



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월21일
(11) 등록번호 10-1376860
(24) 등록일자 2014년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 9/94 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0144708
(22) 출원일자 2011년12월28일
심사청구일자 2011년12월28일
(65) 공개번호 10-2013-0076207
(43) 공개일자 2013년07월08일
(56) 선행기술조사문헌
CN101412735 A
CN1986554 A
JP2005023052 A
US20100022728 A1

(73) 특허권자
주식회사 두산
서울특별시 중구 장충단로 275 (을지로6가)
(72) 발명자
연규만
경기 수원시 영통구 영통로200번길 239, 102동 1404호 (영통동, 영통이-편한세상)
최태진
경기 화성시 메타폴리스로 22, 305동 1705호 (반송동, 시범다운마을다숲캐슬아파트)
김동연
경기도 화성시 봉담읍 동화북길43번길 11
(74) 대리인
특허법인한벗

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 비스무트 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

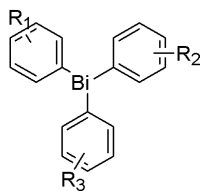
본 발명은 발광능, 정공 수송능, 전자 수송능 등이 우수한 신규의 비스무트 화합물 및 이를 하나 이상의 유기물 층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서,

R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $-NR_aR_b$, $-P(=O)R_cR_d$, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

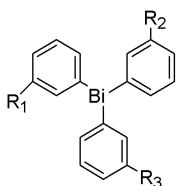
여기서 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기 및 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

다만, R_1 , R_2 및 R_3 가 모두 아자인돌기인 경우는 제외한다.

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

<화학식 2>



R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $-NR_aR_b$, $-P(=O)R_cR_d$, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

여기서 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기 및 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 $-NR_aR_b$ 이거나, 인접한 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는

기이며,

다만, R_1 , R_2 및 R_3 가 모두 아자인돌기인 경우는 제외하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

(i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,

상기 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 화합물은 발광층, 전자 수송층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 비스무트 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 발광능, 정공 수송능, 전자 수송능 등이 우수한 신규의 비스무트 화합물 및 이를 하나 이상의 유기물층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescent device) (이하, 유기 EL 소자라 함)는 통상 양극과 음극 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 EL 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL) 등을 포함할 수 있다.

[0003] 이러한 유기 EL 소자의 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0004] 유기 EL 소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자내 유기물층을 이루는 물질, 즉 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 발광 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 한다. 그러나, 지금까지 안정하고 효율적인 유기 EL 소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

[0005] 국제공개특허 제WO 2010/085709호, 제WO 2010/055065호, 대한민국공개 제2011-0043470호 등에는 비스무트 화합물의 다양한 용도에 관해 개시하고 있는데, 이들 어디에도 비스무트 화합물을 유기 EL 소자로의 적용과 이러한 적용을 위한 화학 구조에 관해서는 아무런 개시가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제공개 WO 2010/085709
(특허문헌 0002) 국제공개 WO 2010/055065
(특허문헌 0003) 대한민국공개 10-2011-0043470

발명의 내용

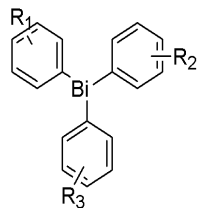
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 발광효율, 구동전압, 열적/전기화학적 안정성, 수명 등의 특성을 향상시킬 수 있는 비스무트 화합물 및 이를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0009]

[0010] 상기 식에서,

[0011] R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $-NR_aR_b$, $-P(=O)R_cR_d$, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며, 여기서 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기 및 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

[0012] 본 발명은 또한 (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 우수한 발광능, 전자 수송능 및 정공 수송능을 가지고 있어, 이를 포함하는 유기 EL 소자는 발광성능, 구동전압, 수명, 색순도 등의 특성이 크게 향상될 수 있어 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 비스무트 화합물은 비스무트에 세 개의 페닐이 연결된 모핵 구조에 다양한 치환체, 특히 N-함유 헤테로환, 방향족 고리 등을 연결함으로써 충분히 높은 삼중항 에너지 레벨을 달성하여 인광특성을 개선함과 동시에 전자(electron) 및/또는 정공(hole) 수송 능력, 발광효율, 구동전압, 수명 특성 등에서 개선된 효능을 달성할 수 있다.

[0015] 본 발명의 화합물은 화학식 1로 표시된 구조를 가진다.

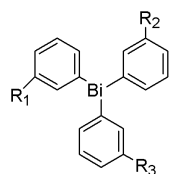
[0016] 화학식 1에서, R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $-NR_aR_b$, $-P(=O)R_cR_d$, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 인접하는 기들은 서로 결합하여 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방

향족 고리를 형성할 수 있다. 여기서, R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기 및 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 인접하는 기들은 서로 결합하여 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 삼중항 에너지 레벨을 고려했을 때 R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 $-NR_aR_b$ 일 수 있다. 이들 작용기는 인접한 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수도 있다.

