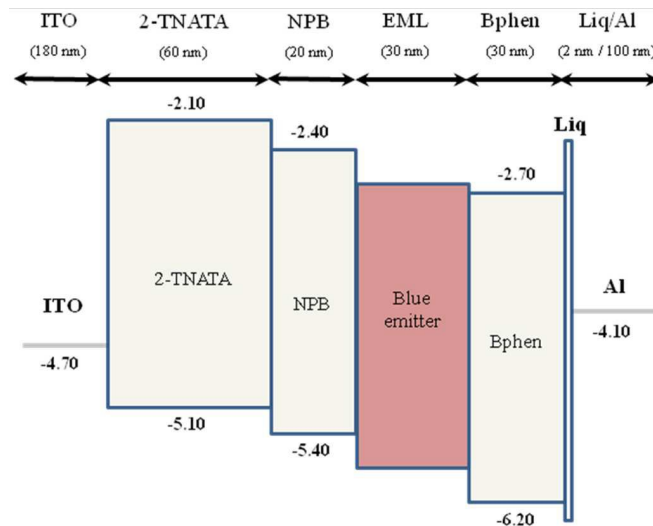
심사관 : 강태현

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

(57) 요약

본원은 신규한 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 13/62 (2013.01)

C07C 15/28 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1003 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

(72) 발명자

김좌진

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

김영석

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

김세현

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

김동영

충청북도 제천시 대학로12길 8, 103동 1304호 (신
월동, 부영사랑으로)

정수진

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

김영관

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

이호원

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128915

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신기술진흥센터

연구사업명 대학ICT연구센터 육성지원사업

연구과제명 차세대 AMOLED 핵심원천기술개발 및 연구 인력 양성

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교 산학협력단

연구기간 2012.06.01 ~ 2015.12.31

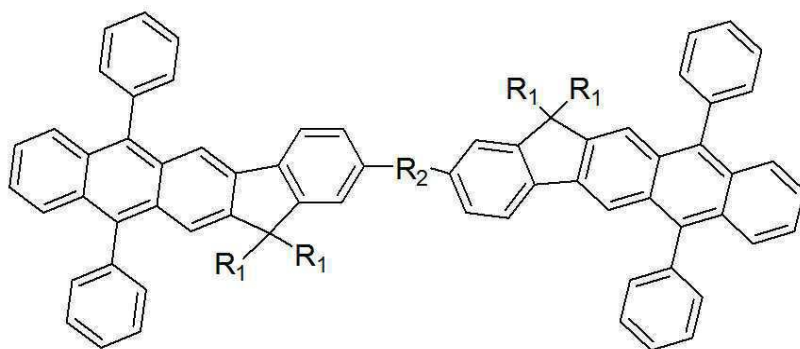
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식에서,

R₁은, 메틸 또는 페닐이고,

R₂는 단일결합; 또는 6-원 방향족 고리임.

청구항 2

삭제

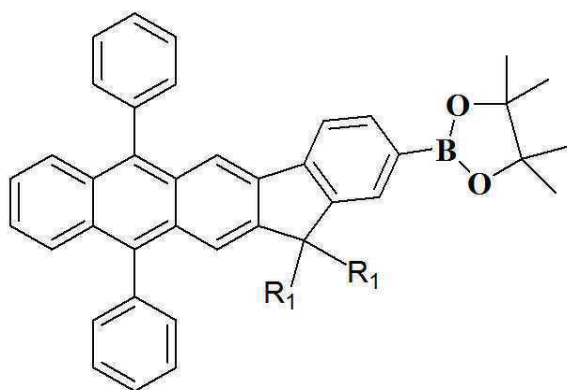
청구항 3

삭제

청구항 4

화학식 2로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 할로젠 치환된 단일결합 화합물 또는 할로젠 치환된 6원 방향족 고리 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식에서,

R₁은 메틸 또는 페닐임.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 신규한 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디스플레이는 컴퓨터, 텔레비전, 대형 광고 등 삶의 전반적으로 기존 정보제공의 역할을 하며 삶의 필수 불가결한 요소가 되었다. 최근 디스플레이의 발전과 삶의 질의 향상에 따라서 기존의 단순히 정보 제공 기능뿐만 아니라 삶의 질을 개선하기 위한 복합적인 기능을 갖는 다재다능한 연구 개발이 요구되고 있다. 이에 따라, 얇고 가벼운 소재를 활용한 플렉서블(flexible) 디스플레이, 웨어러블(wearable) 디스플레이 등의 미래 지향적인 연구에 있어서 OLED(Organic Light-Emitting Diode)는 많은 가능성과 다양한 지표들을 제시해주고 있다. OLED 디스플레이는 자체 발광형 표시 소자로서 경량박형이 가능하고 명암비와 시야각이 우수하며 응답속도가 빠르다는 장점이 있다. 또한, 디스플레이 물질로서 OLED와 함께 중요한 소재인 LCD(liquid crystal display)와 비교하여 LCD에서 큰 부피를 차지하게 만드는 백라이트가 없는 장점으로 인하여, OLED 디바이스에서는 유연하고 투명한 디바이스 제작에 있어서 많은 이점을 갖고 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자(OLED)는 1963년 최초로 W. Helfrich, M. Pope 등에 의해서 안트라센 단결정을 이용한 디바이스가 제작되었으며, 1965년 W. Helfrich [W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett. 14, 229(1965)] 등의 연구가 이어졌다. 그 후 1980년대 후반, Eastman Kodak사에서 발견된 Alq₃란 물질로 인하여 유기물 박막으로의 실용화에 있어서 더 많은 가능성이 열렸다. Alq₃는 Tang 과 Van-Slyke에 의해 발견되었으며, Alq₃ 자체의 퀴놀린 구조에 따른 우수한 전자 수송능력과 더불어 녹색영역에서의 발광을 나타내는 물질이다. 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 나타내기 위해 여러 기술이 개발되고 있으며, 디스플레이에서의 화면의 완전한 색을 구현하기 위해서는 우수한 특성을 갖는 적색, 녹색, 청색 유기 발광재료가 필요하지만, 청색 발광물질은 적색, 녹색 발광물질에 비해 색순도와 수명 특성이 떨어진다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 재료적 측면 및 소자 측면에서 발광 물질간의 덩치 큰 작용기를 도입함으로써 분자간 상호작용을 줄여 효율과 색순도를 개선할 수 있으며 발광 코어와 사이드(side) 그룹을 변화시켜 HOMO(highest occupied molecular orbital)/ LUMO(lowest Unoccupied Molecular Orbital)에 영향을 주어 전하 주입과 이동을 용이하게 하고 빛의 파장을 조절하는 연구가 활발히 진행되고 있다(대한민국 특허 등록번호 제10-1290015호). 현재 OLED는 주로 휴대폰, 손목시계, TV 등에 사용되고 있지만 이러한 플렉서블하고 웨어러블한 OLED 특성개발이 잘 이루어진다면 향후 사물 인터넷 등 일상생활에서 필수 불가결한 요소가 될 뿐만 아니라 의료산업 같은 특성 산업에서도 핵심 요소로 등장할 것이라 판단된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 신규한 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

