



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0063708
(43) 공개일자 2018년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0067 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0163810
(22) 출원일자 2016년12월02일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
(주)피엔에이치테크
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25,
706호(중동, 대우프론티어밸리1단지)
(72) 발명자
현서용
경기도 용인시 수지구 손곡로 54, 201동 503호
정성욱
충청북도 청주시 서원구 산남로 23, 101동 701호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

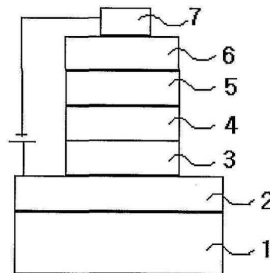
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

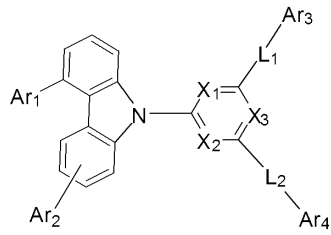
본 발명은 하기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 이를 전자수송층의 전자수송 제 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

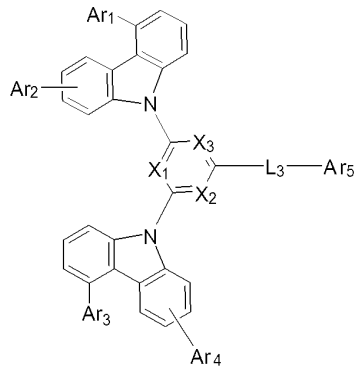


료로 채용하는 경우, 양자효율 및 발광효율 특성이 우수한 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[화학식 I]



[화학식 II]



(52) CPC특허분류

H01L 51/0073 (2013.01)
H01L 51/0074 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
H01L 51/508 (2013.01)
H01L 51/5088 (2013.01)
H01L 51/5092 (2013.01)

(72) 발명자

김동원

충청북도 청주시 흥덕구 월명로23번길 10-7

김익환

부산광역시 사상구 주감로 10

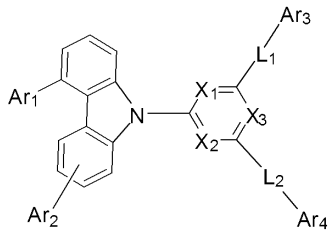
명세서

청구범위

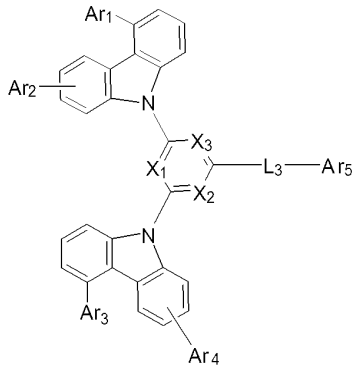
청구항 1

하기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 I]



[화학식 II]



상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]에서,

X₁ 내지 X₃은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR₁ 또는 N이고,

상기 R₁은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

L₁ 내지 L₃은 각각 독립적으로 직접결합이거나, 치환 또는 비치환된 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며,

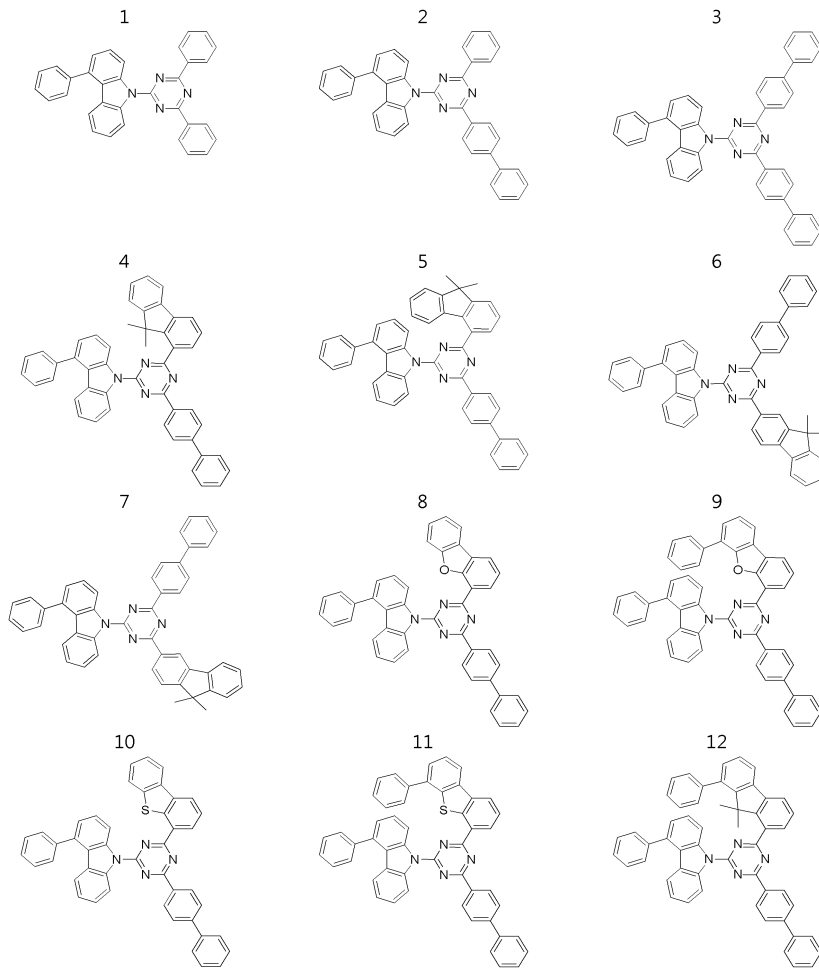
Ar₁ 내지 Ar₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 및 치환 또는 비치환된 카바졸기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 치환 또는 비치환이란 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 히드록시기, 실릴기, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

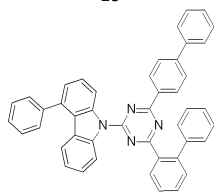
청구항 2

제1항에 있어서,

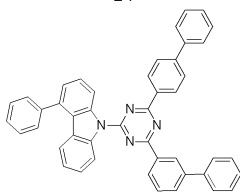
상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]는 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 242] 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:



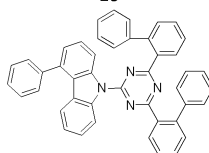
13



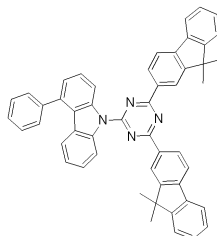
14



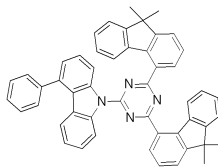
15



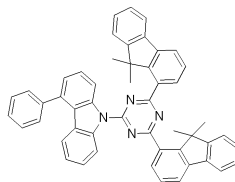
16



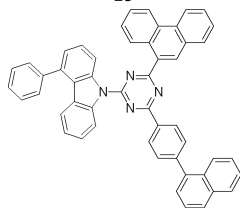
17



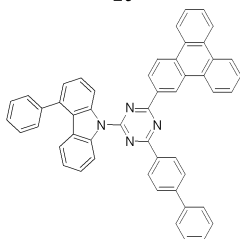
18



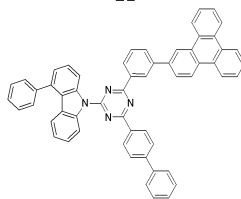
19



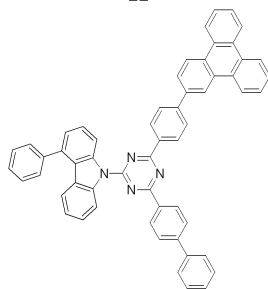
20



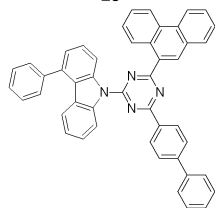
21



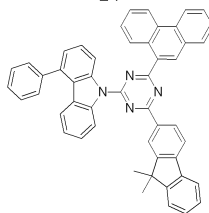
22

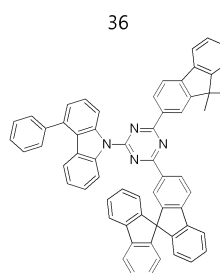
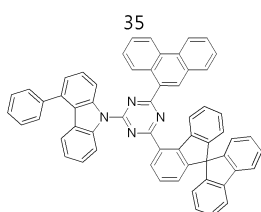
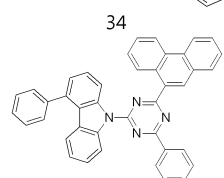
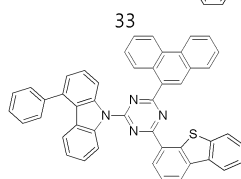
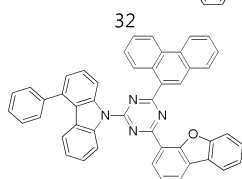
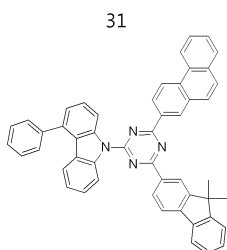
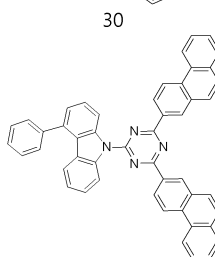
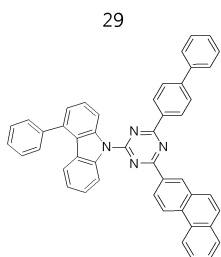
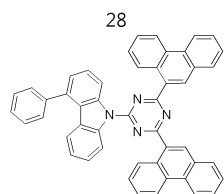
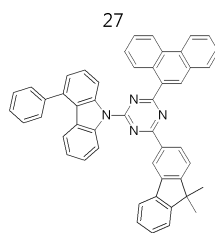
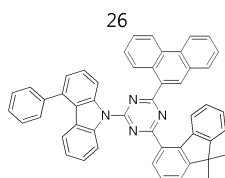
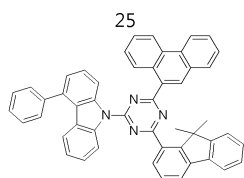


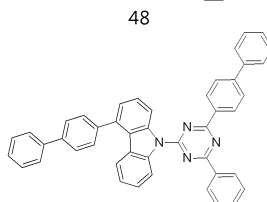
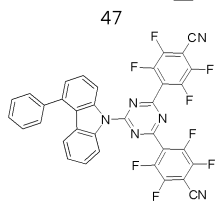
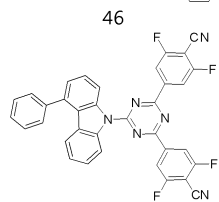
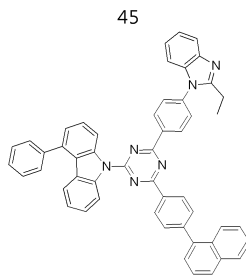
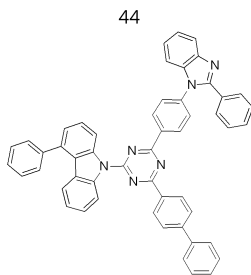
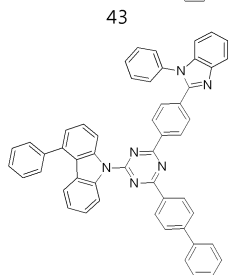
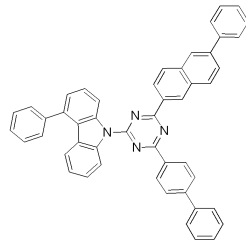
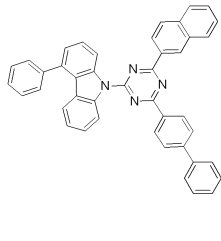
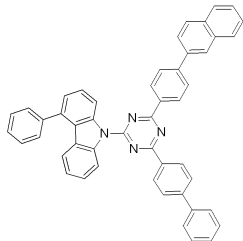
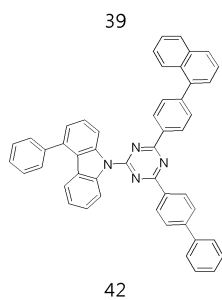
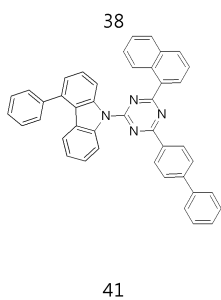
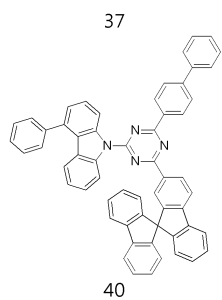
23

