



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0121756

(43) 공개일자 2015년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 231/54 (2006.01)

C07D 231/56 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0047359

(22) 출원일자 2014년04월21일

심사청구일자 2014년04월24일

(71) 출원인

주식회사 알파켄

경기도 수원시 영통구 신원로 261 (매탄동)

(72) 발명자

이대희

충청북도 청주시 상당구 영운로 146 (서운동)

박상미

경기도 시흥시 월곶중앙로14번길 9, 406동 2101호
(월곶동, 월곶동풍림4차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

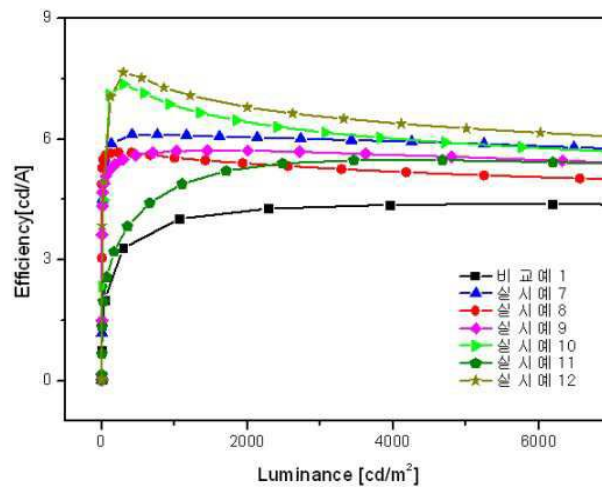
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 신규한 전자 수송 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 전자 수송 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선되는 장점을 가진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전준호

경기도 군포시 군포로499번길 20, 가동 101호 (당동)

남현국

경기도 수원시 영통구 신원로250번길 10-1, 603호 (매탄동)

함주석

서울특별시 구로구 경인로35길 64-34 (개봉동)

장승희

경기도 수원시 영통구 원천동 386-6번지 205호

백용구

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73, (권선동, 수원아이파크시티3단지) 312동 103호

조규오

경기도 용인시 기흥구 보정로 30, 120-1101 (보정동, 동아솔레시아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042590

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 Super Hybrid 복합공정을 사용한 50" UD급 차세대 OLED TV용 재료개발

기 여 율 1/1

주관기관 LG디스플레이

연구기간 2012.06.01 ~ 2016.05.31

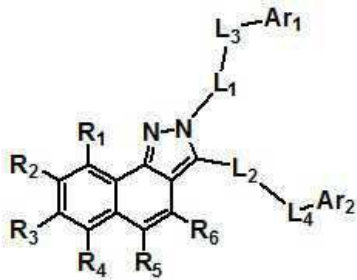
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전자 수송 물질.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_6 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

L_1 내지 L_4 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

상기 R_1 내지 R_6 의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, L_1 내지 L_4 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar_1 및 Ar_2 의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

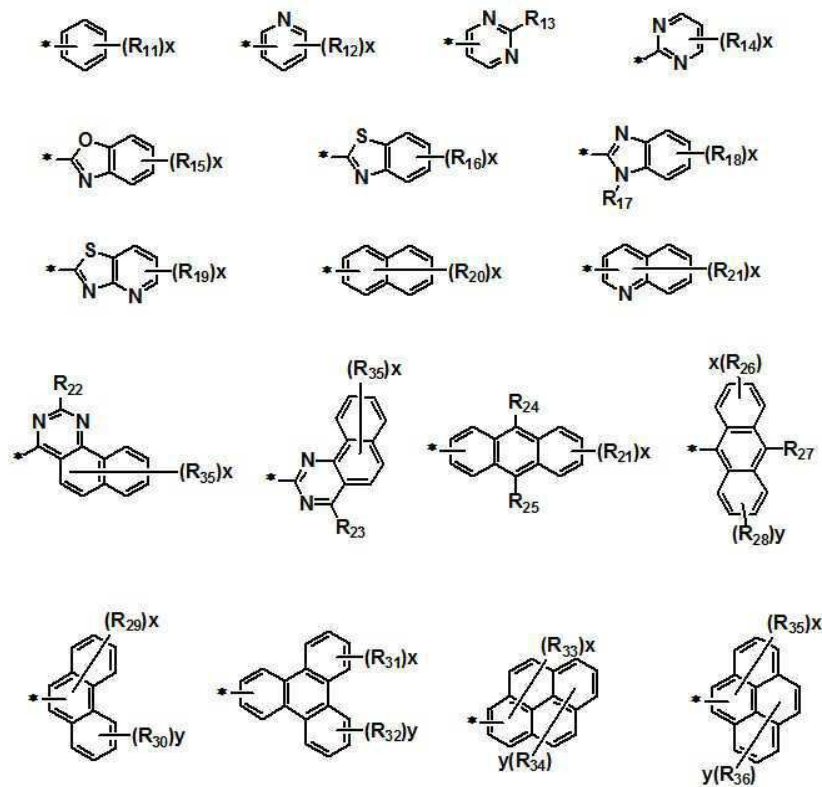
상기 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L_1 내지 L_4 는 서로 독립적으로 단일결합, 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 티에닐렌, 피리디닐렌 또는 피리미디닐렌이고;

상기 Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로 수소 또는 하기 구조에서 선택되는 전자 수송 물질.



[상기 구조식에서,

R₁₁ 내지 R₃₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

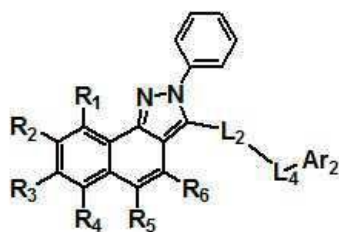
x 및 y 는 1 내지 2 의 정수이다.]

청구항 3

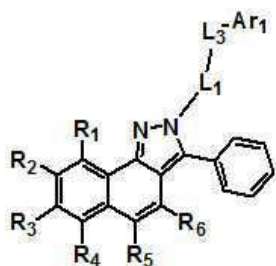
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 전자 수송 물질.

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

R₁ 내지 R₆ 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

L₁ 내지 L₄ 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

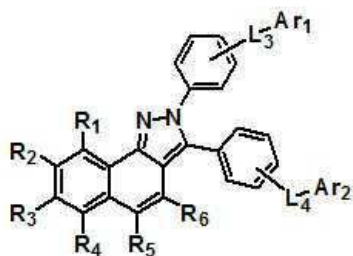
L₁ 내지 L₄ 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar₁ 및 Ar₂ 의 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

청구항 4

제 3항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 전자 수송 물질.

[화학식 4]



[상기 화학식 4에서,

R₁ 내지 R₆ 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

L₃ 및 L₄ 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

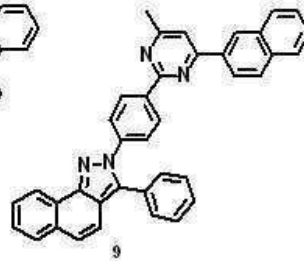
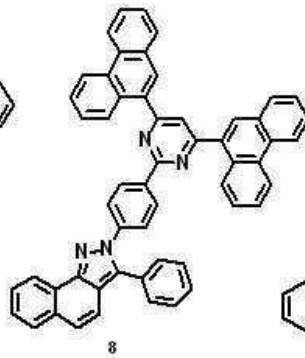
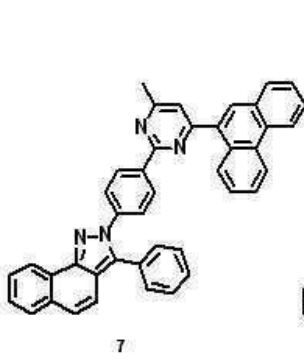
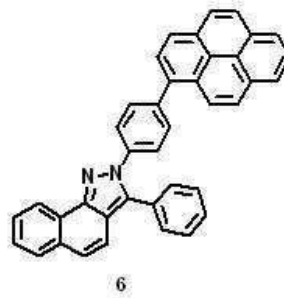
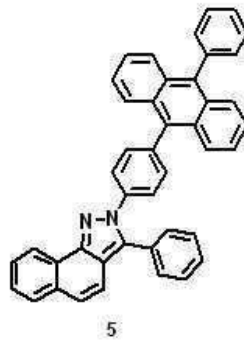
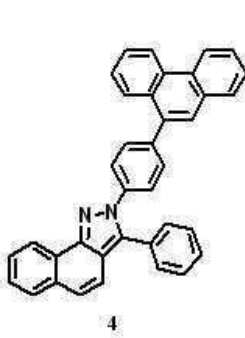
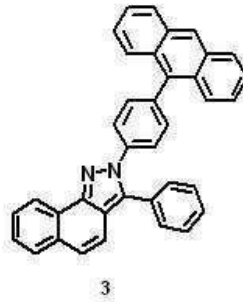
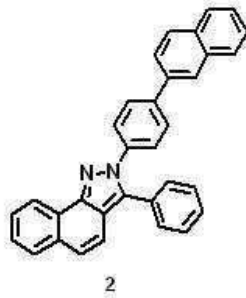
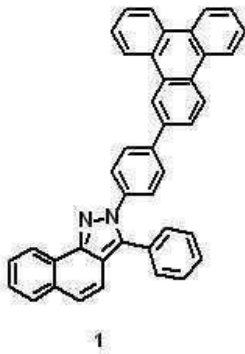
Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

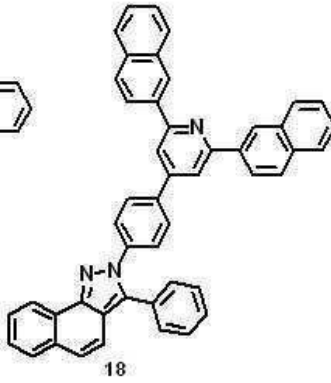
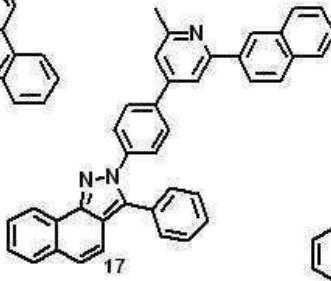
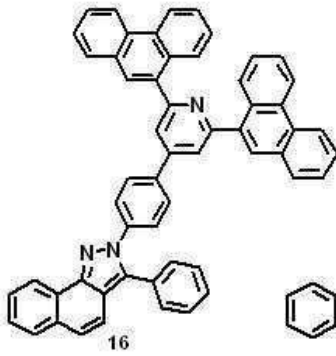
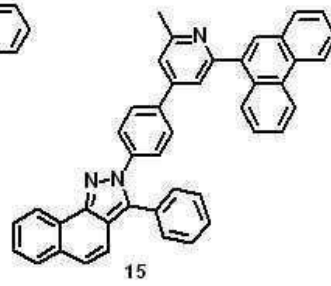
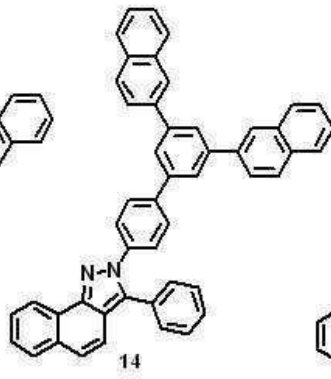
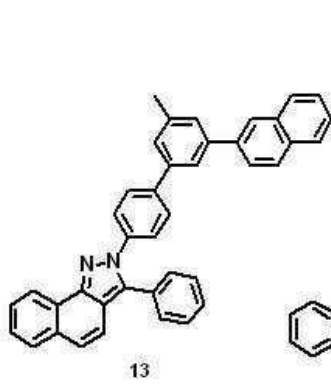
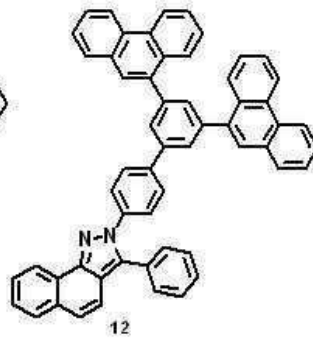
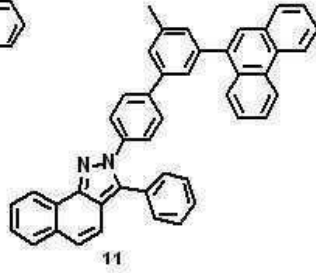
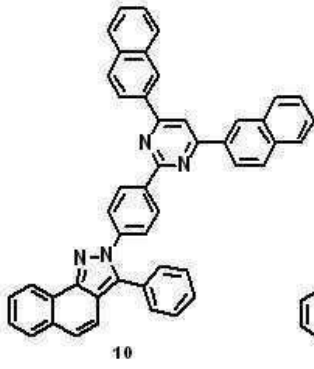
상기 Ar₁ 및 Ar₂ 의 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

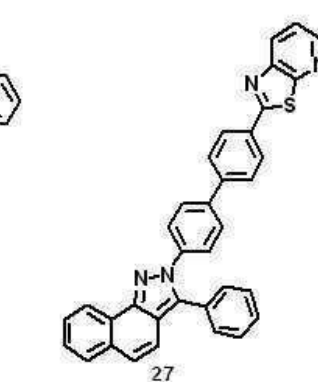
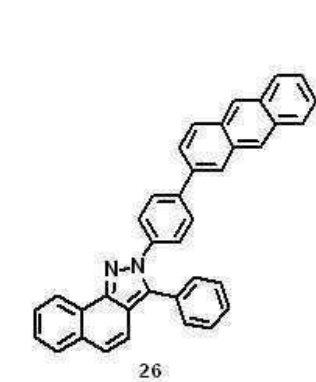
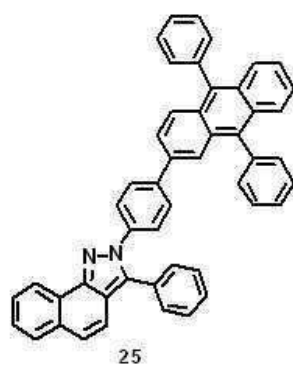
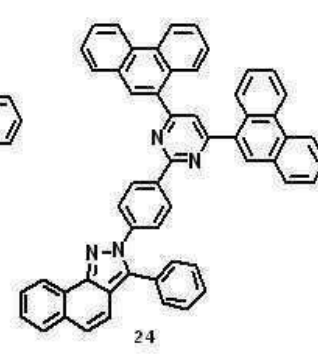
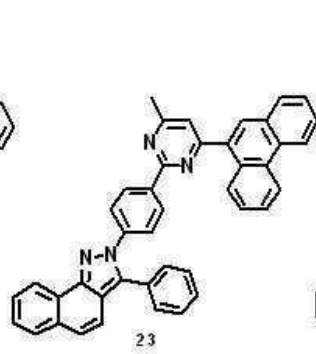
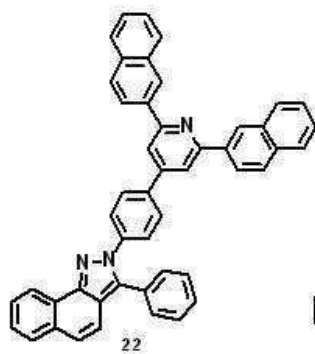
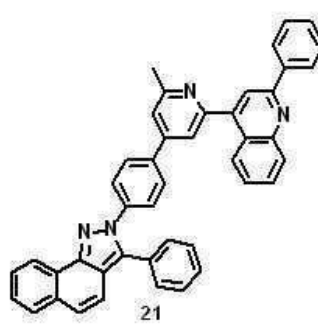
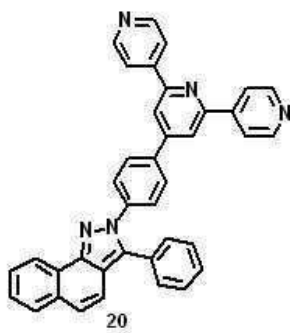
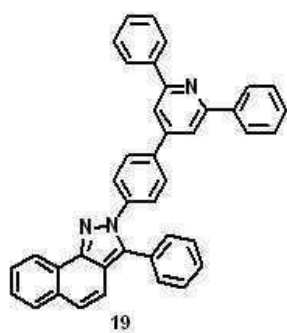
청구항 5