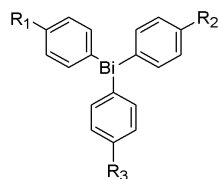
[0018] 또한, 높은 삼중항 에너지 레벨을 달성하기 위해 R_1 내지 R_3 은, 하기 화학식 2 또는 3으로 표시된 바와 같이, 페닐의 메타(meta) 또는 파라(para) 위치에 존재하는 것이 바람직하다.

화학식 2



[0019]

화학식 3



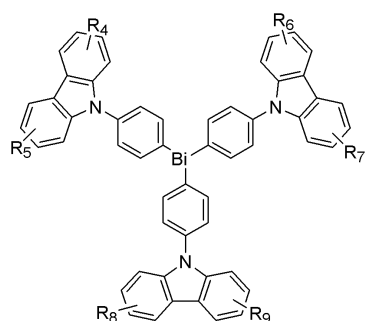
[0020]

[0021] 상기 식에서, R_1 내지 R_3 은 앞서 정의한 바와 같다.

[0022] R_1 내지 R_3 , R_a 내지 R_d 는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_8$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 8의 헤테로아릴기, $C_3\sim C_{10}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 10의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 추가적으로 치환될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

화학식 4



[0024]

[0025] 상기 식에서, R_4 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 의

알킬닐기, C₆~C₈의 아릴기, 핵원자수 5 내지 8의 헤테로아릴기, C₃~C₁₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 10의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.

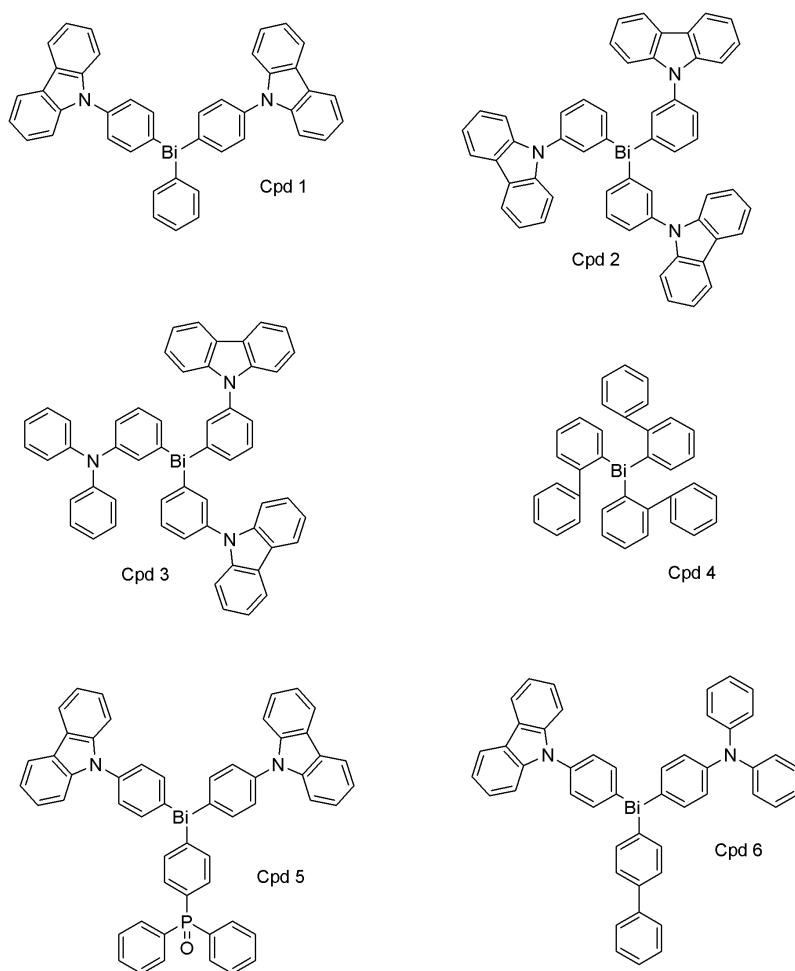
[0026] 본 발명에서 사용된 "비치환된 알킬"은 탄소수 1 내지 40(10)의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소이며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 포함한다.

[0027] "비치환된 아릴"은 단독 고리 혹은 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 40(8)의 방향족 부위를 의미한다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있다.