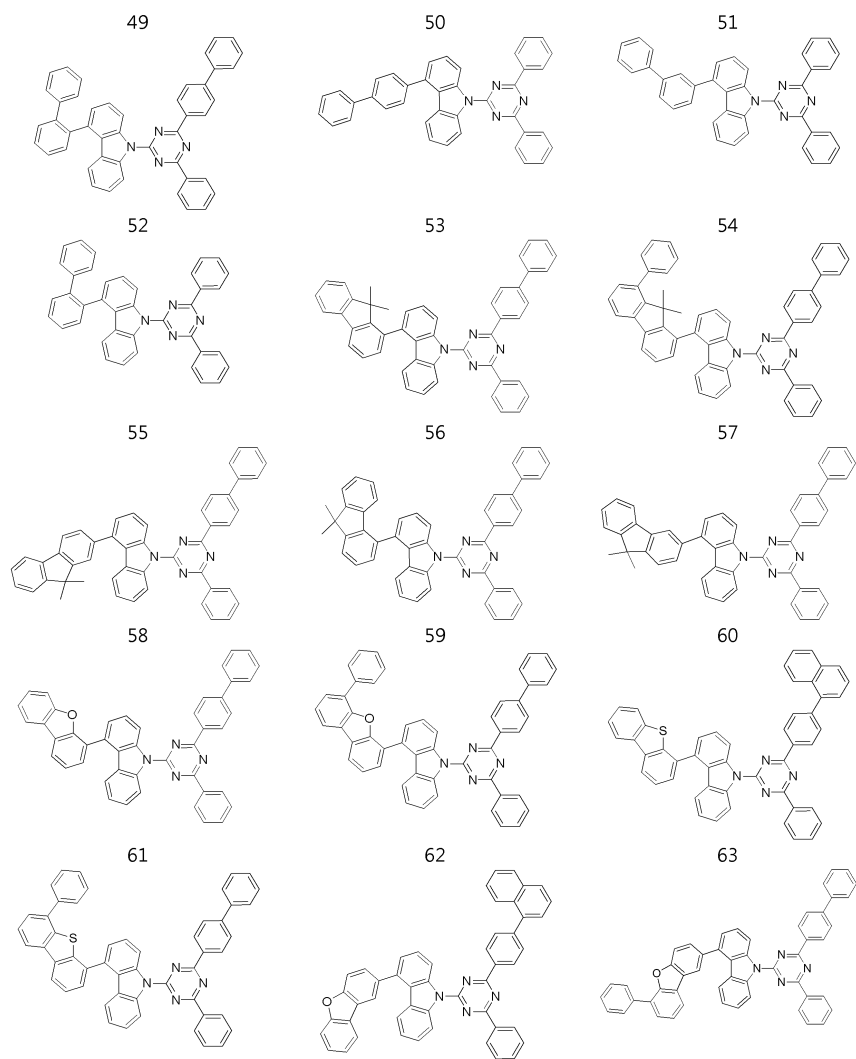


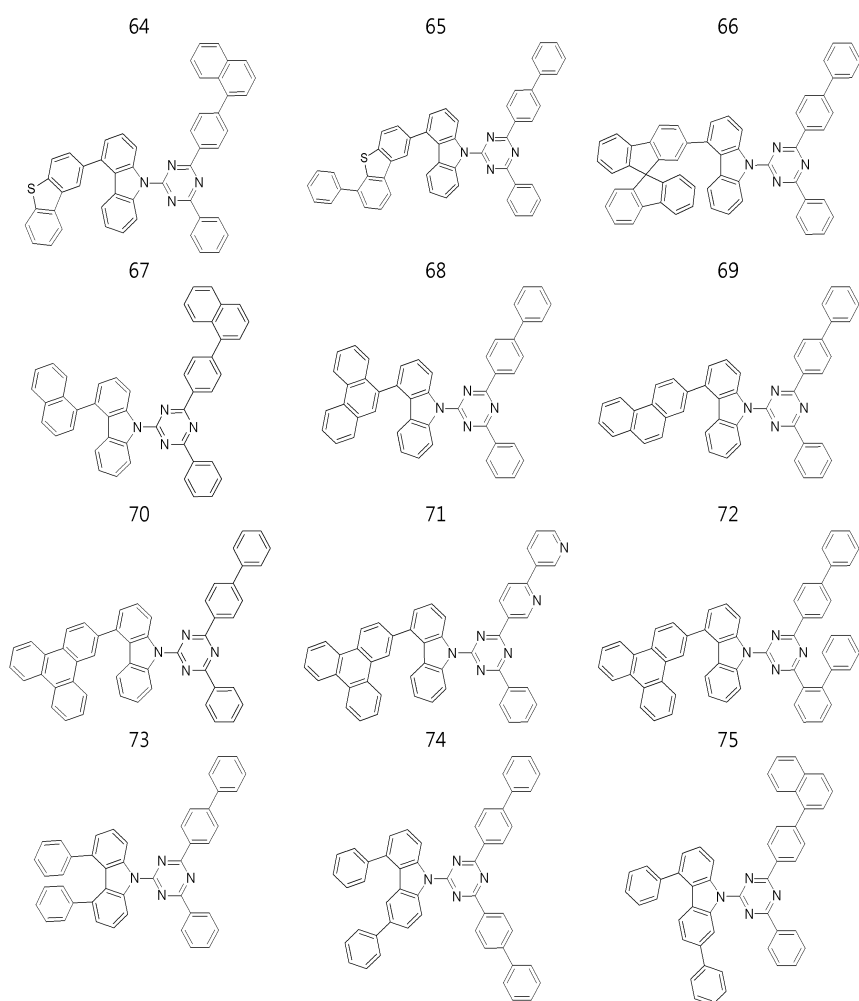
24

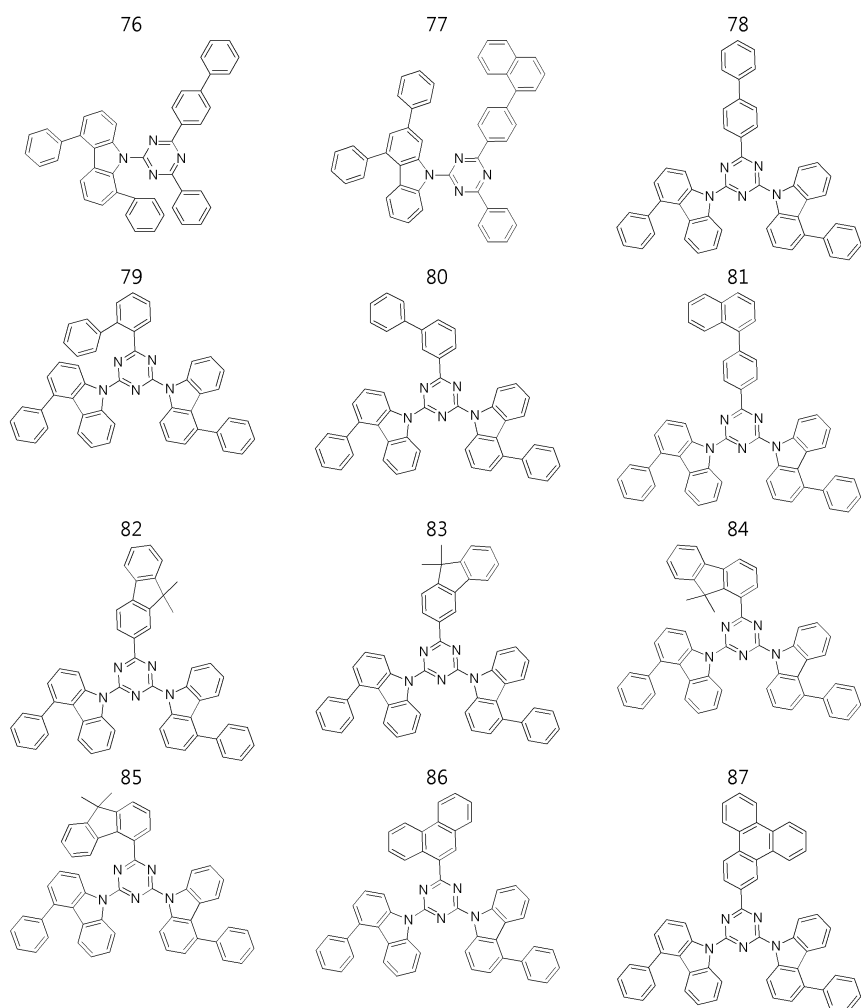


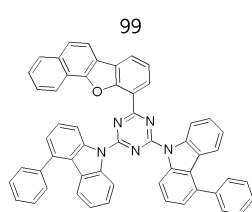
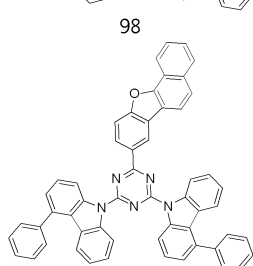
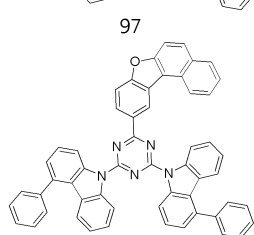
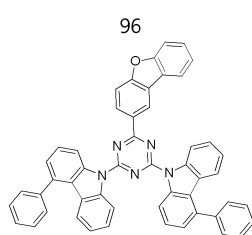
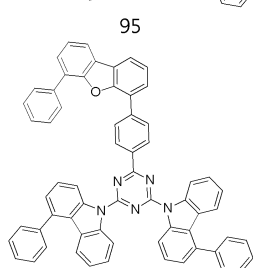
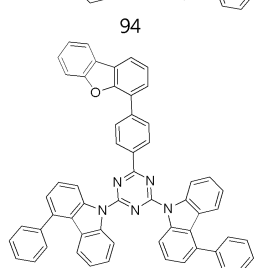
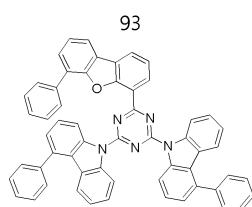
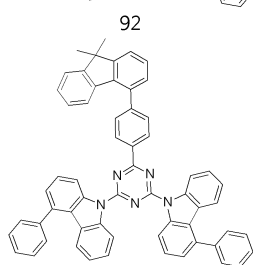
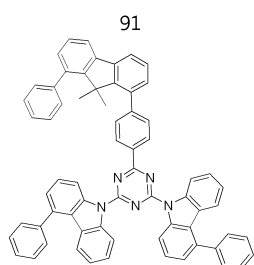
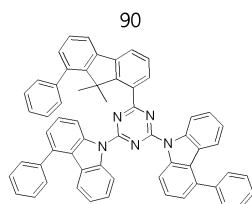
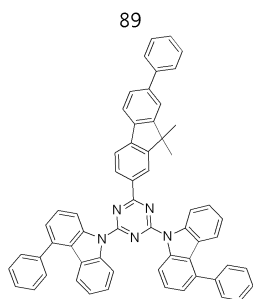
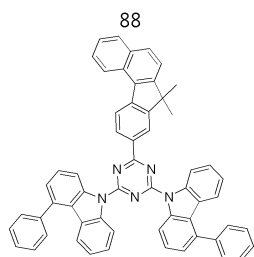


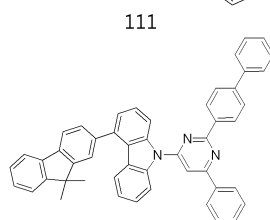
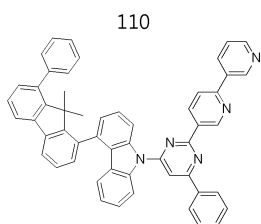
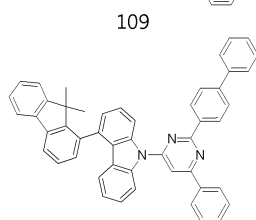
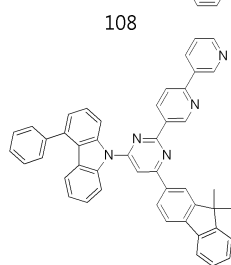
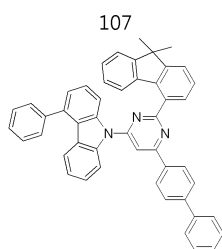
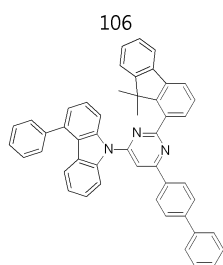
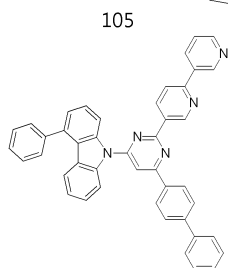
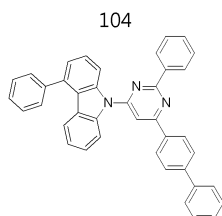
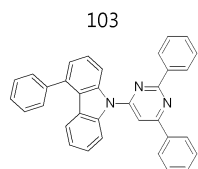
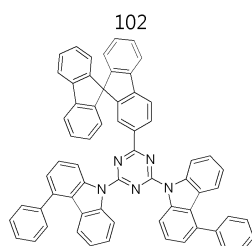
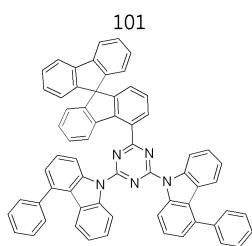
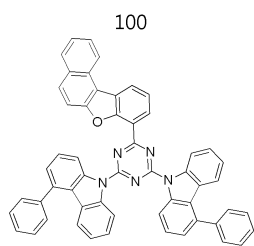


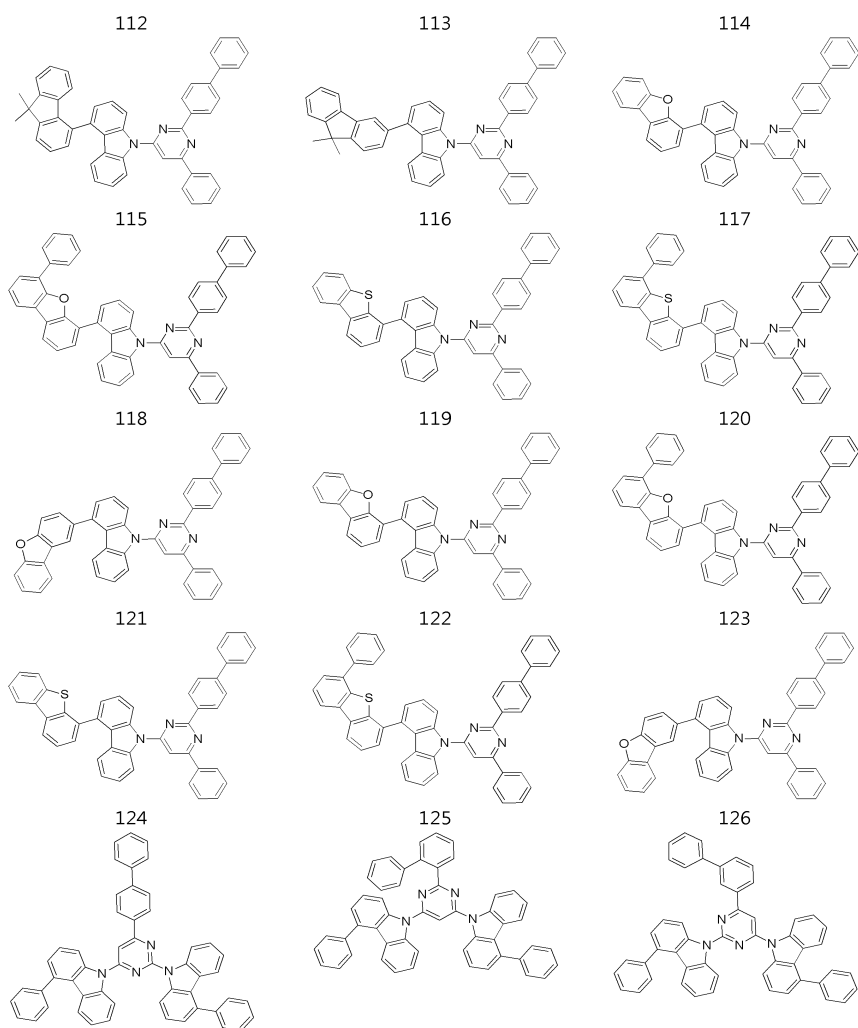


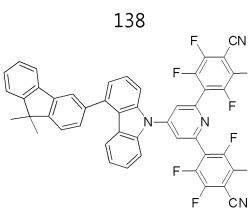
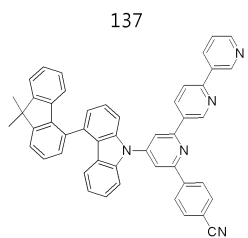
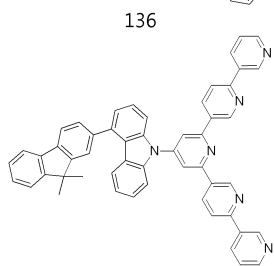
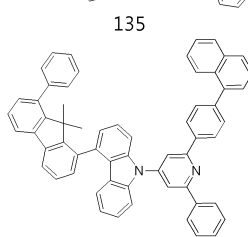
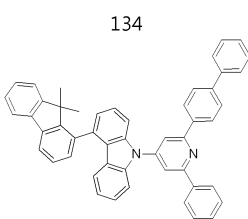
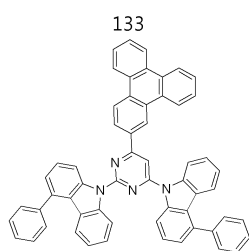
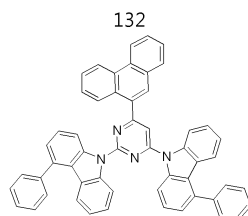
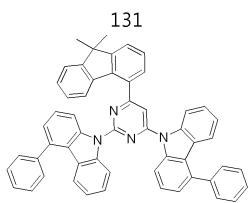
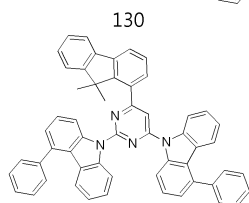
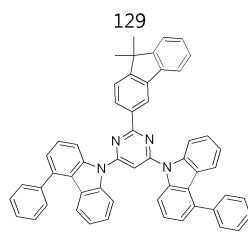
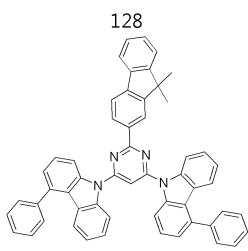
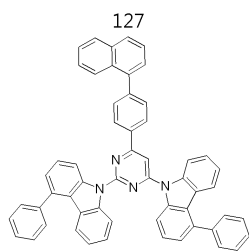