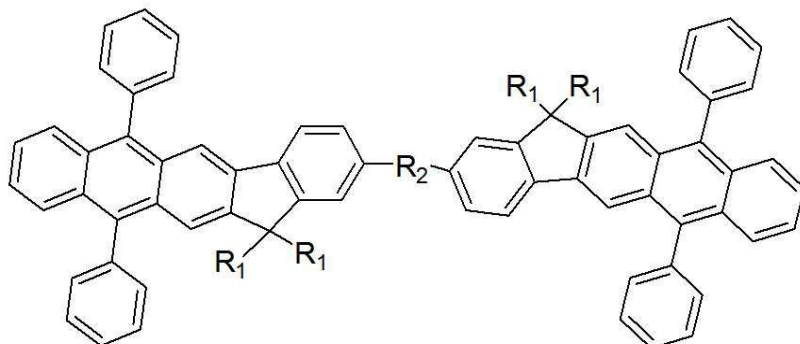
[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제

들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

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

[화학식 1]



상기 화학식에서,

R₁은, 치환될 수 있는 C₁-C₆ 알킬, 또는 치환될 수 있는 이고,

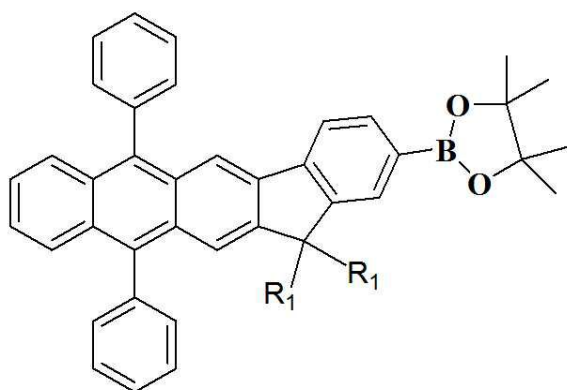
R₂는 단일결합; 또는 치환될 수 있는 트리페닐아민, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고,

상기 치환은 C₁-C₆ 알킬, 아릴, 또는 안트라센에 의해 치환되는 것이다.

본원의 제 2 측면은, 화학식 2로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 할로젠 치환된 5-원 방향족 헤테로 고리 화합물, 할로젠 치환된 6-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물 또는 할로젠 치환된 다환 방향족 고리 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 본원에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[화학식 2]



상기 화학식에서,

R₁은 치환될 수 있는 C₁-C₆ 알킬, 또는 치환될 수 있는 아릴이고,

상기 치환은 C₁-C₆ 알킬 또는 아릴에 의해 치환되는 것이다.

본원의 제 3 측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본원은 플루오렌기에 분자간의 상호작용을 방지하는 작용기, 예를 들어, 메틸기를 도입함으로써 열적 안정성 개선과 모폴로지(morphology) 측면에서의 안정성이 증가되고 분자 내의 결합위치에 따른 화합물의 구조적 특징으로 인해 발광 파장 및 특성이 조절된 신규한 화합물을 제공할 수 있다. 또한, 안트라센계 유도체간의 결합 위치를 방향족 고리로 조절함으로써 발광 특성을 조절하고, 방향족 고리에 전자를 당기는 작용기를 도입함으로써 에너지 간격을 변화시켜 발광 파장을 조절함으로써 유기 전계 발광 소자의 색순도를 향상시킬 수 있다. 보다 자세히, HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 레벨을 조절하여 풀 컬러 디스플레이에 필요한 청색 발광을 가능하게 한다. 또한, 전자 이동도를 변화시켜, 이들 발광물질을 사용한 소자의 발광특성을 조절할 수 있다.