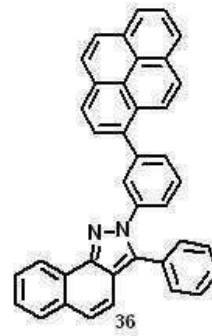
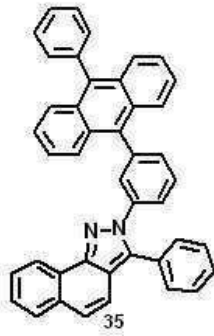
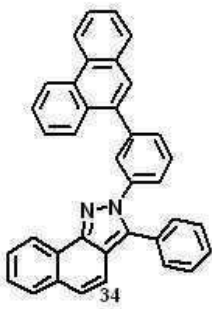
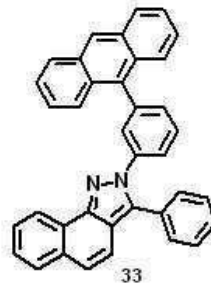
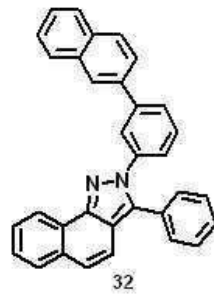
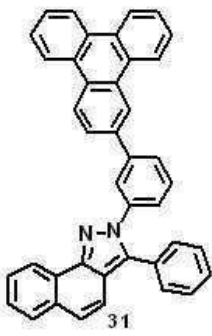
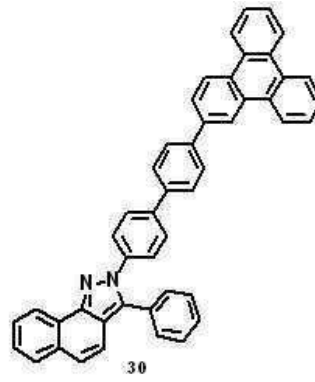
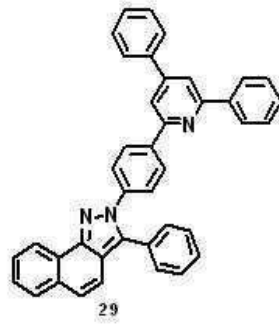
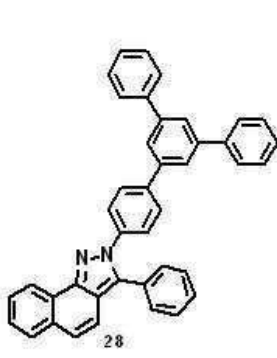
제 1항에 있어서,

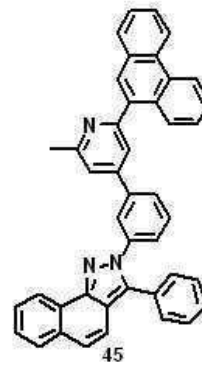
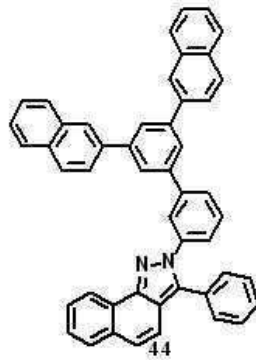
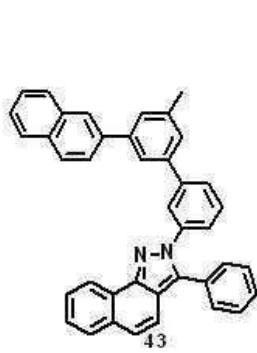
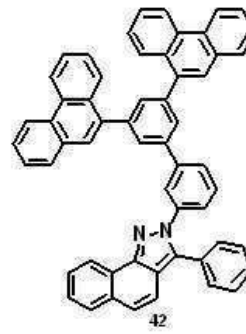
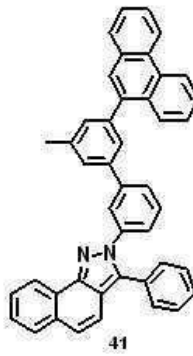
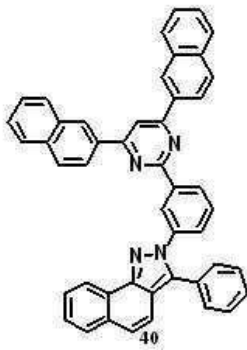
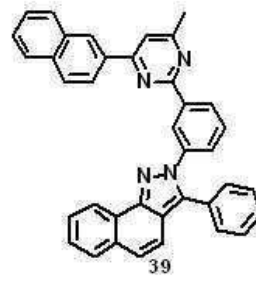
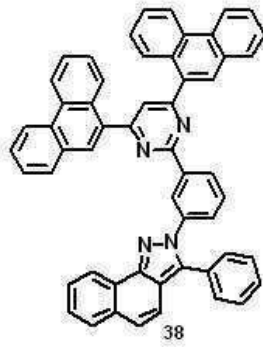
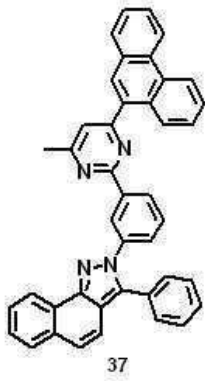
하기 화합물로부터 선택되는 것인 전자 수송 물질.

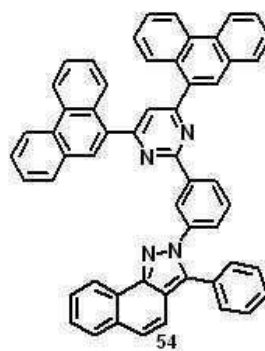
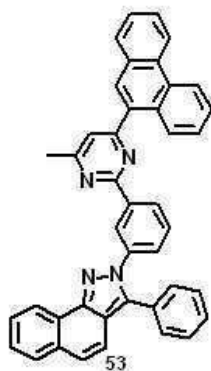
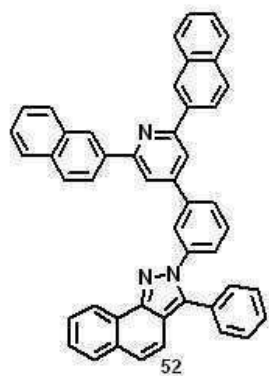
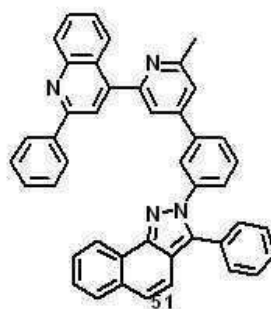
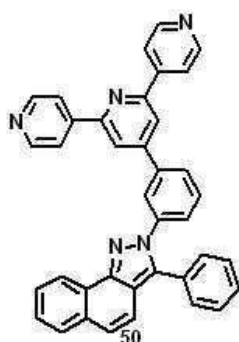
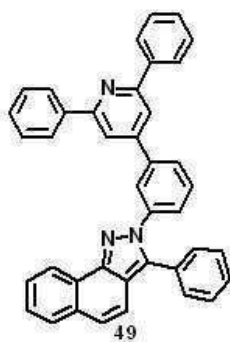
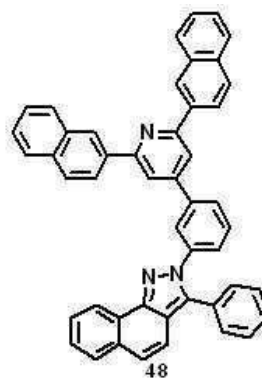
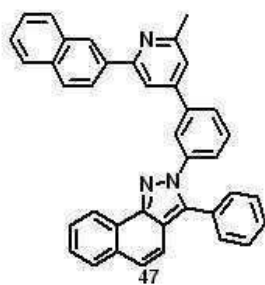
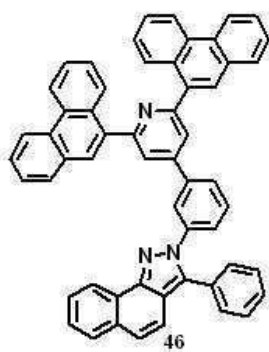