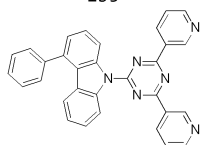




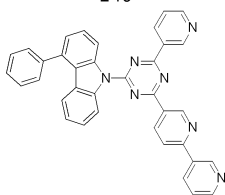




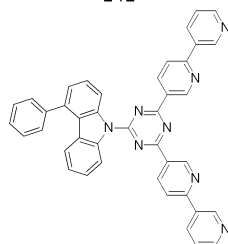
139



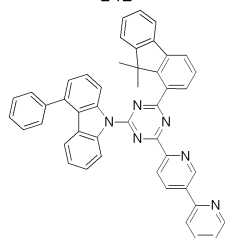
140



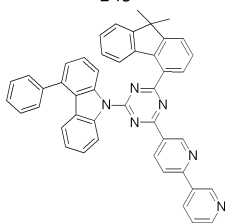
141



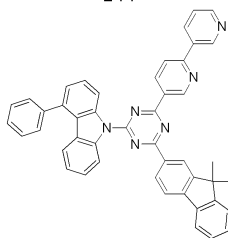
142



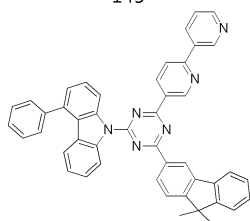
143



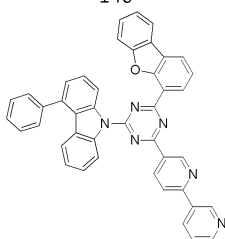
144



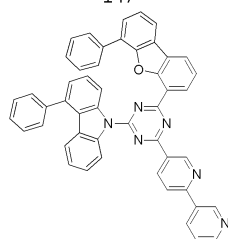
145



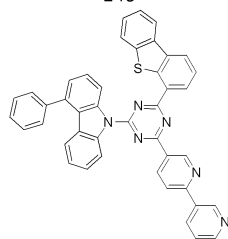
146



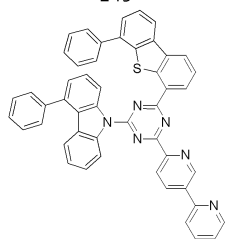
147



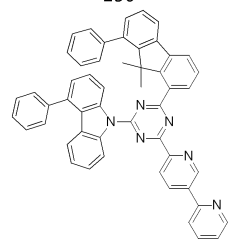
148



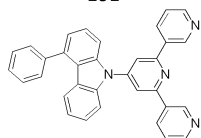
149



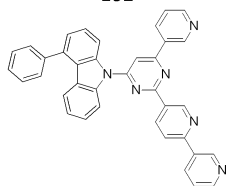
150



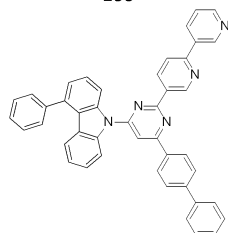
151



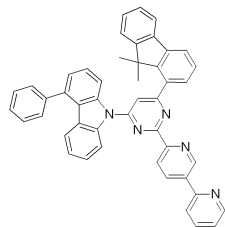
152



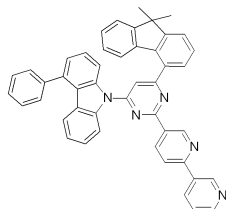
153



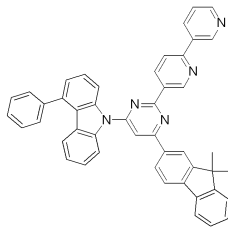
154



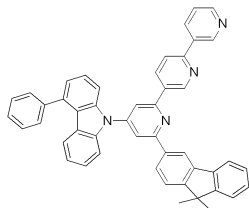
155



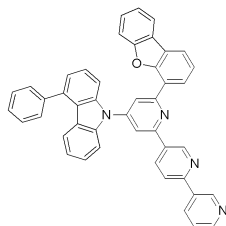
156



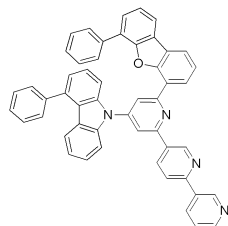
157



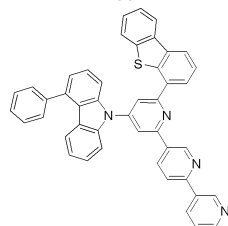
158



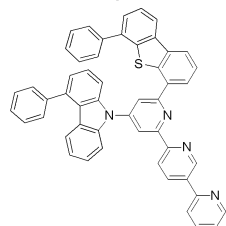
159



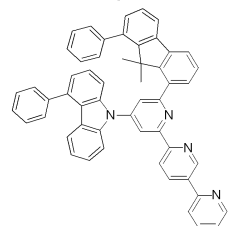
160

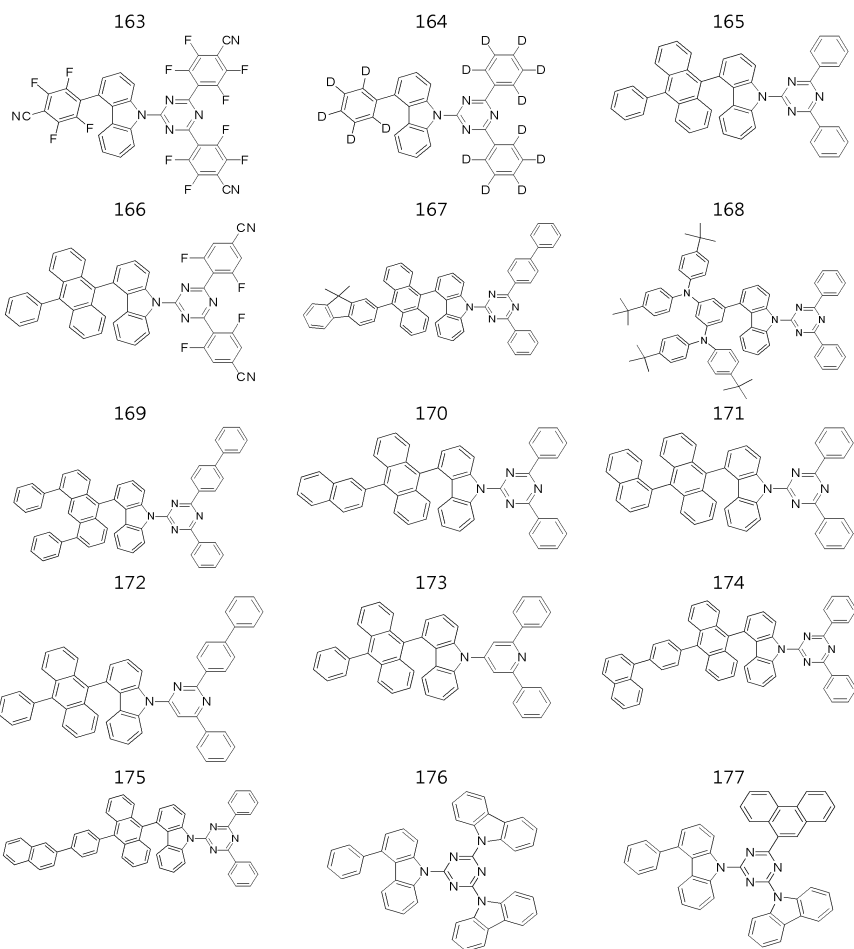


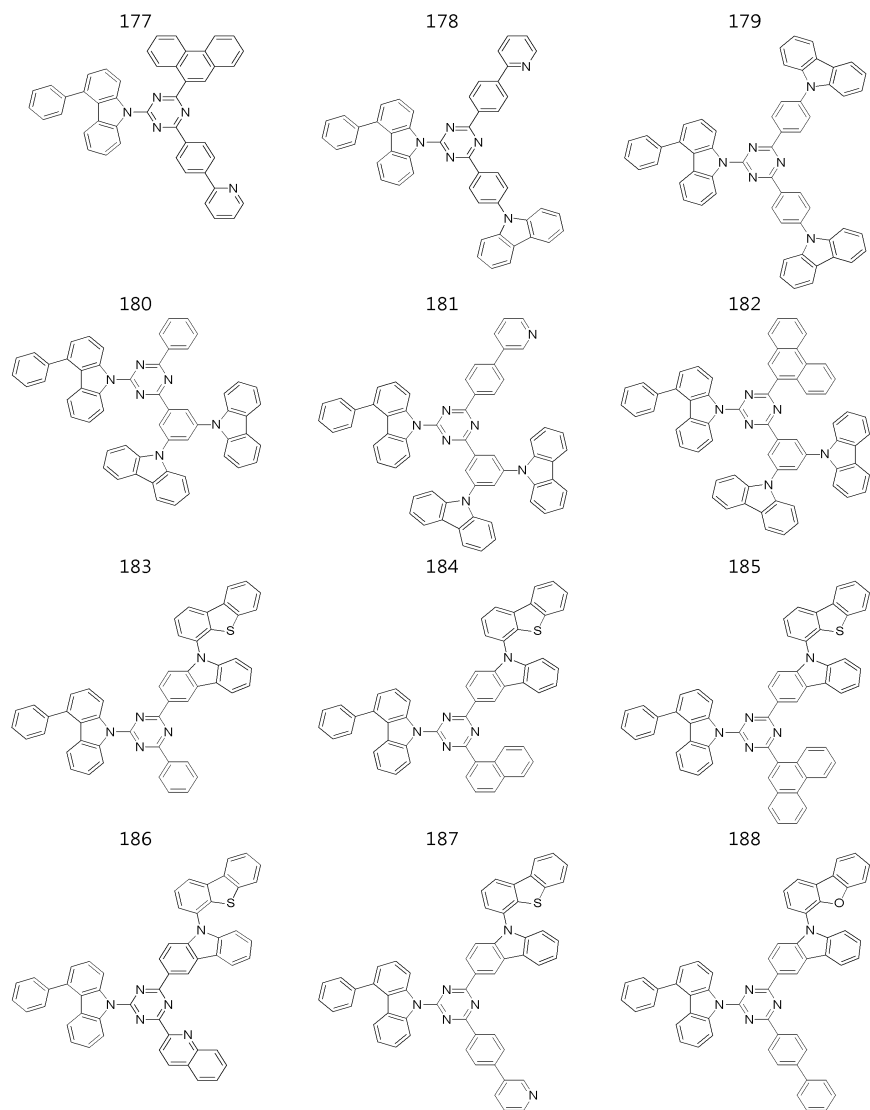
161

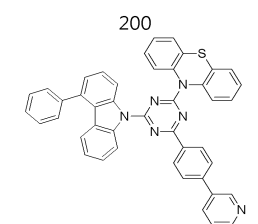
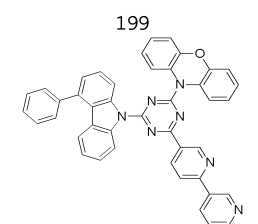
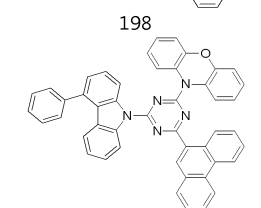
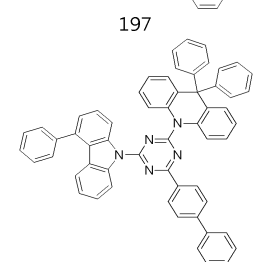
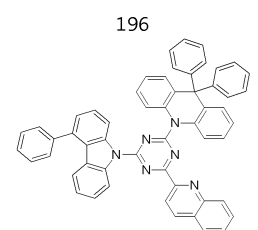
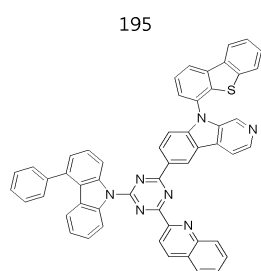
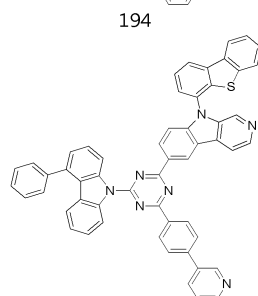
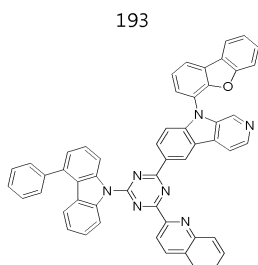
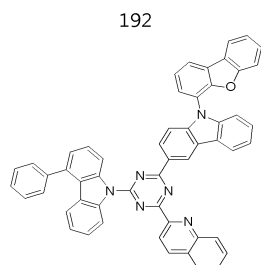
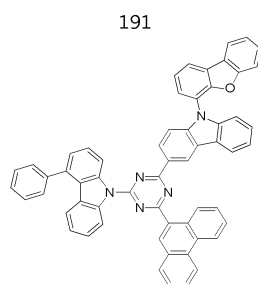
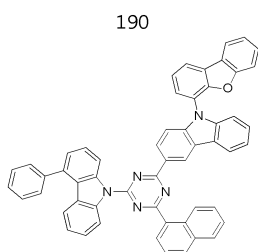
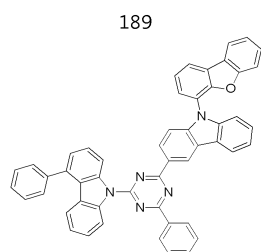


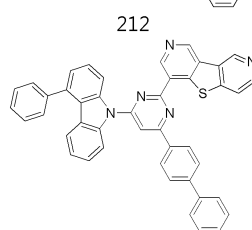
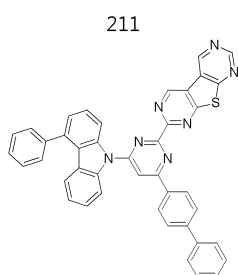
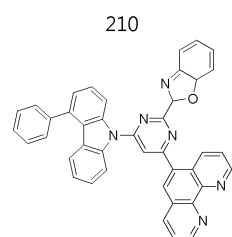
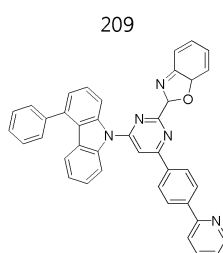
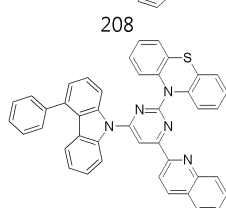
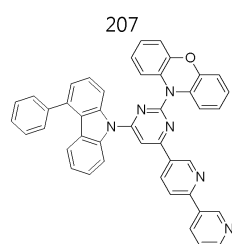
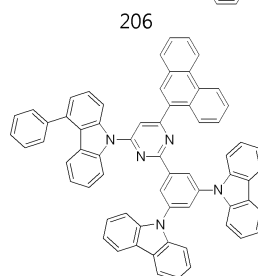
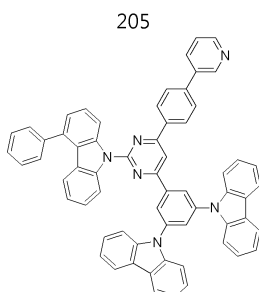
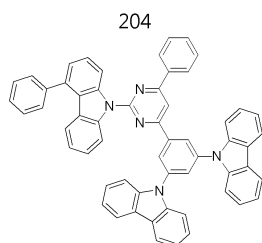
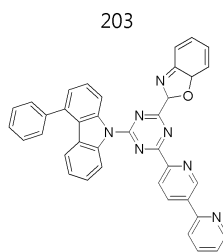
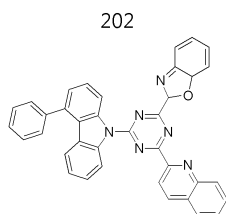
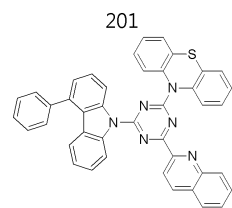
162

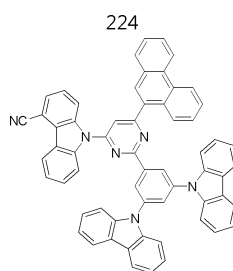
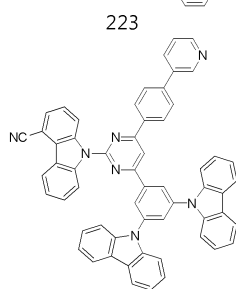
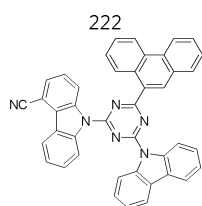
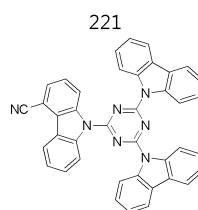
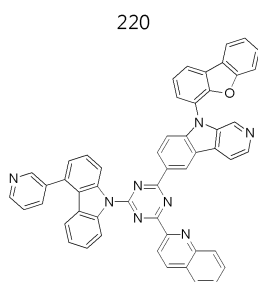
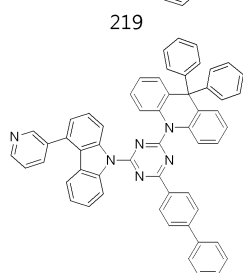
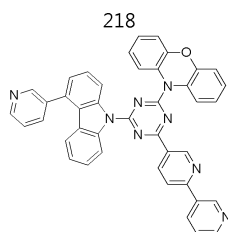
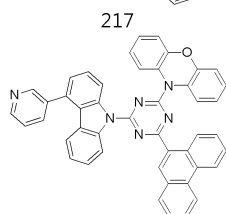
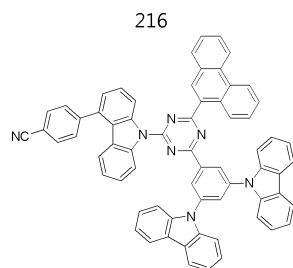
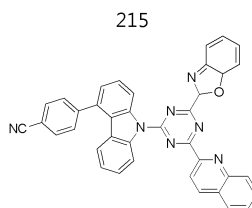
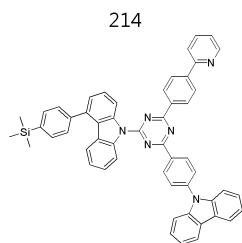
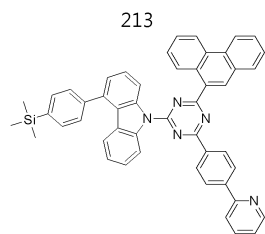


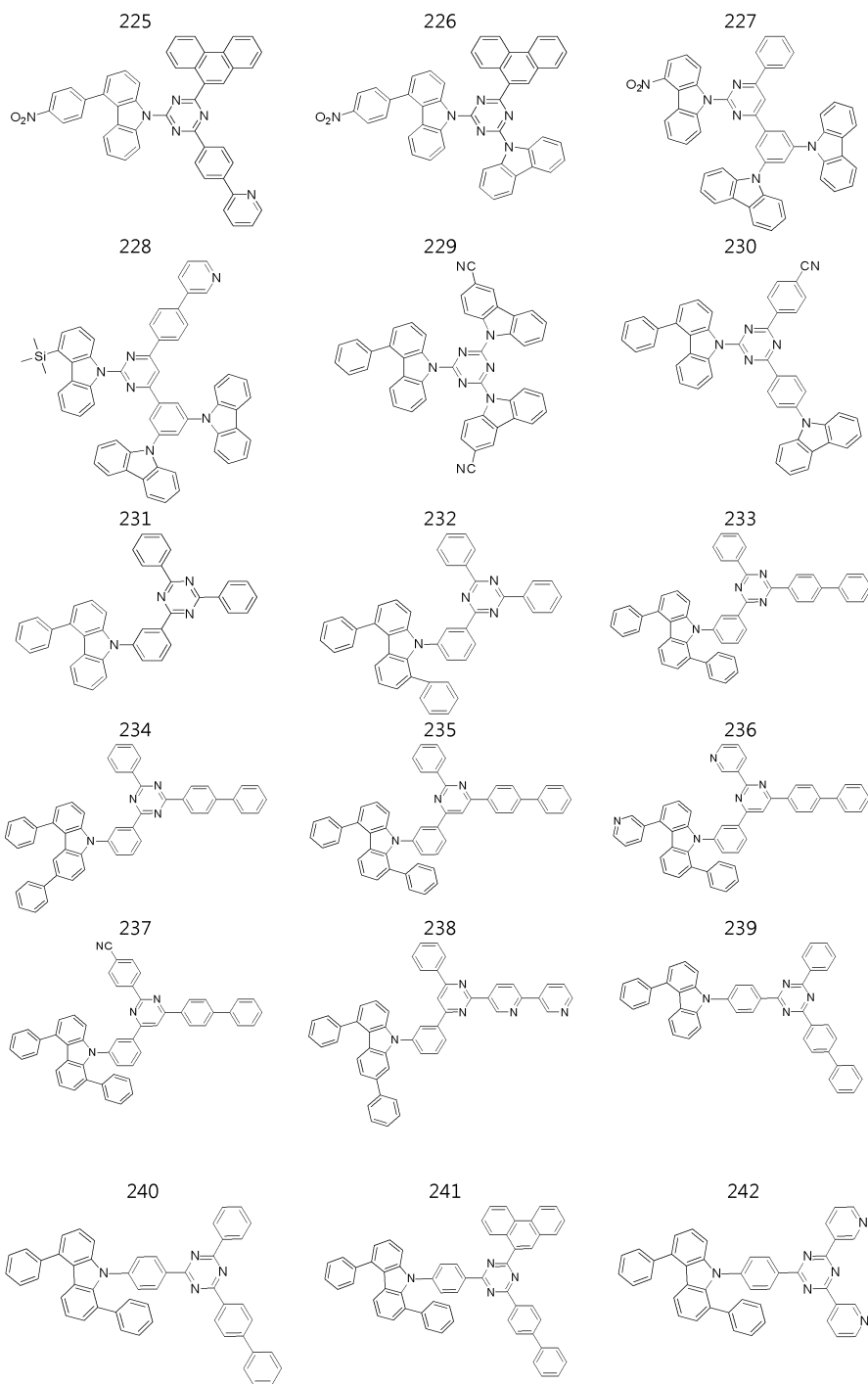












청구항 3

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

상기 유기물층 중 1 층 이상은 제1항에 따른 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 구현되는 유기발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

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

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

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전자수송층이 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 전자 수송층은 제1 전자수송층 및 제2 전자수송층으로 이루어지고, 상기 제1 전자수송층이 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 유기전계발광소자의 전자수송층에 채용되는 유기발광 화합물 및 이를 채용하여 발광효율, 양자효율 등의 발광특성이 현저히 향상된 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

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

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

발명의 내용

해결하려는 과제

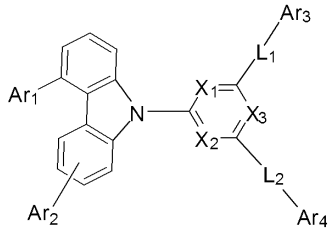
[0004] 따라서, 본 발명은 유기전계발광소자 내의 전자수송층에 채용되어 발광효율을 현저히 향상시킬 수 있는 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

[0005] 또한, 전자수송층을 복수의 층으로 하여 종래 전자수송 재료와 함께 신규한 유기발광 화합물을 채용하여 양자효율, 발광효율을 현저히 향상시킬 수 있는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

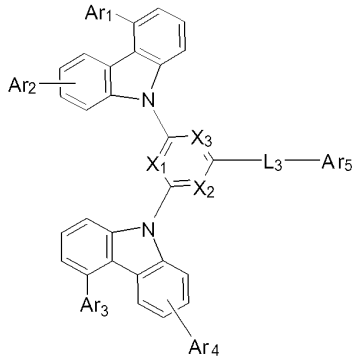
[0006] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0007] [화학식 I]



[0008]

[0009] [화학식 II]



[0010]

[0012] 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 전자수송층에 채용한 유기전계발광소자는 종래의 전자수송 재료를 채용한 소자에 비하여 현저히 향상된 발광 효율을 구현할 수 있어 다양한 디스플레이 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

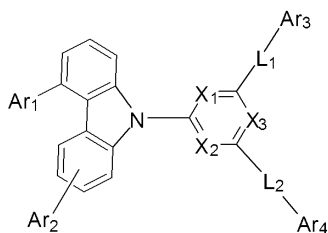
[0015] 도 1 내지 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 예시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

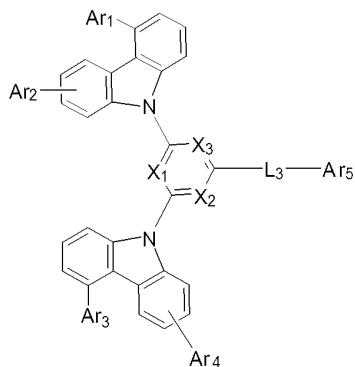
[0017] 본 발명은 하기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 유기전계발광소자 내의 유기층에 전자수송 재료로 채용하는 경우에 양자효율 및 발광효율이 우수한 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[0018] [화학식 I]



[0019]

[0020] [화학식 II]



[0021]

[0022] 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]에서,

[0023] X_1 내지 X_3 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR₁ 또는 N이다. 또한, 상기 R₁은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.