[0022] 본원의 유기 발광 화합물은 높은 발광 효율, 높은 색순도 등의 효과를 가지고 있어, 유기 전계 발광 소자, 태양광 발전용 유기광 소자 등에 적용함으로써, 플렉서블 디스플레이, 조명 등의 OLED 산업에 큰 기여를 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 개략도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0025] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 용어 "방향족 고리"는 C₆₋₃₀의 방향족 탄화수소 고리, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 비페닐, 테페닐, 플루오렌, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 페릴레닐, 크리스레닐, 플루오란테닐, 벤조플루오레닐, 벤조트리페닐레닐, 벤조크리세닐, 안트라세닐, 스틸베닐, 파이레닐 등의 방향족 고리를 포함하는 것을 의미하며, "방향족 헤테로 고리"는 적어도 1 개의 헤테로 원소를 포함하는 방향족 고리로서, 예를 들어, 피롤릴, 피라지닐, 피리디닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 푸릴, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜릴, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴, 퀴녹살리닐, 카르바졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페난트롤리닐, 티에닐, 및 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 트리아진 고리, 인돌 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘고리, 피롤리딘 고리, 디옥산 고리, 피페리딘 고리, 모르폴린 고리, 피페라진 고리, 카르바졸 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 옥사졸 고리, 옥사디아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 트리아졸 고리, 이미다졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피란 고리, 디벤조푸란 고리로부터 형성되는 방향족 헤테로고리기를 포함하는 것을 의미한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 용어 "융합"은 2개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리

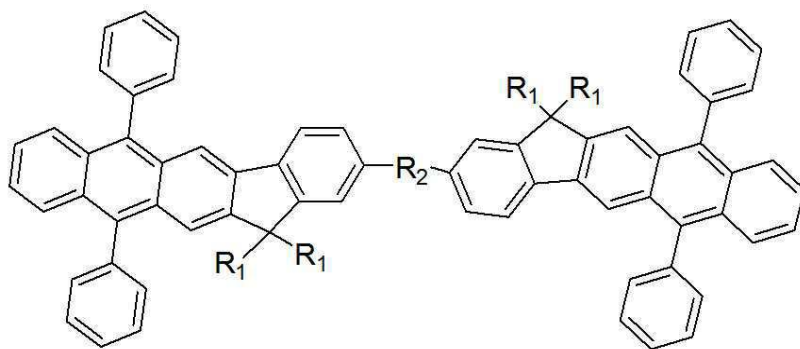
에 포함되는 것을 의미한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알킬”은 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화의 C_1-C_6 알킬을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 명세서 전체에서, 용어 “할로젠”은 주기율표의 17족 원소로서, 예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0036] [화학식 1]



[0037] 상기 화학식에서,
 [0038] 상기 화학식에서,
 [0039] R_1 은, 치환될 수 있는 C_1-C_6 알킬, 또는 치환될 수 있는 아릴이고,

[0040] R_2 는 단일결합; 또는 치환될 수 있는 트리페닐아민, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

[0041] 상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고,

[0042] 상기 치환은 C_1-C_6 알킬, 아릴, 또는 안트라센에 의해 치환될 수 있다.

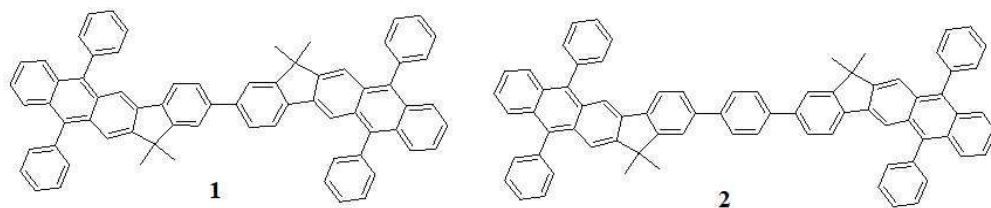
[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R_1 은, 메틸 또는 페닐일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R_2 는 단일결합, 또는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 또는 6-원 방향족 헤테로고리, 플루오렌, 트리페닐아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 다환 고리일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 헤테로고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 치환은 C_1-C_6 알킬, 아릴, 또는 인데노안트라센에 의해 치환될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

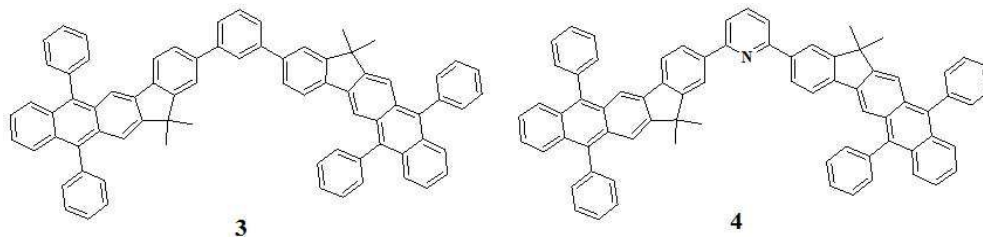
[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원에 따른 유기 발광 화합물은 9,10-디페닐안트라센에 9,9-디메틸-9H-플루오렌 구조를 도입한 13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인덴노[2,1-b]안트라센계 유도체의 유기 발광 화합물을 기초로 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 발광 재료간의 영향을 최소화하기 위하여 플루오렌기의 9번 위치에 분자간의 상호작용을 억제하는 작용기, 예를 들어, 두 개의 메틸기를 도입함으로써 열적 안정성을 개선하고 모폴로지(morphology) 측면에서의 안정성을 증가시킬 수 있다. 또한, 13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인덴노[2,1-b]안트라센계 유도체간의 결합 위치를 방향족 고리로 조절함으로써 발광 특성을 조절하고, 방향족 고리에 전자를 당기는 작용기를 도입함으로써 에너지 간격을 변화시켜 발광 파장을 조절함으로써 유기 전계 발광 소자의 색순도를 향상시킬 수 있다. 더 나아가, 피리딘과 같은 페닐 고리에 전자를 당기는 치환기인 헤테로 원자를 도입하여 발광 파장을 조절할 수 있다. 보다 자세하게는, HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 레벨을 조절하여 풀 컬러 디스플레이에 필요한 청색 발광을 가능하게 할 수 있다. 또한 전자 이동도를 변화시켜, 이들 발광물질을 사용한 소자의 발광특성을 조절할

수 있다.