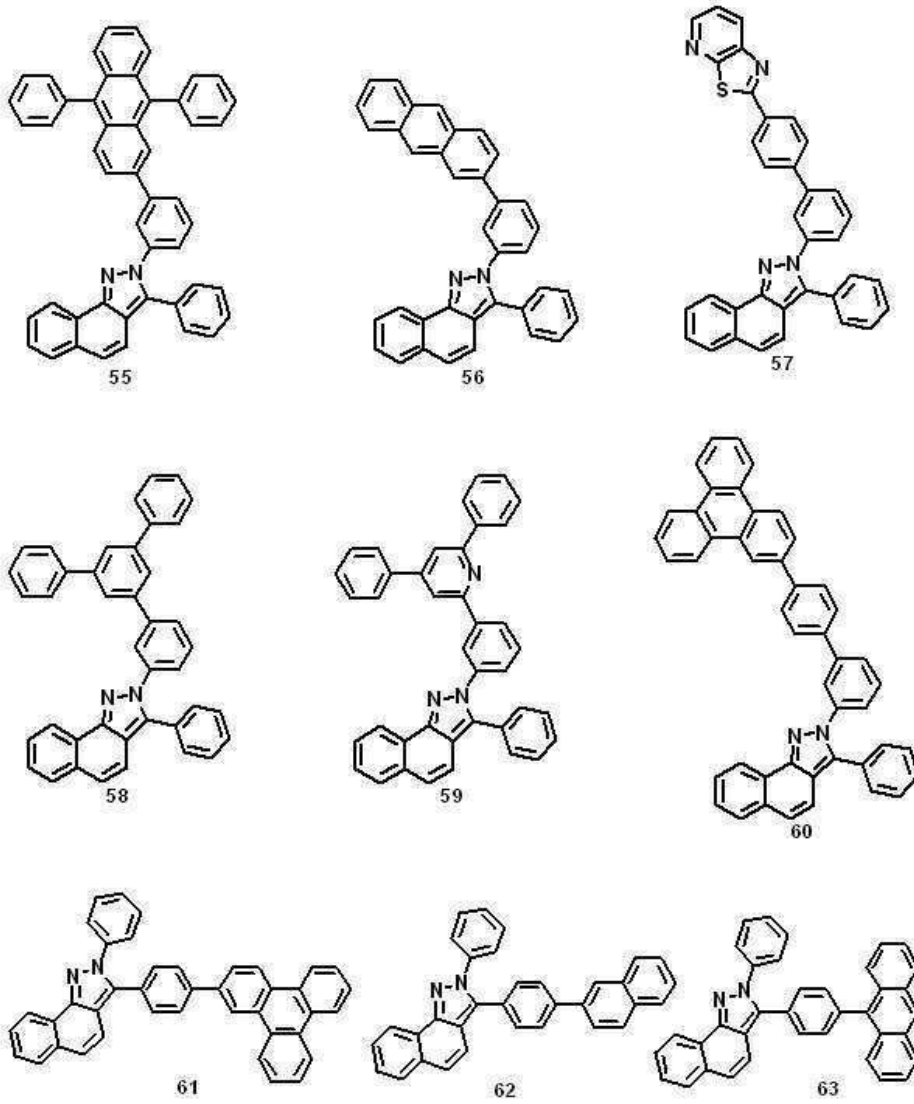


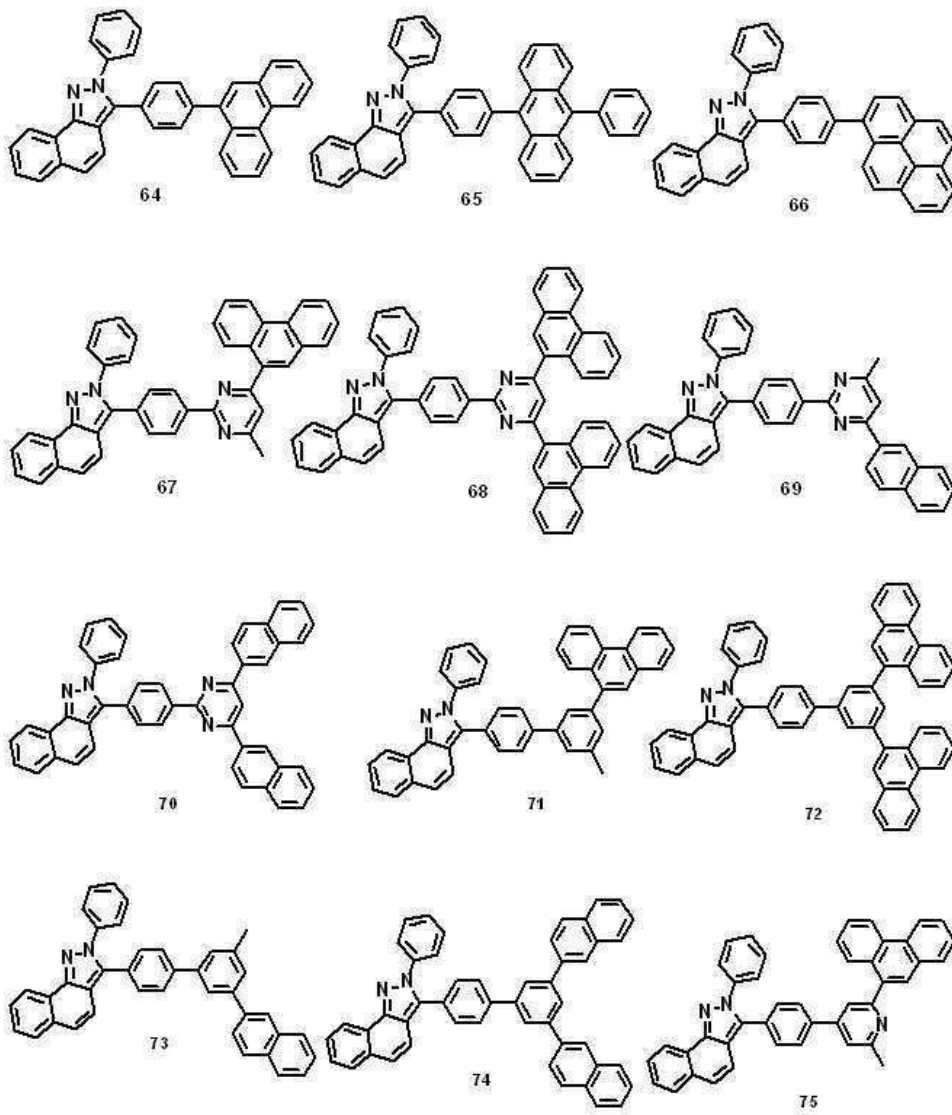


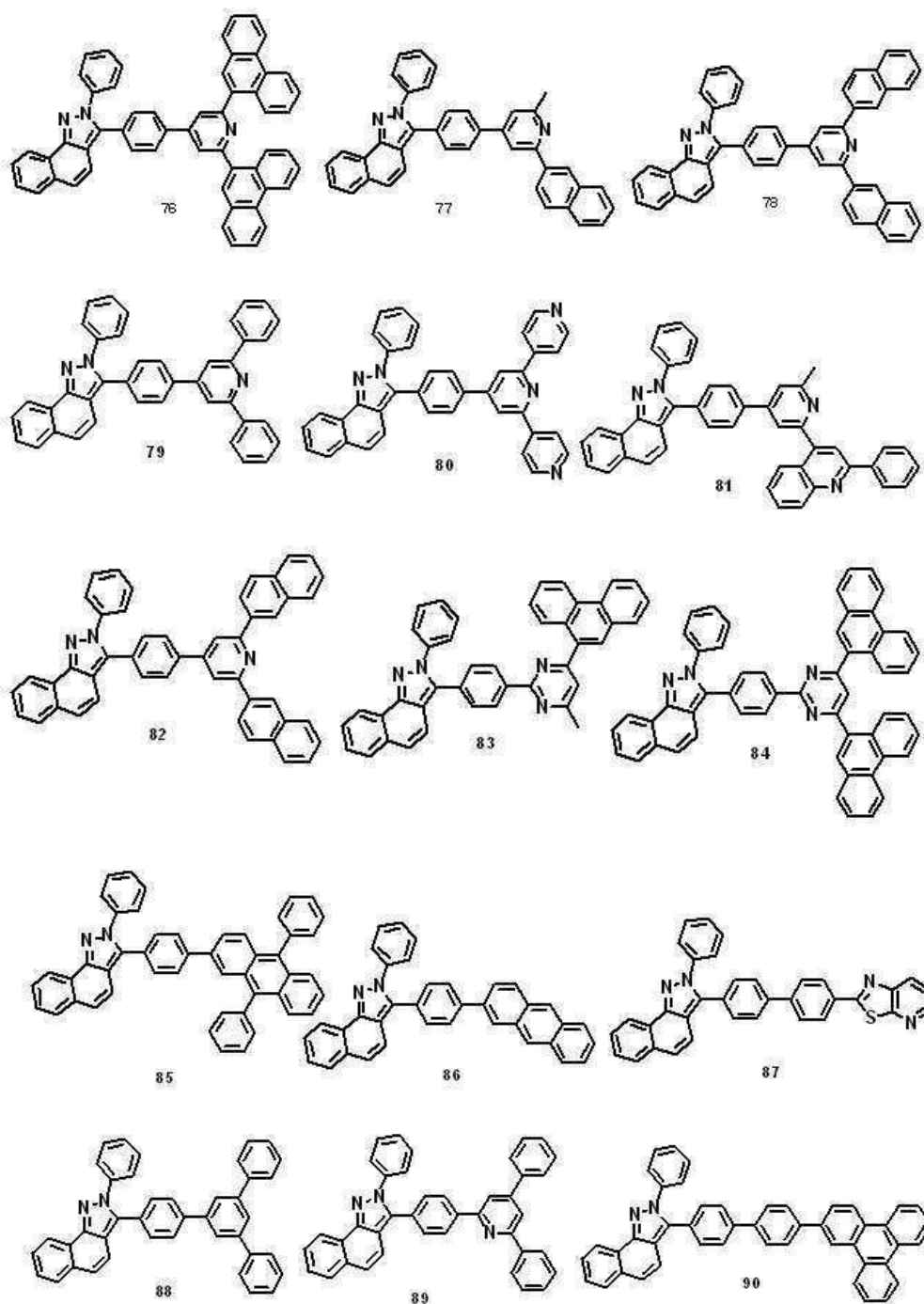


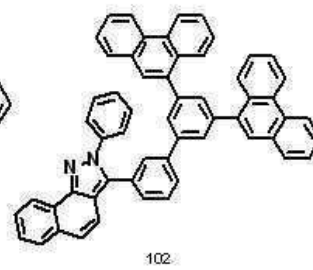
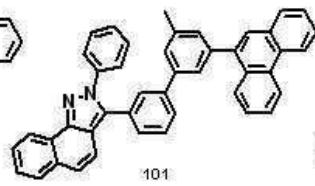
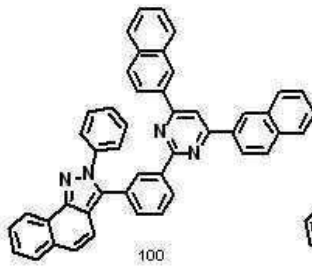
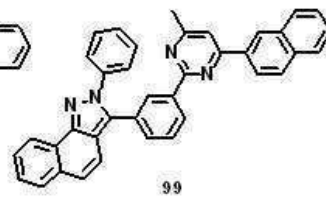
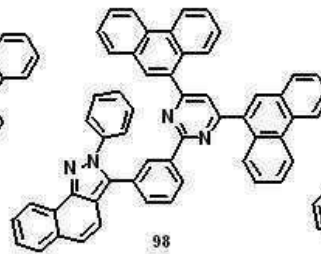
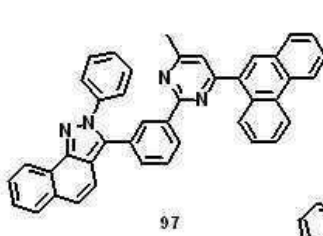
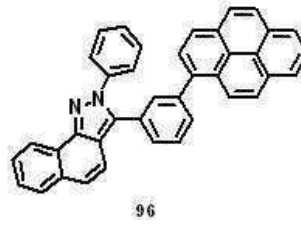
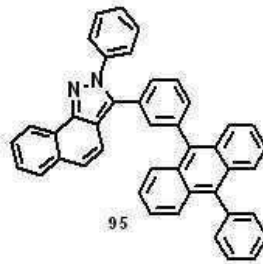
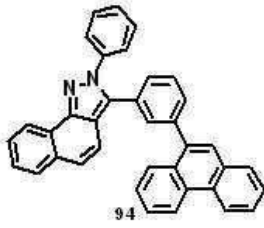
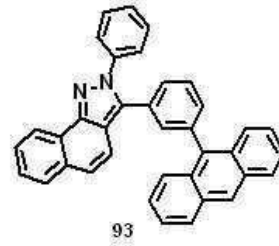
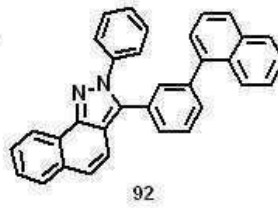
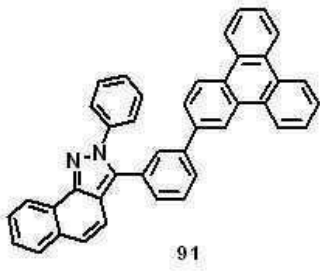


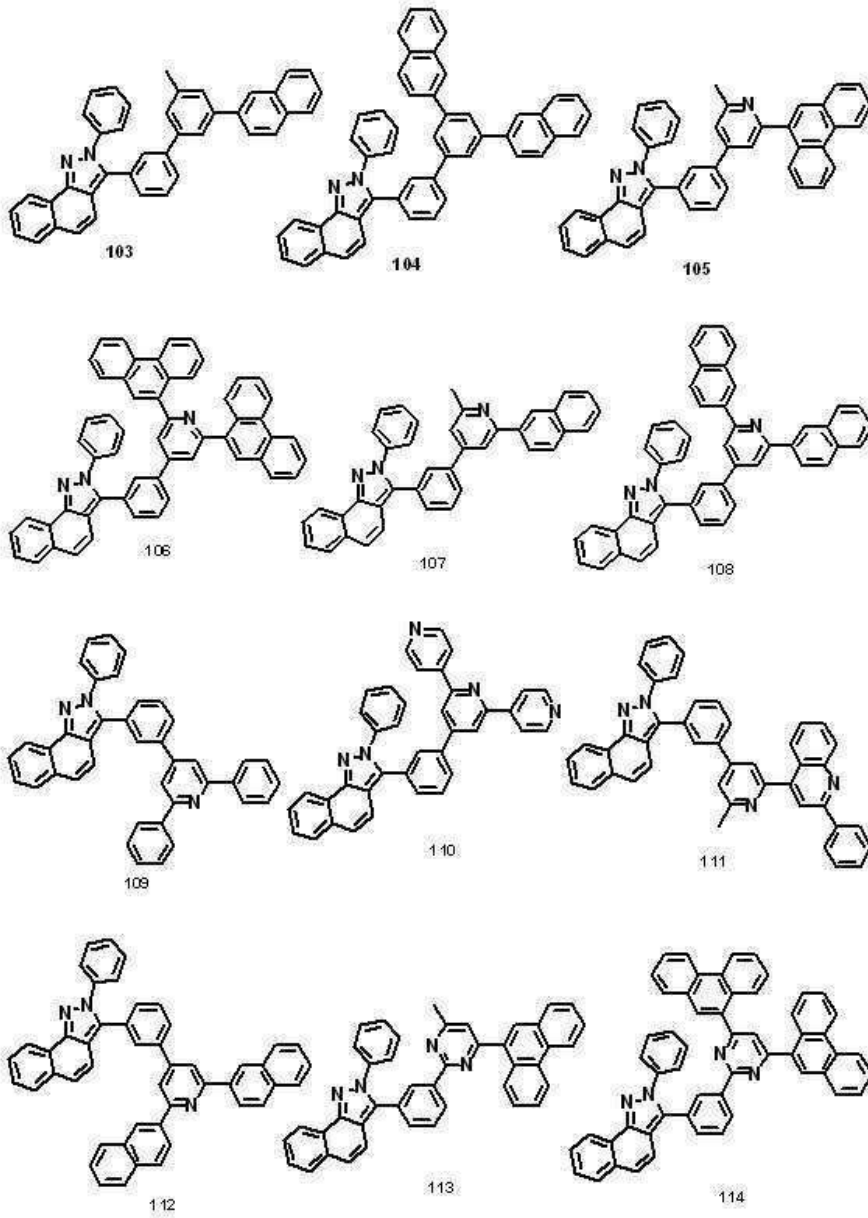


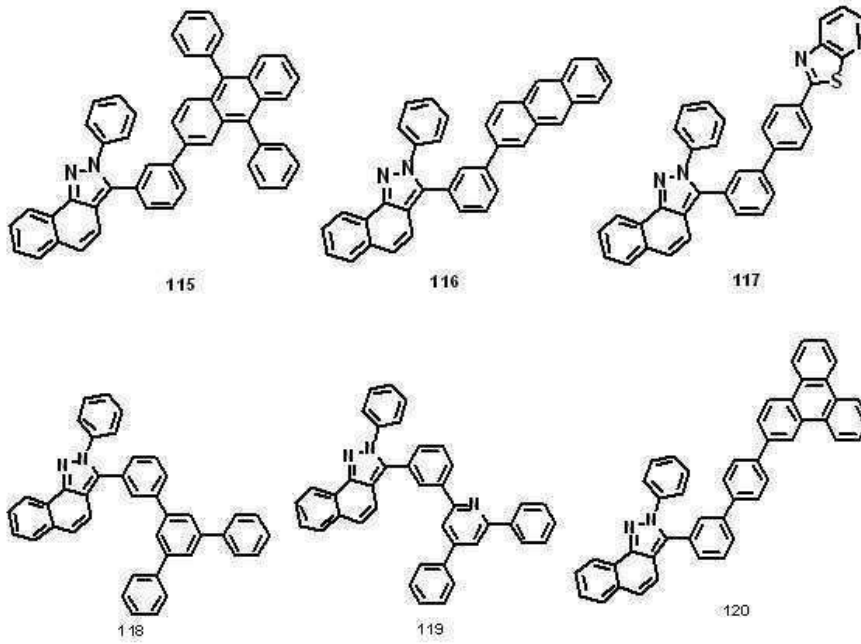








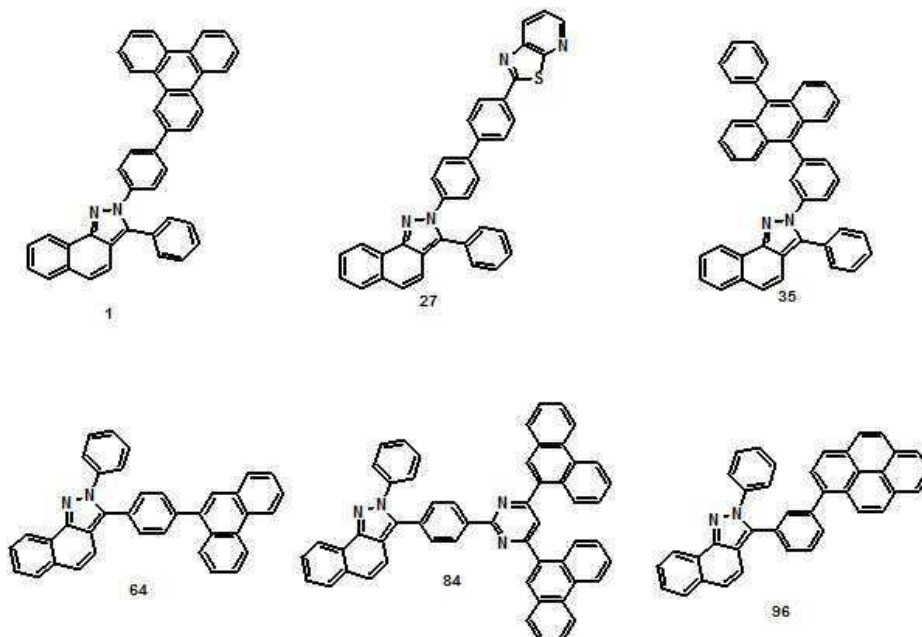




청구항 6

제 4항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것인 전자 수송 물질.



청구항 7

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 전자 수송 물질을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 전자 수송 물질이 포함된 발광층을 포함하는 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 전자 수송 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

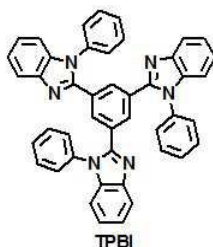
[0002] 유기 발광 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

[0003] 일반적인 유기 전기발광 소자의 구조는 기관, 양극, 정공을 양극으로부터 받아들이는 정공 주입층, 정공을 이송하는 정공 수송층, 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층, 전자를 음극으로부터 받아들이어 발광층으로 전달하는 전자 수송층, 및 음극으로 구성되어 있다. 경우에 따라서는 별도의 발광층 없이 전자 수송층이나 정공 수송층에 소량의 형광 또는 인광성 염료를 도핑하여 발광층을 구성할 수도 있으며, 고분자를 사용할 경우에는 일반적으로 정공 수송층과 발광층, 및 전자 수송층의 역할을 하나의 고분자가 동시에 수행할 수 있다. 두 전극 사이의 유기물 박막층들은 진공증착법 또는 스핀코팅, 잉크젯프린팅, 롤코팅 등의 방법으로 형성되며, 음극으로부터 전자의 효율적인 주입을 위해 별도의 전자 주입층을 삽입하는 경우도 있다.

[0004] 전극과 유기물사이의 계면을 안정화시키거나, 또는 유기 물질의 경우 정공과 전자의 이동속도가 크게 차이가 나므로 적절한 정공 수송층과 전자 수송층을 사용하면 정공과 전자가 발광층으로 효과적으로 전달될 수 있고 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하여 발광효율을 높이기 위하여 유기 발광 소자를 다층 박막 구조로 제작한다.

[0005] 한편, 기존 전자 수송 재료의 대표적인 예로는, Alq3 (tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)) 및 BeBq (bis(10-hydroxybenzo-[h]quinolinato)beryllium)과 같은 알루미늄 착체 및 베릴륨 착체가 있다. 그러나, 이들 재료의 경우, 청색 발광 소자에 사용할 경우 엑시톤 디퓨전(exciton diffusion)에 의한 발광 때문에 색순도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 1996년도에 코닥사에서 발표하고 미국특허 제5,645,948호에 개시된 TPBI (하기 구조 참고)는 이미다졸기를 가진 대표적인 전자 수송층용 물질로 알려져 있으며, 벤젠의 1,3,5-치환 위치에 세 개의 N-페닐 벤즈이미다졸기를 함유하고 기능적으로는 전자를 전달하는 능력뿐 아니라 발광층에서 넘어오는 정공을 차단하는 기능도 있으나 실제 소자에 적용하기에는 안정성이 낮은 문제점을 가지고 있다.



[0007]

[0008] 종래의 전자 수송 재료에 있어서, 특히 주목할 만한 것은 발표하는 내용 대비 실제로 단순히 구동 전압만을 약간 개선한다거나, 소자 구동 수명의 현저한 저하 등의 문제점들을 보이고 있고, 컬러별 소자 수명의 편차 및 열적 안정성 저하 등의 부작용적 특성을 나타낸다는 것이다.

[0009] 또한, 기존 유기 발광 소자는 형광 발광 재료를 사용하고 있었으나, 점차 인광 발광 재료를 채용하는 경향으로 변화하고 있다. 따라서, 공통 재료인 전자 수송층 재료 역시 인광 재료에 맞는 적절한 전하이동도, 낮은 구동전압 및 정공 저지 특성이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 미국특허 제5,645,948호

발명의 내용

해결하려는 과제

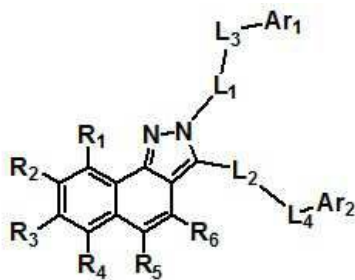
[0011] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 발광효율, 안정성 및 소자 수명을 크게 향상시킬 수 있는 신규한 전자 수송 물질을 제공하는데 목적이 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 신규한 전자 수송 물질을 이용하여 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜 줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전자 수송 물질을 제공한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] R₁ 내지 R₆는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

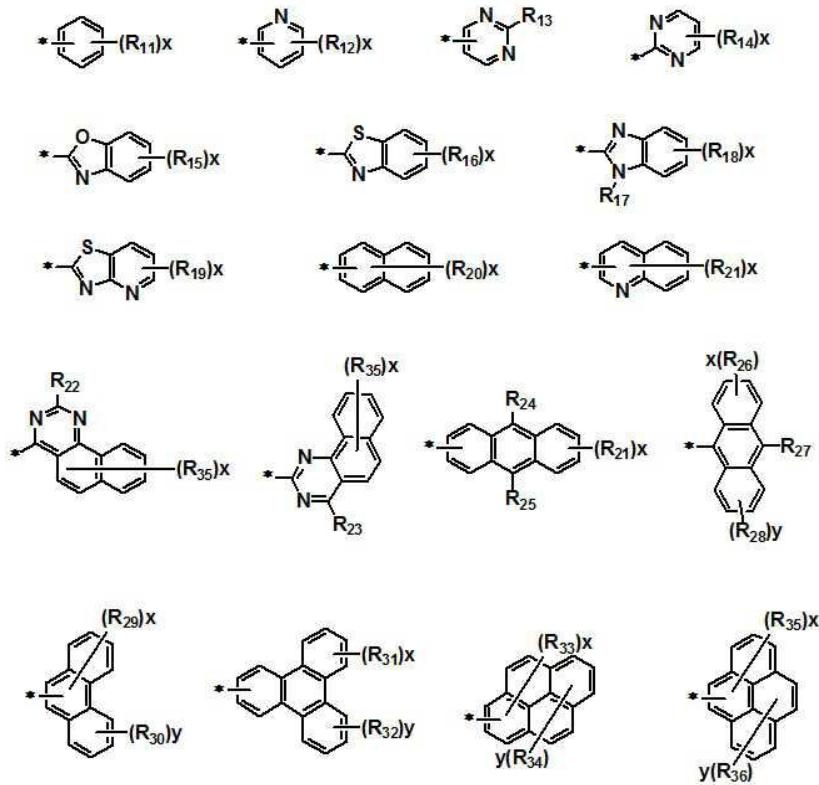
[0017] L₁ 내지 L₄는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0018] Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0019] 상기 R₁ 내지 R₆의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, L₁ 내지 L₄의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar₁ 및 Ar₂의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0020] 상기 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0021] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 L₁ 내지 L₄는 서로 독립적으로 단일결합, 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 티에닐렌, 피리디닐렌 또는 피리미디닐렌이고; 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 수소 또는 하기 구조에서 선택되는 전자 수송 물질일 수 있다.