[0024] L₁ 내지 L₃은 각각 독립적으로 직접결합이거나, 치환 또는 비치환된 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기 중에서 선택된다.

[0025] Ar₁ 내지 Ar₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 및 치환 또는 비치환된 카바졸기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0027] 한편, 상기 치환 또는 비치환이란 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 히드록시기, 실릴기, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0028] 구체적인 예를 들면, 치환된 아릴렌기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페릴렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0029] 치환된 헤테로아릴렌기라 함은, 피리딜기, 티오펜기, 트리아진기, 퀴놀린기, 페난트롤린기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 카바졸기 및 이들의 축합헤테로고리, 예컨대 벤즈퀴놀린기, 벤즈이미다졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈티아졸기, 벤즈카바졸기, 디벤조티오펜기, 디벤조퓨란기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸헥틸기, 2-메틸헥틸기, 4-메틸-2-헥틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 시클로헵틸메틸기, 시클로헵틸메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-프로필헵틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헵틸기, 2-메틸헵틸기, 4-메틸헵틸기, 5-메틸헵틸기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0033] 본 발명에 있어서, 알콕시기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 입체적 방해를 주지 않는 범위인 1 내지 20개인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, i-프로필옥시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, sec-부톡시기, n-펜틸옥시기, 네오펜틸옥시기, 이소펜틸옥시기, n-헥실옥시기, 3,3-디메틸부틸옥시기, 2-에틸부틸옥시기, n-옥틸옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기, 벤질옥시기, p-메틸벤질옥시기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일기, 스티렌비닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

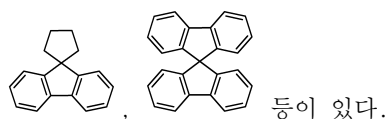
[0035] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 30인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스티렌기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페틸레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타세닐기, 트리페닐렌기, 플루오안트렌(fluoranthrene)기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명에 있어서, 헤테로고리기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리기로, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

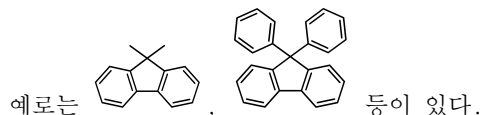
[0037] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0038] 본 발명에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조로서, 예로는



[0040] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 열린 플루오레닐기의 구조를 포함하며, 여기서 열린 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조에서 한쪽 고리 화합물의 연결이 끊어진 상태의 구조로서,

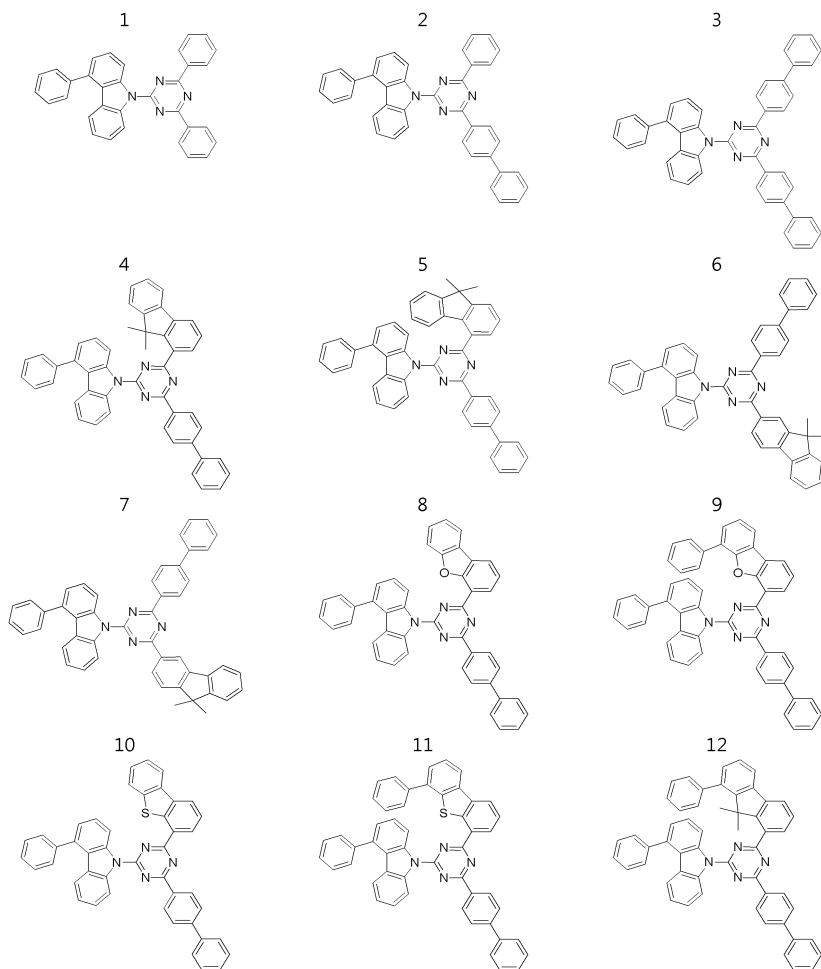


[0041] 본 발명에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

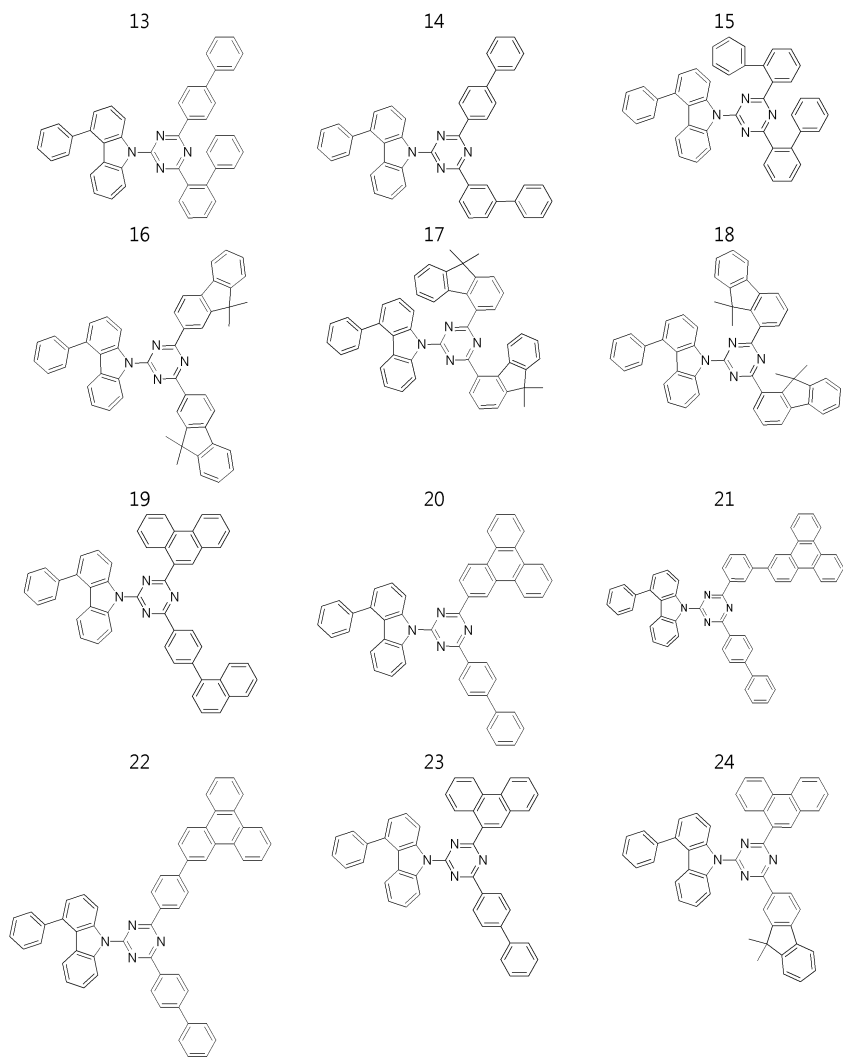
[0043] 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로 유기물층의 전자수송층 물질로 사용될 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는 하기 화합물들이 있으

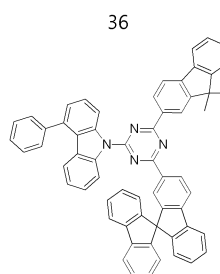
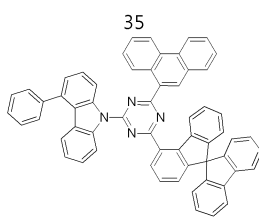
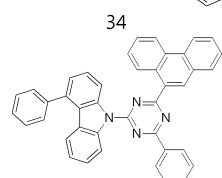
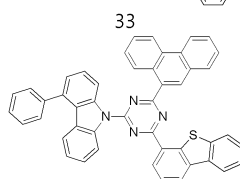
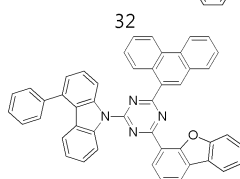
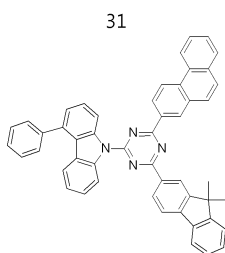
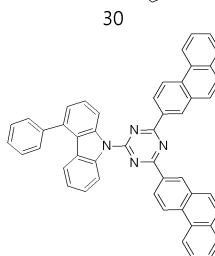
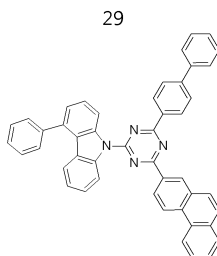
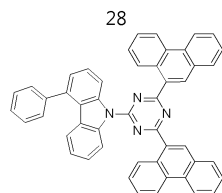
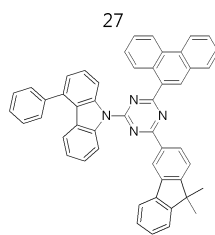
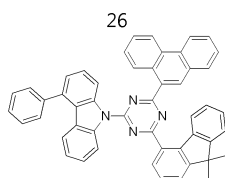
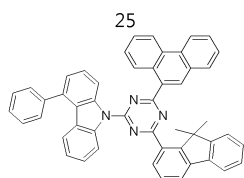
나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



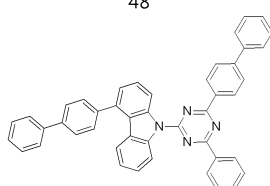
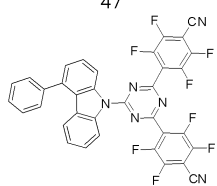
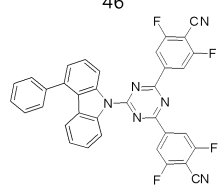
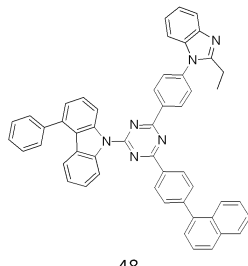
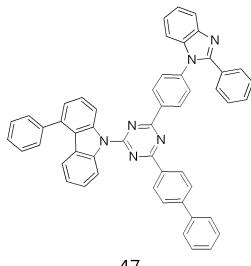
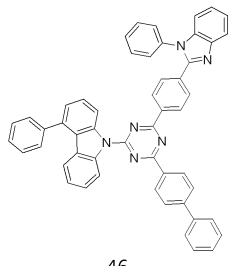
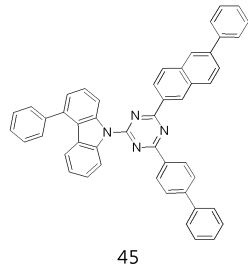
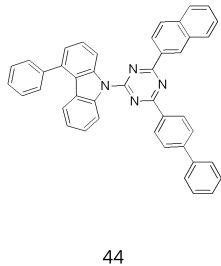
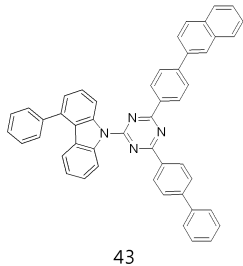
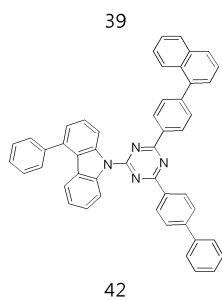
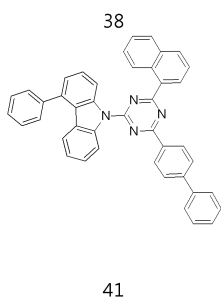
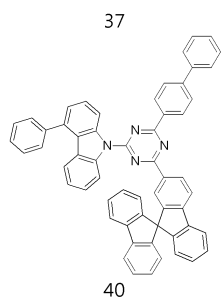
[0045]



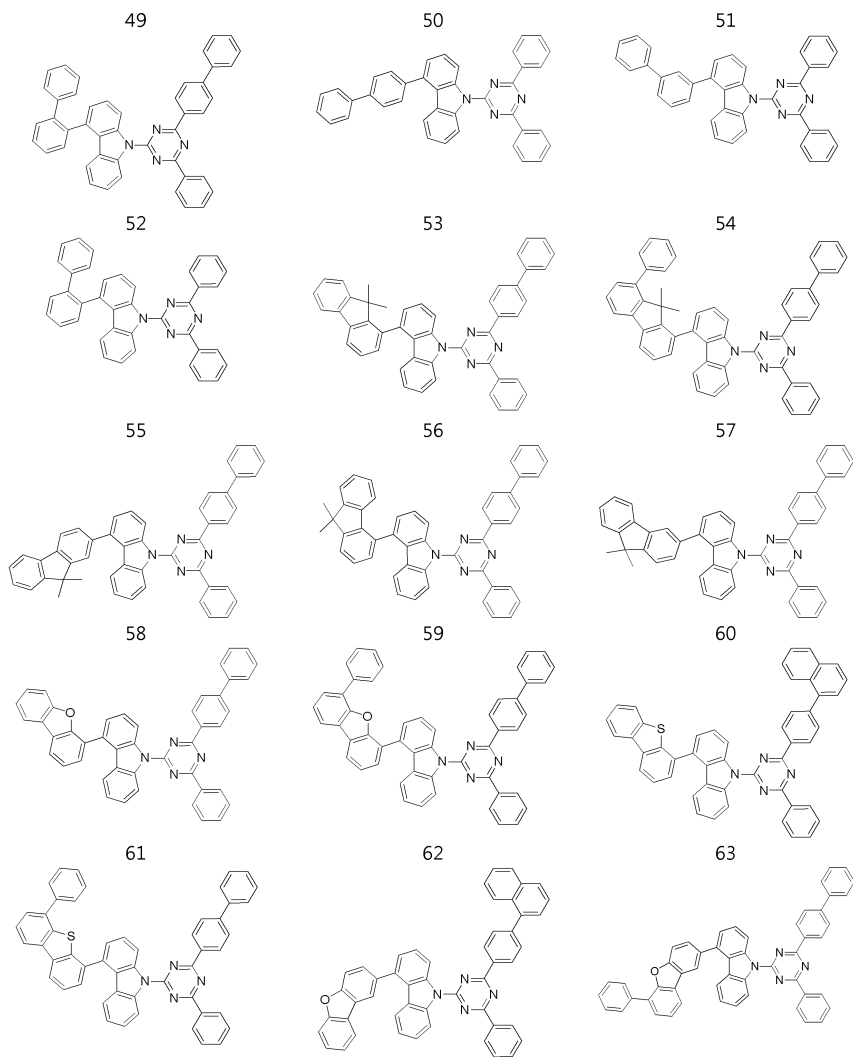
[0046]