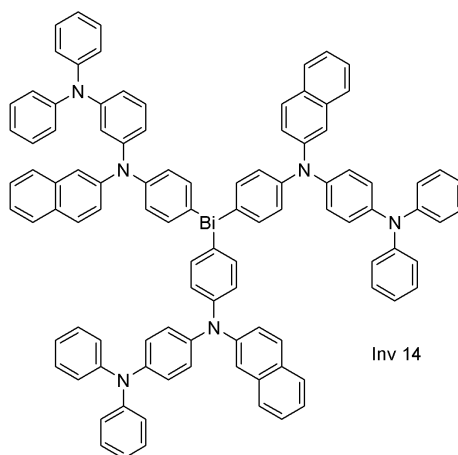
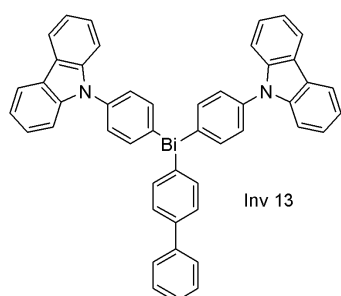
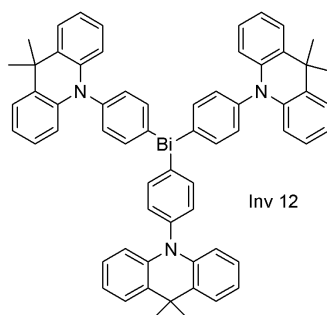
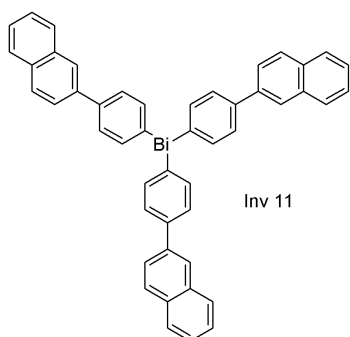
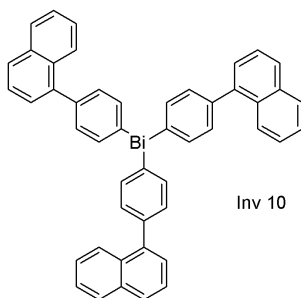
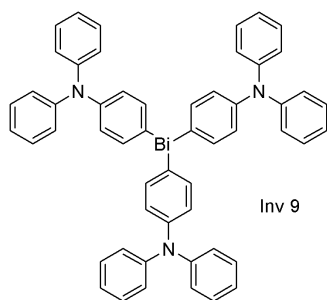
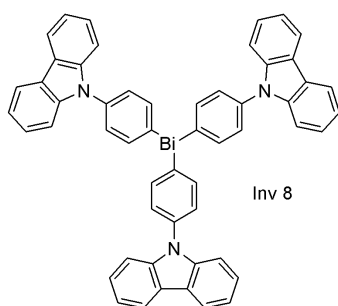
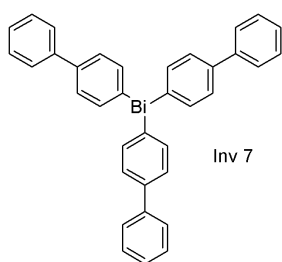
[0028] "비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 40(8)의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있고, 나아가 지방족 고리 또는 방향족 고리와의 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다.

[0029] "축합(fused) 고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

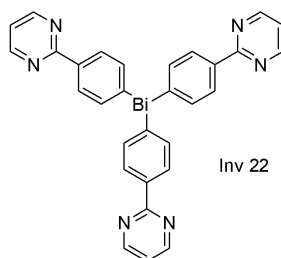
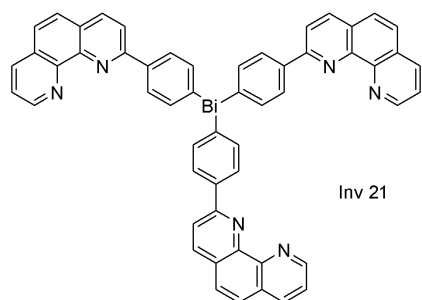
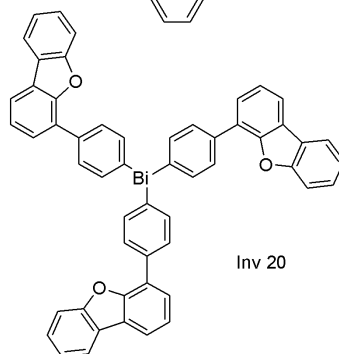
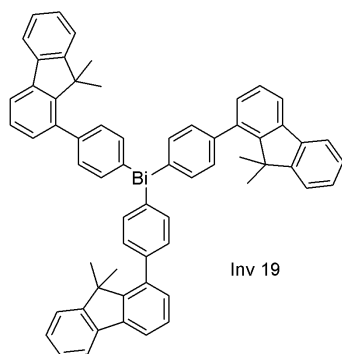
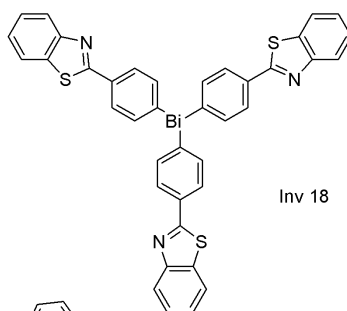
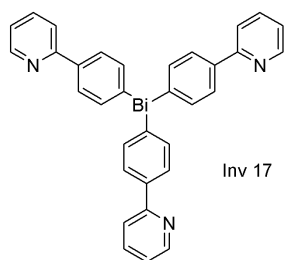
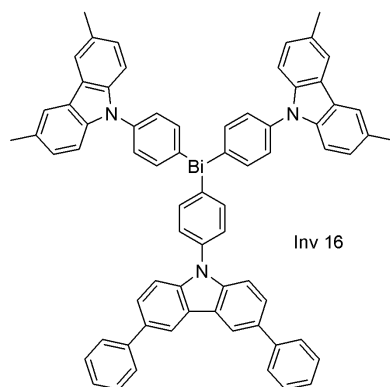
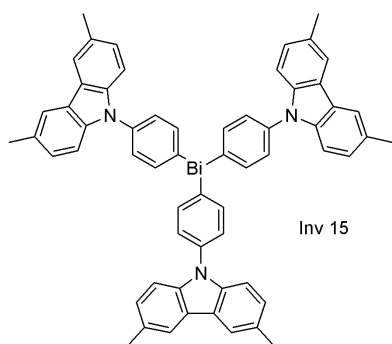
[0030] 하기 화합물들은 본 발명의 화학식 1의 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화학식 1의 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.