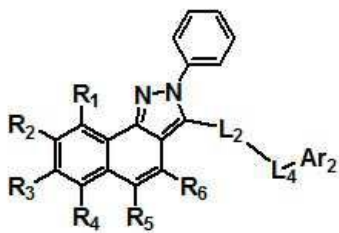
[상기 구조식에서,

R₁₁ 내지 R₃₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

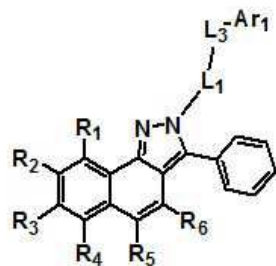
x 및 y 는 1 내지 2 의 정수이다.]

본 발명의 일실시예에 따른, 전자 수송 물질은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 전자 수송 물질일 수 있다.

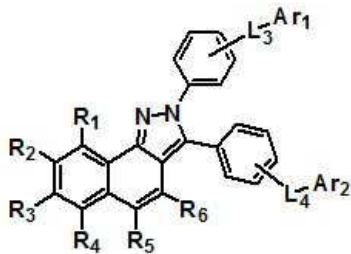
[화학식 2]



[화학식 3]



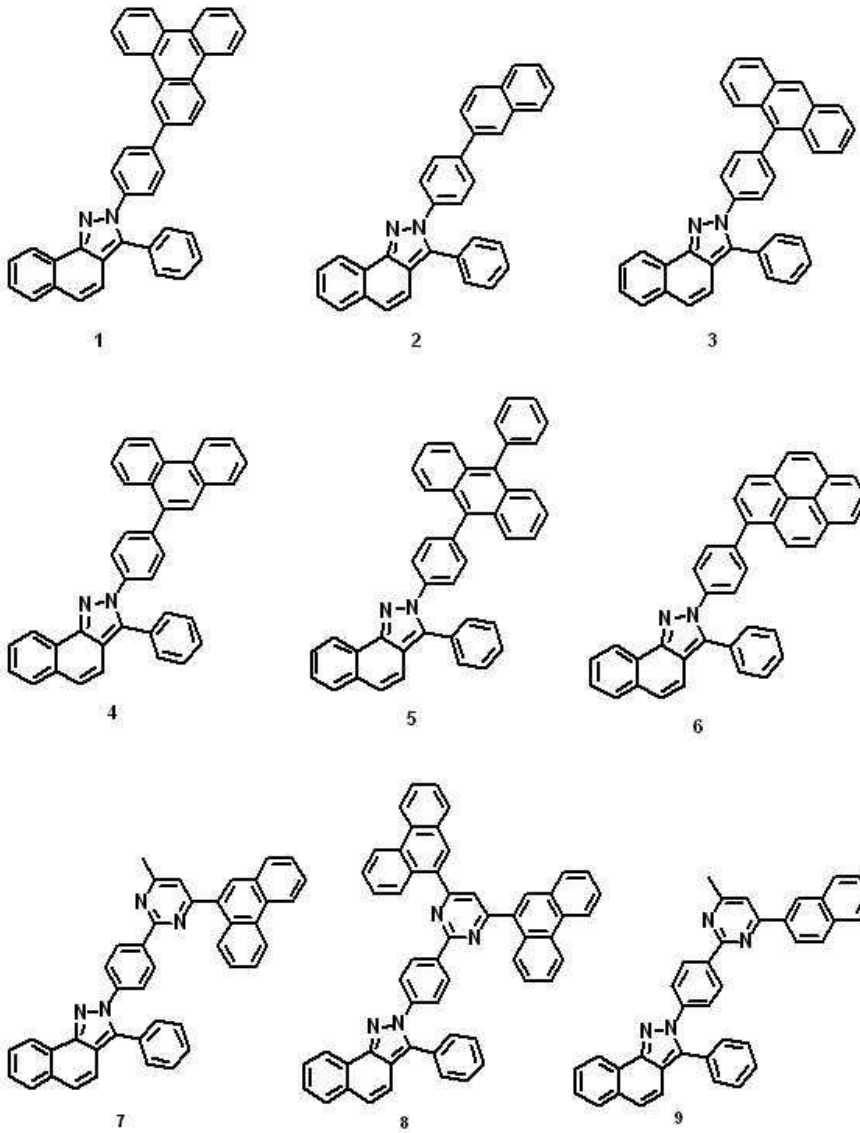
- [0031] [상기 화학식 2 및 화학식 3에서,
- [0032] R_1 내지 R_6 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;
- [0033] L_1 내지 L_4 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;
- [0034] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;
- [0035] L_1 내지 L_4 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar_1 및 Ar_2 의 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]
- [0036] 본 발명의 일실시예에 따른, 전자 수송 물질은 하기 화학식 4로 표시되는 전자 수송 물질일 수 있다.
- [0037] [화학식 4]



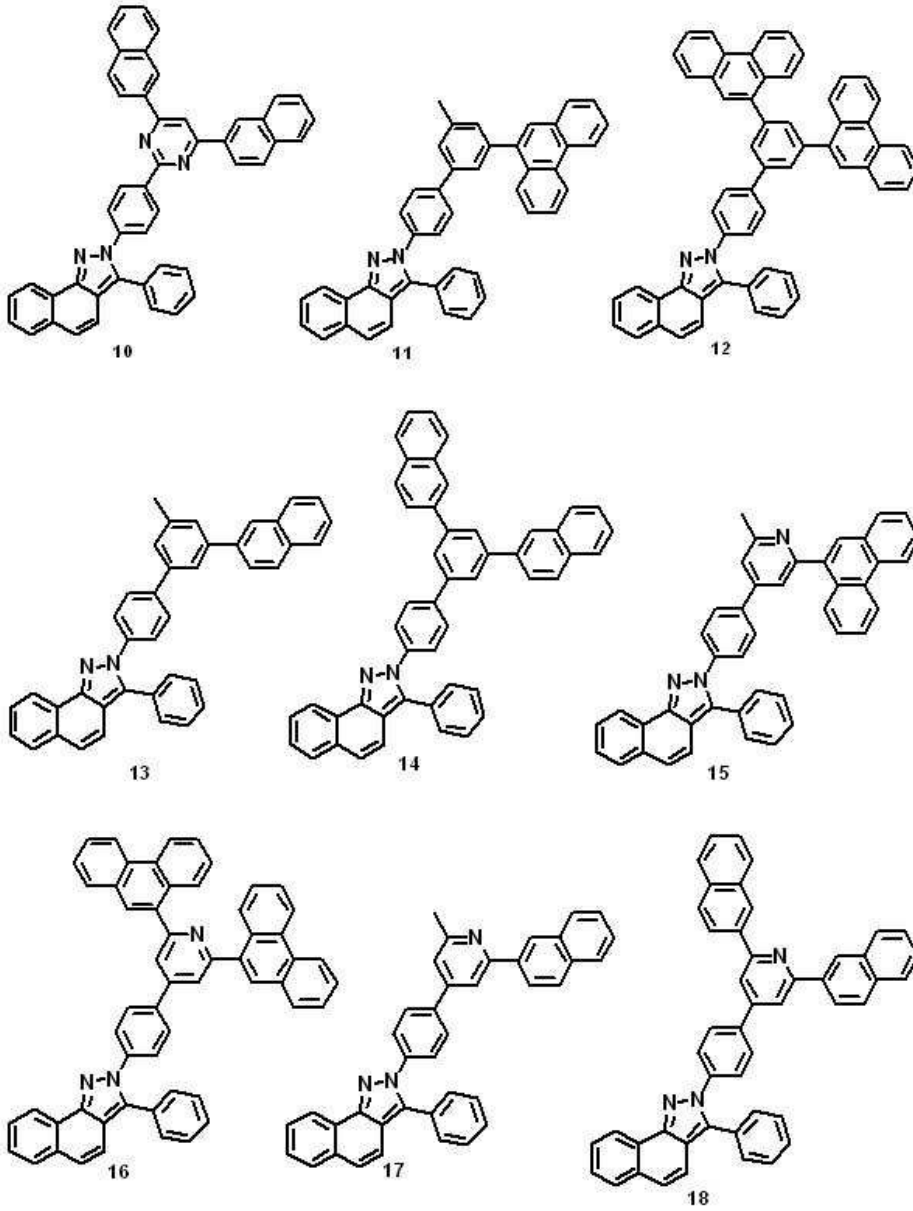
- [0038]
- [0039] [상기 화학식 4에서,
- [0040] R_1 내지 R_6 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;
- [0041] L_3 및 L_4 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;
- [0042] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;
- [0043] 상기 Ar_1 및 Ar_2 의 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

[0044]

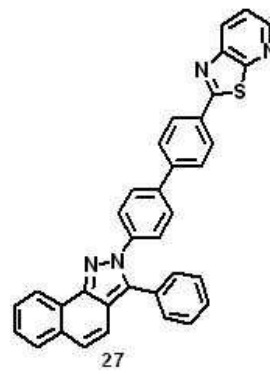
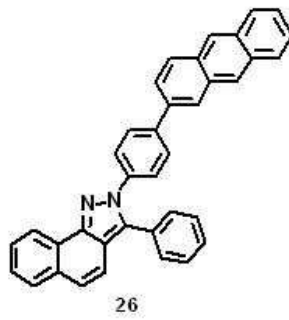
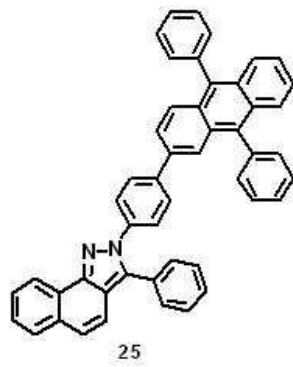
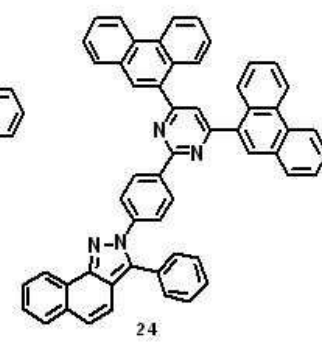
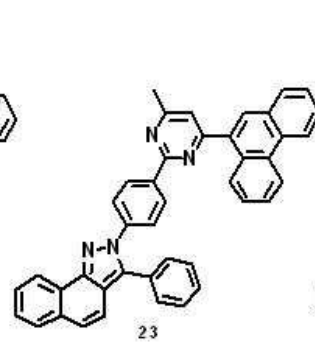
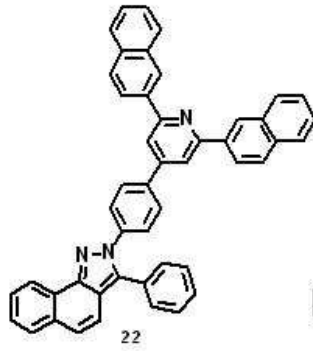
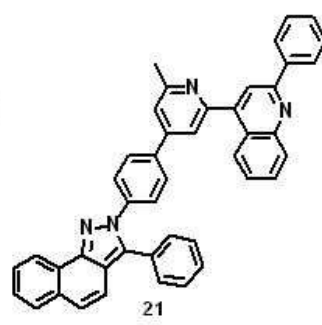
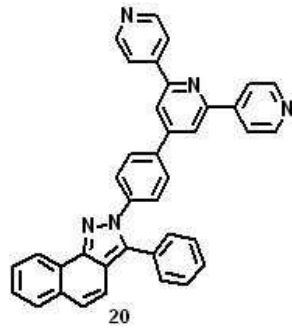
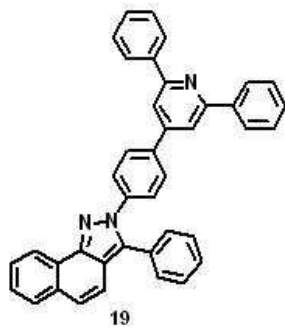
본 발명의 일실시예에 따른, 전자 수송 물질은 바람직하게 하기 화합물로부터 선택될 수 있다.

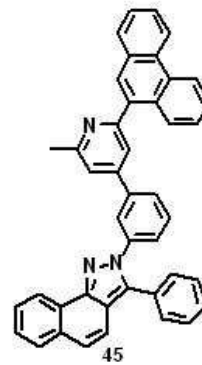
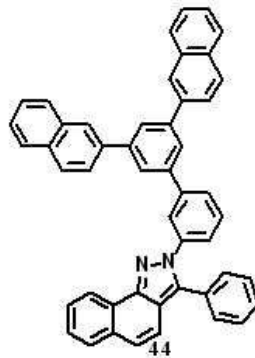
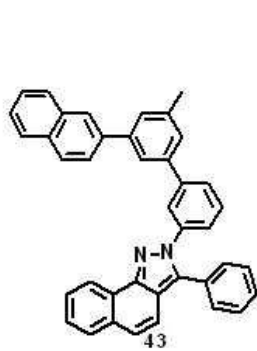
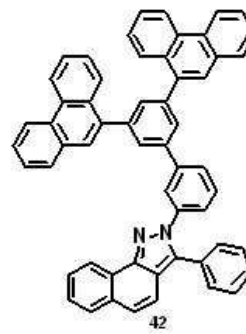
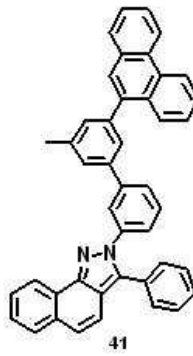
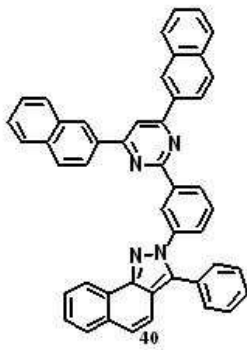
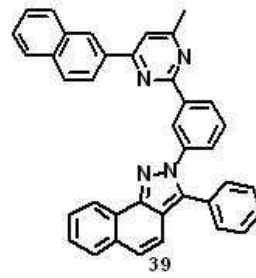
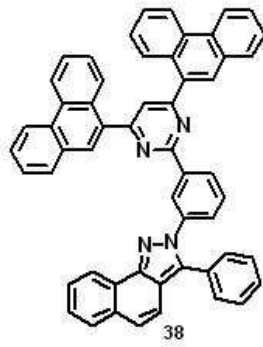
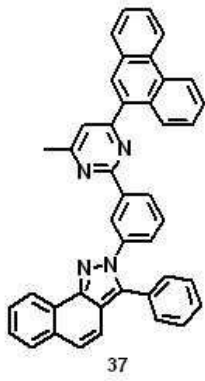


[0045]

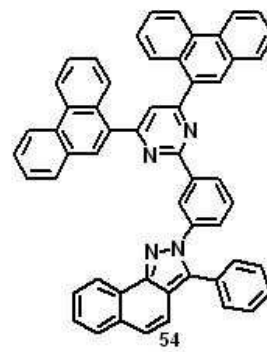
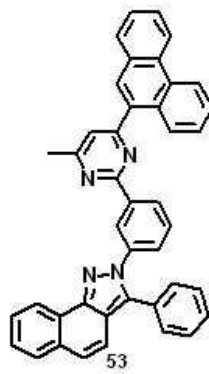
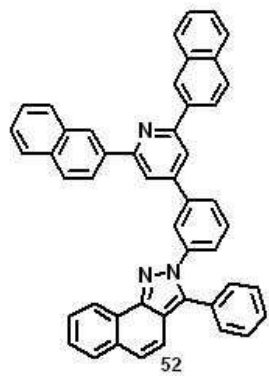
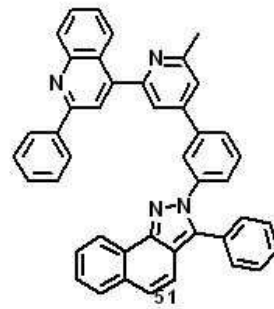
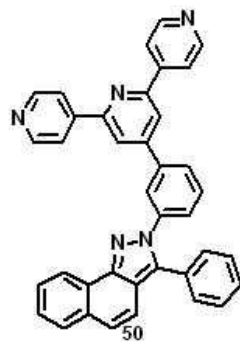
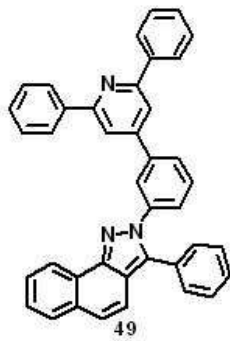
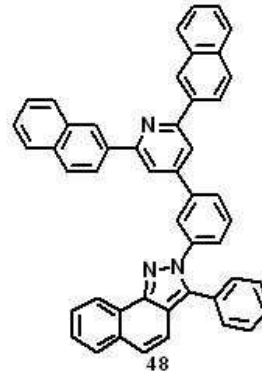
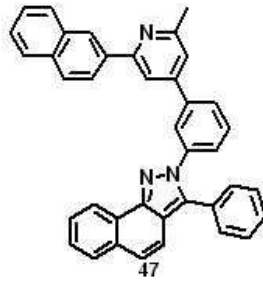
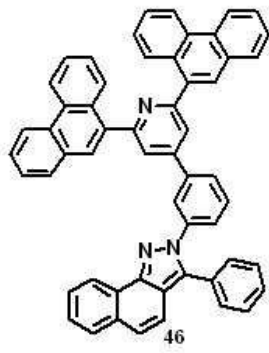