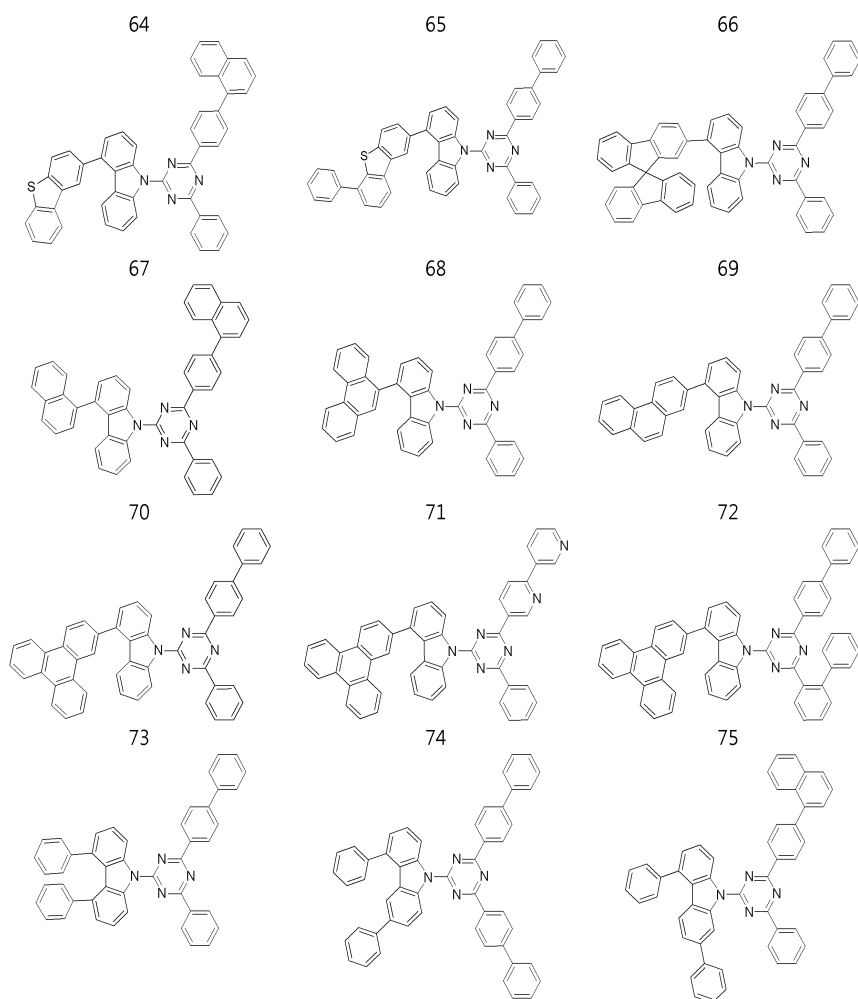
[0047]



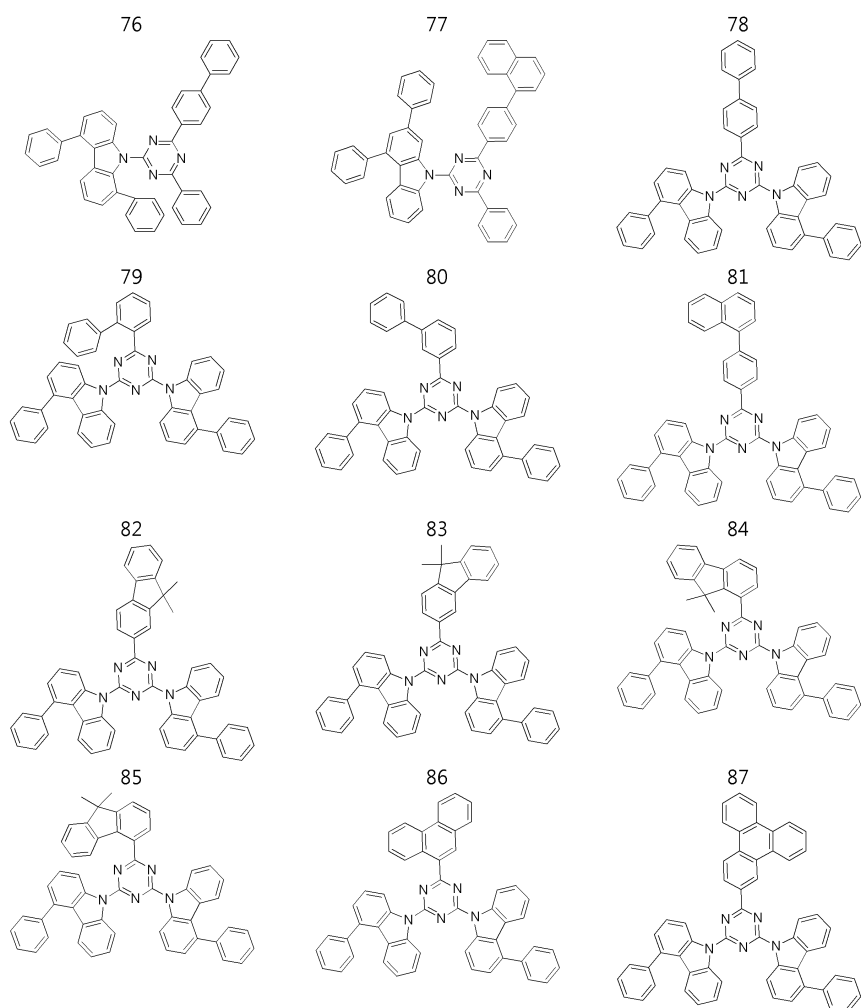
[0048]



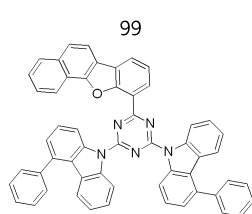
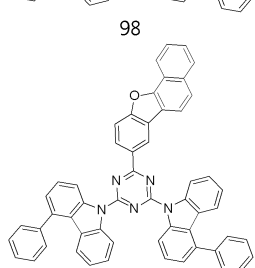
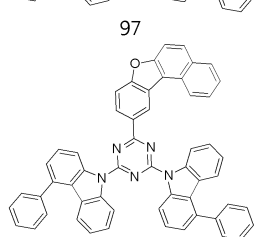
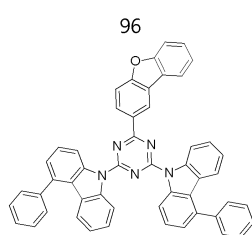
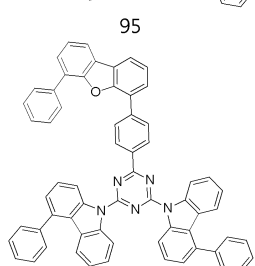
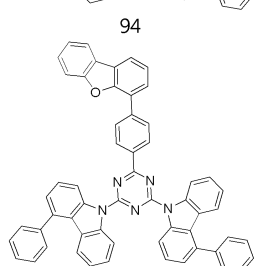
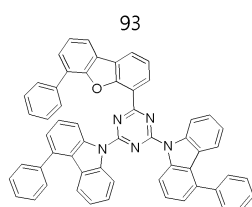
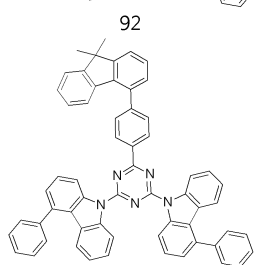
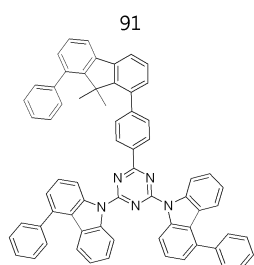
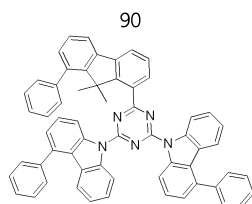
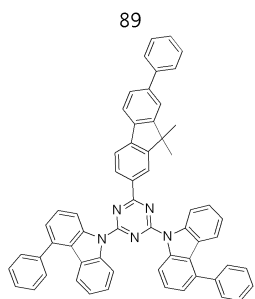
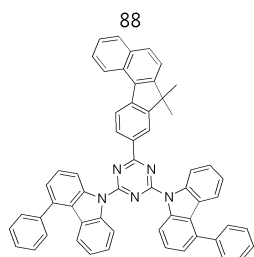
[0049]



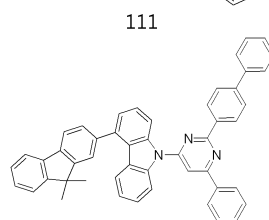
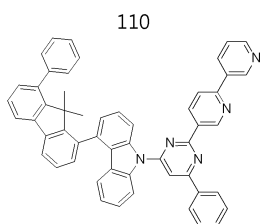
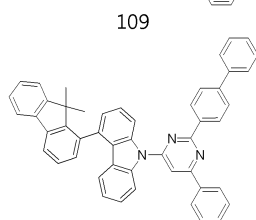
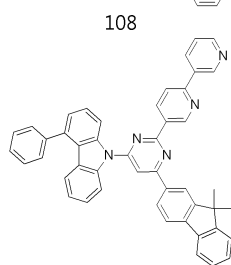
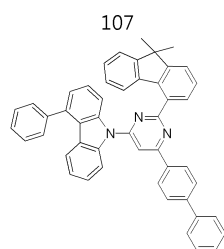
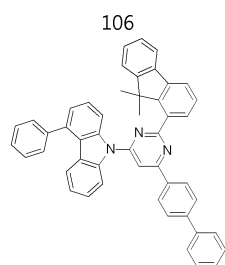
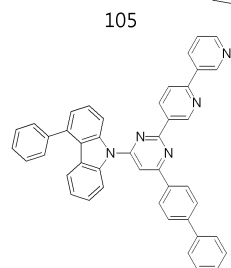
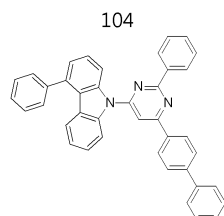
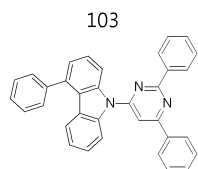
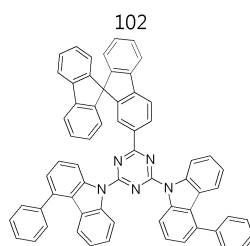
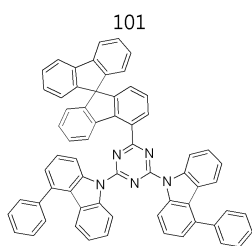
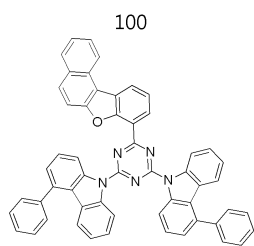
[0050]



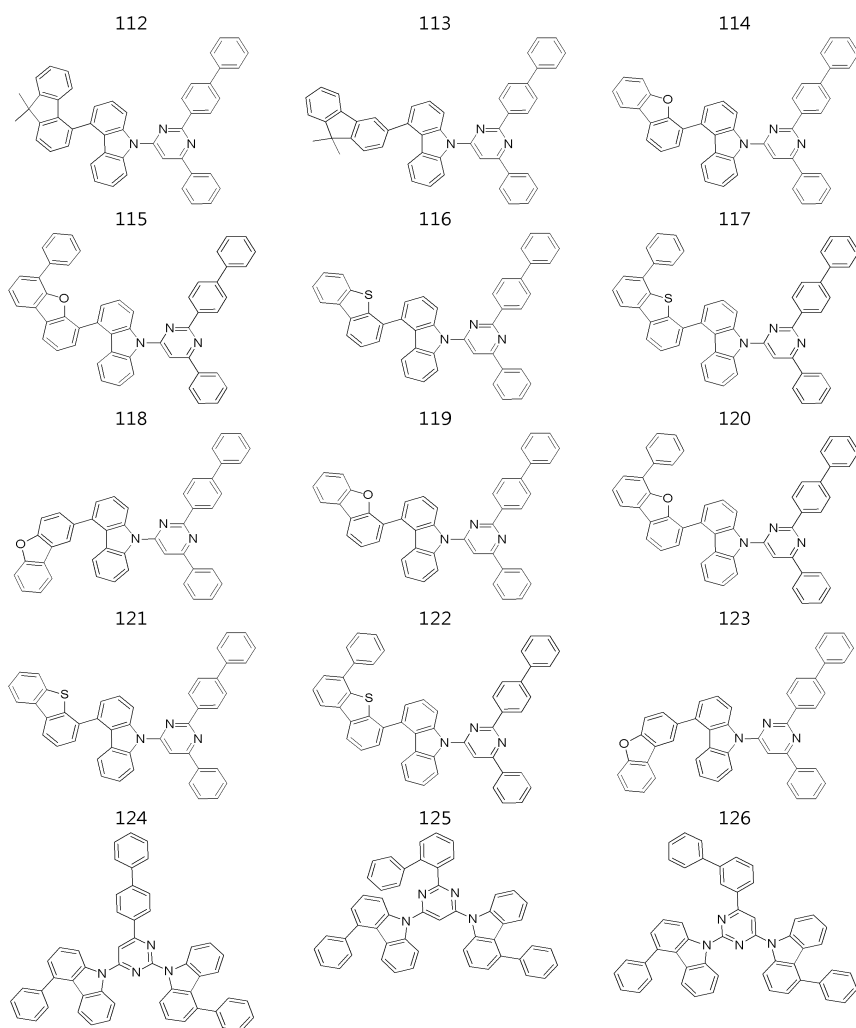
[0051]



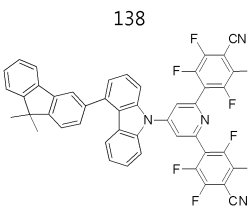
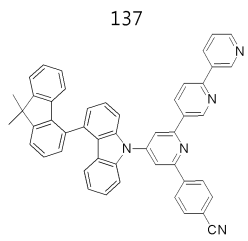
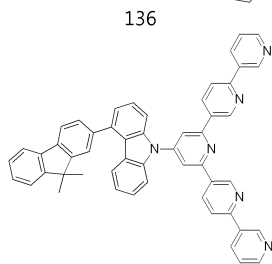
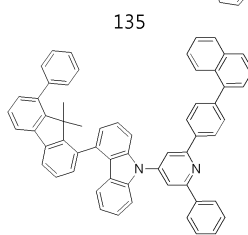
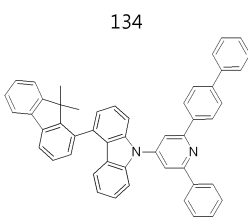
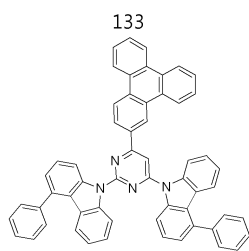
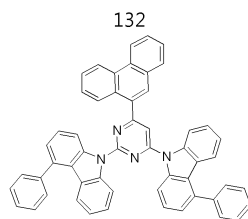
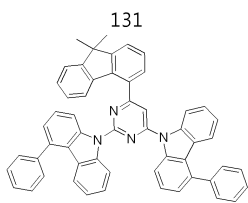
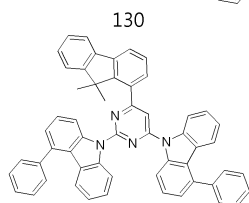
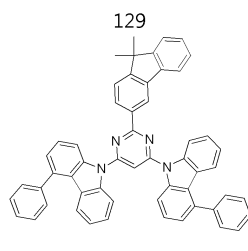
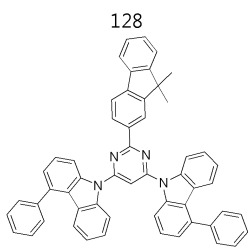
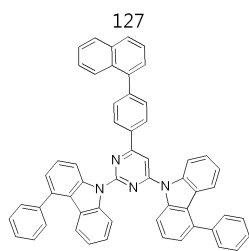
[0052]



[0053]

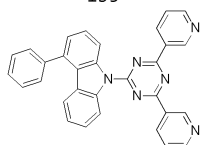


[0054]

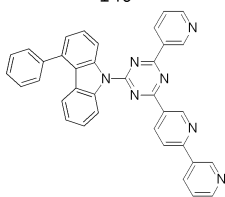


[0055]

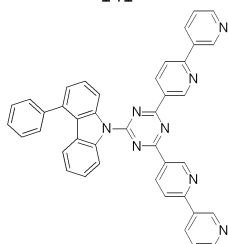
139



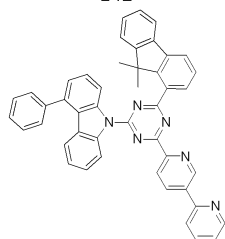
140



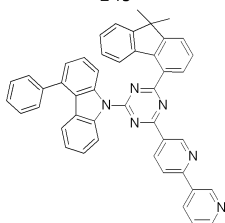
141



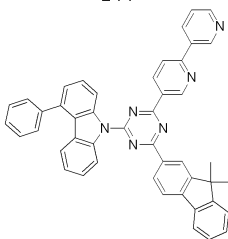
142



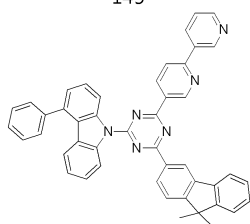
143



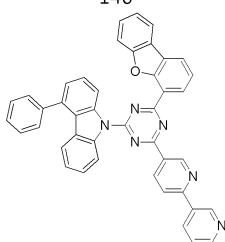
144



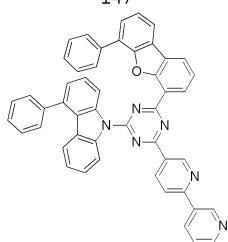
145



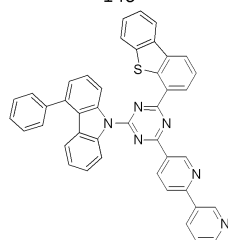
146



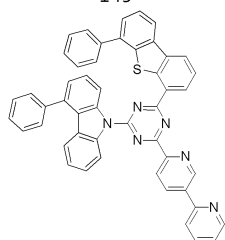
147



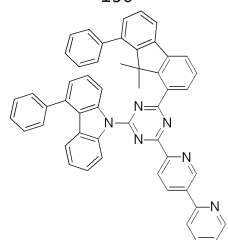
148



149

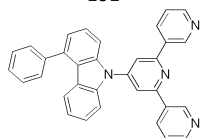


150

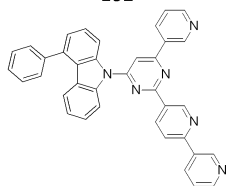


[0056]

