



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0085510  
 (43) 공개일자 2016년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C09K 11/06* (2013.01)  
*C07D 209/82* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0002596  
 (22) 출원일자 2015년01월08일  
 심사청구일자 2015년01월08일

(71) 출원인  
**주식회사 이엘엠**  
 경기도 군포시 엘에스로166번길 10-10 (금정동)  
 (72) 발명자  
**박종익**  
 경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 74, 10  
 5동304호(권선동)  
**이혜진**  
 경기도 남양주시 퇴계원면 도계원로 22, 103동  
 702호  
**김진영**  
 서울특별시 강서구 강서로47길 80 보람아파트 10  
 1동 1203호  
 (74) 대리인  
**정종욱**

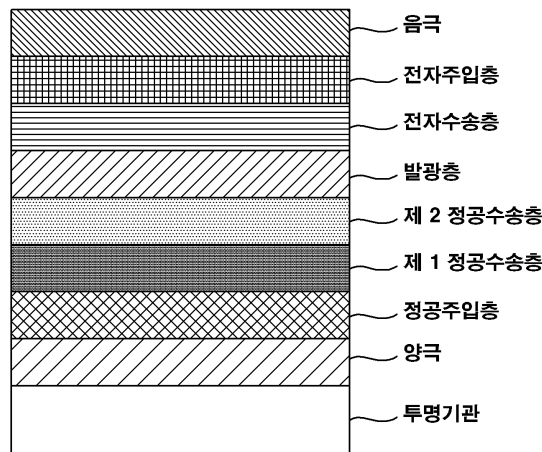
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전기 발광 조성물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 투명기관, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극이 순차적으로 적층되고, 상기 정공수송층은, 제1정공수송층 및 제2 정공수송층으로 이루어지며, 화학식 I로 표시되는 디카바졸린벤젠 유도체를 포함하는 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로서, 유기 전기 발광 소자의 정공수송층(HTL)을 단일층이 아닌 HTL1과 HTL2와 같이 두개의 층에 에너지 준위에 따라 적절하게 배치하여 기존의 정공전달물질인 2-TNATA(화학식 1)나 NPB(화학식 2)보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 여러 면에서 우수한 발광 특성을 나타내었다.

**대표도** - 도3



(52) CPC특허분류  
C09K 2211/1022 (2013.01)

---

명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 정공수송층을 포함하는 유기 전자 발광 소자에 있어서,

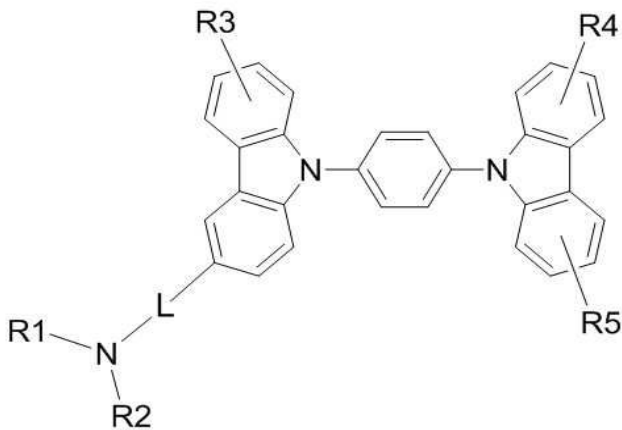
상기 양극과 상기 음극 사이에 상기 정공수송층이 적층되고,

상기 정공수송층은,

제1정공수송층 및 제2 정공수송층으로 이루어지며,

상기 제2정공수송층은 하기 화학식 I로 표시되는 디카바졸린벤젠 유도체를 포함하는 유기 전자 발광 소자.

[화학식 I]

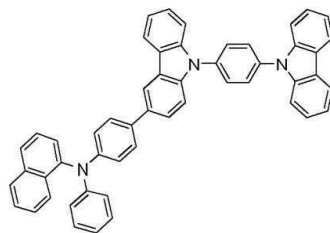
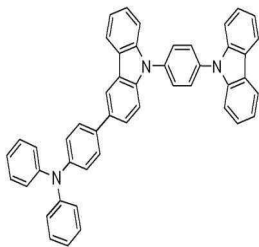


(상기 화학식 I에서, R1 및 R2는 각각 치환되거나 비치환된 아릴기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기이고, R3 내지 R5는 각각 수소, 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 알킬기 또는 시아노(-CN)기이고, L는 치환되거나 비치환된 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌기이다.)

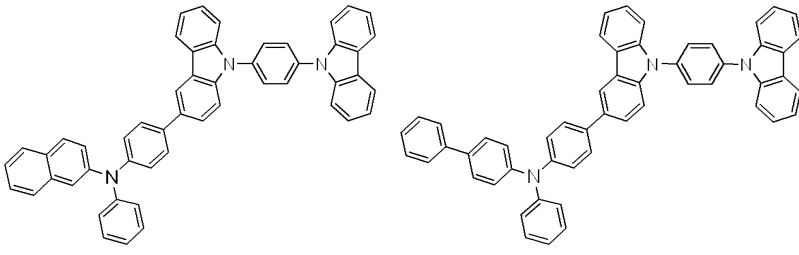
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I은 하기 화학식 11 내지 화학식 38로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 유기 전자 발광 소자.

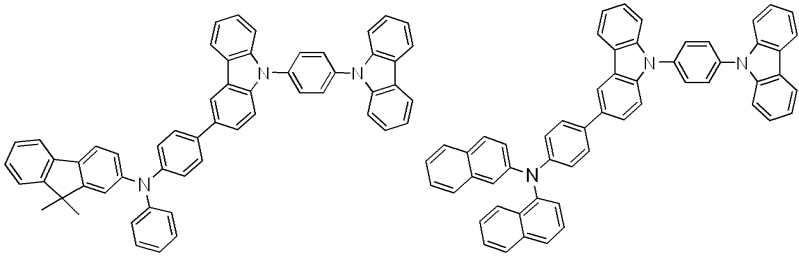
[화학식 11]      [화학식 12]



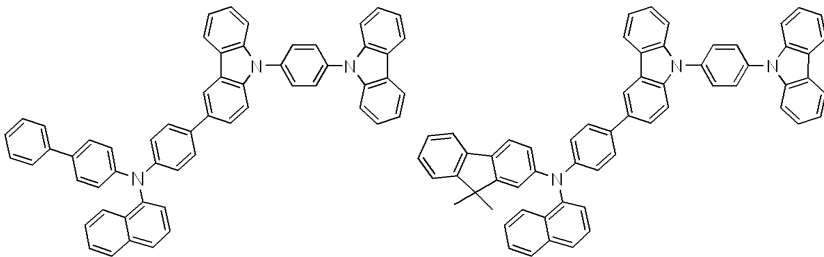
[화학식 13]      [화학식 14]



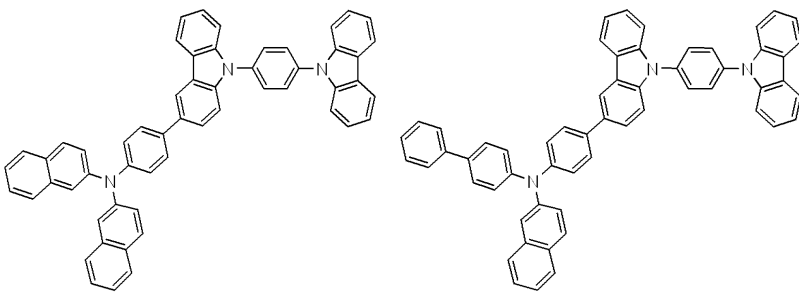
[화학식 15] [화학식 16]



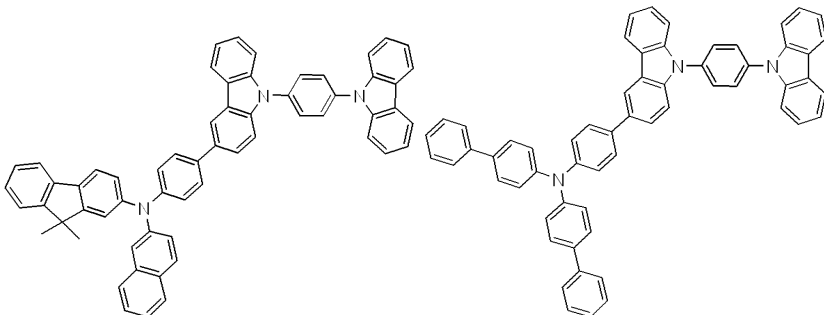
[화학식 17] [화학식 18]