[0046]

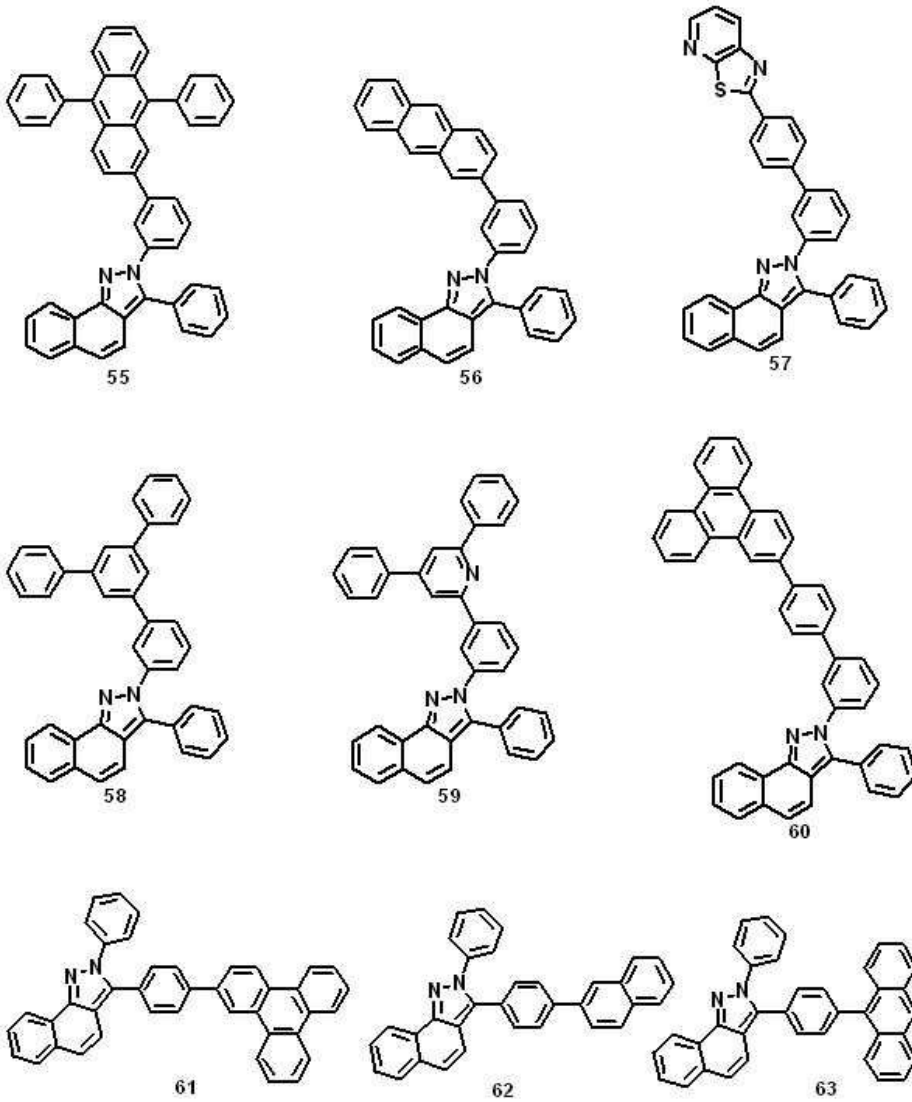




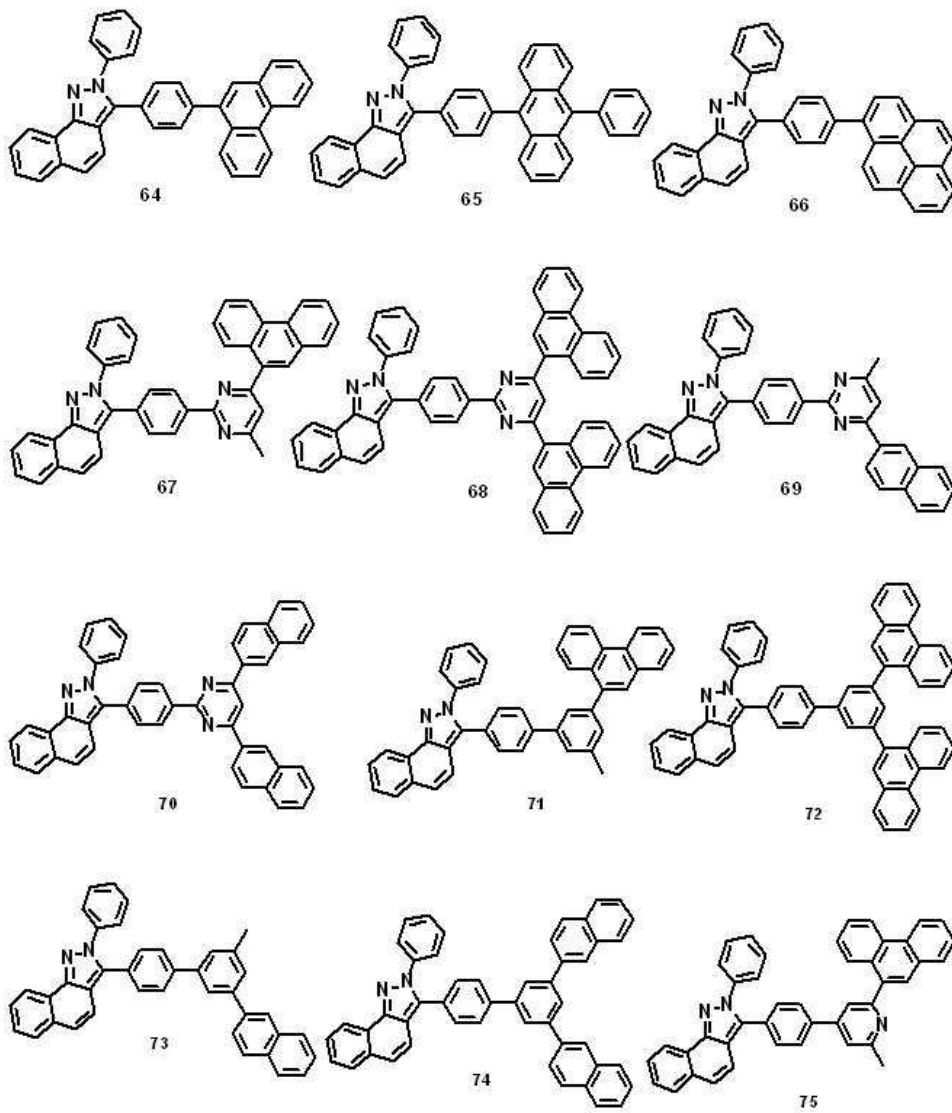
[0048]



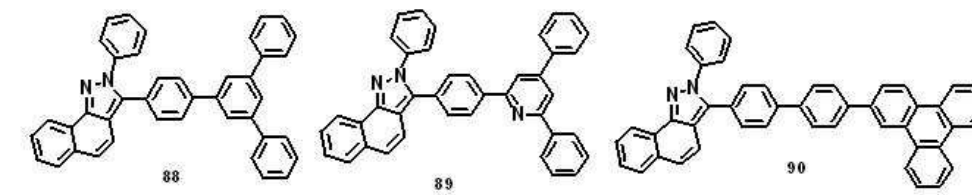
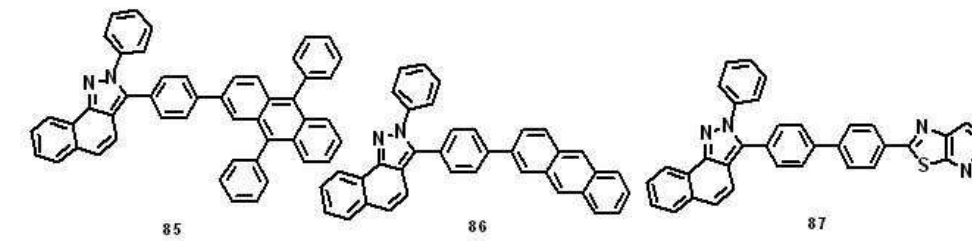
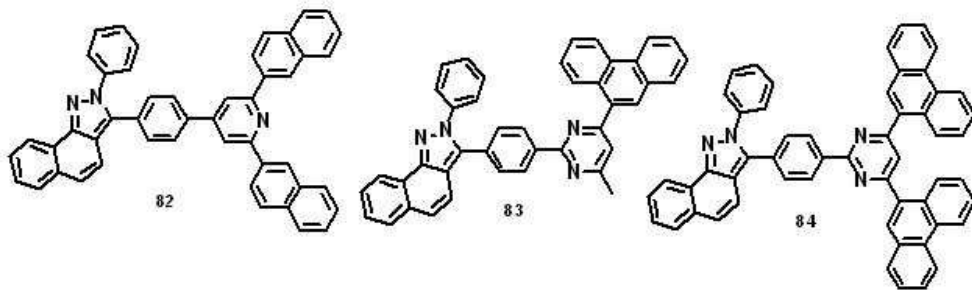
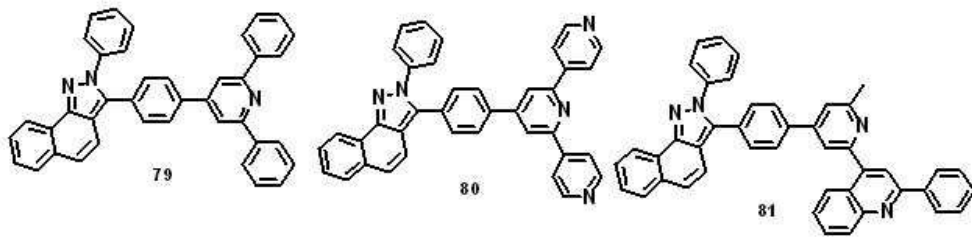
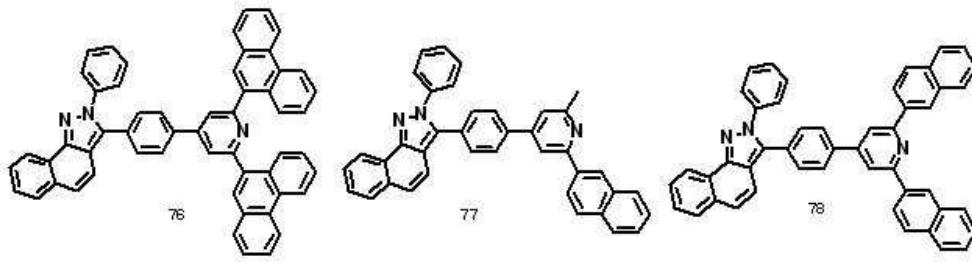
[0049]



[0050]

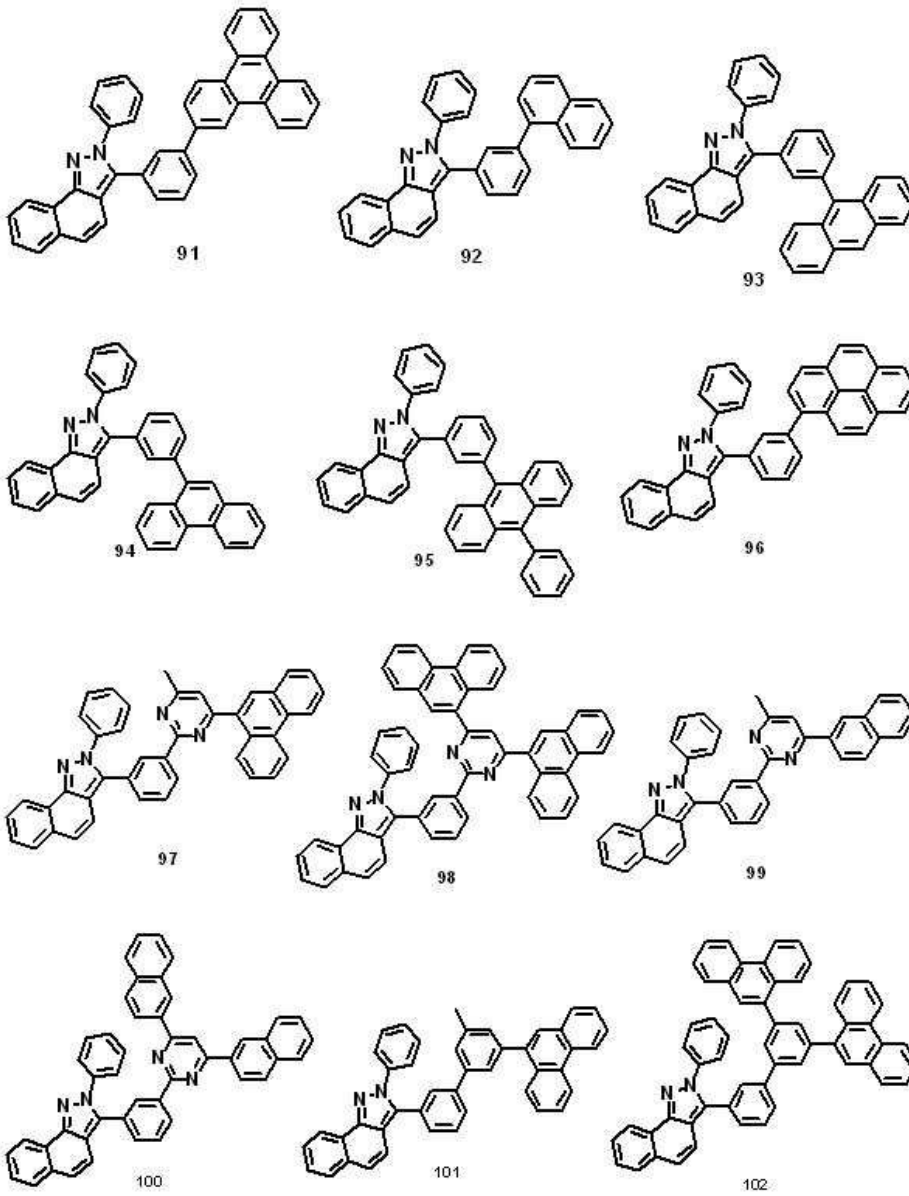


[0051]