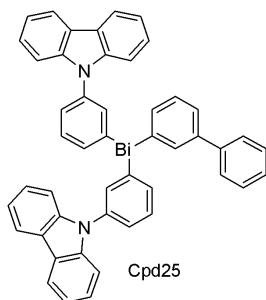
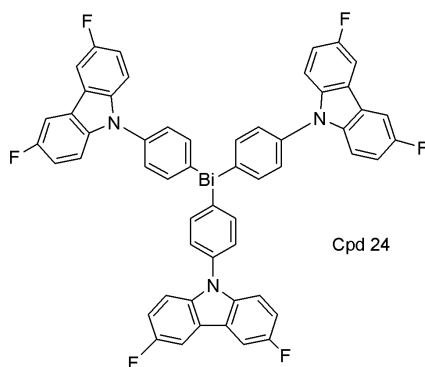
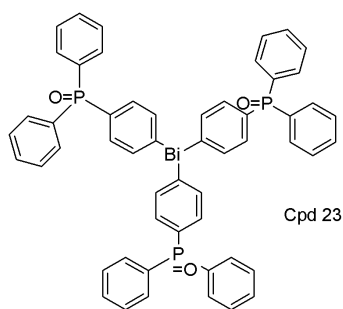
[0031]



[0032]



[0033]



[0034]

[0035]

본 발명은 또한 (i) 양극(anode); (ii) 음극(cathode); 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있다.

[0036]

바람직하게는, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 발광층, 정공수송층 및/또는 전자수송층일 수 있다.

[0037]

본 발명의 유기 EL 소자 구조는 전극간에 유기물층을 1층 또는 2층 이상 적층한 구조이며, 예를 들면 (i) 양극, 발광층, 음극, (ii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극, (iii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 음극등의 구조를 들 수 있다.

[0038]

또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수 있다.

[0039]

본 발명에 따른 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 진공증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

[0040]

본 발명에 따른 유기 EL 소자는 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0041]

예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

[0042]

양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0043]

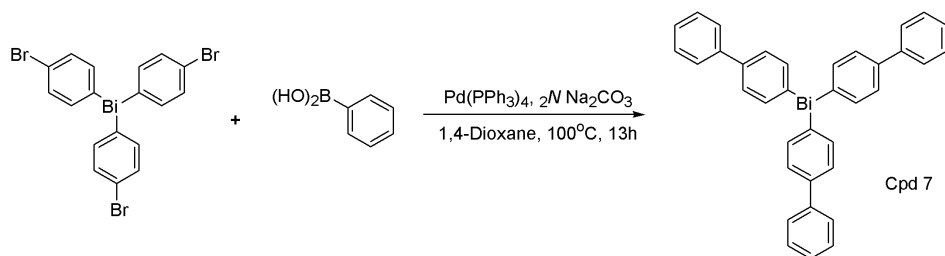
음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0044]

또한, 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[0045] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0046] **[합성예 1] Cpd 7(Tribiphenyl-4-ylbismuthine)의 합성**