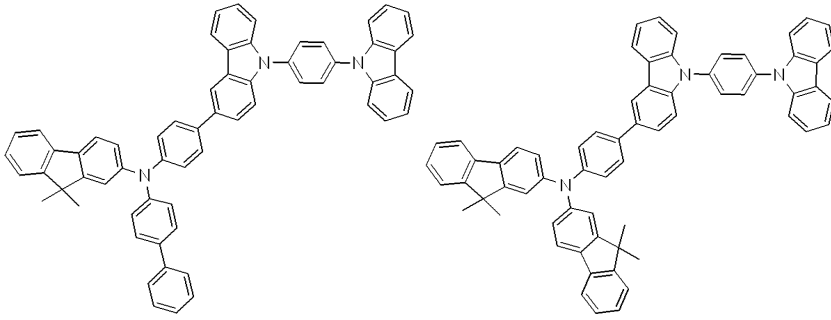
[화학식 19] [화학식 20]



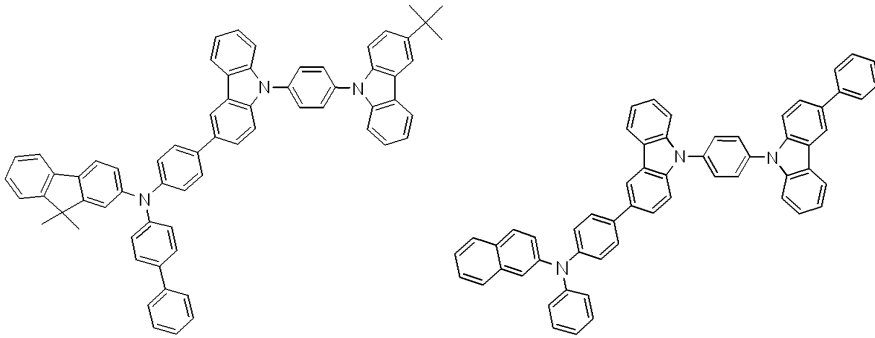
[화학식 21] [화학식 22]



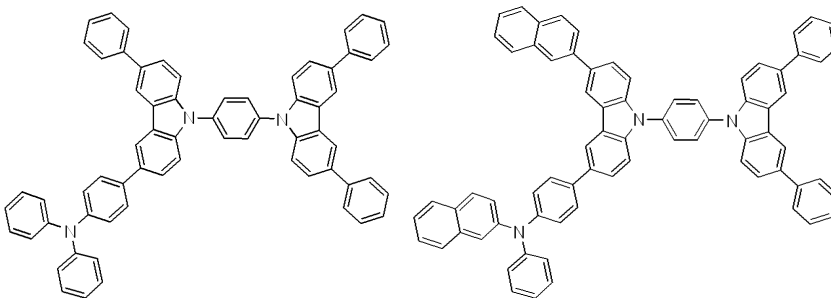
[화학식 23] [화학식 24]



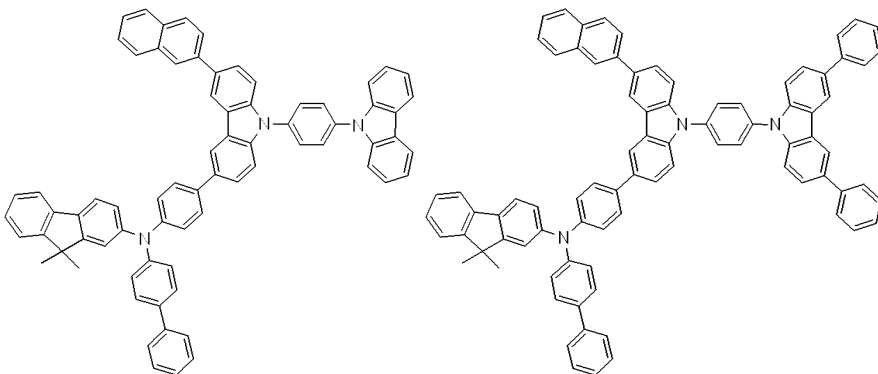
[화학식 25] [화학식 26]



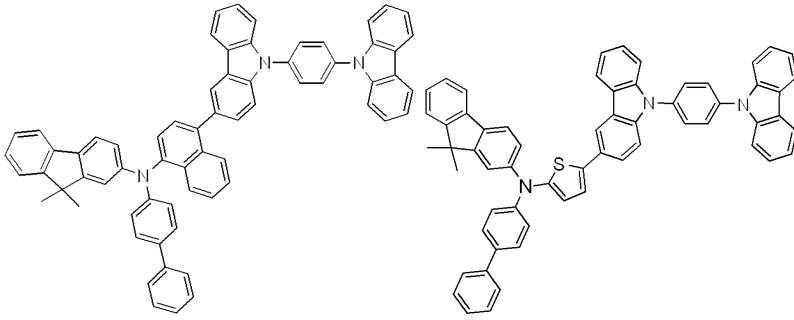
[화학식 27] [화학식 28]



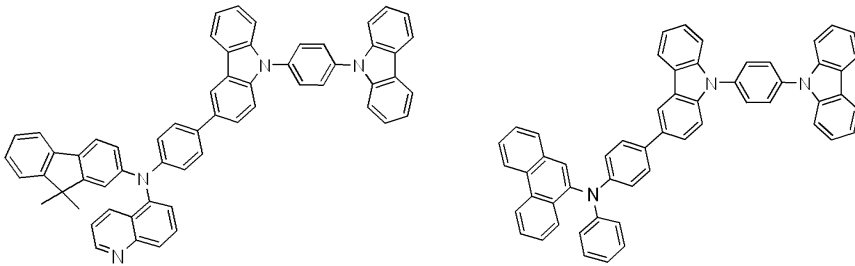
[화학식 29] [화학식 30]



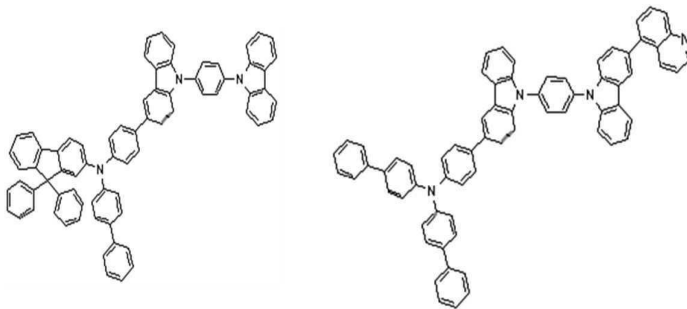
[화학식 31] [화학식 32]



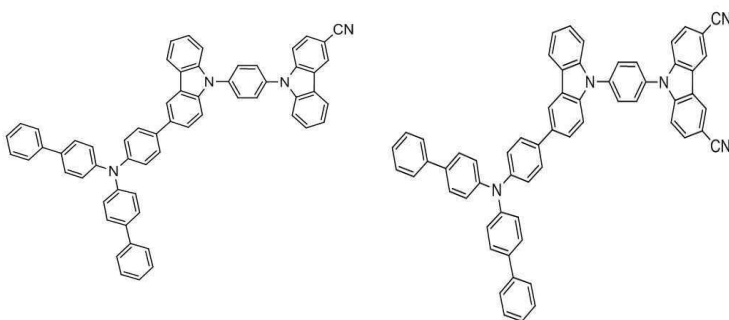
[화학식 33] [화학식 34]



[화학식 35] [화학식 36]



[화학식 37] [화학식 38]



**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기 전기 발광 소자에 대한 것으로, 특히 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되는 디카바졸릴



[0009] 상기와 같이 종래의 유기 전기발광 소자에 사용되는 정공전달물질은 여전히 많은 문제점을 내포하고 있으며, 우수한 물리적 특성을 가지는 성능 개량이 요구되고 있다. 따라서 유기 전기발광 소자의 발광효율을 향상시키고, 높은 열안정성과 높은 유리전이온도를 갖는 우수한 재료에 대한 개발이 절실히 요구된다. 또한, 최근 들어 소자 구조가 다양화 되면서 각각의 용도에 맞게 특성화된 소재의 필요성이 대두되고 있으며, 소자에서 각 층에 가장 적절한 재료를 선정하여 소자의 성능을 개선할 필요가 있다.

**발명의 내용**

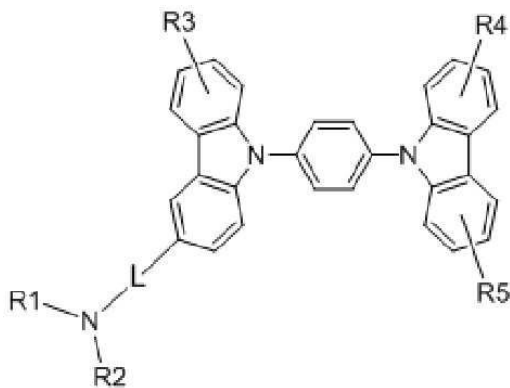
**해결하려는 과제**

[0010] 상기한 문제점을 해결하기 위한 본 발명은 높은 유리전이온도를 갖는 디카바졸릴벤젠 화합물 유도체와 이것을 포함하는 유기 전기 발광 조성물, 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 그 목적이 있다. 본 발명의 다른 목적은 유기 전기발광 소자의 발광 효율을 향상시키고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 우수한 열안정성을 가진 유기 전기발광 소자용 정공전달 물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 높은 발광 효율을 나타내는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 연장된 수명을 갖는 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상기와 같은 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 유기 전자 발광 소자는 양극, 음극, 정공수송층을 포함하고, 상기 양극과 상기 음극 사이에 상기 정공수송층이 적층되며, 상기 정공수송층은, 제1정공수송층 및 제2 정공수송층으로 이루어지며, 상기 제2정공수송층은 하기 화학식 I로 표시되는 디카바졸릴벤젠 유도체를 포함한다.