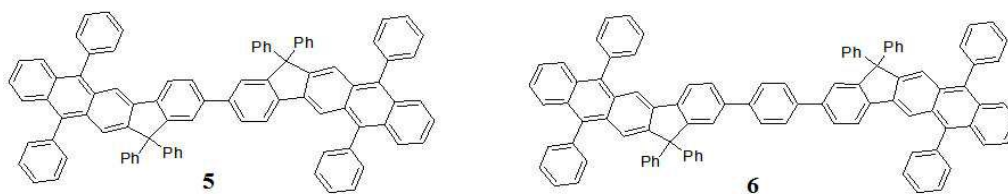
[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



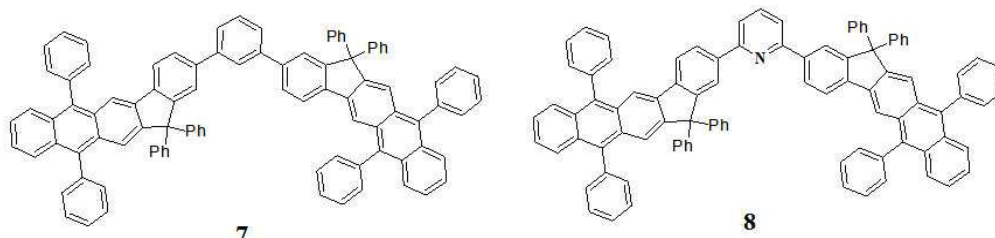
[0047]



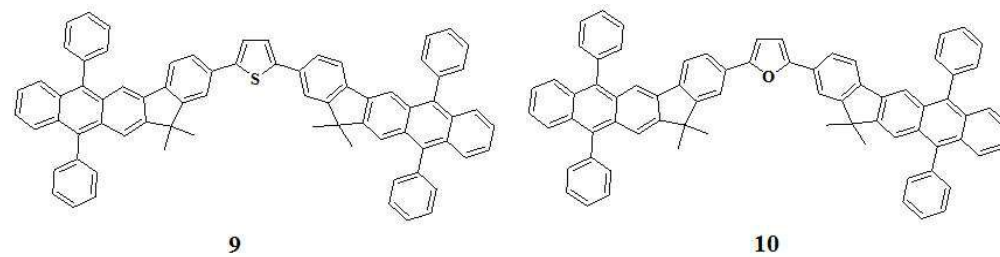
[0048]



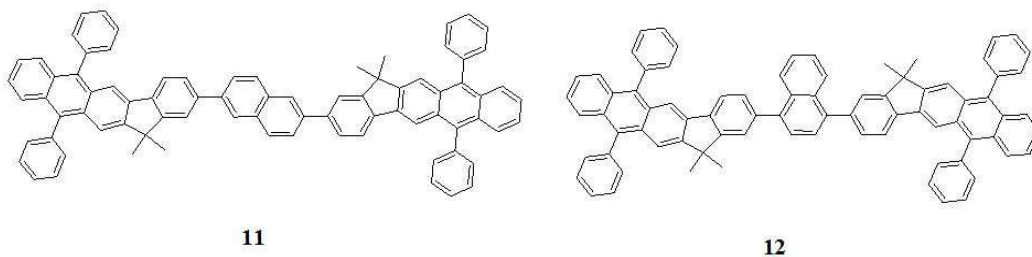
[0049]



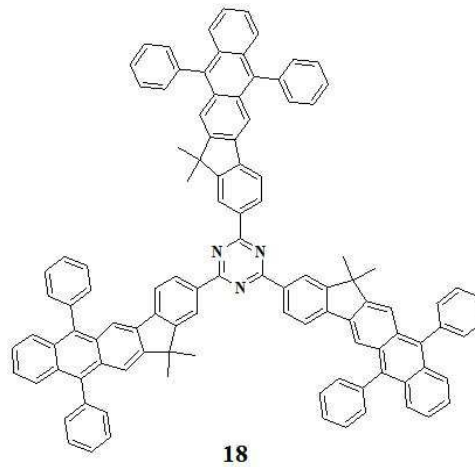
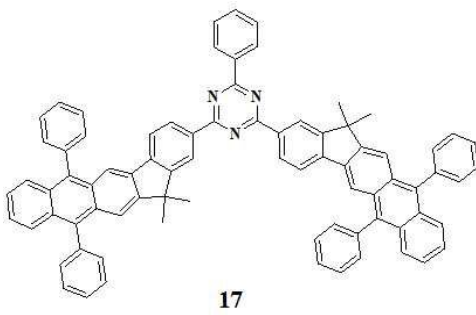
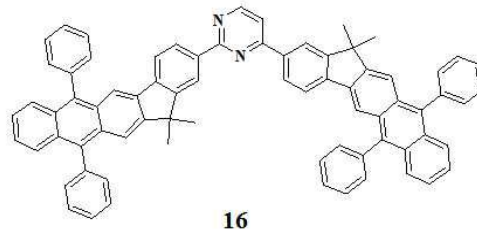
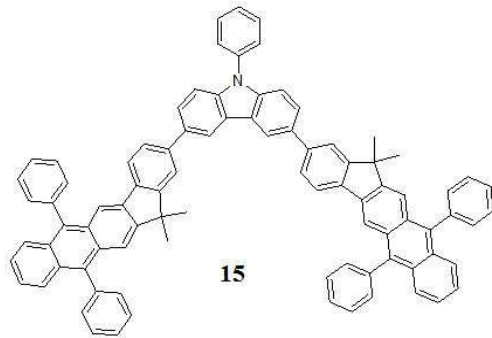
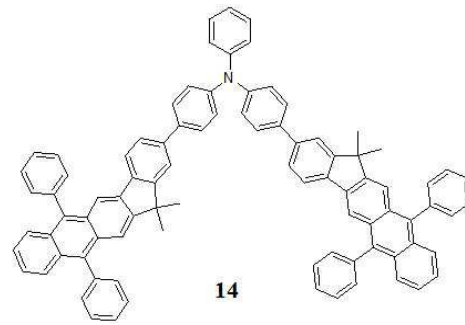
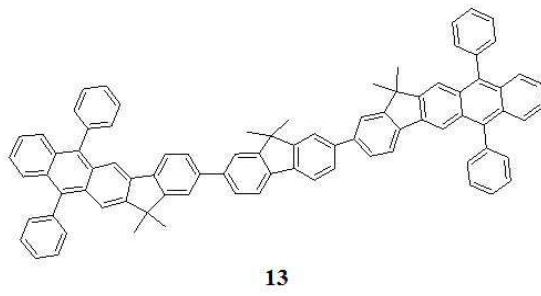
[0050]