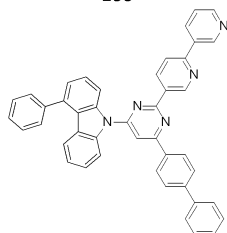
151



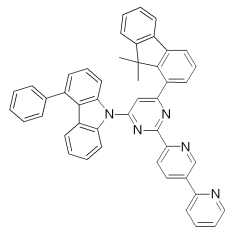
152



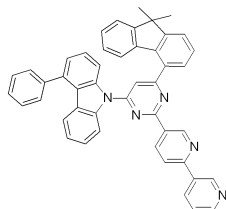
153



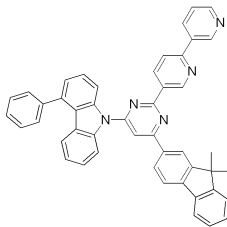
154



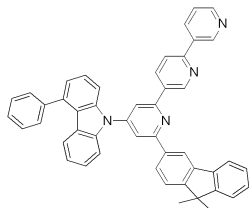
155



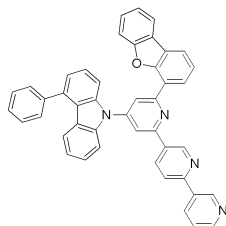
156



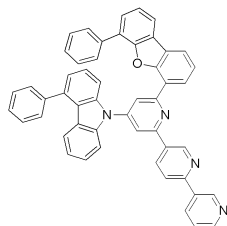
157



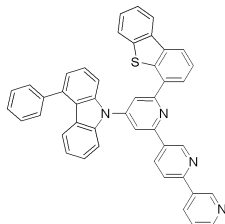
158



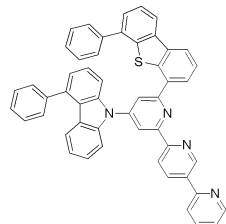
159



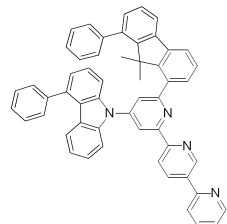
160



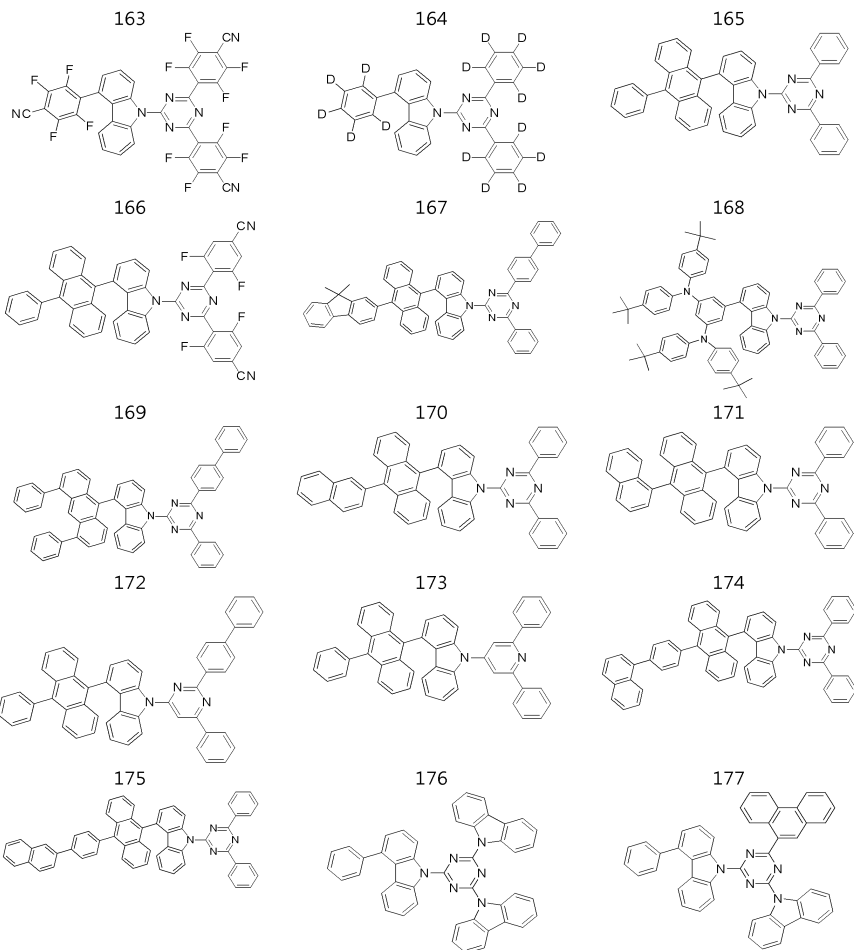
161



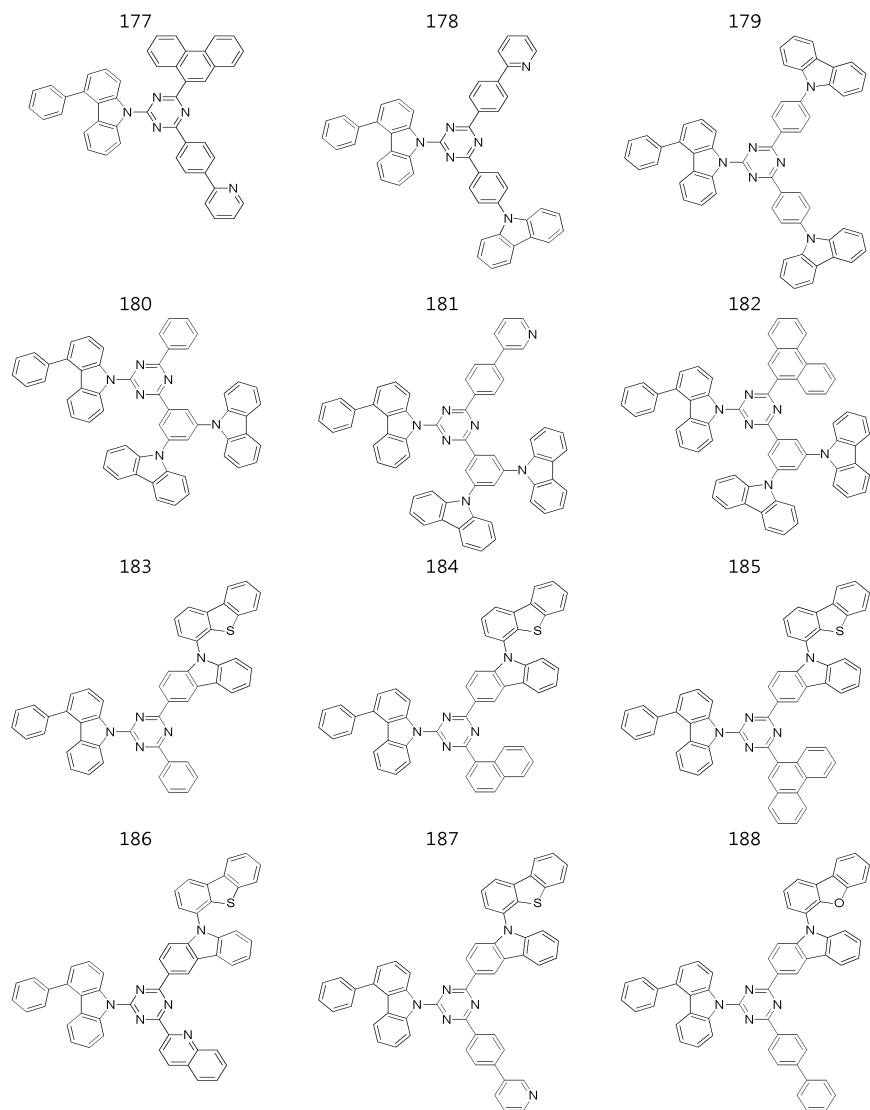
162



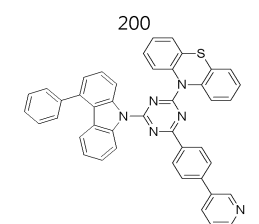
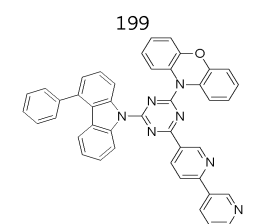
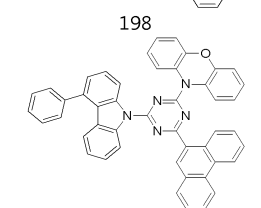
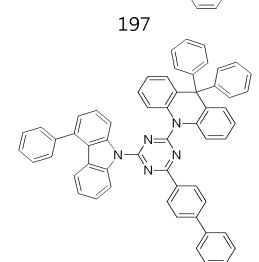
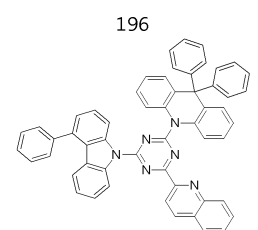
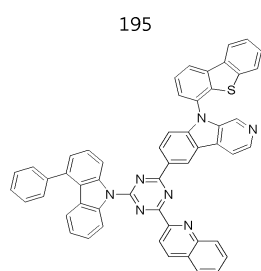
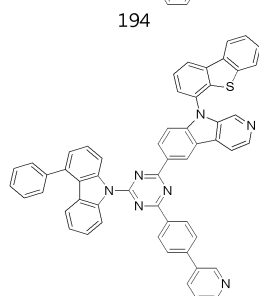
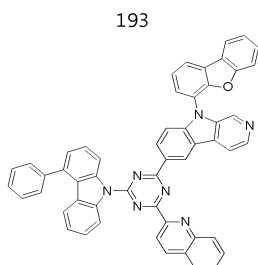
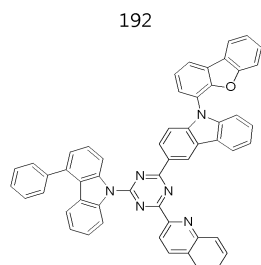
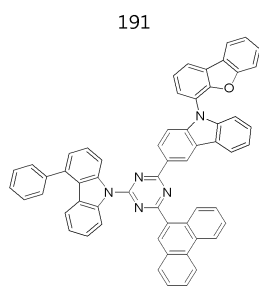
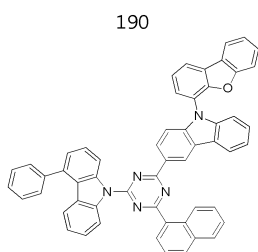
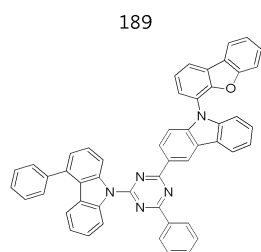
[0057]



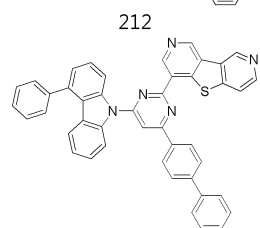
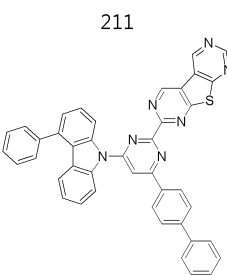
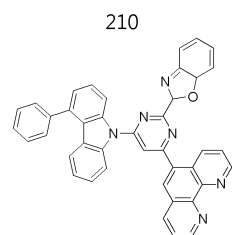
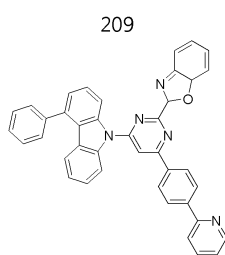
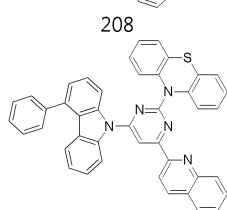
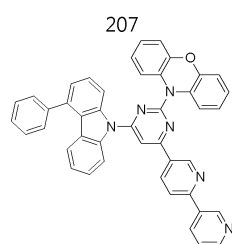
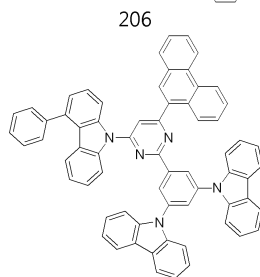
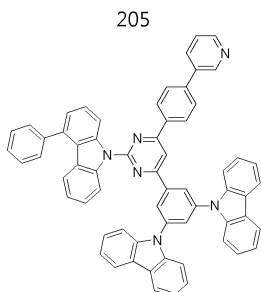
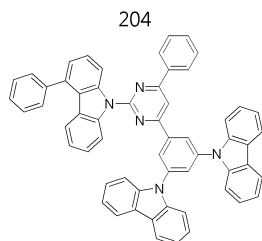
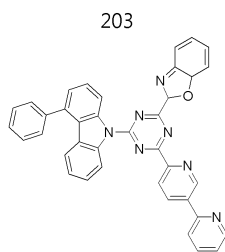
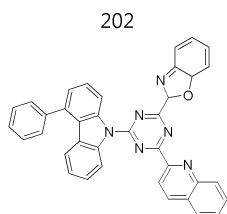
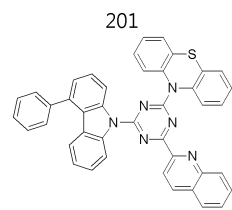
[0058]



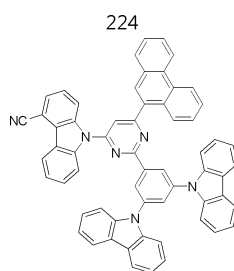
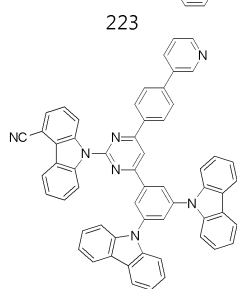
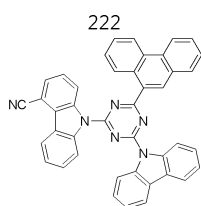
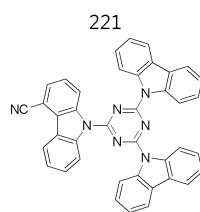
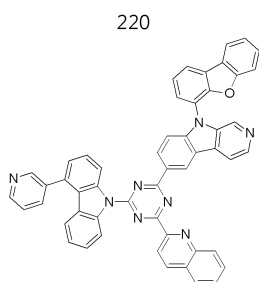
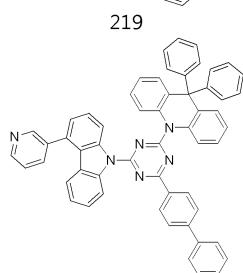
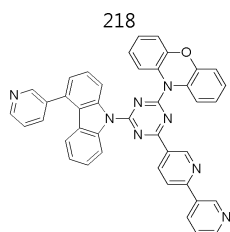
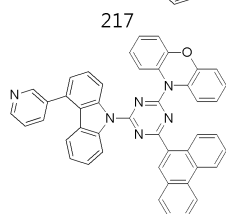
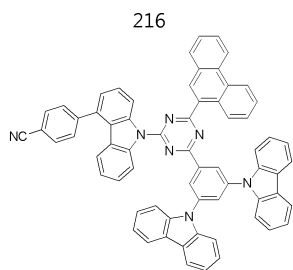
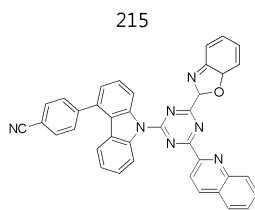
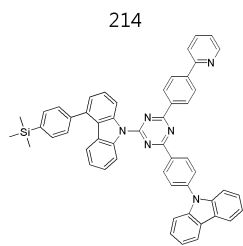
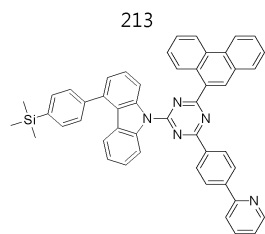
[0059]



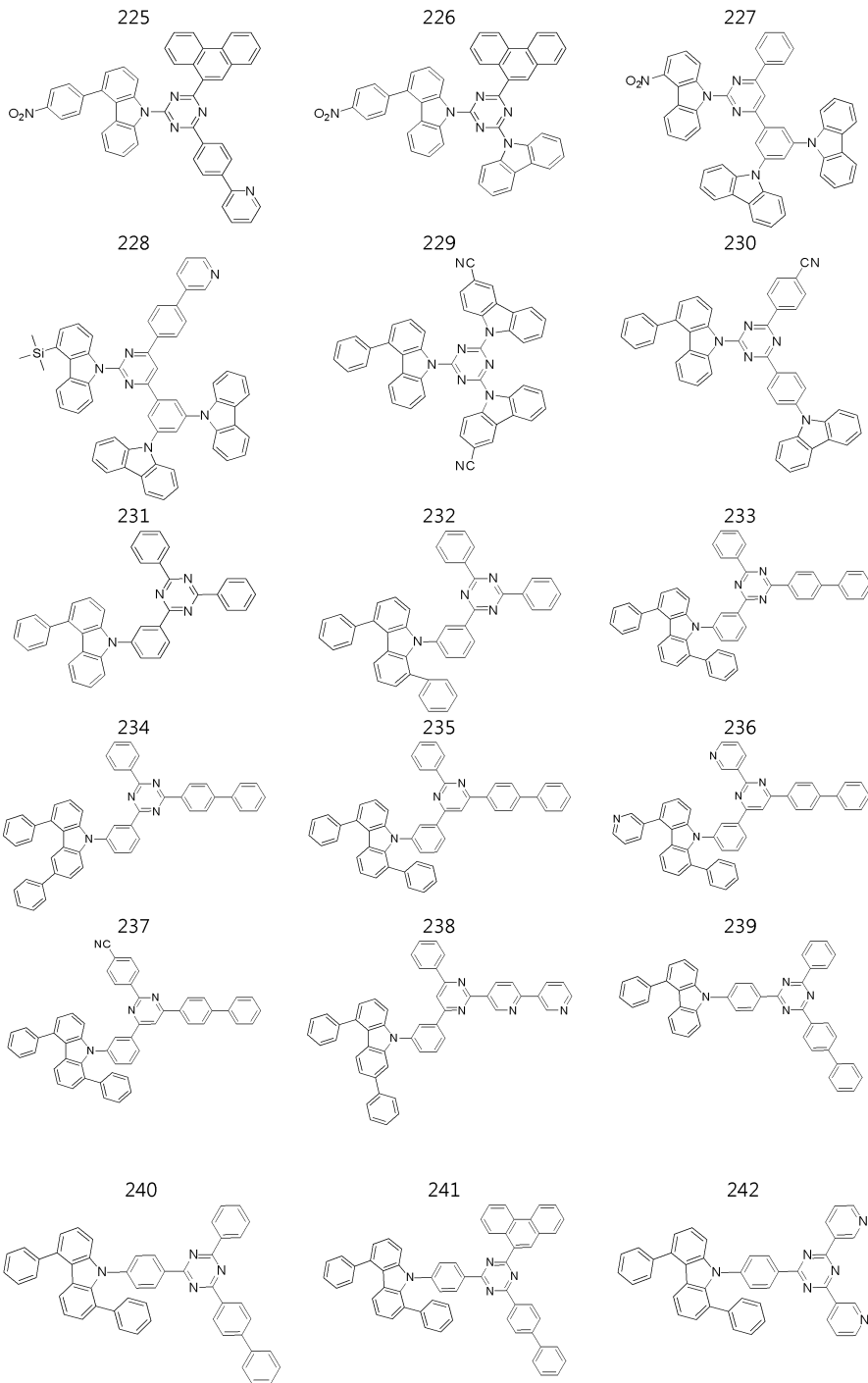
[0060]



[0061]



[0062]



[0063]

[0064]

[0066]

상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 유기발광 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기전계발광소자의 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질, 발광층 물질 및 전자 수송층 물질에 사용되는 치환기를 상기 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 제조할 수 있으며, 특히, 본 발명에 따른 [화학식 I] 또는 [화학식 II]의 화합물을 단독으로 전자수송층 물질로 채용하거나, 전자수송층을 복수층으로 설계한 후에, 종래 전자수송층 물질과 함께 복수의 전자수송층으로 적용할 경우 소자의 발광효율 및 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0068]

본 발명에 따른 유기발광 화합물은 통상의 제조방법에 따라 유기전계발광소자에 적용할 수 있다.