[0012] [화학식 I]



[0013]

[0014] (상기 화학식 I에서, R1 및 R2는 각각 치환되거나 비치환된 아틸기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아틸기이고, R3 내지 R5는 각각 수소, 치환되거나 비치환된 아틸기, 치환되거나 비치환된 헤테로아틸기, 알킬기 또는 시아노(-CN)기이고, L은 치환되거나 비치환된 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌기이다.)

[0015] 여기서, 상기 유기 전기 발광 소자는 유기 발광 다이오드, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 레이저 다이오드, 유기 태양 전지, 유기 발광 전기화학 전지 또는 유기 집적 회로를 포함하고, 본 발명은 상기한 유기 발광 다이오드 등에 다양하게 적용될 수 있다는 것은 이 기술분야에서 보통의 지식을 가진자에게 명백하다.

**발명의 효과**

[0016] 본 발명에 따른 디카바졸릴벤젠 유도체는 140℃ 이상의 높은 유리전이온도와 높은 열분해 온도를 갖고 있기 때

문에 열적 안정성이 우수하고, 본 발명의 디카바졸릴벤젠 유도체를 유기 전기 발광 소자의 정공수송층(HTL)을 단일층이 아닌 HTL1과 HTL2와 같이 두개의 층에 에너지 준위에 따라 적절하게 배치하여 기존의 정공전달물질인 2-TNATA(화학식 1)나 NPB(화학식 2)보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 여러 면에서 우수한 발광 특성을 나타내었다.

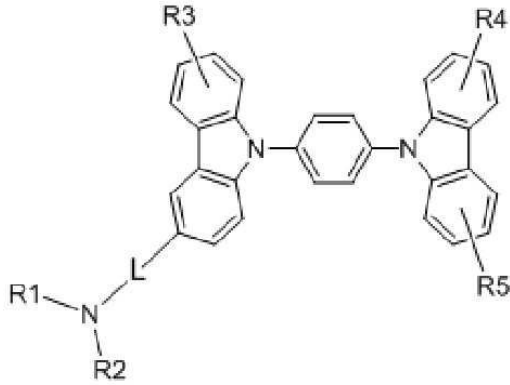
**도면의 간단한 설명**

- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 12의 디카바졸릴벤젠 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 12의 디카바졸릴벤젠 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 디카바졸릴벤젠 유도체를 이용하여 제작된 유기 전기발광 소자의 다층 구조를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 해당 구성요소들은 이와 같은 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 이 용어들은 하나의 구성요소들을 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0020] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 '연결되어' 있다거나, 또는 '접속되어' 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 '직접 연결되어' 있다거나, '직접 접속되어' 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0021] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, '포함한다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 일실시예를 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명은 유기 전기 발광 소자에서 정공전달물질 또는 유기 전기 발광 재료로써 사용하기에 유용한 하기 화학식 I로 표시되는 디카바졸릴벤젠 유도체로써, 이러한 디카바졸릴벤젠 유도체는 높은 유리 전이 온도와 우수한 정공 주입, 수송 능력을 갖고 있기 때문에, 이를 정공전달물질 등으로 사용하여 유기 전기 발광 소자를 제작하면 발광 효율을 높이고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 것이다.

[0024] [화학식 I]



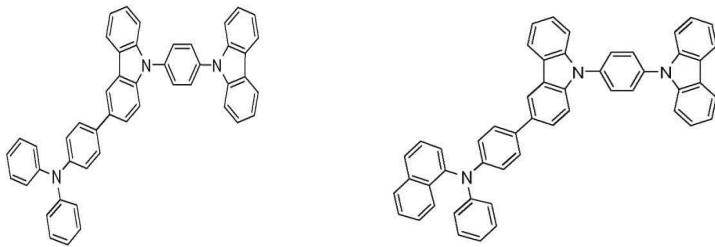
[0025]

[0026] (상기 화학식 I에서, R1 및 R2는 각각 치환되거나 비치환된 아릴기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기이고, R3 내지 R5는 각각 수소, 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 알킬기 또는 시아노(-CN)기이고, L은 치환되거나 비치환된 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌기이다.)

[0027] 상기 화학식 I에서, 치환되거나 비치환된 아릴기라 함은, 특정한 작용기에 의해 치환되거나 또는 어떠한 작용기에 의해서도 치환되지 않은 아릴기를 뜻하며, 이러한 아릴기의 예로써는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 비페닐기, 티페닐기, 플루오렌기 등을 포함한다.

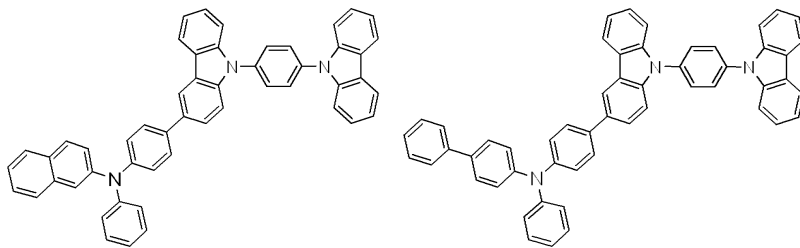
[0028] 이에 따라, 상기 화학식 I의 구조를 갖는 디카바졸릴벤젠 유도체로서, 특별히 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 전기 발광 소자를 가능하게 하는 구체적인 예는 하기 화학식 11 내지 화학식 38 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

[0029] [화학식 11] [화학식 12]



[0030]

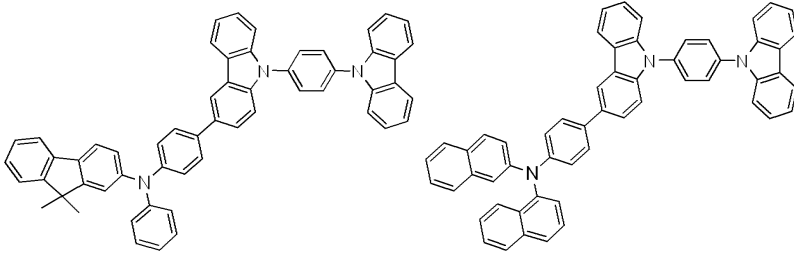
[0031] [화학식 13] [화학식 14]



[0032]

[0033]

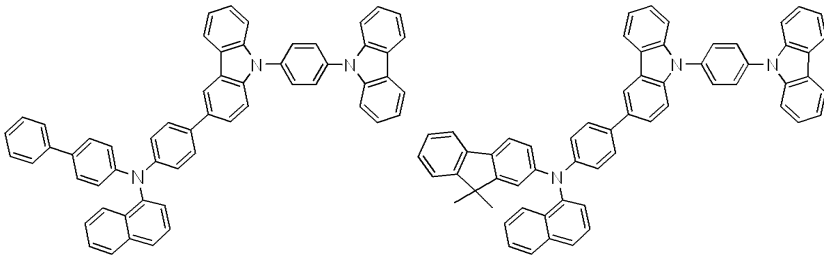
[0034] [화학식 15] [화학식 16]



[0035]

[0036]

[화학식 17] [화학식 18]

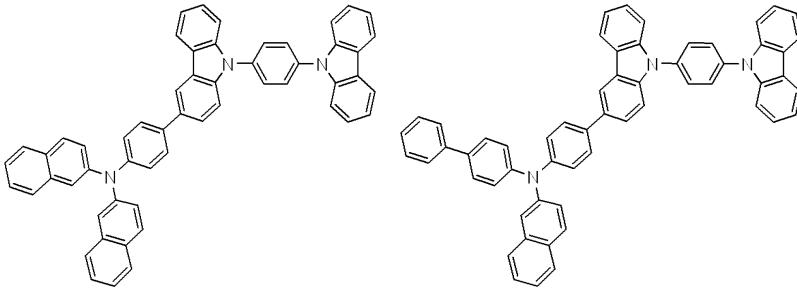


[0037]

[0038]

[화학식 19] [화학식 20]

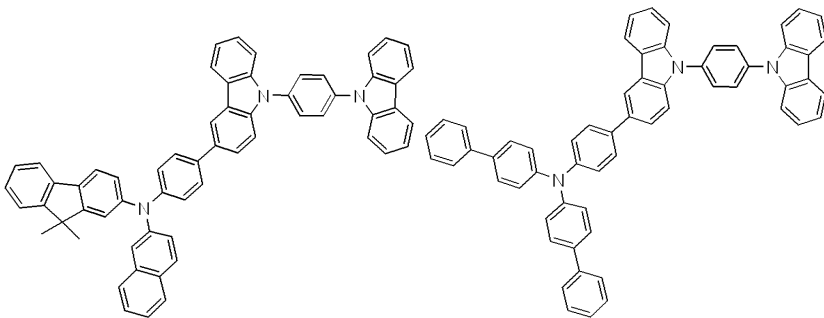
[0039]