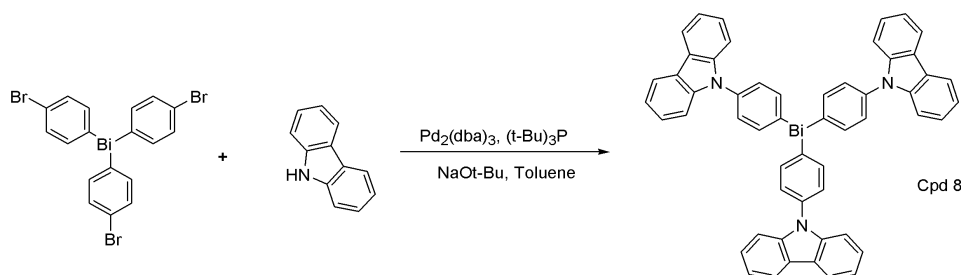


[0047]

[0048] Tris(4-bromophenyl)bismuthine (10g, 14.77mmol), phenylboronic acid (6.5g, 53.3mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.85g, 0.74mmol)을 플라스크에 넣고 2N Na₂CO₃ 포화 수용액 133 ml와 1,4-dioxane 150 ml를 넣어 녹인 후 13 시간 동안 가열 교반하였다.

[0049] 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 Cpd 7(7.9g, 수율 80%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:668.192

[0050] **[합성예 2] Cpd 8(Tris(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)bismuthine)의 합성**

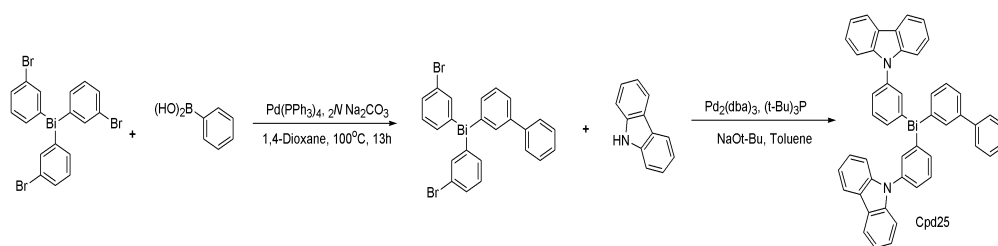


[0051]

[0052] Tris(4-bromophenyl)bismuthine (10g, 14.77mmol)과 carbazole (8.9g, 53.17mmol)을 톨루엔 150 ml에 녹인 다음 Pd₂(dba)₃ (0.7g, 0.74mmol)을 질소하에 투입하였다. 이후, NaOt-Bu-t (4.2g, 44.31mmol)을 넣고, (t-Bu)₃P (0.8 ml, 0.8mmol)을 상기 반응액에 투입한 다음 혼합물을 5시간 동안 환류 교반하였다.

[0053] TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 Cpd 8(13.8g, 수율 70%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:935.271

[0054] **[합성예 3] Cpd 25(9,9'-(3,3'-(biphenyl-3-ylbismuthinediyl)bis(3,1-phenylene))bis(9H-carbazole))의 합성**



[0055]

[0056] **<단계 1> biphenyl-3-ylbis(3-bromophenyl)bismuthine의 합성**

[0057] Tris(3-bromophenyl)bismuthine (10g, 14.77mmol), phenylboronic acid (1.8g, 14.77mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.85g, 0.74mmol)을 플라스크에 넣고 2N Na_2CO_3 포화 수용액 44 mL와 1,4-dioxane 140 mL를 넣어 녹인 후 13시간 동안 가열교반하였다.

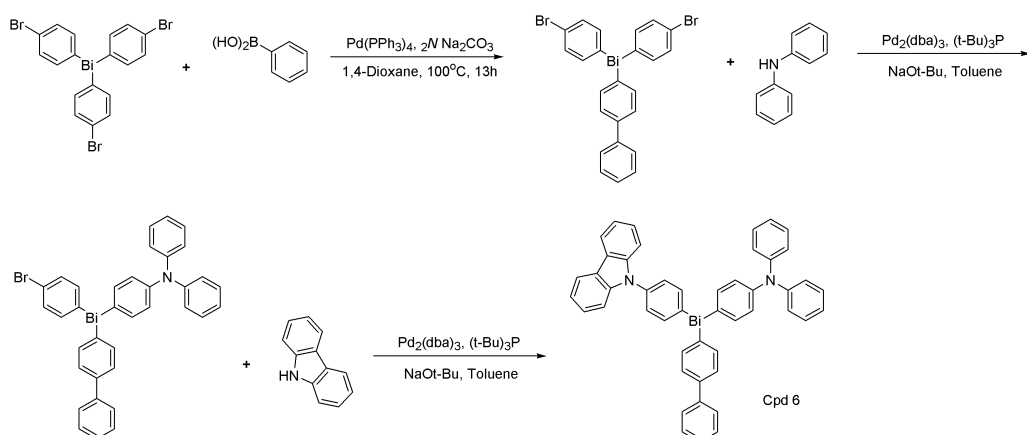
[0058] 반응 종료 후 증류수를 투여하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(7.4g, 수율 75%)을 얻었다. HRMS $[\text{M}]^+$:671.950