[0051]

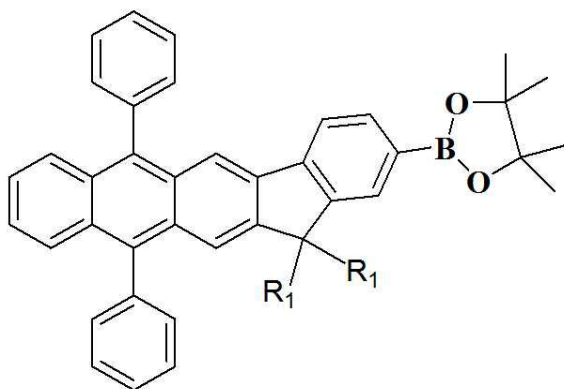


[0052]



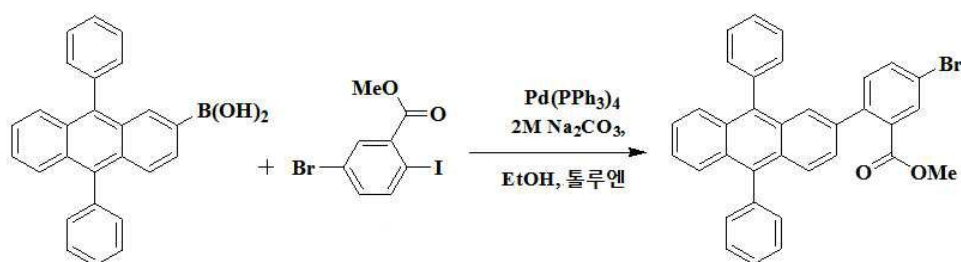
본원의 본원의 제 2 측면은, 화학식 2로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 할로겐 치환된 5-원 방향족 헤테로 고리 화합물, 할로겐 치환된 6-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물 또는 할로겐 치환된 다환 방향족 고리 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 본원에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[화학식 2]



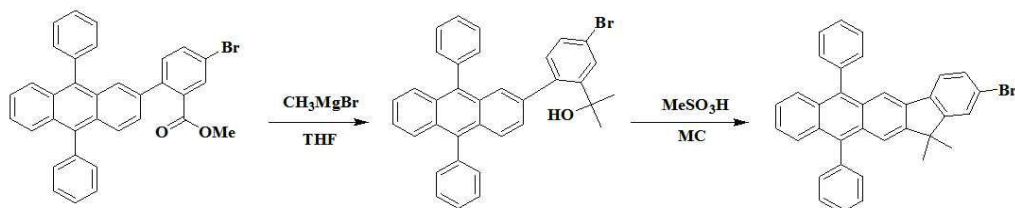
상기 화학식에서,

- [0061] R₁은 치환될 수 있는 C₁-C₆ 알킬, 또는 치환될 수 있는 아릴이고,
- [0062] 상기 치환은 C₁-C₆ 알킬 또는 아릴에 의해 치환될 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다환 방향족 고리 화합물은 나프탈렌, 안트라센, 플루오렌, 카르바졸 및 트리페닐아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리 화합물은 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0066] 본원의 제 3 측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 전계 발광 소자는 예를 들어, ITO(180 nm)/2-TNATA(60 nm)/NPB(20 nm)/유기 발광 화합물(30 nm)/Bphen(30 nm)/ Liq(2 nm)/ Al(100 nm)의 구조일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 유기 전계 발광 소자의 제조는 하기와 같이 이루어질 수 있다: 유기 EL용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO(indium-tin-oxide) 박막(면저항 12 Ω/square)을 아세톤, 메탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 20 분간 아이소프로필 알코올에 보관한 후 사용한다. 진공 증착 장비의 기관 폴더에 상기 ITO 기재를 설치하고, 진공 증착 장비내의 셀에 2-TNATA(4,4',4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 5.0×10^{-7} Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기재 상에 약 60 nm 두께의 정공 주입층을 증착한다. 그 후에 비슷한 조건에서 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 증발시켜 20 nm 두께의 정공 수송층을 증착한다. 상기 진공 증착 장비 내에 본원에 따른 유기 발광 화합물을 1.0 Å/sec 속도로 증발시켜 상기 정공 전달층 위에 약 30 nm 두께의 발광층을 증착한다. 그런 다음, 비슷한 조건에서 Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트론)과 Liq(리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 약 30 nm와 약 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착한다.
- [0068] 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 내지 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0070] 이하, 본원의 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명하며, 본 실시예에 의하여 본원의 범위가 제한되는 것은 아니다.
- [0072] [실시예]
- [0074] 실시예 1 : 13, 13-디메틸-2-(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인덴노[2,1-b]안트라센-2-일)-6,11-디페닐-13H-인덴노[2,1-b]안트라센 (1)의 합성
- [0075] 1-(1) : 메틸 5-브로모-2-(9,10-디페닐안트라센-6-일)벤조에이트의 합성



- [0076]
- [0077] 메틸-5-브로모-2-아이오도벤조에이트 1.03 g(1eq, 3.05 mmol), 9,10-디페닐안트라센-2-일-2-보론산 1.20 g(1.05 eq, 3.20 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 129 mg(0.04 eq, 0.12 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 40 ml를 상기 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 20 ml와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 20 ml(10.0 eq, 30.5 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 메틸 5-브로모-2-(9,10-디페닐안트라센-6-일)벤조에이트 2.17g(수율=66%)을 수득하였다.