[0040]

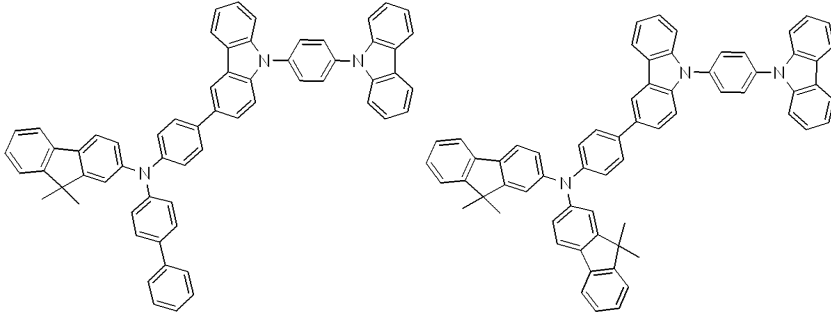
[0041]

[화학식 21] [화학식 22]



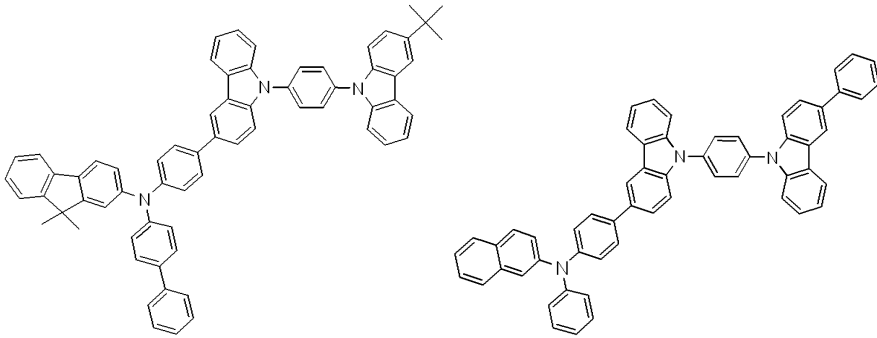
[0042]

[0043] [화학식 23] [화학식 24]



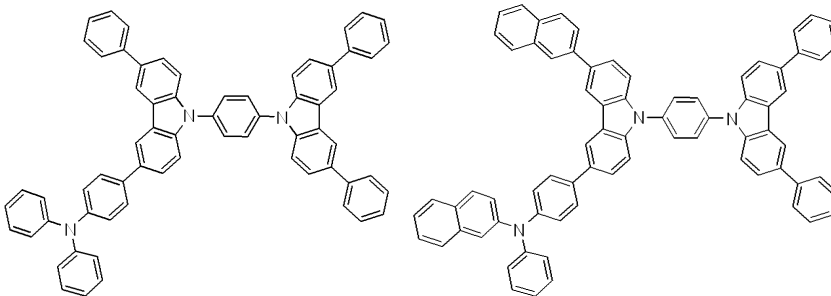
[0044]

[0045] [화학식 25] [화학식 26]



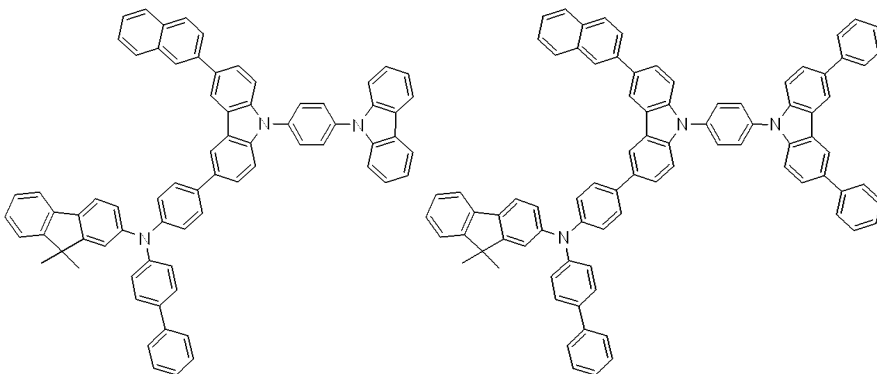
[0046]

[0047] [화학식 27] [화학식 28]



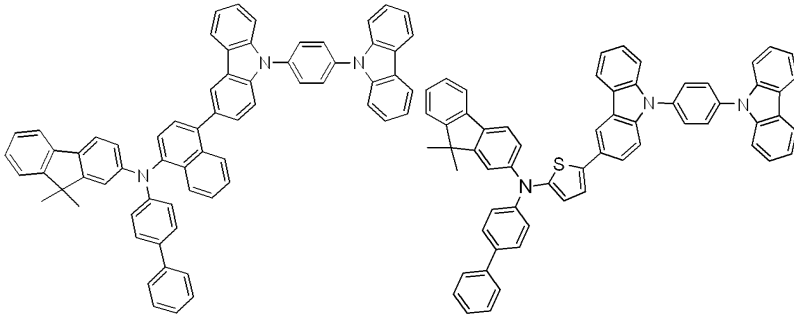
[0048]

[0049] [화학식 29] [화학식 30]



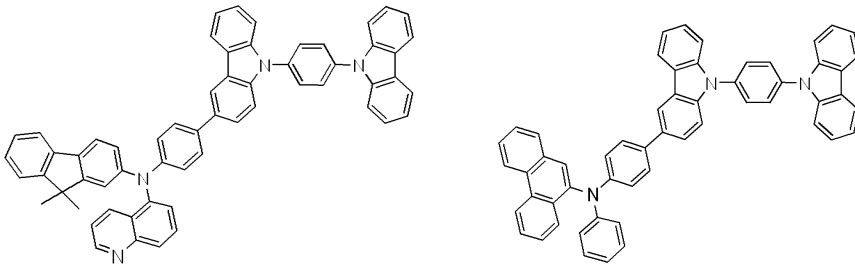
[0050]

[0051] [화학식 31] [화학식 32]



[0052]

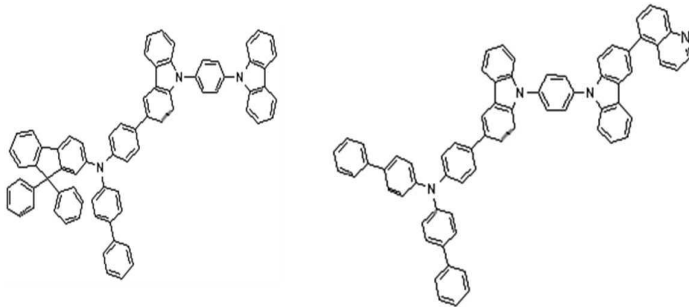
[0053] [화학식 33] [화학식 34]



[0054]

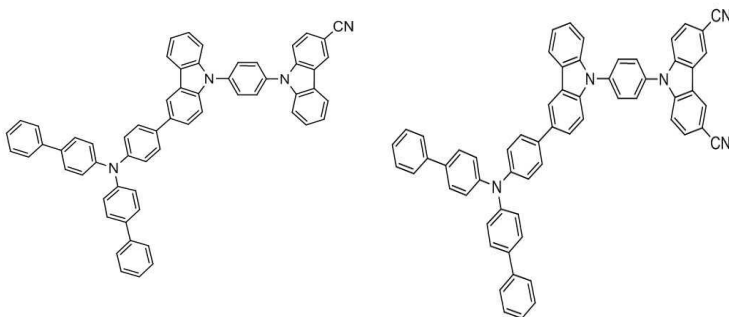
[0055]

[0056] [화학식 35] [화학식 36]



[0057]

[0058] [화학식 37] [화학식 38]



[0059]

[0060] 본 발명은 상기와 같이 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용될 수 있는 디카바졸릴벤젠 유도체이거나 이를 포함하는 유기 발광 조성물 또는 유기 발광 재료일 수 있다. 이러한 유도체, 조성물 또는 재료를 유기 전기 발광 소자의 정공전달물질로 사용하면 고 발광효율을 얻을 수 있고, 상기 디카바졸릴벤젠 유도체의 유리전이 온도가 높기 때문에 우수한 내구성을 갖는 소자를 제작할 수 있다. 여기에서 상기 정공전달물질은 정공주입층 또는

정공수송층에 사용되는 물질을 말하며, 일부 경우에는 발광층에 사용하는 물질일 수도 있다.

[0061] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 디카바졸릴벤젠 유도체를 이용하여 제작된 유기 전기발광 소자의 다층 구조를 나타내는 도면이다.

[0062] 도면에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전기 발광 소자는 제1정공수송층 및 제2정공수송층을 포함한다.