[0059] <단계 2> 9,9'-(3,3'-(biphenyl-3-ylbismuthinediyl)bis(3,1-phenylene))bis(9H-carbazole)의 합성

[0060] 상기 <단계 1>에서 얻은 biphenyl-3-ylbis(3-bromophenyl)bismuthine (7g, 10.38mmol)과 carbazole(4.2g, 24.92mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 다음 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.5g, 0.52mmol)을 질소하에 투입하였다. 이후, NaOBu-t (4g, 41.61mmol)을 넣고, $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (0.52 mL, 0.52mmol)을 투입한 다음 반응혼합물을 5시간 동안 환류 교반하였다.

[0061] TLC로 확인하여 반응이 종결되면 반응액을 상온으로 식힌 다음, 증류수를 투여하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(6.1g, 수율 70%)을 얻었다. HRMS $[\text{M}]^+$:846.245

[0062] **[합성예 4] Cpd 6 (4-((4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)(biphenyl-4-yl)bismuthino)-N,N-diphenylbenzenamine)의 합성**



[0063]

[0064] <단계 1> Biphenyl-4-ylbis(4-bromophenyl)bismuthine의 합성

[0065] Tris(4-bromophenyl)bismuthine(10g, 14.77mmol), phenylboronic acid (1.8g, 14.77mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.85g, 0.74mmol)을 플라스크에 넣고 2N Na_2CO_3 포화 수용액 44 mL와 1,4-dioxane 140 mL를 넣어 녹인 후 13시간 동안 가열교반하였다.

[0066] 반응 종료 후 증류수를 투여하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(7.4g, 수율 75%)을 얻었다. HRMS $[\text{M}]^+$:671.950

[0067] <단계 2> 4-(biphenyl-4-yl(4-bromophenyl)bismuthino)-N,N-diphenylbenzenamine의 합성

[0068] 상기 <단계 1>에서 얻은 biphenyl-4-ylbis(4-bromophenyl)bismuthine (7g, 10.38mmol)과 diphenylamine (1.75g, 10.38mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 다음 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.5g, 0.52mmol)을 질소하에 투입하였다. 이후, NaOBu-t (2g, 20.76mmol)을 넣고, $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (0.52 mL, 0.52mmol)을 투입한 다음 반응혼합물을 5시간 동안 환류

교반하였다.

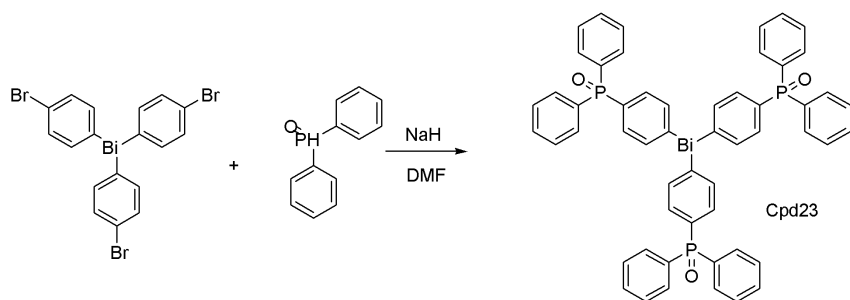
[0069] TLC로 확인하여 반응이 종결되면 반응액을 상온으로 식힌 다음, 증류수를 투여하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 (4.0g, 수율 50%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:761.113

[0070] <단계 3> 4-((4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)(biphenyl-4-yl)bismuthino)-N,N-diphenylbenzenamine 의 합성

[0071] 상기 <단계 2>에서 얻은 4-(biphenyl-4-yl(4-bromophenyl)bismuthino)-N,N-diphenylbenzenamine (4g, 5.25mmol)과 carbazole (1.0g, 5.98mmol)을 톨루엔 50 ml에 녹인 다음 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.25g, 0.26mmol)을 질소하에 투입하였다. 이후, NaOBu-t (1g, 10.50mmol)을 넣고, $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (0.26 ml, 0.26mmol)을 투입한 다음 반응혼합물을 5시간 동안 환류 교반하였다.

[0072] TLC로 확인하여 반응이 종결되면 반응액을 상온으로 식힌 다음, 증류수를 투여하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(3.1g, 수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:848.260

[0073] [합성예 5] Cpd 23 (tris(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)bismuthine)의 합성



[0074]

[0075] Diphenylphosphineoxide(6.7g, 33.0mmol)을 40ml DMF에 녹인 후 NaH (1.3g, 33.0mmol)을 넣고, Tris(4-bromophenyl)bismuthine (3.4g, 5.0mmol)을 넣은 다음 140°C 에서 12시간 동안 교반하였다.