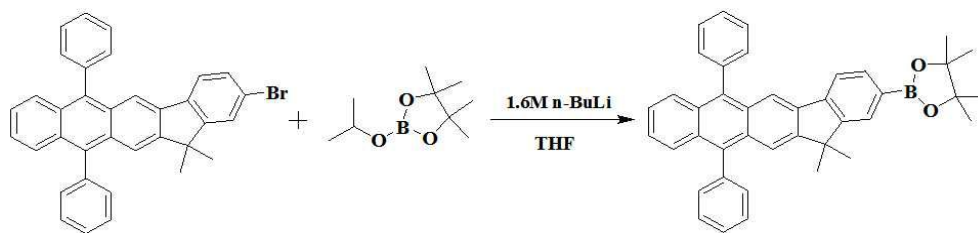
[0079] 1-(2) : 2-브로모-13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센의 합성



[0080]

[0081] 상기 1-(1) 단계에서 얻은 메틸 5-브로모-2-(9,10-디페닐안트라센-6-일)벤조에이트 2.17 g(1 eq, 3.99 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. THF 70 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 3.0 M 메틸 마그네슘 브로마이드 수용액 6.5 ml(5 eq, 19.96 mmol)를 첨가하고 상온에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 암모늄 클로라이드 용액을 넣은 비커에 반응용액을 천천히 붓고 10 분간 교반시켰다. 그 후 증류수로 세척하고 에틸 에테르로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 수득한 화합물을 건조시켰다. 그런 다음, 메틸렌 클로라이드 3 ml을 넣어 5 분간 교반한 후 메탄술폰산 5 ml을 천천히 적가하고 상온에서 교반시켰다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 2-브로모-13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센 1.12 g(수율=72%)을 수득하였다.

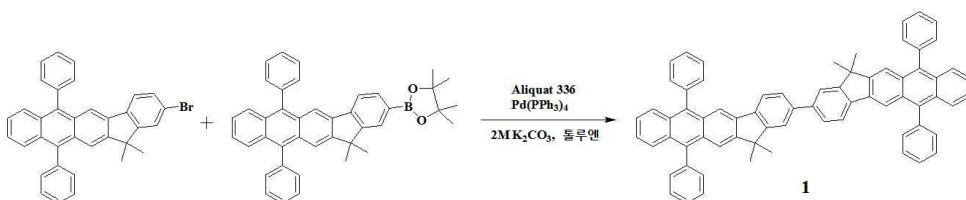
[0083] 1-(3) : 4,4,5,5-테트라메틸-2-(13,13-디메틸-7,12-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)-1,3,2-디옥사보로란의 합성



[0084]

[0085] 상기 1-(2) 단계에서 얻은 2-브로모-13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센 1.1 g(1 eq, 2.09 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. THF 110 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 -78℃에서 1.6 M n-BuLi 수용액 1.9 ml(1.5 eq, 2.97 mmol)를 천천히 적가하고 1 시간 동안 교반시켰다. 그 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 0.50 ml(1.5 eq, 2.97 mmol)을 재빨리 넣어 준 뒤 30 분간 더 교반시켰다. 그 후 상온에서 3 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 에테르로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 4,4,5,5-테트라메틸-2-(13,13-디메틸-7,12-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)-1,3,2-디옥사보로란 0.8 g(수율=67%)을 수득하였다.

[0087] 1-(4) : 13,13-디메틸-2-(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센 (1)의 합성



[0088]

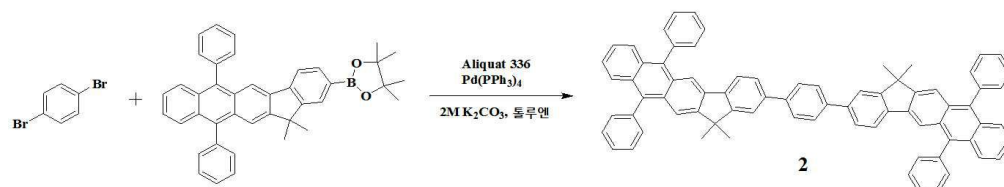
[0089] 상기 1-(3) 단계에서 얻은 4,4,5,5-테트라메틸-2-(13,13-디메틸-7,12-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)-1,3,2-디옥사보로란 0.20 g(1.1 eq, 0.349 mmol), 상기 1-(2) 단계에서 얻은 2-브로모-13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센 0.17 g(1 eq, 0.317 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 36 mg(0.04 eq, 0.032 mmol) 및 aliquat 336 10 mg(0.1 eq, 0.0317 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 20 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 2.0 M 탄산칼륨 수용액 1.6 ml(10.0 eq, 3.17 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토

그래피를 통하여 얻은 화합물을 메틸렌 클로라이드와 n-헥산으로 재결정화한 후 최종 화합물 13,13-디메틸-2-(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센 0.16 g (수율=57%)을 수득하였다.