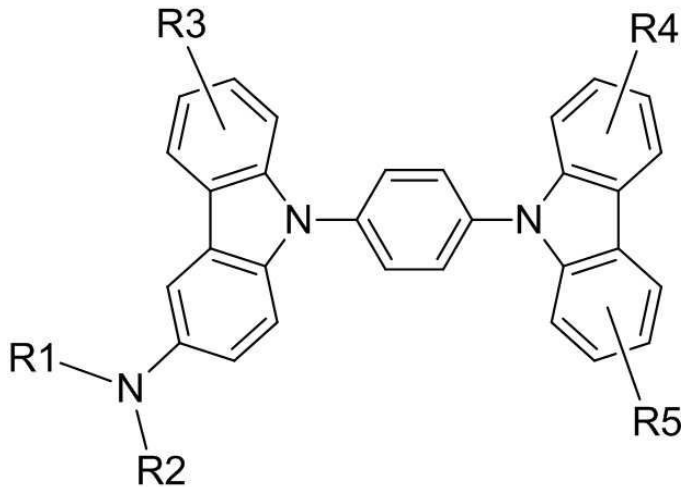
[0063] 제 1 정공수송층은 정공주입층에 인접한 정공수송층으로 정공주입층을 통하여 들어온 정공을 안정하게 발광층으로 공급하기 위해, 이를 제2정공수송층으로 전달한다.

[0064] 제2정공수송층은 제1정공수송층과 접하면서, 정공주입층을 통해 들어온 정공이 제1정공수송층을 통해 전달되면, 이를 발광층으로 공급하는 역할을 한다.

[0065] 본 발명의 유기 전기 발광 소자는 두 개의 정공수송층을 포함하고 있기 때문에 정공주입층과 발광층의 HOMO 레벨의 차이를 좀 더 줄일 수 있다, 즉, 본 발명의 유기 전기 발광 소자는 정공주입층에 인접한 HTL1과 발광층에 인접한 HTL2로 구분하고 이들 HTL1과 HTL2는 서로 두 층이 조화를 이룰 수 있도록 화학적으로 동일한 중심구조를 채택하고 치환기를 변화시켜 HOMO 레벨을 변화시킨 재료를 사용하였다.

[0066] HTL2에는 정공주입층보다는 발광층에 근접한 HOMO 레벨을 갖고 있는 본 발명의 상기 화학식 I로 표시되는 디카바졸릴벤젠 유도체를 사용하였고 HTL1에는 중심구조는 상기 화학식 I과 동일하지만 아민치환체 (N(R1)R2)가 디카바졸릴벤젠 골격구조에 직접 연결되어 발광층보다는 정공주입층에 근접한 HOMO 레벨을 갖고 있는 하기 화학식 II로 표시되는 디카바졸릴벤젠 유도체를 사용하였다.

[0067] [화학식 II]



[0068]

[0069] (상기 화학식 II에서, R1 및 R2는 각각 치환되거나 비치환된 아릴기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기이고, R3 내지 R5는 각각 수소, 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 알킬기 또는 시아노(-CN)기이다.)

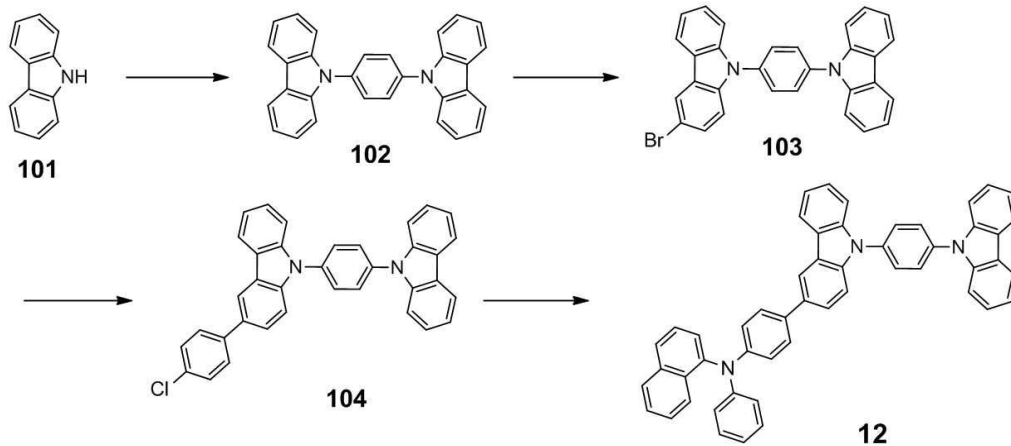
[0070] 그리고, 본 발명에 따른 디카바졸릴벤젠 유도체들은 고순도를 요구하는 유기 전기 발광 소자의 특성상 재결정화 승화법을 이용하여 정제를 하는 것도 가능하다.

[0071] 이하, 본 발명을 실시예와 비교예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예와 비교예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0072] [실시예 1] 화학식 12의 제조

[0073] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 디카바졸릴벤젠 유도체는 하기 반응식 1과 같은 합성 경로에 의해 제조할 수 있다.

[0074] [반응식 1]



[0075]

[0076] 1-1. 화학식 102의 제조

[0077] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 1,4-디브로모벤젠 167g(0.707mol), 카바졸(화학식 101) 248g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.79g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 14g, 소듐 t-부톡사이드 156g 그리고 o-자일렌 2000ml를 투입하였다. 반응액을 8시간 동안 환류 시킨 후 실온으로 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 269g(수율 93%)을 얻었다.

[0078] 1-2. 화학식 103의 제조

[0079] 20000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-1에서 제조한 화학식 102 화합물 259g(0.634mol)을 투입하고 클로로포름 8000ml로 희석시켰다. 이 희석액을 0℃로 냉각 후 N-브로모숙신이미드(NBS) 113g을 서서히 투입하고 3시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 8000ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 229g(수율 74%)을 얻었다.

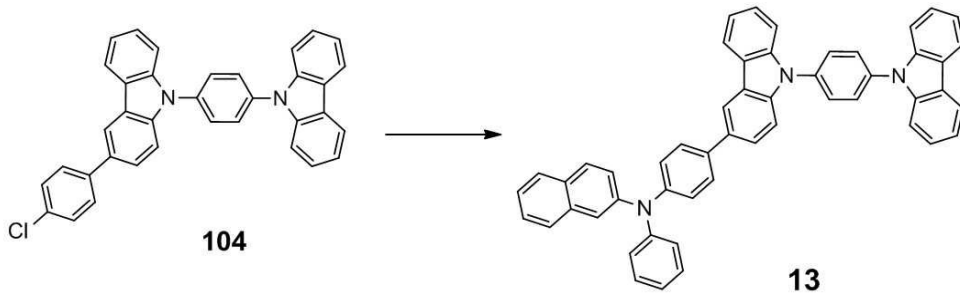
[0080] 1-3. 화학식 104의 제조

[0081] 20000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-2에서 제조한 화학식 103 화합물 80g(0.164mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1600ml로 희석시켰다. 이 희석액을 4-클로로벤젠보론산 28g, 3M-탄산칼슘 수용액 164ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 2.1g을 투입한 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각한 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 수율 73g(수율 86%)를 얻었다.

[0082] 1-4. 화학식 12의 제조

[0083] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 40g(0.077mol), N-페닐-1-나프틸아민 19g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.09g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 1.6g, 소듐 t-부톡사이드 9g 그리고 o-자일렌 400ml를 투입하였다. 반응액을 4시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 46g(수율 85%)을 얻었다.

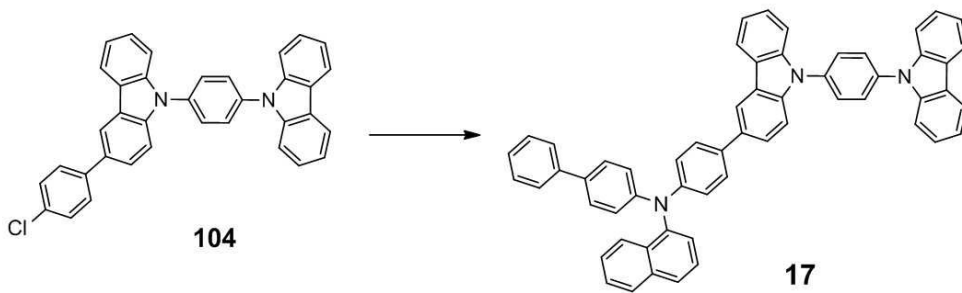
[0084] [실시예 2] 화학식 13의 제조



[0085]

[0086] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 40g(0.077mol), *N*-페닐-2-나프틸아민 19g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.09g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 1.6g, 소듐 *t*-부톡사이드 9g 그리고 *o*-자일렌 400ml를 투입하였다. 반응액을 4시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 44g(수율 82%)을 얻었다.