[0069]

본 발명의 하나의 실시예에 따른 유기전계발광소자는 제1 전극과 제2 전극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있으며, 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 소자의 유기물층에 사용한다는 것을 제

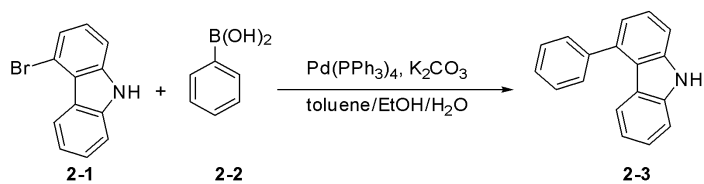
외하고는 통상의 소자의 제조 방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.

- [0071] 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수 또는 더 많은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.
- [0072] 따라서, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에서, 상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 및 전자주입 및 전자수송을 동시에 하는 층 중 1층 이상을 포함할 수 있고, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0074] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 전자 소자의 구조는 도 1 내지 5에 예시되어 있다.
- [0075] 도 1에는 기판(1) 위에 양극(2), 정공주입층(3), 정공수송층(4), 발광층(5), 전자수송층(6) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 상기 정공주입층(3), 정공수송층(4), 발광층(5) 또는 전자수송층(6)에 포함될 수 있으며, 특히, 상기 전자수송층(6)은 제1 전자수송층 및 제2 전자수송층으로 이루어질 수 있으며, 제2 전자수송층은 종래 전자수송 화합물을, 제1 전자수송층은 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0076] 또한, 도 2에는 기판(1) 위에 양극(2), 정공주입층(3), 정공수송층(4), 발광층(5) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 상기 정공주입층(3), 정공수송층(4) 또는 전자수송층(6)에 포함될 수 있으며, 특히, 상기 전자수송층(6)은 제1 전자수송층 및 제2 전자수송층으로 이루어질 수 있으며, 제2 전자수송층은 종래 전자수송 화합물을, 제1 전자수송층은 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0077] 또한, 도 3에는 기판(1) 위에 양극(2), 정공수송층(4), 발광층(5), 전자수송층(6) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 상기 정공수송층(4), 발광층(5) 또는 전자수송층(6)에 포함될 수 있으며, 특히, 상기 전자수송층(6)은 제1 전자수송층 및 제2 전자수송층으로 이루어질 수 있으며, 제2 전자수송층은 종래 전자수송 화합물을, 제1 전자수송층은 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0078] 또한, 도 4에는 기판(1) 위에 양극(2), 발광층(5), 전자수송층(6) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5) 또는 전자수송층(6)에 포함될 수 있으며, 특히, 상기 전자수송층(6)은 제1 전자수송층 및 제2 전자수송층으로 이루어질 수 있으며, 제2 전자수송층은 종래 전자수송 화합물을, 제1 전자수송층은 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0079] 또한, 도 5에는 기판(1) 위에 양극(2), 발광층(5) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5)에 포함될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 상기 전자수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0082] 예컨대, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0083] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전계발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여

증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

- [0084] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금, 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물, ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금, LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, BAlq, 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물, 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자, 스피로(spiro) 화합물, 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적으로 본 발명에 따른 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물일 수 있으며, 또는, 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물, Alq₃를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등일 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 종래의 전자수송 물질을 포함하는 제2 전자수송층과 본 발명에 따른 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 제1 전자수송층으로 하는 복수의 층으로 설계할 수 있다.
- [0090] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0091] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기 전자 소자에서도 유기전계발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.
- [0093] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 화합물의 합성예 및 소자 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 합성예 1 : 화합물 2의 합성

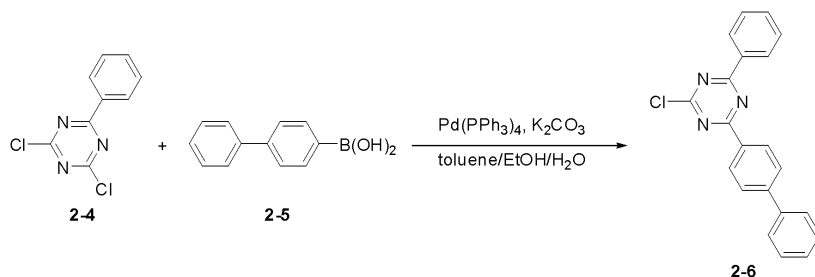
[0096] (1) 중간체 2-3의 합성



[0097]

[0098] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 2-1 (20 g, 81.27 mmol), 화합물 2-2 (10.9 g, 89.40 mmol, sigma aldrich), K₂CO₃ (33.7 g, 243.83 mmol, sigma aldrich)과 Pd(PPh₃)₄ (4.7 g, 4.07 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 톨루엔 400 mL, 에탄올 100 mL와 물 100 mL 를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 300 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터 한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 2-3를 16.8 g (85%) 얻었다. (m/z = 243)

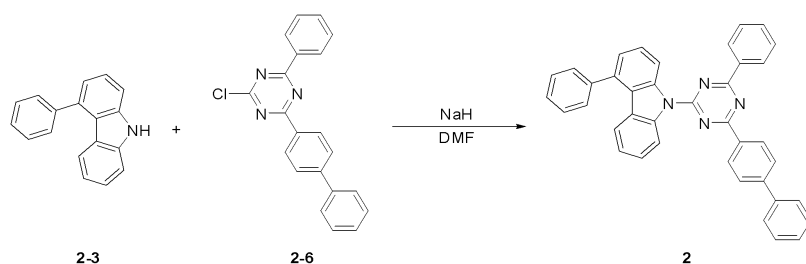
[0100] (2) 중간체 2-6의 합성



[0101]

[0102] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 2-4 (20 g, 88.47 mmol, TCI), 화합물 2-5 (19.27 g, 97.31 mmol, sigma aldrich), K₂CO₃ (36.7 g, 265.54 mmol, sigma aldrich)과 Pd(PPh₃)₄ (5.1 g, 4.41 mmol, sigma aldrich) 를 넣고, 톨루엔 440 mL, 에탄올 110 mL와 물 110 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 20 시간 동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 350 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 2-6를 24.9 g (81.9%) 얻었다. (m/z = 343)

[0104] (3) 화합물 2의 합성



[0105]

[0106] 둥근 바닥플라스크에 중간체 2-3 (15 g, 61.65 mmol)을 넣고 DMF 300 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 0 °C로 냉각한 후 60% NaH (2.96 g, 74 mmol)을 천천히 첨가한다. 첨가가 끝난 후 반응 혼합물을 30분간 교반하여 준 후 중간체 2-6 (23.3 g, 67.77 mmol)을 넣어준다. 전체 반응 혼합물을 상온에서 5 시간동안 교반한다. 반응물에 물을 200 mL 적가하여 반응을 종결시킨 후 DCM 250 mL 반응 혼합물을 추출한다. 추출과정을 2회 진행한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터 한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 2를 25.4 g (74.8%) 얻었다.

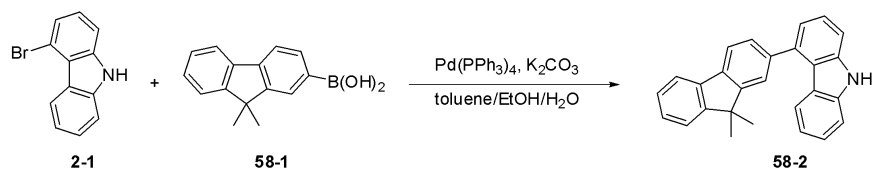
[0107] ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) : δ ppm, 8.55 (1H, dd) 8.28 (2H, dd) 7.94 (1H, dd), 7.85-7.79 (5H, m) 7.61-

7.22 (17H, m)

[0108] LC/MS: $m/z = 551 [(M+1)^+]$

[0110] 합성예 2 : 화합물 58의 합성

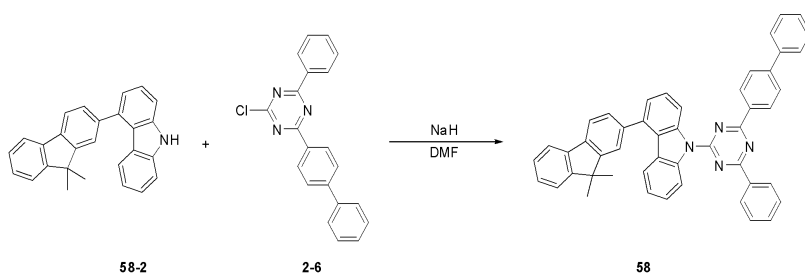
[0111] (1) 중간체 58-2의 합성



[0112]

[0113] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 2-1 (20 g, 81.27 mmol), 화합물 58-1 (21.3 g, 89.46 mmol, sigma aldrich), K_2CO_3 (33.7 g, 243.83 mmol, sigma aldrich) 과 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (4.7 g, 4.07 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 톨루엔 400 mL, 에탄올 100 mL와 물 100 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 300 mL 로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO_4 로 처리 후 필터 한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 58-2를 24.3 g (83.2%) 얻었다. ($m/z = 359$)

[0115] (2) 화합물 58의 합성



[0116]

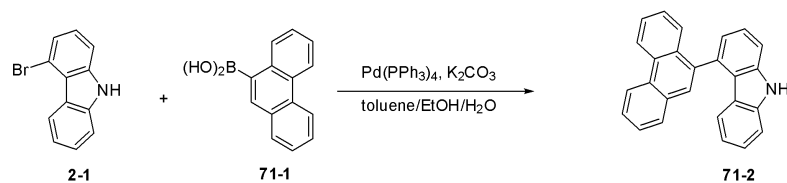
[0117] 둥근 바닥플라스크에 중간체 58-2 (20 g, 55.64 mmol)을 넣고 DMF 280 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 0 °C로 냉각한 후 60% NaH (2.67 g, 66.75 mmol, sigma aldrich)을 천천히 첨가한다. 첨가가 끝난 후 반응 혼합물을 30 분간 교반하여 준 후 중간체 2-6 (21 g, 61.08 mmol)을 넣어준다. 전체 반응 혼합물을 상온에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물에 물을 200 mL 적가하여 반응을 종결시킨 후 DCM 250 mL 반응 혼합물을 추출한다. 추출과정을 2 회 진행한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO_4 로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 58을 28.9 g (77.9%) 얻었다.

[0118] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 8.55 (1H, dd) 8.28 (2H, dd) 7.94 (1H, dd), 7.93 (1H, dd), 7.87-7.77 (5H, m) 7.59-7.41 (12H, m), 7.38-7.25 (6H, m), 1.72 (6H, s)

[0119] LC/MS: $m/z = 667 [(M+1)^+]$

[0121] 합성예 3 : 화합물 71의 합성

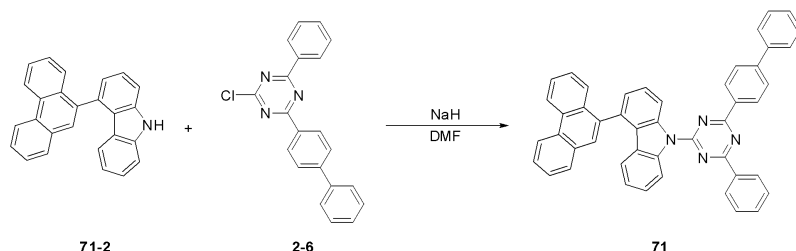
[0122] (1) 중간체 71-2의 합성



[0123]

[0124] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 2-1 (20 g, 81.27 mmol), 화합물 71-1 (19.9 g, 89.62 mmol, sigma aldrich), K₂CO₃ (33.7 g, 243.83 mmol, sigma aldrich) 과 Pd(PPh₃)₄ (4.7 g, 4.07 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 톨루엔 400 mL, 에탄올 100 mL와 물 100 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 300 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 71-2를 23.8 g (85.3%) 얻었다. (m/z = 343)

[0126] (2) 화합물 71의 합성



[0127]

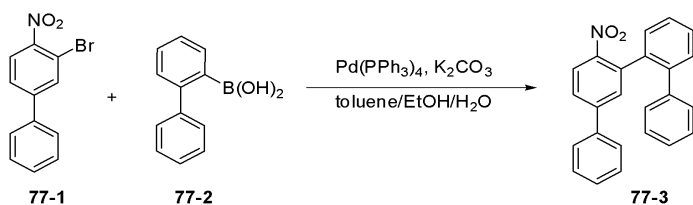
[0128] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 71-2 (20 g, 58.24 mmol)을 넣고 DMF 300 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각한 후 60% NaH (2.8 g, 70 mmol, sigma aldrich)을 천천히 첨가한다. 첨가가 끝난 후 반응 혼합물을 30분 간 교반하여 준 후 중간체 2-6 (22 g, 63.99 mmol)을 넣어준다. 전체 반응 혼합물을 상온에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물에 물을 200 mL 적가하여 반응을 종결시킨 후 DCM 250 mL 반응 혼합물을 추출한다. 추출과정을 2회 진행한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터 한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 71 를 30.2 g (79.7%) 얻었다.

[0129] ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) : δ ppm, 8.93 (2H, d), 8.55 (1H, dd) 8.28 (2H, dd) 8.12 (2H, d), 7.94-7.82 (9H, m) 7.59-7.41 (10H, m), 7.33-7.25 (4H, m)

[0130] LC/MS: m/z= 651 [(M+1)⁺]

[0132] 합성예 4 : 화합물 77의 합성

[0133] (1) 중간체 77-3의 합성

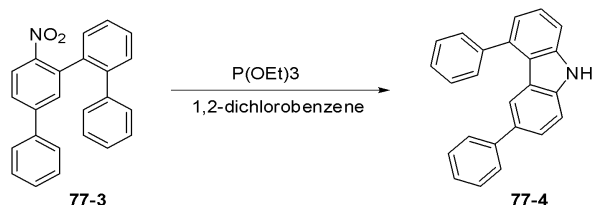


[0134]

[0135] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 77-1 (22.6 g, 81.27 mmol, Yurui), 화합물 77-2 (17.7 g, 89.38 mmol, sigma aldrich), K₂CO₃ (33.7 g, 243.83 mmol, sigma aldrich) 과 Pd(PPh₃)₄ (4.7 g, 4.07 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 톨루엔 400 mL, 에탄올 100 mL와 물 100 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 5 시간 동안 교반한다.

반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 300 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 77-3를 21.3 g (81.9%) 얻었다. (m/z = 351)

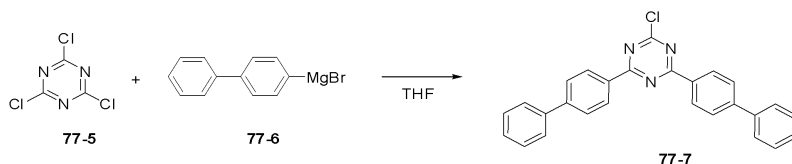
[0137] (2) 중간체 77-4의 합성



[0138]

[0139] 둥근 바닥플라스크에 중간체 77-3 (21.3 g, 66.69 mmol) 넣고, 1,2-디클로로벤젠 150 mL와 트리에틸포스파이트 150 mL 를 넣는다. 반응 혼합물을 20 시간 동안 환류 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 남은 1,2-디클로로벤젠 150 mL와 트리에틸포스파이트 감압증류로 제거한다. 얻어진 고체를 클로로포름에 녹인 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 77-4를 13.8 g (64.8%) 얻었다. (m/z = 319)

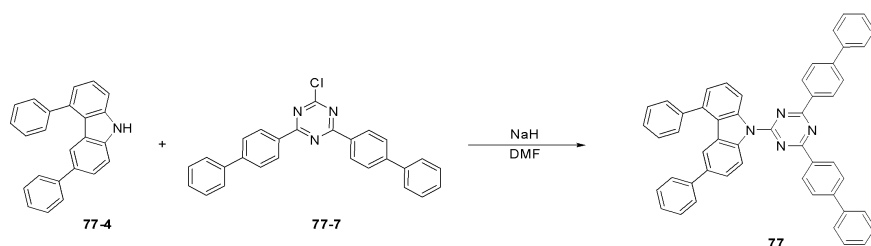
[0141] (3) 중간체 77-7의 합성



[0142]

[0143] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 77-5 (20 g, 108.45 mmol, sigma aldrich) 넣고 THF 550 mL 를 넣는다. 반응 혼합물을 0 °C로 냉각한 후 화합물 77-6 (0.5 g, 478 mL)를 천천히 적가한다. 적가가 완료되면 반응 온도를 상온으로 올리고 24시간동안 교반한다. 반응물을 얼음물 350 mL를 첨가하고 EtOAc 500 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 77-7를 19.2 g (42.2%) 얻었다. (m/z = 419)

[0145] (4) 화합물 77의 합성



[0146]

[0147] 둥근 바닥플라스크에 중간체 77-4 (10 g, 31.31 mmol)을 넣고 DMF 150 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 0 °C로 냉각한 후 60% NaH (1.5 g, 37.5 mmol, sigma aldrich)을 천천히 첨가한다. 첨가가 끝난 후 반응 혼합물을 30분 간 교반하여 준 후 중간체 77-7 (14.46 g, 34.44 mmol)을 넣어준다. 전체 반응 혼합물을 상온에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물에 물을 100 mL 적가하여 반응을 종결시킨 후 DCM 150 mL 반응 혼합물을 추출한다. 추출과정을 2회 진행한다. 추출된 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 77을 17.6 g (80%) 얻었다.