[0091] (CDCl₃, 500 MHz, δ): 7.78 (s, 4H), 7.76(s,1H), 7.74(s,1H), 7.61-7.59(m, 8H), 7.57-7.54(m, 11H), 7.48(dd, J=5.9Hz, 4H), 7.47-7.46(m, 5H), 7.29-7.27(m, 5H), 1.00(s, 12H)

[0092] APCI-MS (m/z) : 967[M⁺]

[0094] 실시예 2 : 1,4-비스(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)벤젠 (2)의 합성



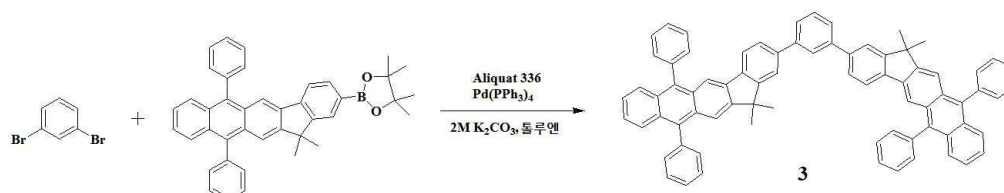
[0095]

[0096] 1,4-디브로모벤젠 0.1 g(1 eq, 0.424 mmol), 상기 실시예 1의 1-(3) 단계에서 얻은 4,4,5,5-테트라메틸-2-(13,13-디메틸-7,12-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)-1,3,2-디옥사보로란 0.51 g(2.1 eq, 0.890 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 48 mg(0.1 eq, 0.042 mmol) 및 aliquat 336 34 mg(0.2 eq, 0.084 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 50 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 2.0 M 탄산칼륨 수용액 4.3 ml(20.0 eq, 8.48 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 얻은 화합물을 메틸렌 클로라이드와 n-헥산으로 재결정화하여 최종 화합물 1,4-비스(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)벤젠 0.23 g(수율=56%)을 수득하였다.

[0098] (CDCl₃, 500 MHz, δ): 7.79 (s, 1H), 7.78(s, 3H), 7.66(s, 1H), 7.61-60(m, 5H), 7.60-7.59(m, 6H), 7.56-7.54(m, 11H), 7.49-48(m, 4H), 7.47-45(m, 6H), 7.29-7.27(m, 5H), 1.01(s, 12H)

[0099] APCI-MS (m/z) : 344 [M⁺]

[0101] 실시예 3 : 1,3-비스(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)벤젠 (3)의 합성



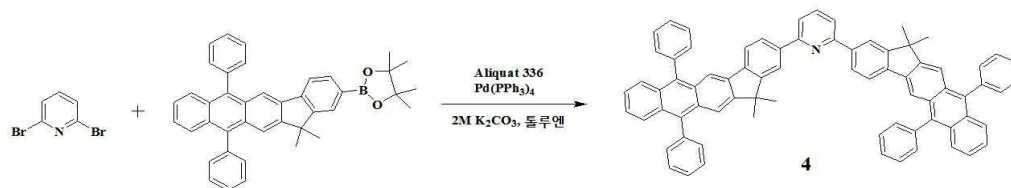
[0102]

[0103] 1,3-디브로모벤젠 0.1 g(1 eq, 0.424 mmol), 상기 실시예 1의 1-(3) 단계에서 얻은 4,4,5,5-테트라메틸-2-(13,13-디메틸-7,12-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)-1,3,2-디옥사보로란 0.51 g(2.1 eq, 0.890 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 48 mg(0.1 eq, 0.042 mmol), 및 aliquat336 34 mg(0.2 eq, 0.084 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 50 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 2.0 M 탄산칼륨 수용액 4.3 ml(20.0 eq, 8.48 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 얻은 화합물을 메틸렌 클로라이드와 n-헥산으로 재결정화하여 최종 화합물 1,3-비스(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인데노[2,1-b]안트라센-2-일)벤젠 0.22 g(수율=54%)을 수득하였다.

[0105] ¹H-NMR : (CDCl₃, 500 MHz, δ): 7.79 (s, 3H), 7.78(s, 2H), 7.61(s, 4H), 7.60(s,5H), 7.57-7.56(m, 4H), 7.55-7.54(m, 7H), 7.52(s, 3H), 7.48-7.45(m, 9H), 7.30-7.27(m, 5H), 1.02(s, 12H)

[0106] APCI-MS (m/z): 967[M⁺]

[0108] 실시예 4 : 2,6-비스(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인덴노[2,1-b]안트라센-2-일)피리딘 (4)의 합성



[0109]

[0110] 2,5-디브로모피리딘 0.1 g(1 eq, 0.422 mmol), 상기 실시예 1의 1-(3) 단계에서 얻은 4,4,5,5-테트라메틸-2-(13,13-디메틸-7,12-디페닐-13H-인덴노[2,1-b]안트라센-2-일)-1,3,2-디옥사보로란 0.51 g(2.1 eq, 0.880 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 49 mg(0.1 eq, 0.042 mmol) 및 aliquat 336 34 mg(0.2 eq, 0.084 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 50 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 2.0 M 탄산칼륨 수용액 4.3 ml(20.0 eq, 8.44 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 얻은 화합물을 메틸렌 클로라이드와 n-헥산으로 재결정화하여 최종화합물 2,6-비스(13,13-디메틸-6,11-디페닐-13H-인덴노[2,1-b]안트라센-2-일)피리딘 0.23 g(수율=57%)을 수득하였다.