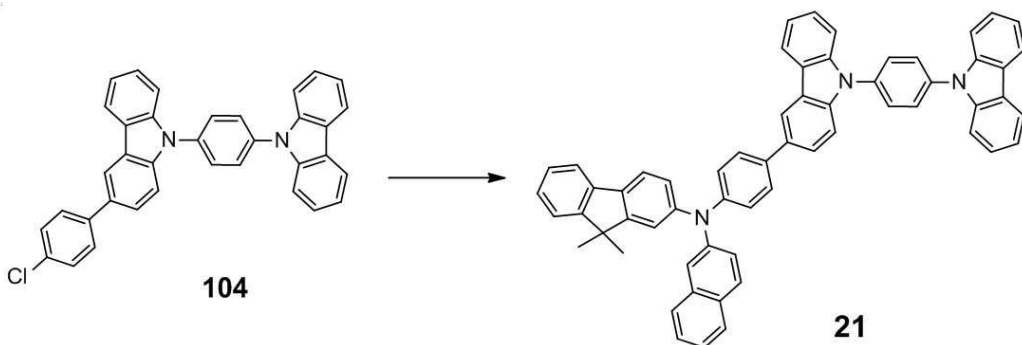
[0087] [실시예 3] 화학식 17의 제조



[0088]

[0089] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 40g(0.077mol), *N*-(4-비페닐)-1-나프틸아민 25g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.09g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 1.6g, 소듐 *t*-부톡사이드 9g 그리고 *o*-자일렌 400ml를 투입하였다. 반응액을 5시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 43g(수율 72%)을 얻었다.

[0090] [실시예 4] 화학식 21의 제조

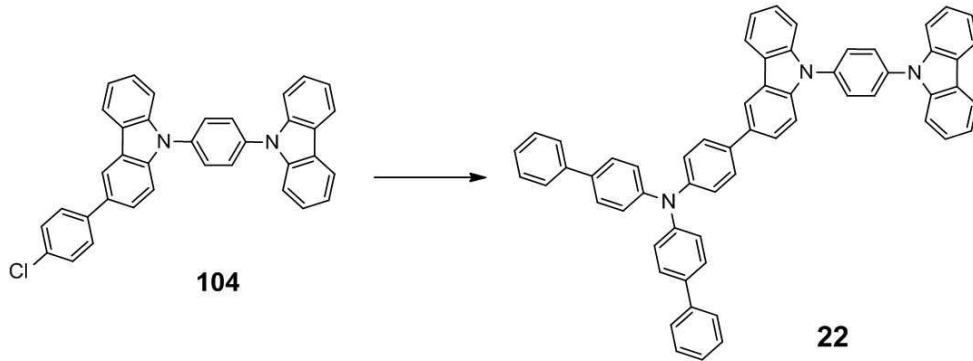


[0091]

[0092] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 40g(0.077mol), *N*-(2-나프틸)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 28g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.09g, 트리-

(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 1.6g, 소듐 *t*-부톡시드 9g 그리고 *o*-자일렌 400ml를 투입하였다. 반응액을 5시간 동안 환류시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 43g(수율 68%)을 얻었다.

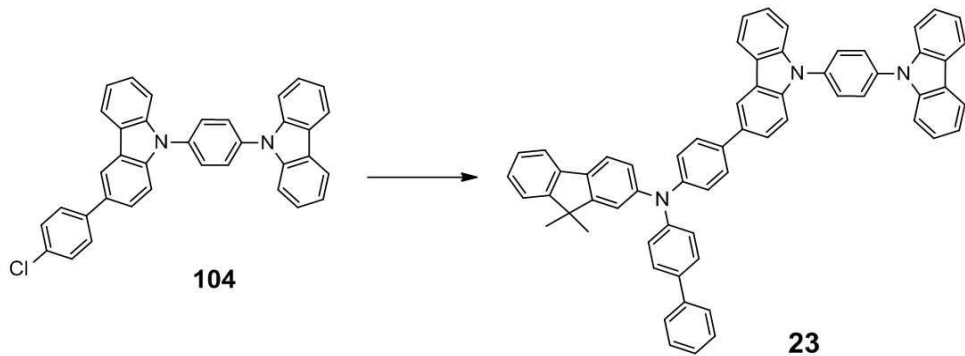
[0093] [실시예 5] 화학식 22의 제조



[0094]

[0095] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 40g(0.077mol), 디[1,1'-비페닐]-4-일)아민 27g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.09g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 1.6g, 소듐 *t*-부톡시드 9g 그리고 *o*-자일렌 400ml를 투입하였다. 반응액을 5시간 동안 환류시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 43g(수율 68%)을 얻었다.

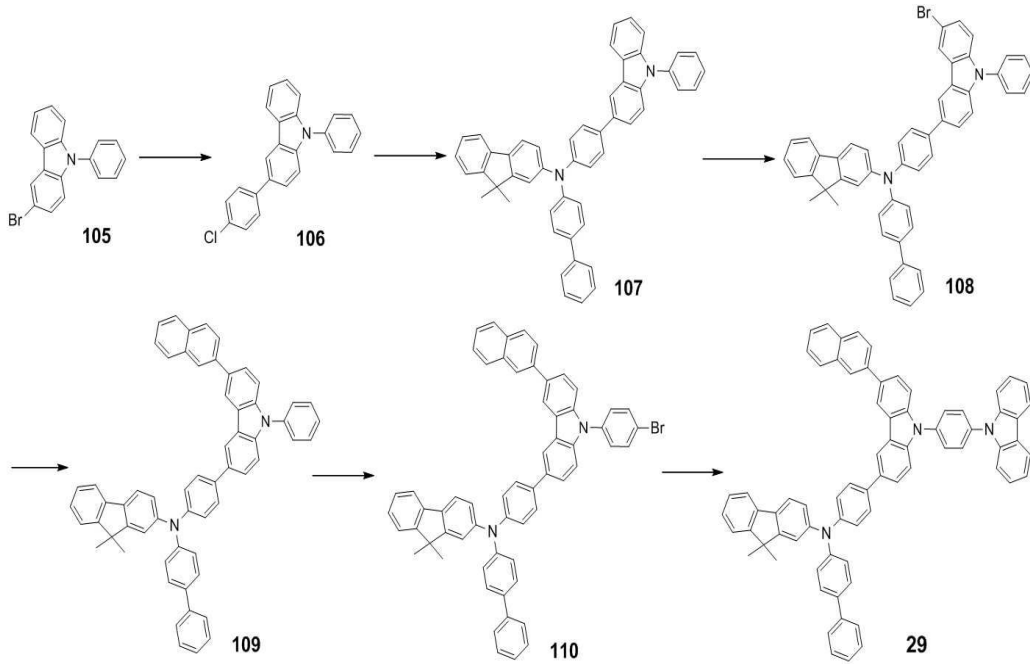
[0096] [실시예 6] 화학식 23의 제조



[0097]

[0098] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 40g(0.077mol), *N*-(4-비페닐)-9,9-디메틸-9*H*-플루오렌-2-아민 28g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.09g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 1.6g, 소듐 *t*-부톡시드 9g 그리고 *o*-자일렌 400ml를 투입하였다. 반응액을 5시간 동안 환류시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 50g(수율 77%)을 얻었다.

[0099] [실시예 7] 화학식 29의 제조



[0100]

[0102] 7-1. 화학식 106의 제조

[0103] 5000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 화학식 105 화합물 53g(0.165mol)을 투입하고 테트라하이드로푸란 1000ml로 희석시켰다. 이 희석액에 4-클로로페닐보론 산 28.4g, 3M-탄산칼륨 수용액 70ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.6g을 투입한 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각한 후 에틸아세테이트 1000ml와 증류수 1000ml를 투입 후 교반하였다. 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 이 농축액에 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공 건조하여 목적화합물 42g(수율 72%)을 얻었다.

[0104] 7-2. 화학식 107의 제조

[0105] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 7-1에서 제조한 화학식 106 화합물 61g(0.172mol), *N*-(4-비페닐)-9,9-디메틸-9*H*-플루오렌-2-아민 62.2g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.19g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 3.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 18g 그리고 *o*-자일렌 600ml를 투입하였다. 반응액을 8시간 동안 환류시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 96g(수율 82%)을 얻었다.

[0106] 7-3. 화학식 108의 제조

[0107] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 7-2에서 제조한 화학식 107 화합물 90g(0.133mol)을 투입하고 디클로로메탄 900ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 24g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 900ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 96g(수율 95%)을 얻었다.

[0108] 7-4. 화학식 109의 제조

[0109] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 7-3에서 제조한 화학식 108 화합물 80g(0.106mol)을 투입하고, 테트라하이드로푸란 1600ml로, 희석시켰다. 이 희석액에 2-나프틸보론산 20g, 3M-탄산칼륨 수용액 110ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.7g을 투입하고 반응액을 1시간동안 환류시켰다. 반

응액을 실온으로 냉각한 후 테트라하이드로푸란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 57g(수율 67%)을 얻었다.