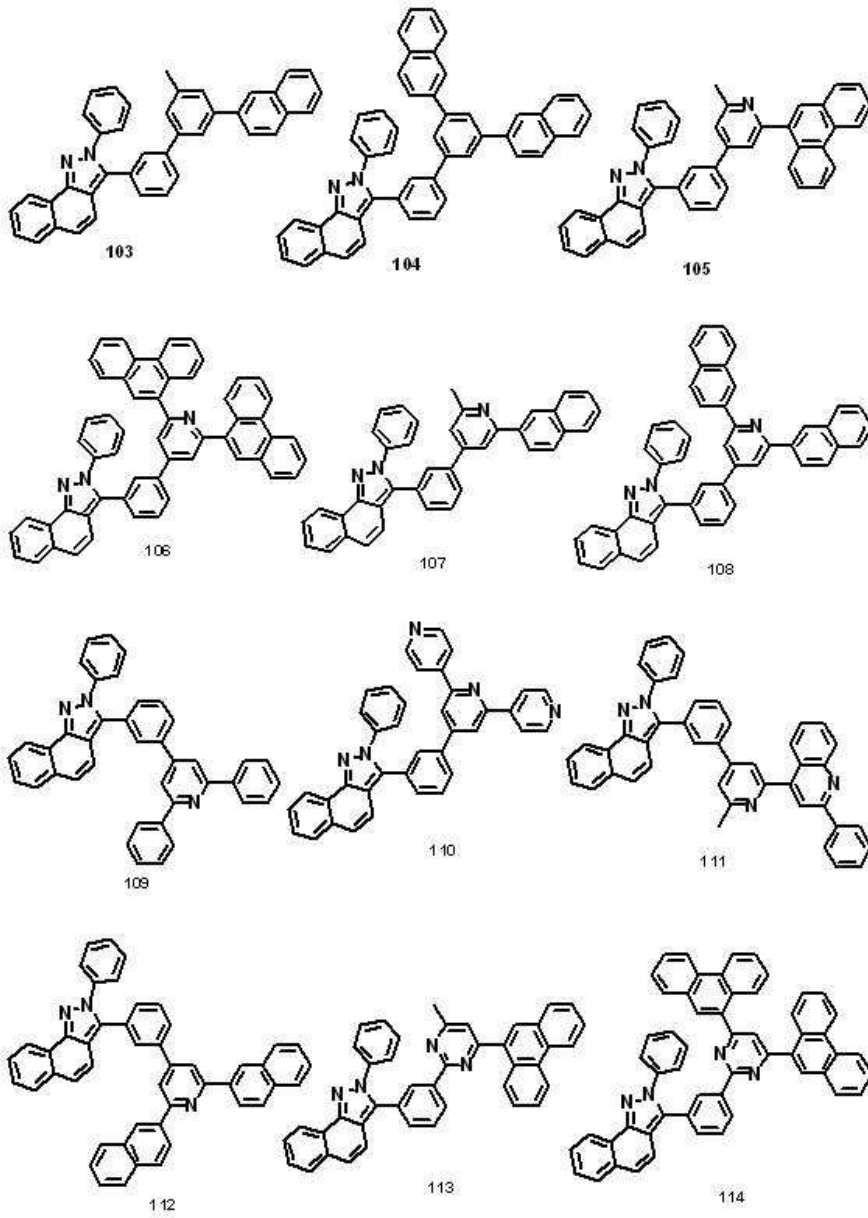


[0052]

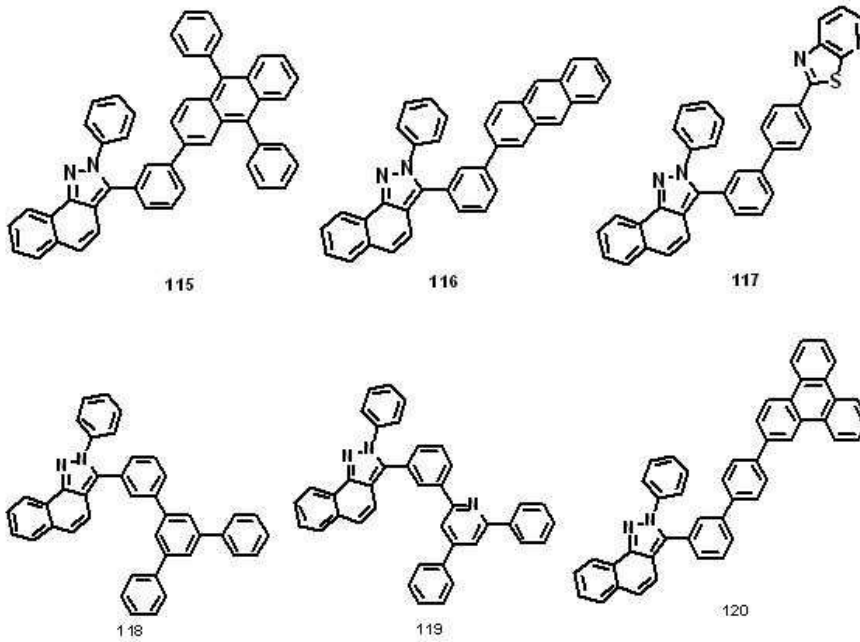
[0053]



[0054]



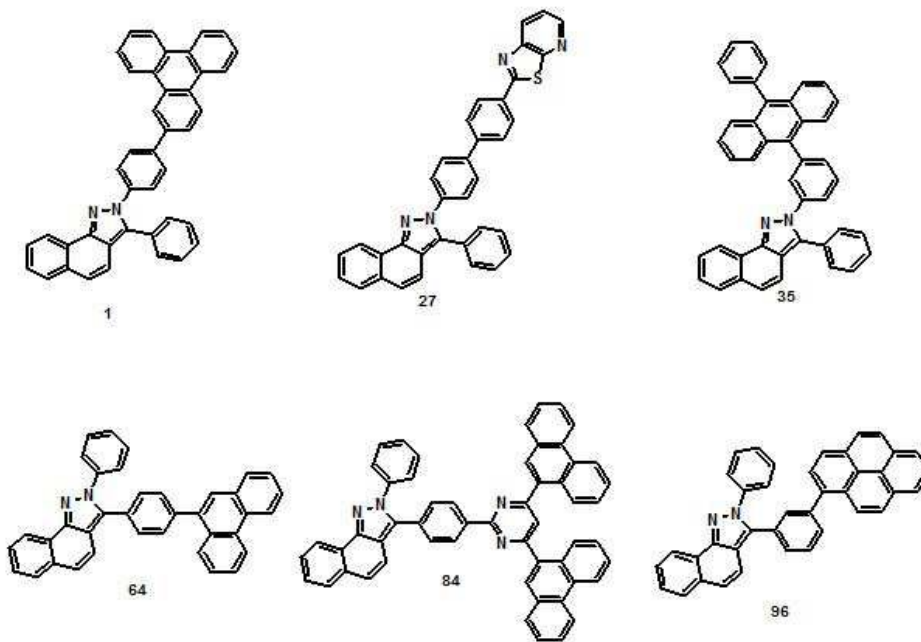
[0055]



[0056]

[0057]

본 발명의 일실시예에 따른, 전자 수송 물질은 더욱 바람직하게 하기 화합물로부터 선택될 수 있다.



[0058]

[0059]

본 발명은 상기 전자 수송 물질을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0060]

본 발명의 일실시예에 따른, 상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 전자 수송 물질이 포함된 전자 수송층을 포함하는 유기 발광 소자일 수 있다.

발명의 효과

[0061]

본 발명에 따른 전자 수송 물질은 휘도가 높고 발광효율이 우수할 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제작할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 1은 실시예 7 내지 12 및 비교예 1에서 제작된 유기 발광 소자의 효율(cd/A)대 휘도(cd/m²)를 나타낸 그래프이다.

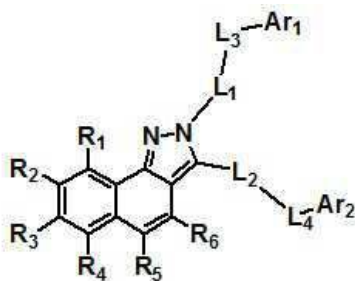
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 본 발명에 따른, 신규한 전자 수송 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0064] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전자 수송 물질 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 전자 수송 물질을 이용하여 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0065] 또한 본 발명에 따른 하기 화학식 1로 표시되는 나프토이미다졸 유도체인 전자 수송 물질을 전자 수송층에 포함하는 유기 발광 소자는 나프토이미다졸을 반드시 포함함으로써 열적안정성이 뛰어나며, 높은 전자밀도를 가져 발광효율이 높다.

[0066] [화학식 1]



[0067]
[0068] [상기 화학식 1에서,

[0069] R₁ 내지 R₆는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0070] L₁ 내지 L₄는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0071] Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0072] 상기 R₁ 내지 R₆의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, L₁ 내지 L₄의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar₁ 및 Ar₂의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0073] 상기 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함된다.]

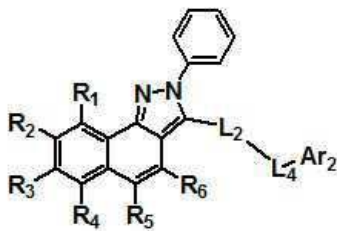
[0074] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로서 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등이 있다. 본 발명

에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 포함하고 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로서 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 다이벤조퓨란닐, 다이벤조싸이오페닐 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 「(C1-C30)알킬」기는 바람직하게는 (C1-C20)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C10)알킬이며, 「(C6-C30)아릴」기는 바람직하게는 (C6-C20)아릴이다. 「(C3-C30)헤테로아릴」기는 바람직하게는 (C3-C20)헤테로아릴이다. 「(C3-C30)시클로알킬」기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다.

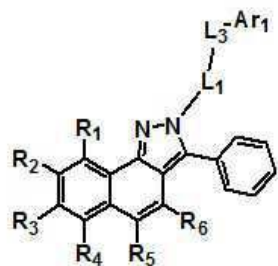
[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 우수한 발광효율을 얻기위한 측면에서, 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 전자 수송 물질일 수 있다.

[0077] [화학식 2]



[0078]

[0079] [화학식 3]



[0080]

[0081] [상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[0082] R₁ 내지 R₆ 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

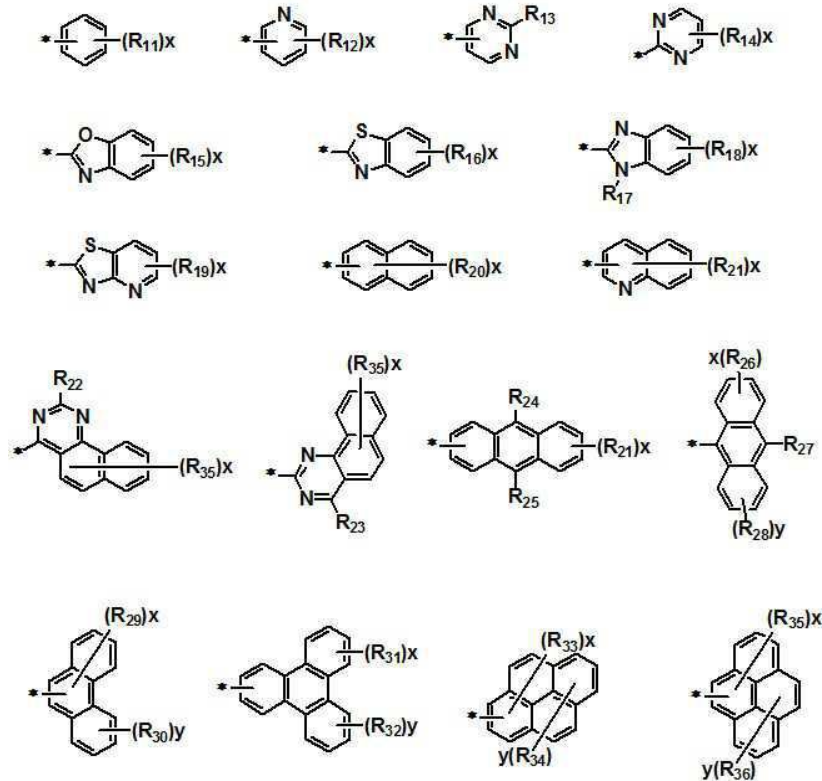
[0083] L₁ 내지 L₄ 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0084] Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0085] R₁ 내지 R₆ 의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, L₁ 내지 L₄ 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar₁ 및 Ar₂ 의 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬 (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

[0086]

바람직하게 본 발명에 따른 상기 화학식 1에서, 발광효율이 높고 향상된 소자의 구동 수명을 얻기 위한 측면에서, 상기 L_1 내지 L_4 는 서로 독립적으로 단일결합, 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 티에닐렌, 피리디닐렌 또는 피리미디닐렌이고; 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 수소 또는 하기 구조에서 선택되는 전자 수송 물질일 수 있다.



[0087]

[0088]

[상기 구조식에서,

[0089]

R_{11} 내지 R_{36} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0090]

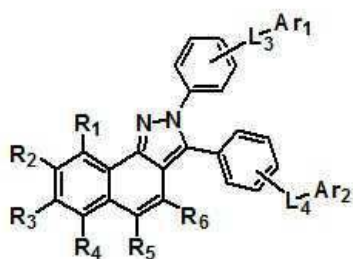
x 및 y 는 1 내지 2 의 정수이다.]

[0091]

본 발명에 따른 상기 화학식 1에서, 용이한 전하이동이 가능하여 우수한 발광효율 측면에서, 하기 화학식 4로 표시되는 전자 수송 물질 일 수 있다.

[0092]

[화학식 4]



[0093]

[0094]

[상기 화학식 4에서,

[0095]

R_1 내지 R_6 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0096]

L_3 및 L_4 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0097]

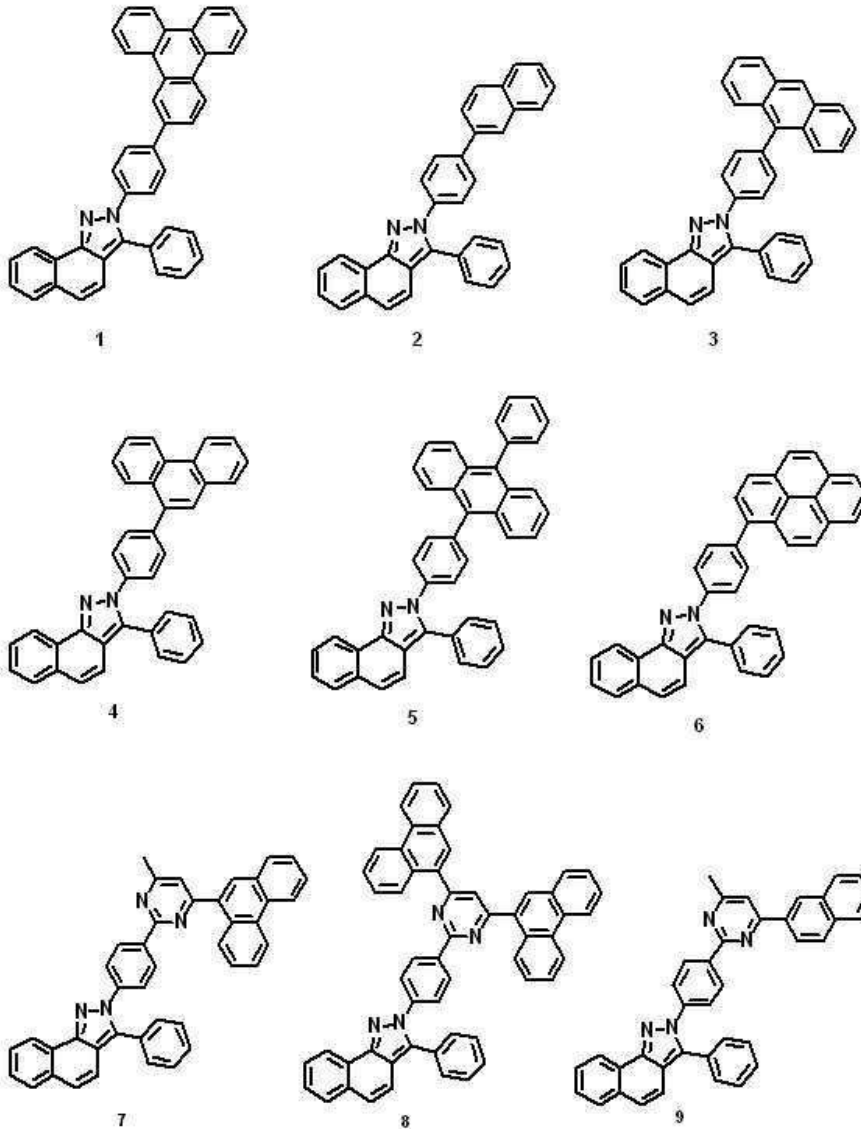
Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0098]