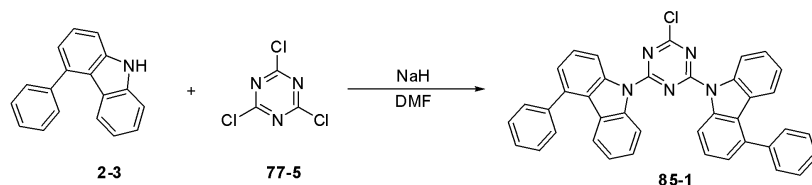
[0148] 1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$) : δ ppm, 8.18 (1H, dd), 8.00 (1H, d), 7.85 (4H, d), 7.79 (3H, d), 7.71 (1H, d),

7.59 (1H, d) 7.52-7.41 (20H, m), 7.25 (4H, d)

[0149] LC/MS: $m/z = 703 [(M+1)^+]$

[0151] 합성예 5 : 화합물 85의 합성

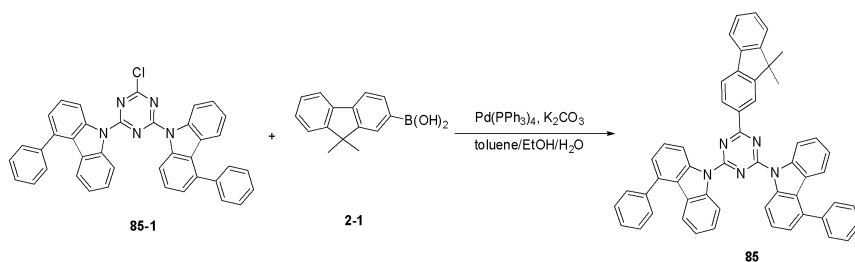
[0152] (1) 중간체 85-1의 합성



[0153]

[0154] 둥근 바닥플라스크에 중간체 2-3 (55.4 g, 227.70 mmol)을 넣고 DMF 1.2 L를 넣는다. 반응 혼합물을 0 °C로 냉각한 후 60% NaH (10.9 g, 275.5 mmol, sigma aldrich)을 천천히 첨가한다. 첨가가 끝난 후 반응 혼합물을 30 분간 교반하여 준 후 화합물 77-5 (20 g, 108.45 mmol, sigma aldrich)을 넣어준다. 전체 반응 혼합물을 상온에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물에 물을 1 L 적가하여 반응을 종결시킨 후 DCM 1 L 반응 혼합물을 추출한다. 추출과정을 2회 진행한다. 추출된 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 85-1을 38.2 g (58.9%) 얻었다. ($m/z = 598$)

[0156] (2) 화합물 85의 합성



[0157]

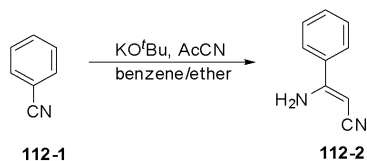
[0158] 둥근 바닥플라스크에 중간체 85-1 (30 g, 50.16 mmol), 화합물 58-1 (13.2 g, 55.44 mmol), K_2CO_3 (20.8 g, 150.5 mmol, sigma aldrich) 과 $Pd(PPh_3)_4$ (2.9 g, 2.51 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 톨루엔 240 mL, 에탄올 60 mL와 물 60 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 20 시간 동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 유기층과 물층으로 분리한 후 물층은 DCM 200 mL 로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 85를 32.4 g (85.5%) 얻었다.

[0159] 1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$) : δ ppm, 8.55 (2H, d), 7.94 (3H, dd), 7.87 (1H, dd), 7.79 (7H, m), 7.59-7.25 (18H/m), 1.72 (6H, s)

[0160] LC/MS: $m/z = 756 [(M+1)^+]$

[0162] 합성예 6 : 화합물 112의 합성

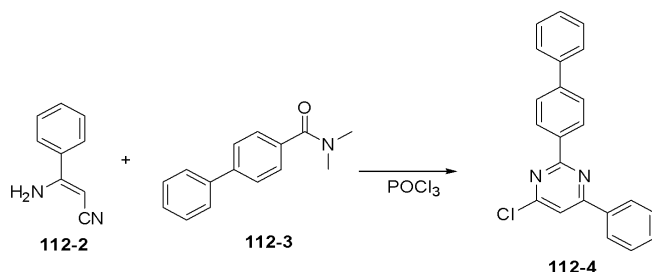
[0163] (1) 중간체 112-2의 합성



[0164]

[0165] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 112-1 (20 g, 193.78 mmol, sigma aldrich), potassium *t*-butoxide (76.1 g, 678.19 mmol, sigma aldrich)와 AcCN (23.9 g, 582.22 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 벤젠 600 mL 넣는다. 반응 혼합물을 20 °C에서 12 시간 동안 교반한다. 반응물에 ether와 2% NaHCO₃를 첨가하였다. 유기층과 물층으로 분리한 후 물층은 EtOAc 200 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 112-2를 13.2 g (47.2%) 얻었다. (m/z = 144)

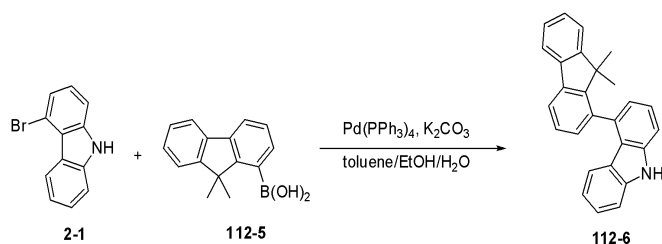
[0167] (2) 중간체 112-4의 합성



[0168]

[0169] 둥근 바닥플라스크에 중간체 112-2 (13.2 g, 91.56 mmol)과 112-3 (22.7 g, 100.76 mmol, Yurui) 을 넣고, POCl₃ 200 mL 넣는다. 반응 혼합물을 5 시간 동안 환류 교반한다. 얼음물에 반응물을 넣어준 뒤 ammonium hydroxide (pH=7)를 첨가하였다. Chloroform과 물로 추출한 후 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 112-4를 20.7 g (65.9%) 얻었다. (m/z = 342)

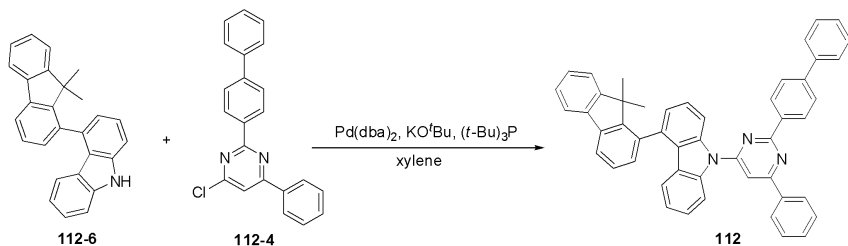
[0171] (3) 중간체 112-6의 합성



[0172]

[0173] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 2-1 (20 g, 81.27 mmol), 화합물 112-5 (21.3 g, 89.46 mmol, yurui), K₂CO₃ (33.7 g, 243.83 mmol, sigma aldrich) 과 Pd(PPh₃)₄ (4.7 g, 4.07 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 톨루엔 400 mL, 에탄올 100 mL와 물 100 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 5 시간동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 300 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터 한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 6-6을 22.1 g (75.7%) 얻었다. (m/z = 359)

[0175] (4) 화합물 112의 합성



[0176]

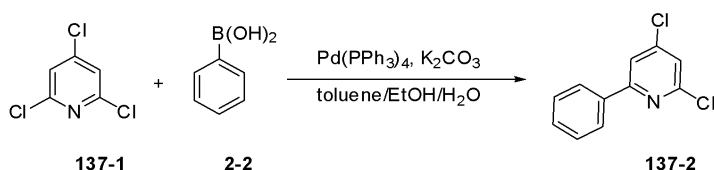
[0177] 둥근 바닥플라스크에 중간체 112-6 (10.5 g, 29.21 mmol), 중간체 112-4 (10.5 g, 30.63 mmol), sodium *t*-butoxide (8.4 g, 87.41 mmol, sigma aldrich), Pd(dba)₂ (0.84 g, 1.46 mmol, sigma aldrich)와 (*t*-Bu)₃P (50%, 1.2 g, 2.97 mmol, sigma aldrich)을 넣고, xylene 150 mL 넣는다. 반응 혼합물을 20 시간 동안 환류 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 100 mL 로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 112를 15.7 g (80.7%) 얻었다.

[0178] ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) : δ ppm, 8.55 (1H, d), 7.94 (1H, d), 7.87-7.79 (7H, m), 7.59-7.51 (9H, m), 7.44-7.25 (10H/m), 7.10 (1H, s), 1.72 (6H, s)

[0179] LC/MS: m/z = 756 [(M+1)⁺]

[0181] 합성예 7 : 화합물 137의 합성

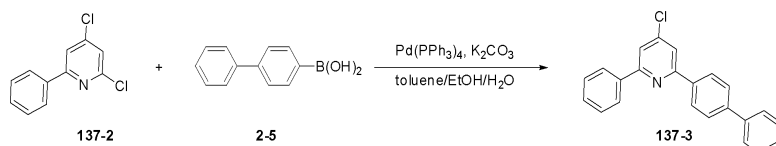
[0182] (1) 중간체 137-2의 합성



[0183]

[0184] 둥근 바닥플라스크에 출발 물질 137-1 (14.8 g, 81.12 mmol, sigma aldrich), 화합물 2-2 (10.9 g, 89.40 mmol, sigma aldrich), K₂CO₃ (33.7 g, 243.83 mmol, sigma Aldrich) 와 Pd(PPh₃)₄ (4.7 g, 4.07 mmol, sigma aldrich) 를 넣고, 톨루엔 400 mL, 에탄올 100 mL와 물 100 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 300 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 137-2를 12.4 g (68.1%) 얻었다. (m/z = 224)

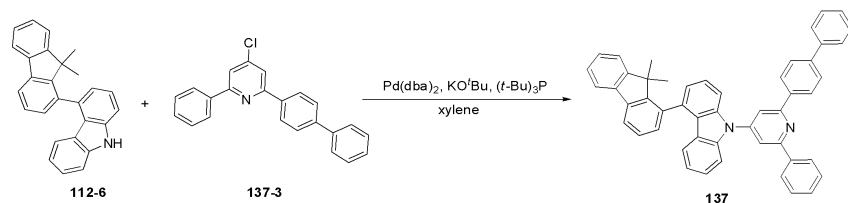
[0186] (2) 중간체 137-3의 합성



[0187]

[0188] 둥근 바닥플라스크에 중간체 137-2 (12.4 g, 55.33 mmol), 화합물 2-5 (12.1 g, 61.1 mmol, sigma aldrich), K₂CO₃ (23 g, 166.41 mmol, sigma aldrich) 과 Pd(PPh₃)₄ (3.2 g, 2.77 mmol, sigma aldrich) 을 넣고, 톨루엔 280 mL, 에탄올 70 mL와 물 70 mL를 넣는다. 반응 혼합물을 100 °C에서 5 시간 동안 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 300 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO₄로 처리 후 필터한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 137-3를 16.7 g (88.4%) 얻었다. (m/z = 341)

[0190] (3) 화합물 137의 합성



[0191]

[0192] 둥근 바닥플라스크에 중간체 112-6 (10.5 g, 29.21 mmol), 중간체 137-3 (10.9 g, 31.88 mmol), sodium *t*-butoxide (8.4 g, 87.41 mmol), Pd(dba)_2 (0.84 g, 1.46 mmol)와 $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (50%, 1.2 g, 2.97 mmol)을 넣고, xylene 150 mL 넣는다. 반응 혼합물을 20 시간 동안 환류 교반한다. 반응물을 상온으로 식힌 후 EtOAc 100 mL로 2 번 추출한다. 추출된 유기층은 무수 MgSO_4 로 처리 후 필터 한다. 걸러진 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 137를 15.2 g (80.3%) 얻었다.

[0193] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 8.81 (2H, d), 8.55 (1H, d), 8.30 (2H, d), 7.94 (1H, d), 7.88-7.79 (5H, m), 7.59-7.51 (9H, m), 7.44-7.25 (8H/m), 7.10 (2H, s) 1.72 (6H, s)

[0194] LC/MS: m/z = 665 $[(M+1)^+]$

[0196] 소자 실시예

[0197] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ 의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

[0199] 소자 실시예 1 내지 11

[0200] 본 발명에 따른 [화학식 I] 또는 [화학식 II]로 구현되는 화합물을 제1 전자수송층의 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0201] ITO / 정공주입층(HAT_CN 5 nm) / 정공수송층(a-NPB 100 nm) / 발광층 (20 nm) / 제1 전자수송층(15 nm) / 제2 전자수송층 (201:Liq 15 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

[0203] ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 [HAT_CN]을 이용하여 정공주입층의 두께를 5 nm로 진공 열증착 방법으로 형성하고, 이후 정공수송층을 a-NPB를 사용하여 성막하였고, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 제1 전자수송층은 본 발명으로 구현되는 화학식 2, 17, 32, 58, 71, 77, 85, 97, 112, 137, 144 를 사용하여 15 nm의 두께로 성막하였다. 추가로 제2 전자수송층(하기 [201] 화합물 Liq 50% 도핑) 15 nm 및 LiF 1nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0205] 소자 비교예 1

[0206] 소자 비교예 1를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 제1 전자수송층을 사용하지 않는 것을 제외하고 동일하게 제작하였다.

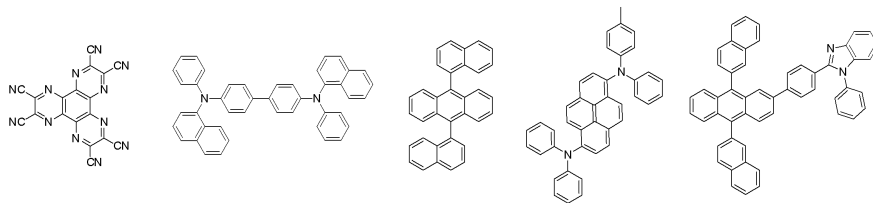
[0208] 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 11의 발광 특성

[0209] 상기 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 1]과 같다.

표 1

실시예	전자수송층1	V	cd/A	QE(%)	CIE _x	CIE _y
1	화학식 2	4.24	7.09	5.64	0.144	0.154
2	화학식 17	4.22	7.18	5.66	0.145	0.155
3	화학식 32	4.23	7.20	5.61	0.144	0.155
4	화학식 58	4.25	7.13	5.66	0.145	0.155
5	화학식 71	4.22	7.25	5.75	0.145	0.154
6	화학식 77	4.24	7.12	5.62	0.144	0.154
7	화학식 85	4.23	7.14	5.68	0.145	0.155
8	화학식 97	4.24	7.13	5.64	0.144	0.154
9	화학식 112	4.22	7.23	5.72	0.145	0.155
10	화학식 137	4.25	7.11	5.65	0.146	0.154
11	화학식 144	4.24	7.12	5.60	0.145	0.156
비교예	사용안함	4.24	5.2	4.6	0.147	0.156

[0211] 상기 [표 1]에 나타난 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 제1 전자수송층으로 하여 소자에 적용한 경우, 종래 소자(비교예)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

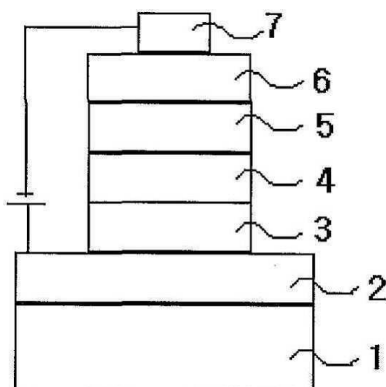


[0212]

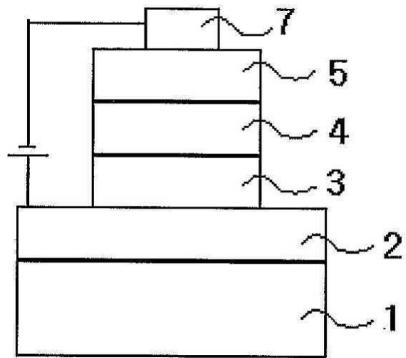
[0213] [HAT_CN] [α-NPB] [BH1] [BD1] [201]

도면

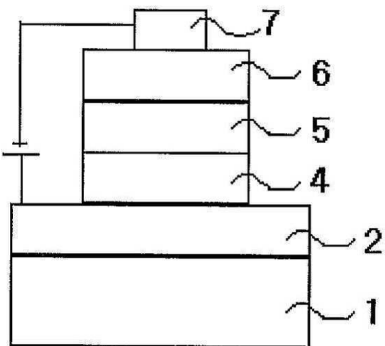
도면1



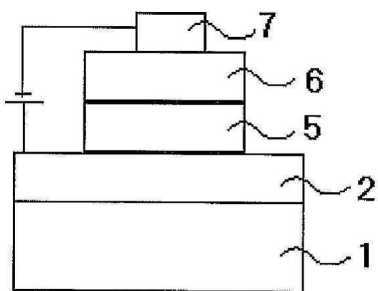
도면2



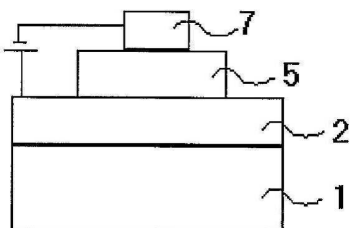
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	有机发光化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020180063708A	公开(公告)日	2018-06-12
申请号	KR1020160163810	申请日	2016-12-02
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
申请(专利权)人(译)	(注) 皮恩扎HI TECH		
[标]发明人	HYUN SEO YONG 현서용 JUNG SUNG OUK 정성욱 KIM DONG WON 김동원 IK HWAN KIM 김익환		
发明人	현서용 정성욱 김동원 김익환		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/508 H01L51/5088 H01L51/5056 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式 (I) 或 (II) 表示的有机发光化合物，当其用作电子传输层的电子传输材料时，可以实现量子效率和发光效率特性优异的有机电致发光器件。。 配方I] [公式II]