[0112] $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 7.80 (d, J = 3.2Hz, 2H), 7.78(s, 2H), 7.67(t, J = 6.3Hz, 3H), 7.63-7.59(m, 8H), 7.57-7.56(m, 7H), 7.55-7.53(m, 7H), 7.50-7.44(m, 8H), 7.29-7.27(m, 4H), 1.23(s, 12H)

[0113] APCI-MS (m/z): 968[M^+]

[0115] 실험예 1: 유기 전계 발광 특성 측정

[0116] OLED 제조를 위해 ITO(Indium tin oxide) 박막이 코팅된 유리 기체가 사용되었으며, 유리 기체의 시트 저항은 12 Ω/square 이고 두께는 180 nm이었다. ITO-코팅된 유리를 초음파 배스(bath)에서 아세톤, 메틸 알콜, 및 증류수의 순서대로 초음파 세척한 후, 이소프로필 알코올에서 20 분 동안 방치하고 N_2 가스 층을 이용하여 건조하였다. 상기 기체를 Ar 분위기에서 O_2 플라즈마로 처리하였다. 진공 증착 장비의 기판 폴더에 상기 ITO-코팅된 유리를 장착하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA를 넣었다. 챔버 내의 진공도가 5.0×10^{-7} Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기체 상에 60 nm 두께의 정공 주입층을 증착하였다. 그런 다음, 동일한 조건 하에서 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 증발시켜 20 nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다. 또한, 상기 진공 증착 장비 내에 상기 실시예에서와 같이 합성된 유기 발광 화합물(1-4)을 1.0 $\text{\AA}/\text{sec}$ 속도로 증발시켜 상기 정공 전달층 상에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이 후에 비슷한 조건에서 Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)과 Liq(리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 30 nm 와 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착하였다. 모든 유기 물질 및 금속은 높은 진공 (5.0×10^{-7} Torr) 하에서 증착되었다. 그런 다음, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 증착하여 OLED를 제조하였다. 본 실험예에 따른 OLED는 다음과 같은 순서로 제조하였다: ITO(180 nm)/4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민(2-TNATA, HIL)(60 nm)/4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐(NPB, HTL)(20 nm)/유기 발광 화합물(1-4)(30 nm, EML)/4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen, ETL)(30 nm)/리튬 퀴놀레이트(Liq)(2 nm)/Al(100 nm). 상기 OLED의 발광특성 및 광발광(EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS1000A 분광 측광기를 이용하여 측정하고 그 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

화합물 1 내지 4의 유기전계발광 특성

물 질		LE-J	PE-J	EQE-J	EL
		[cd/A] ^a	[lm/W] ^a	[%] ^a	[nm] ^a
실시예1	1	1.46	0.77	0.91	488
실시예2	2	1.69	0.88	1.11	487
실시예3	3	2.58	1.35	1.86	479
실시예4	4	3.04	1.59	2.01	477

a. 6.0V에서의 수치.

[0117]

[0119]

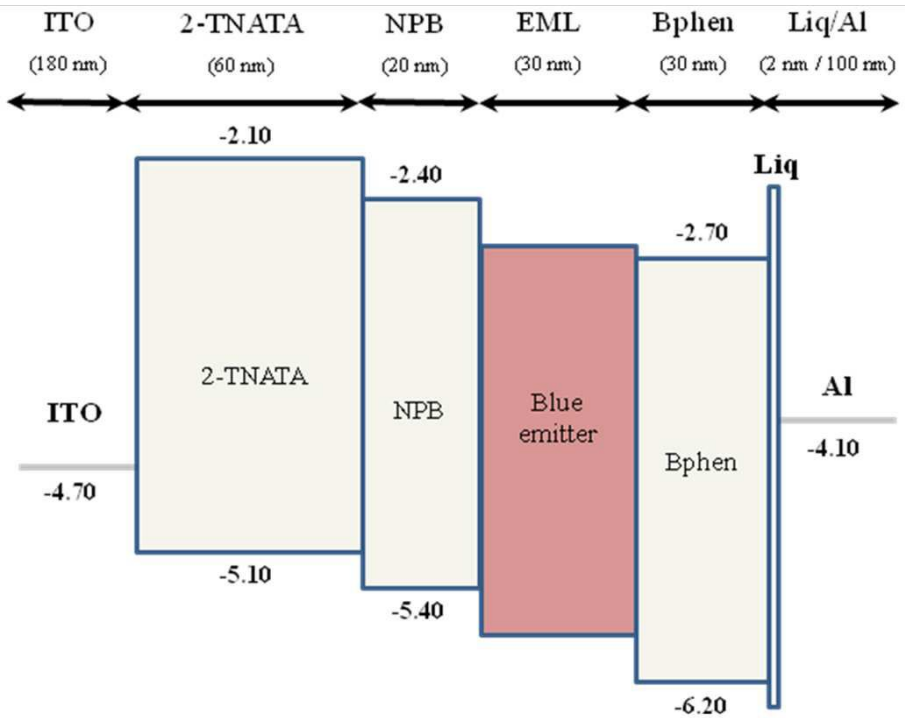
전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0120]

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

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光化合物，其制备方法和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101804533B1	公开(公告)日	2017-12-04
申请号	KR1020150107811	申请日	2015-07-30
[标]申请(专利权)人(译)	成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	YOON SEUNGSOO 윤승수 LEE HYUN WOO 이현우 KIM JWA JIN 김좌진 KIM YOUNG SEOK 김영석 KIM SE HYUN 김세현 KIM DONG YOUNG 김동영 JEONG SU JIN 정수진 KIM YOUNG KWAN 김영관 LEE HO WON 이호원		
发明人	윤승수 이현우 김좌진 김영석 김세현 김동영 정수진 김영관 이호원		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/567 C07C13/62 C07C15/28 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07C15/28 C07C13/62 C07C13/567 H01L51/50 C09K2211/1003 C09K2211/1011		
代理人(译)	Hanseonhui		
其他公开文献	KR1020170014438A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种具有改善的热稳定性的新型有机发光化合物，其制备方法和包含该化合物的有机电致发光器件。有机发光化合物由化学式1表示。