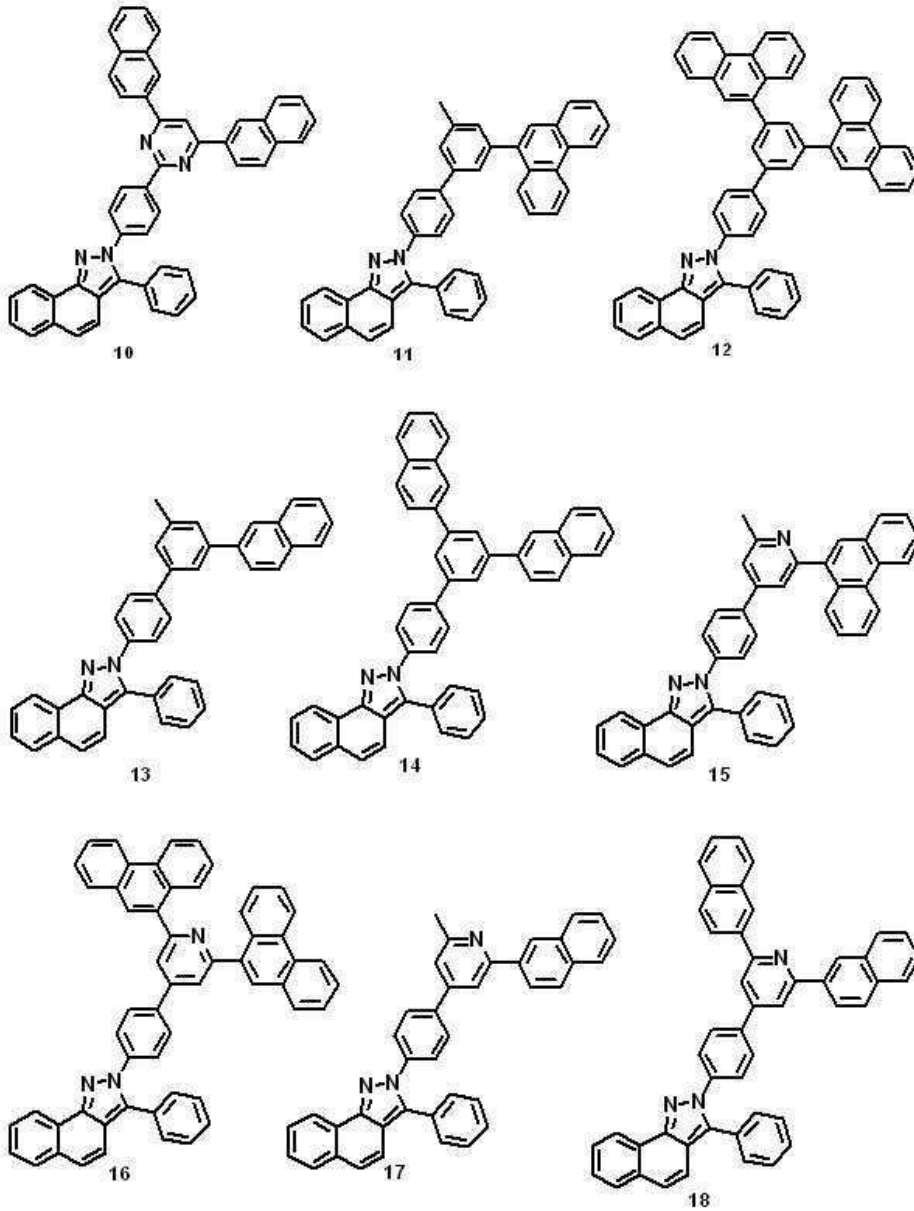
상기 R_1 내지 R_6 의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, L_3 및 L_4 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar_1 및 Ar_2 의 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬 (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

[0099]

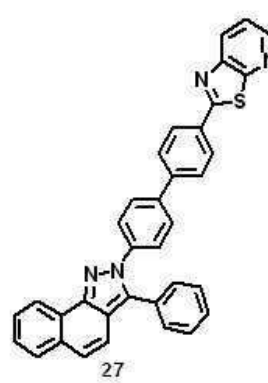
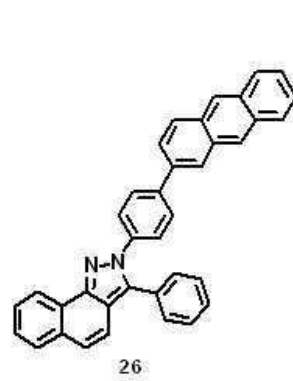
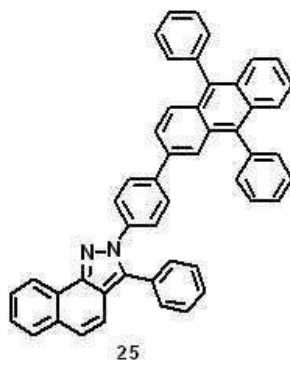
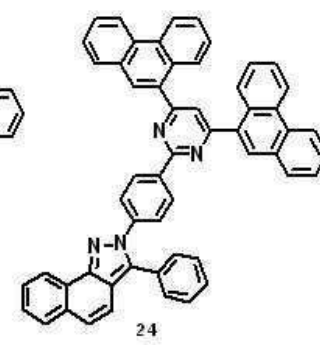
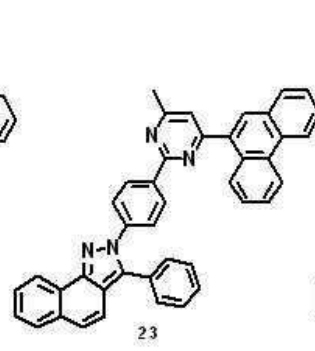
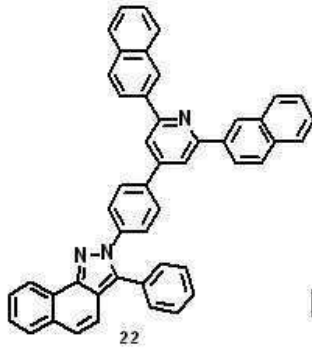
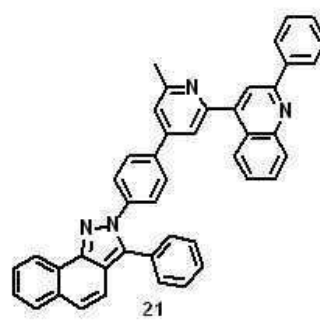
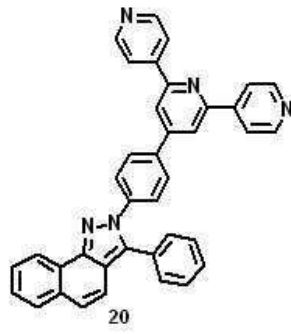
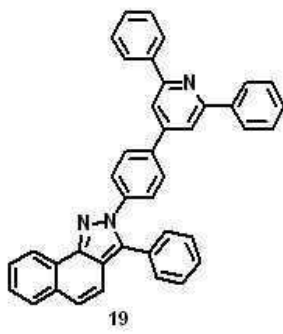
본 발명에 따른 전자 수송 물질은, 전자 이동도 향상 및 소자의 효율 향상 측면에서 바람직하게 하기 화합물로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



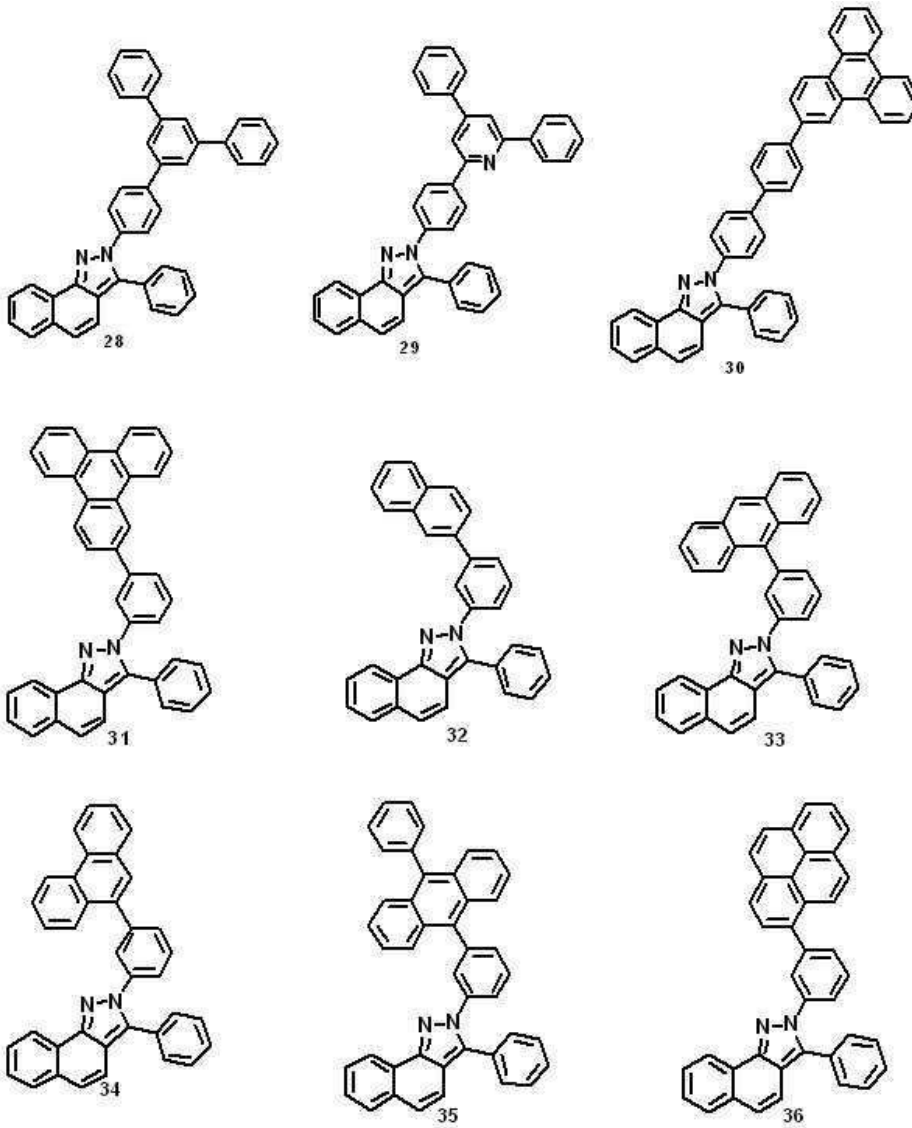
[0100]



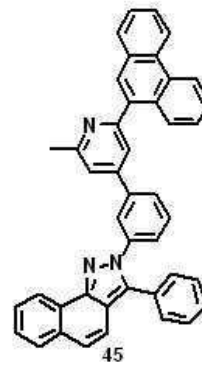
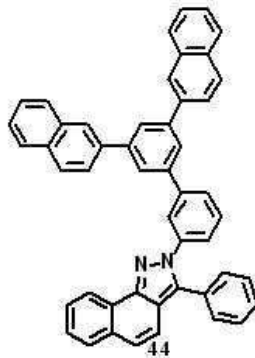
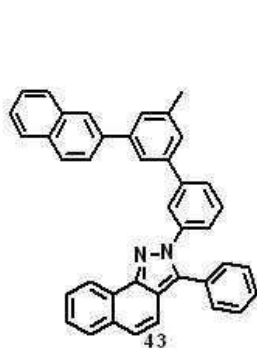
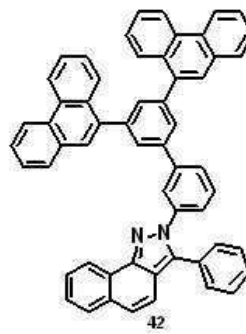
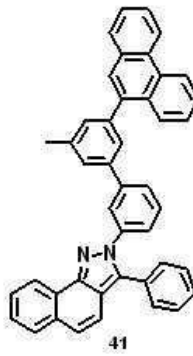
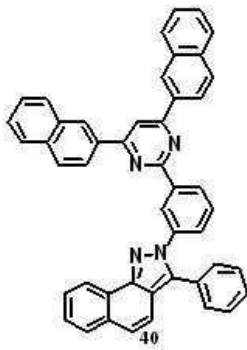
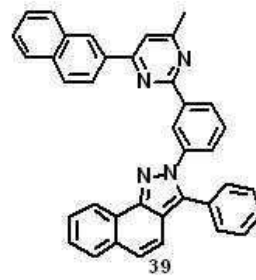
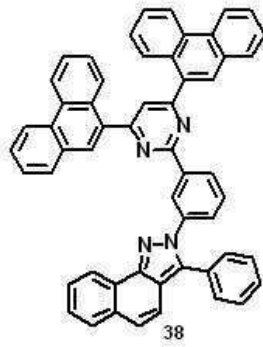
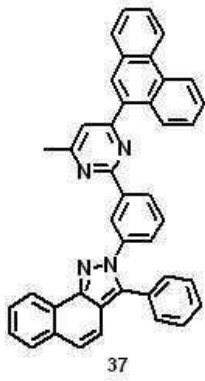
[0101]



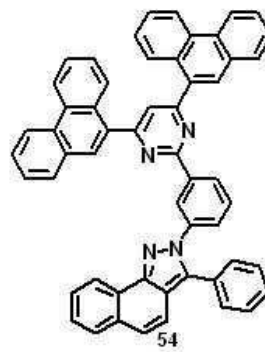
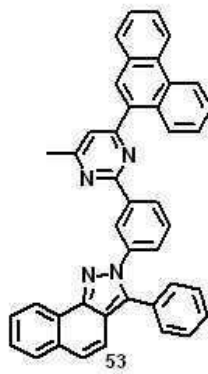
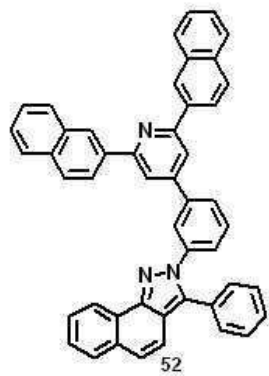
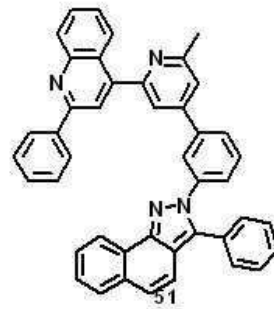
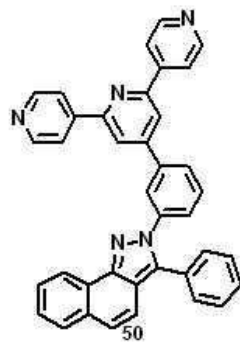
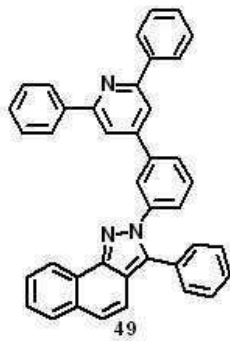
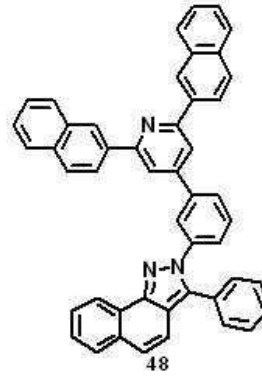
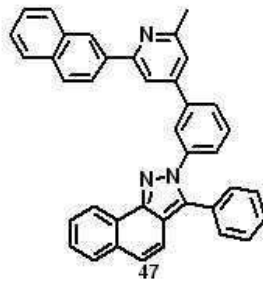
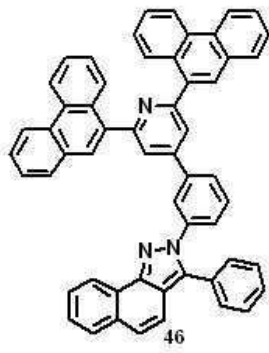
[0102]



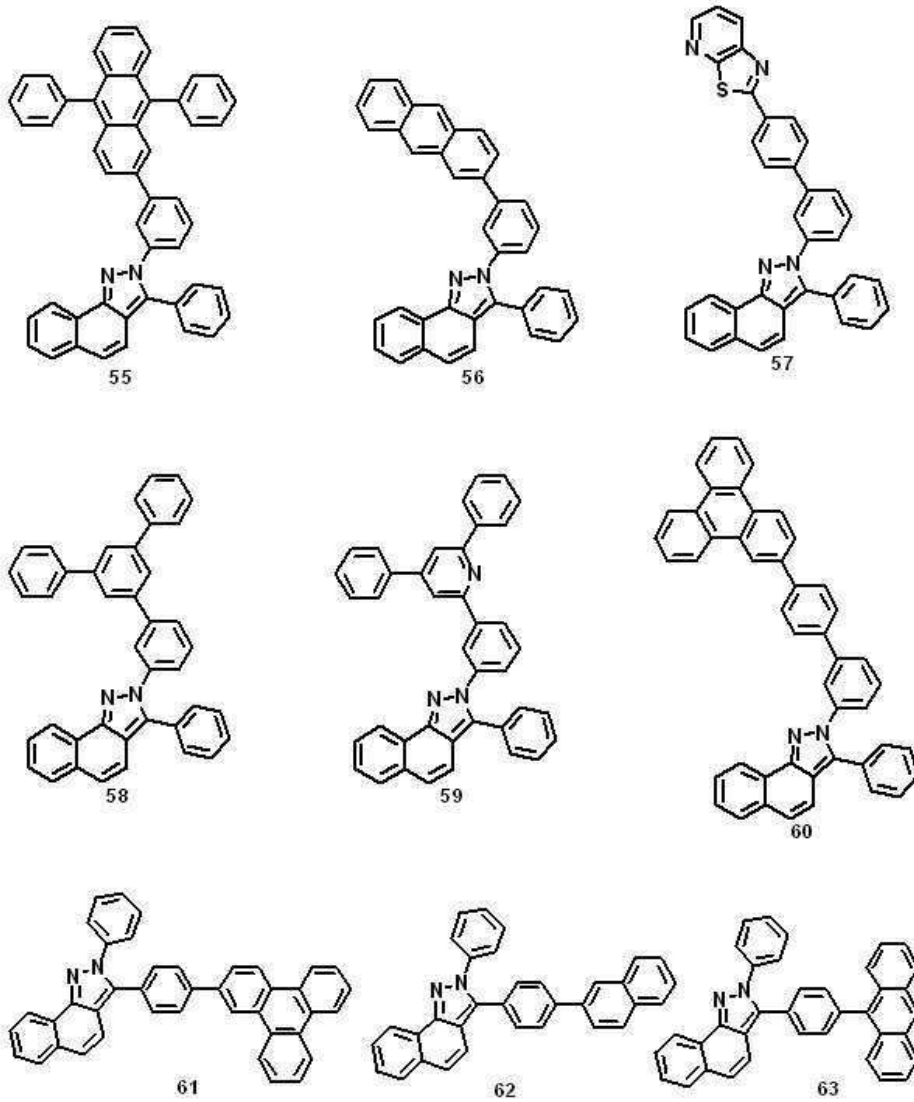
[0103]