[0076] 반응이 끝나면 온도를 상온으로 낮추고 1N HCl 로 반응을 quenching한 다음 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 얻어진 유기층을 NaHCO_3 로 씻어주고 Na_2SO_4 로 건조시킨 다음 감압증류하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(1.3g, 수율 25%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:1040.215

[0077] [합성예 6] Cpd 2 (tris(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0078] Tris(4-bromophenyl)bismuthine 대신 tris(3-bromophenyl)bismuthine을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 2와 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 75%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:935.271

[0079] [합성예 7] Cpd 9 (4,4',4''-bismuthinetriyltris(N,N-diphenylbenzenamine))의 합성

[0080] Carbazole 대신 diphenylamine 을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 2와 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 (수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:941.318

[0081] [합성예 8] Cpd 10 (tris(4-(naphthalen-1-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0082] Phenylboronic acid 대신 1-naphthylboronic acid 을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1와 동일한 과정을 수

행하여 표제 화합물(수율 84%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:818.239

[0083] [합성예 9] Cpd 11 (tris(4-(naphthalen-2-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0084] Phenylboronic acid 대신 2-naphthylboronic acid 를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1와 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 81%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:818.239

[0085] [합성예 10] Cpd 12 (tris(4-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0086] Carbazole 대신 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 2와 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 72%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:1061.412

[0087] [합성예 11] Cpd 13 (9,9'-(4,4'-(biphenyl-4-ylbismuthinediyl)bis(4,1-phenylene))bis(9H-carbazole))의 합성

[0088] Tris(3-bromophenyl)bismuthine 대신 tris(4-bromophenyl)bismuthine를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 3과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 45%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:846.245

[0089] [합성예 12] Cpd 17 (tris(4-(pyridin-2-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0090] Phenylboronic acid 대신 pyridin-2-ylboronic acid를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 80%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:671.177

[0091] [합성예 13] Cpd 18 (tris(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0092] Phenylboronic acid 대신 benzo[d]thiazol-2-ylboronic acid를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:839.094

[0093] [합성예 14] Cpd 19 (tris(4-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-1-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0094] Phenylboronic acid 대신 9,9-dimethyl-9H-fluoren-1-ylboronic acid를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:1016.379

[0095] [합성예 15] Cpd 22 (tris(4-(pyrimidin-2-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0096] Phenylboronic acid 대신 pyrimidin-2-ylboronic acid를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 79%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:674.163

[0097] [합성예 16] Cpd 24 (tris(4-(3,6-difluoro-9H-carbazol-9-yl)phenyl)bismuthine)의 합성

[0098] Carbazole 대신 3,6-difluoro-9H-carbazole를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 2와 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물(수율 80%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:1043.215

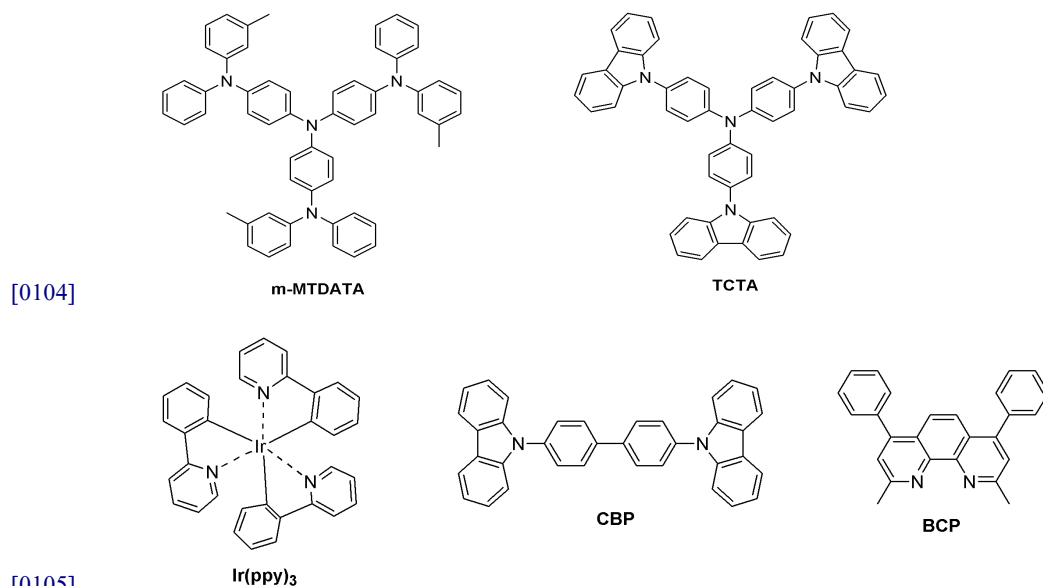
[0099] [실시예 1 ~ 14] 녹색 유기 EL 소자의 제작

[0100] 앞서 합성한 화합물을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0101] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0102] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/ 본 발명의 화합물 + 10 % Ir(ppy)₃ (300nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0103] m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃, CBP 및 BCP의 구조는 하기와 같다.