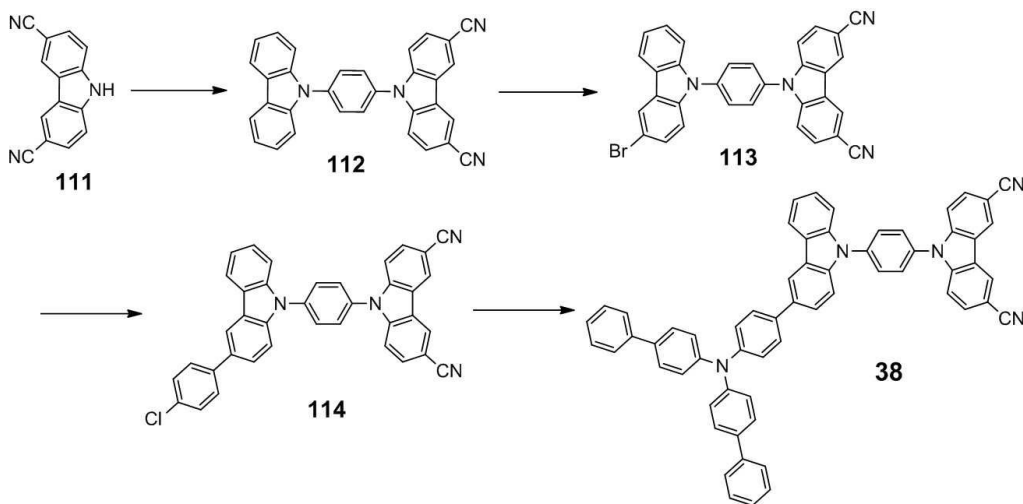
[0110] 7-5. 화학식 110의 제조

[0111] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 7-4에서 제조한 화학식 109 화합물 55g(0.068mol)을 투입하고, 디클로로메탄 1000ml로 희석시켰다. 이 희석액에 N-브로모숙신이미드(NBS) 13g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 7시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 1000ml를 투입하고 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 54g(수율 89%)을 얻었다.

[0112] 7-6. 화학식 29의 제조

[0113] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기하에서 실시예 7-4에서 제조한 화학식 109 화합물 55g(0.068mol)을 투입하고, 디클로로메탄 1000ml로 희석시켰다. 이 희석액에 N-브로모숙신이미드(NBS) 13g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 7시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 1000ml를 투입하고 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 54g(수율 89%)을 얻었다.

[0114] [실시예 8] 화학식 38의 제조



[0115]

[0116] 8-1. 화학식 112의 제조

[0117] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 9H-카바졸-3,6-디카보니트릴(화학식 111) 80.5 g (0.371 mol), 9-(4-브로모페닐)-9H-카바졸 120 g, 팔라디움 아세테이트(II) 0.20 g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산 용액) 3.5 g, 소듐 t-부톡사이드 39 g 그리고 o-자일렌 650 ml를 투입하였다. 반응액을 8시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 144.5 g (수율 85%)을 얻었다.

[0118] 8-2. 화학식 113의 제조

[0119] 둥근바닥플라스크에 실시예 8-1에서 제조한 화학식 112 화합물 72.7 g (0.159 mol)을 투입하고 클로로포름 2000 ml로 희석시켰다. 이 희석액을 0℃로 냉각 후 N-브로모숙신이미드(NBS) 28 g을 서서히 투입하고 3시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 2000 ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 63.2 g (수율 74%)을 얻었다.

[0120] 8-3. 화학식 114의 제조

[0121] 둥근바닥플라스크에 실시예 8-2에서 제조한 화학식 113 화합물 44 g (0.082 mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 880 ml로 희석시켰다. 이 희석액에 4-클로로벤젠보론산 14 g, 3M-탄산칼륨 수용액 82 ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.1 g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공 건조하여 목적화합물 37.8 g (수율 81%)을 얻었다.

[0122] 8-3. 화학식 114의 제조

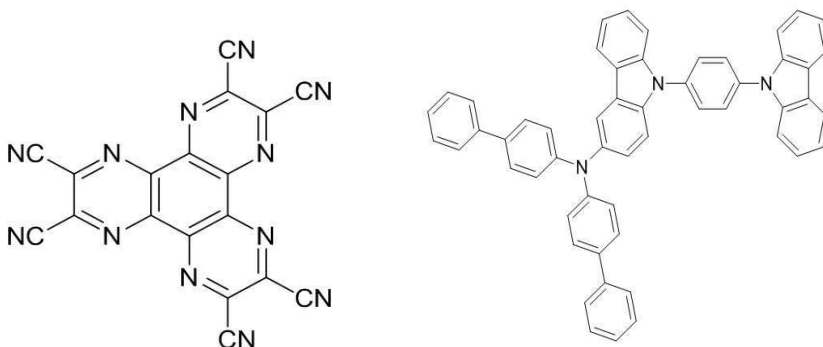
[0123] 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 8-3에서 제조한 화학식 114 화합물 22 g (0.039 mol), 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 13.7 g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.05g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 0.8 g, 소듐 t-부톡사이드 4.5 g 그리고 o-자일렌 220 ml를 투입하였다. 반응액을 4시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 26.7 g (수율 81%)을 얻었다.

[0124] [실시예 9]

[0125] 화학식 12를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

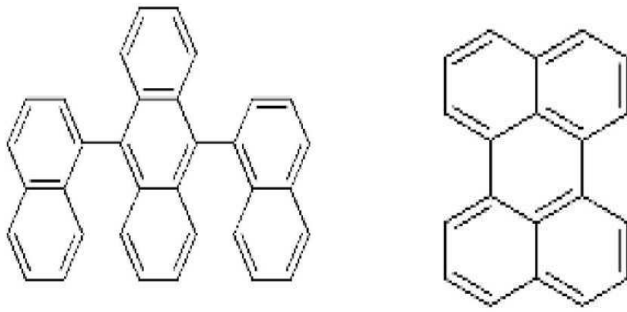
[0126] 25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10<sup>-7</sup> torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 3를 두께가 150Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 하기 화학식 4를 두께가 550Å이 되도록 증착시켜 제1정공수송층(HTL1)을 형성시켰다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 12를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 제2정공수송층을 형성하였다. 이어서 청색 호스트인 하기 화학식 5의 a-ADN과 청색 도판트인 하기 화학식 6의 퍼틸렌을 중량비 95 : 5 비율로 동시에 증착하여 두께가 300Å이 되도록 발광층을 형성하였다. 이어서 하기 화학식 7을 두께가 300Å이 되도록 증착시켜 전자수송층을 형성하였다. 이어서 리튬 플루오라이드(LiF)를 두께가 10Å이 되도록 증착시켜 전자주입층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄을 두께가 1000Å이 되도록 증착하여 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0127] [화학식 3] [화학식 4]



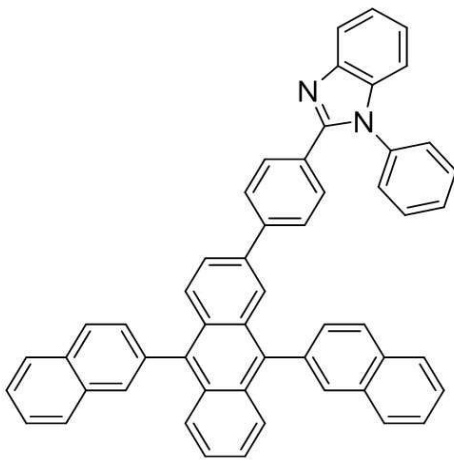
[0128]

[0129] [화학식 5] [화학식 6]



[0130]

[0131] [화학식 7]



[0132]

[0133] [실시예 10]

[0134] 화학식 13을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0135] 상기 실시예 8에서, 제2정공수송층으로 화학식 12 대신 화학식 13을 사용한 것을 제외하고는 실시예8과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0136] [실시예 11]

[0137] 화학식 17를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0138] 상기 실시예 8에서, 제2정공수송층으로 화학식 12 대신 화학식 17를 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0139] \* [실시예 12]

[0140] 화학식 21을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0141] 상기 실시예 8에서, 제2정공수송층으로 화학식 12 대신 화학식 21을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1

에 나타내었다.

[0142] [실시에 13]

[0143] 화학식 22을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0144] 상기 실시예 8에서, 제2정공수송층으로 화학식 12 대신 화학식 22를 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0145] [실시에 14]

[0146] 화학식 23을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0147] 상기 실시예 8에서, 제2정공수송층으로 화학식 12 대신 화학식 23를 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0148] [실시에 15]

[0149] 화학식 29을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0150] 상기 실시예 8에서, 제2정공수송층으로 화학식 12 대신 화학식 29를 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0151] [실시에 16]

[0152] 화학식 38을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0153] 상기 실시예 8에서, 제2정공수송층으로 화학식 12 대신 화학식 38를 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0154] [비교예 1]

[0155] 화학식 4을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0156] 25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약  $10^{-7}$  torr로 감압하였다. 이어서 하기 화학식 3을 두께가 150Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 하기 화학식 4를 두께가 750Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성시켰다. 이어서 청색 호스트인 상기 화학식 5의 a-ADN과 청색 도판트인 상기 화학식 6의 퍼릴렌을 중량비 95 : 5 비율로 동시에 증착하여 두께가 300Å이 되도록 발광층을 형성하였다. 이어서 상기 화학식 7을 두께가 300Å이 되도록 증착시켜 전자수송층을 형성하였다. 이어서 리튬 프루오라이드(LiF)를 두께가 10Å이 되도록 증착시켜 전자주입층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄을 두께가 1000Å이 되도록 증착하여 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0157] [비교예 2]

[0158] 화학식 12을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0159] 상기 비교예 1에서, 정공수송층으로 화학식 4 대신 화학식 22을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0160] [비교예 3]

[0161] 화학식 2를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

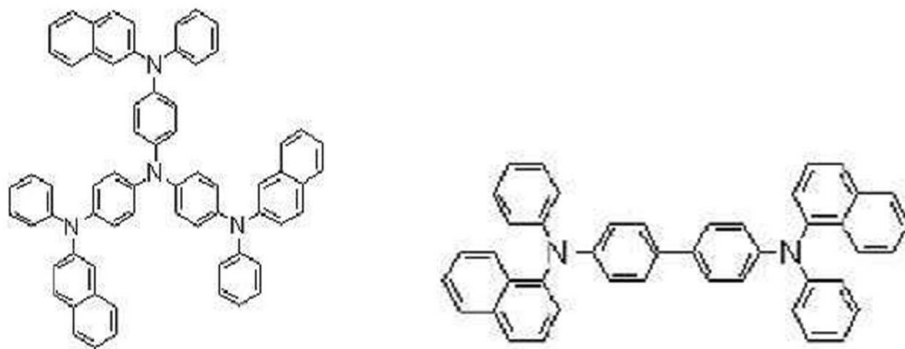
[0162] 상기 비교예 1에서, 정공수송층으로 화학식 4 대신 화학식 2을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0163] [비교예 4]

[0164] 화학식 1과 화학식2를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0165] 25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10<sup>-7</sup> torr로 감압하였다. 이어서 하기 화학식 3을 두께가 150Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 하기 화학식 1을 두께가 550Å이 되도록 증착시켜 제1정공수송층(HTL1)을 형성시켰다. 이어서 본 발명의 하기 화학식 2를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 제2정공수송층(HTL2)을 형성하였다. 이어서 청색 호스트인 상기 화학식 5의 a-ADN과 청색 도판트인 상기 화학식 6의 퍼틸렌을 중량비 95 : 5 비율로 동시에 증착하여 두께가 300Å이 되도록 발광층을 형성하였다. 이어서 상기 화학식 7을 두께가 300Å이 되도록 증착시켜 전자수송층을 형성하였다. 이어서 리튬 프루오라이드(LiF)를 두께가 10Å이 되도록 증착시켜 전자주입층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄을 두께가 1000Å이 되도록 증착하여 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0166] [화학식 1]      [화학식 2]



[0167]

**표 1**

유기 전기발광 소자의 발광 특성

[0168]

실시예	제1정공수송층의 화합물	제2정공수송층의 화합물	최대휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	최대효율 (cd/A)	발광색
실시예 9	화학식 4	화학식 12	19506	5.02	청색
실시예 10	화학식 4	화학식 13	20666	5.07	청색
실시예 11	화학식 4	화학식 17	19290	5.20	청색
실시예 12	화학식 4	화학식 21	21623	5.17	청색

실시예 13	화학식 4	화학식 22	27681	5.38	청색
실시예 14	화학식 4	화학식 23	22405	5.32	청색
실시예 15	화학식 4	화학식 29	23741	5.07	청색
실시예 16	화학식 4	화학식 38	25511	5.45	청색
비교예 1	화학식 4	화학식 4	16888	4.43	청색
비교예 2	화학식 22	화학식 22	18154	4.67	청색
비교예 3	화학식 2	화학식 2	9525	3.62	청색
비교예 4	화학식 1	화학식 2	8255	3.41	청색

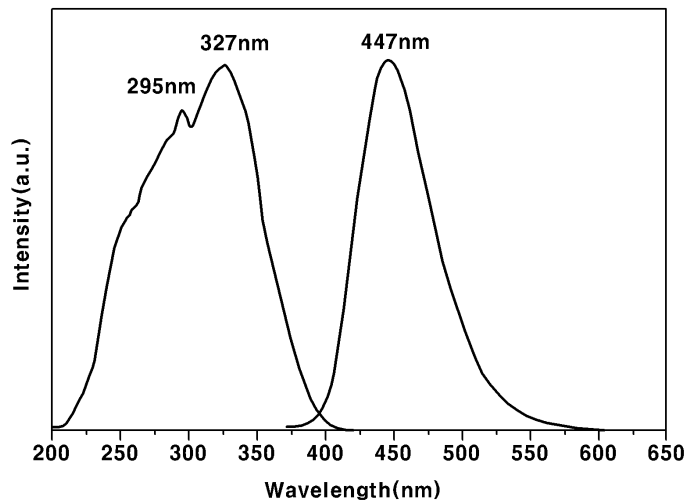
[0169] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 8 내지 16에 따른 유기 전기발광 소자는 대체로 비교예 1 및 비교예 4 보다 높은 휘도 및 효율을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0170] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함될 수 있다.

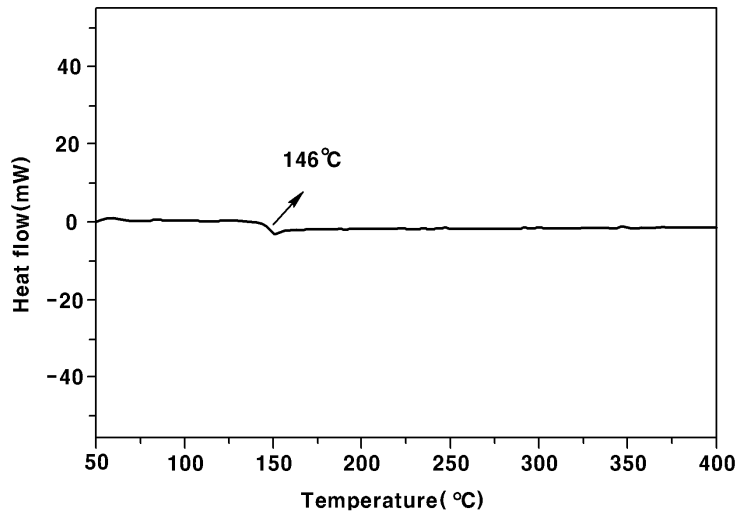
[0171] 이상에서 본 발명에 따른 실시예들이 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 범위의 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 다음의 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

**도면**

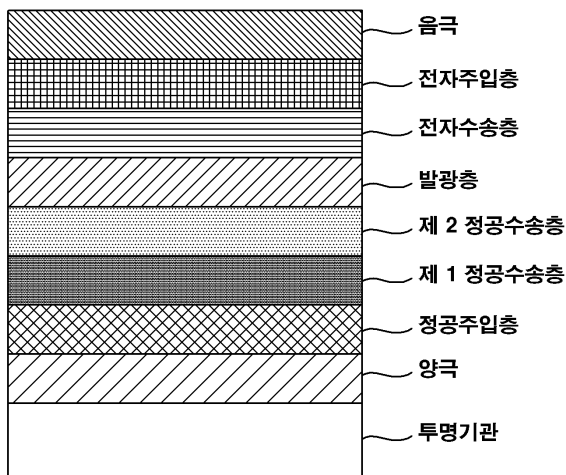
**도면1**



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：有机电致发光组合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020160085510A</a>	公开(公告)日	2016-07-18
申请号	KR1020150002596	申请日	2015-01-08
[标]申请(专利权)人(译)	有限公司ELM		
申请(专利权)人(译)	M. ELK公司		
[标]发明人	PARK JONG YEK 박종억 LEE HAE JIN 이해진 KIM JIN YOUNG 김진영		
发明人	박종억 이해진 김진영		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 H01L51/0062 H01L51/50 C09K2211/1022 H01L51/0072 H01L51/5056		
代理人(译)	정종욱		
其他公开文献	KR101750696B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及包含化学式I表示的二唑苯衍生物的有机电致发光元件。更具体地，有机电致发光元件依次堆叠透明基板，正电极，空穴注入层，空穴传输层，发光层，电子传输层，电子注入层和负电极，其中空穴传输层包括第一空穴传输层和第二空穴传输层。有机电致发光元件的空穴传输层 (HTL) 根据能级适当地布置成两层，HTL1和HTL2，而不是单层，从而在诸如电流密度，亮度，最大值的各个方面表现出优异的发光特性。与传统的空穴转移物质，2-TNATA (化学式1) 或NPB (化学式2) 相比，亮度和发光效率。COPYRIGHT KIPO 2016