[0105]

[0106] **[비교예 1] 녹색 유기 EL 소자의 제작**

[0107] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 본 발명의 화합물 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0108] **[평가예 1]**

[0109] 실시예 1~14 및 비교예 1에서 제작한 각각의 녹색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0110]

샘플	호스트	구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 1	Cpd2	6.78	518	41.1
실시예 2	Cpd6	6.80	515	41.1
실시예 3	Cpd8	6.79	518	40.8
실시예 4	Cpd9	6.85	516	41.0
실시예 5	Cpd10	6.77	515	42.0
실시예 6	Cpd11	6.79	518	41.3
실시예 7	Cpd12	6.82	517	41.1
실시예 8	Cpd13	6.83	518	40.8
실시예 9	Cpd17	6.81	516	41.0

실시예 10	Cpd18	6.79	516	41.3
실시예 11	Cpd19	6.87	517	39.4
실시예 12	Cpd22	6.86	515	41.1
실시예 13	Cpd23	6.89	518	40.8
실시예 14	Cpd24	6.85	517	41.3
비교예 1	CBP	6.93	516	38.2

[0111] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 녹색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하였을 경우 종래 CBP를 사용한 녹색 유기 EL 소자(비교예 1)와 비교해 볼 때 효율 및 구동전압 면에서 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

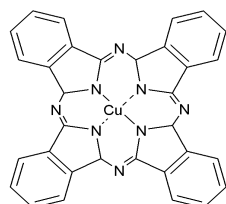
[실시예 15~22] 청색 유기 EL 소자의 제조

[0113] 앞서 합성한 화합물을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

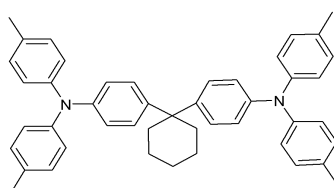
[0114] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0115] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 CuPc (10 nm)/ TPAC (30 nm)/ 본 발명의 화합물 + 7 % Flrpic (30nm)/ Alq₃ (30 nm)/ LiF (0.2 nm)/Al (150 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

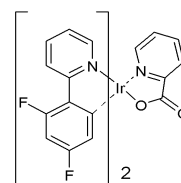
[0116] CuPc, TPAC, Flrpic의 구조는 하기와 같다.



CuPc



TPAC



Flrpic

[0117]

[비교예 2] 유기 EL 소자의 제작

[0119] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 본 발명의 화합물 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 한 과정으로 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[평가예 2]

[0121] 실시예 15~22 및 비교예 2에서 제작한 각각의 청색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

샘플	호스트	구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 15	Cpd2	7.22	471	5.99
실시예 16	Cpd8	7.12	472	5.85
실시예 17	Cpd9	7.00	472	6.34
실시예 18	Cpd12	7.29	473	6.90

[0122]

실시예 19	Cpd13	7.30	474	6.34
실시예 20	Cpd18	7.24	475	6.55
실시예 21	Cpd23	7.15	471	6.94
실시예 22	Cpd24	7.23	472	6.25
비교예 2	CBP	7.80	474	5.80

[0123]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 청색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예 15~22) 종래 CBP를 사용한 청색 유기 EL 소자(비교예 2)와 비교해 볼 때 효율 및 구동전압 면에서 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

专利名称(译)	标题：铋化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101376860B1	公开(公告)日	2014-03-21
申请号	KR1020110144708	申请日	2011-12-28
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	YOUN KYU MAN 연규만 CHOI TAE JIN 최태진 KIM DONG YOON 김동연		
发明人	연규만 최태진 김동연		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/94 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072		
其他公开文献	KR1020130076207A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供铋化合物以改善有机电致发光器件的发光效率，驱动电压，热稳定性和电化学稳定性以及寿命。组成：铋化合物由化学式1表示。在化学式1中，R₁，R₂和R₃各自选自C1-40烷基，C2-40链烯基，C2-40炔基，aC6-40芳基，C5-40杂芳基，C6-40芳氧基，C1-40烷氧基，NRaRb，-P(=O)RcRd，C3-40环烷基和C3-40杂环烷基基团，或者是形成稠合脂族环，稠合芳族环，稠合杂脂族环或稠合杂芳环的基团，以及相邻基团。