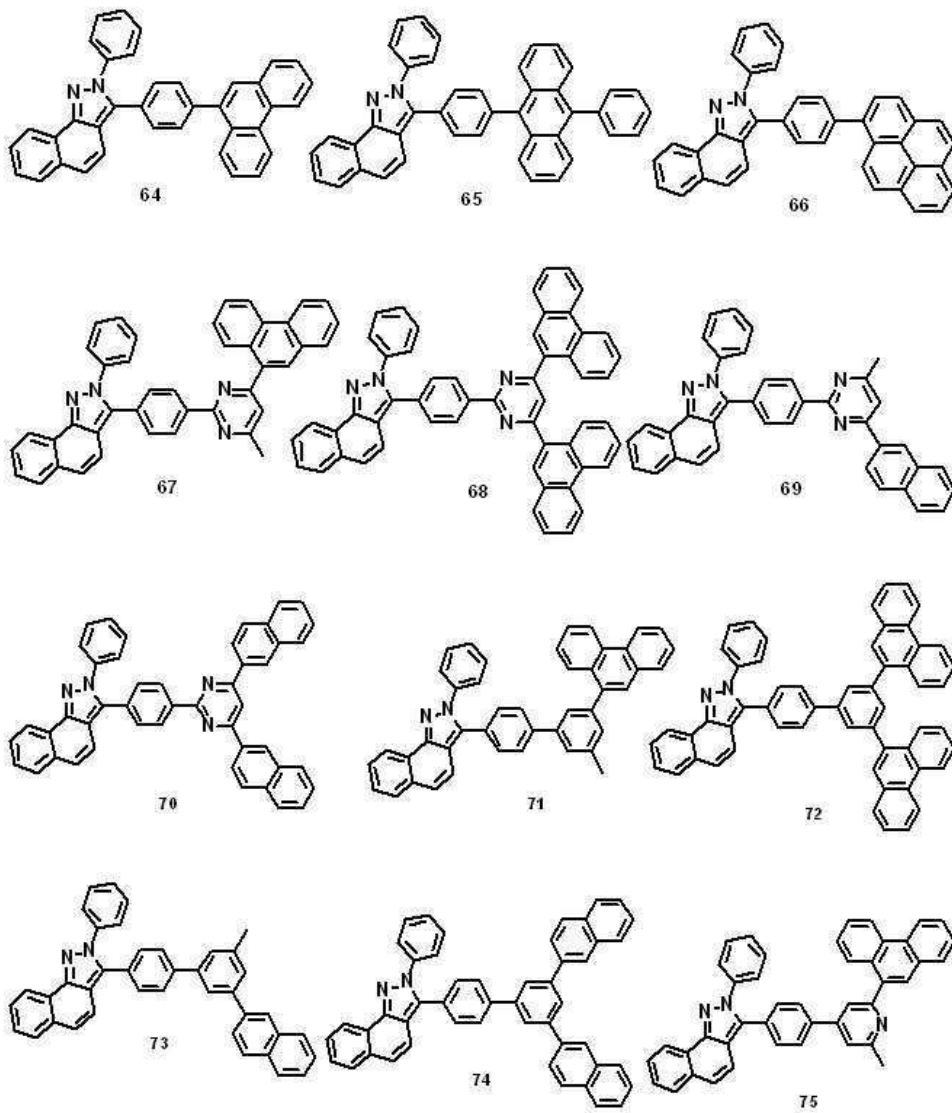
[0104]



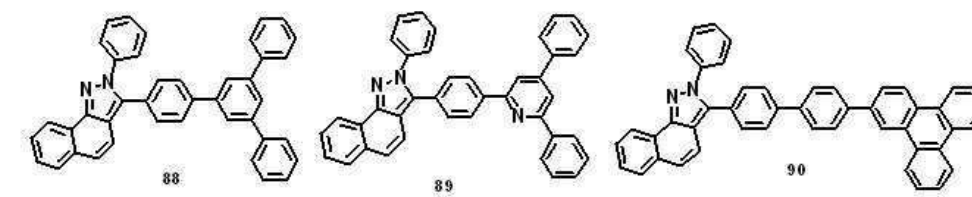
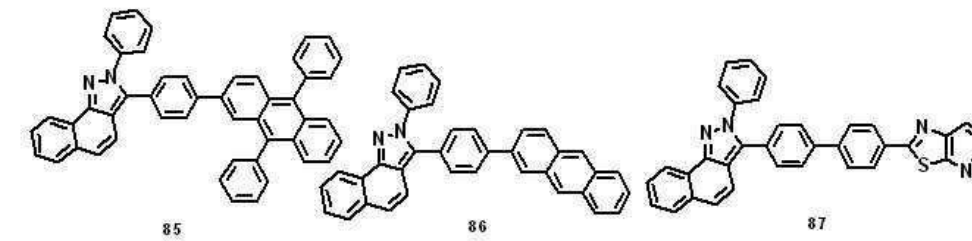
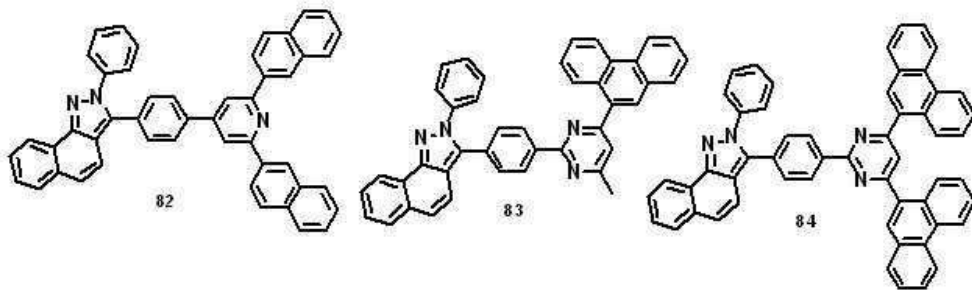
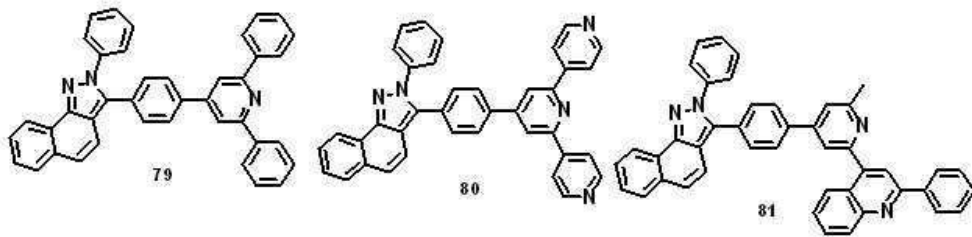
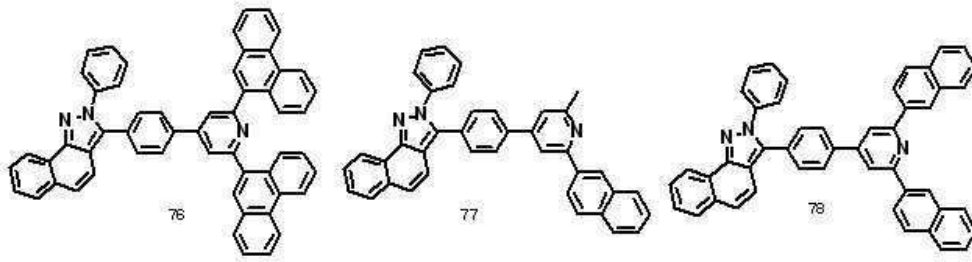
[0105]



[0106]

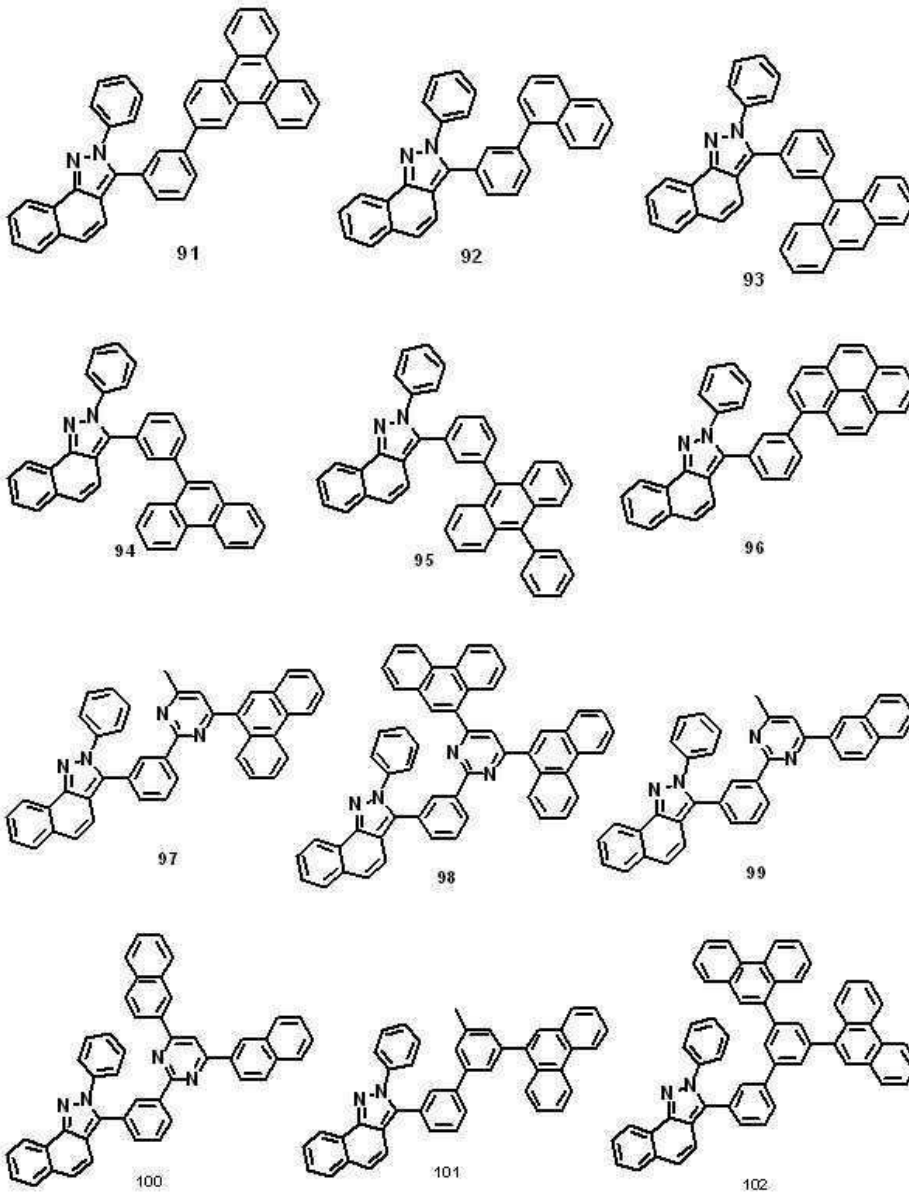


[0107]

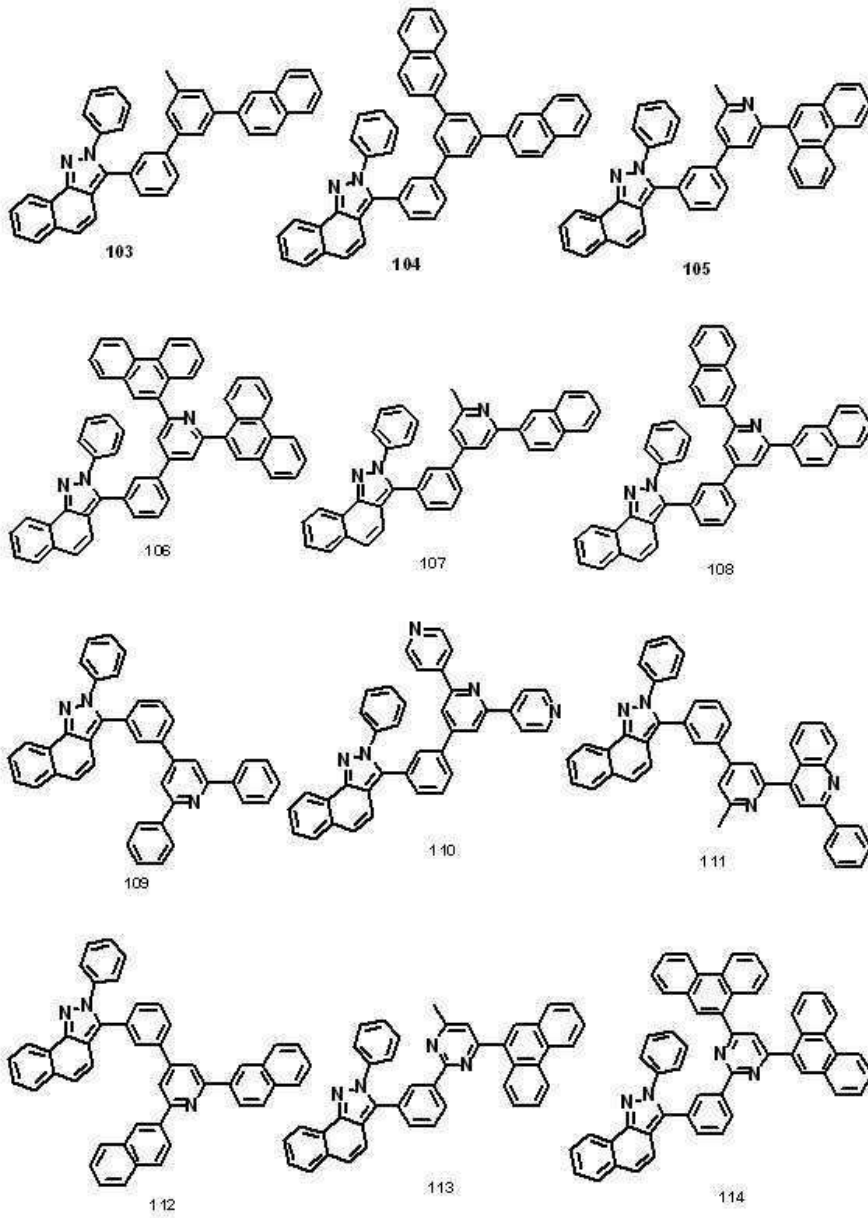


[0108]

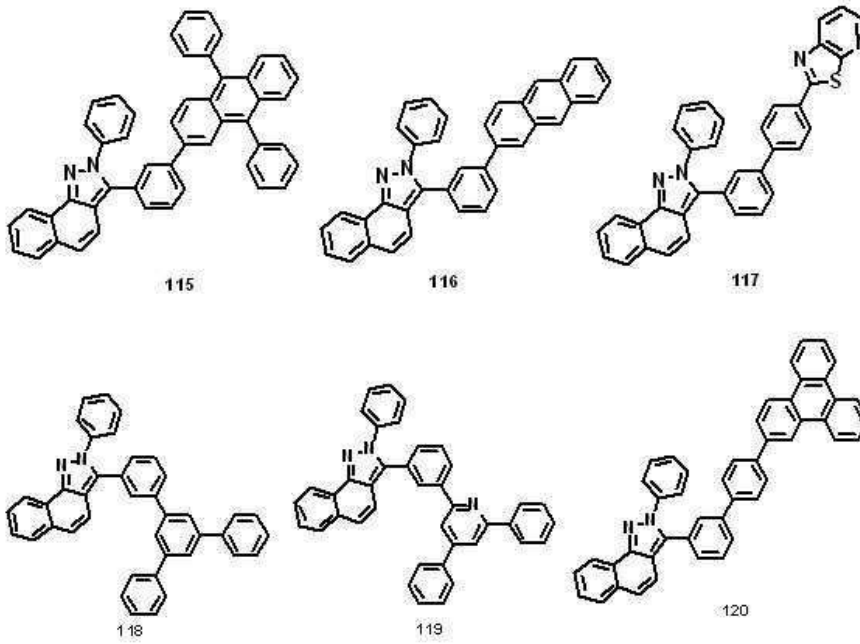
[0109]



[0110]



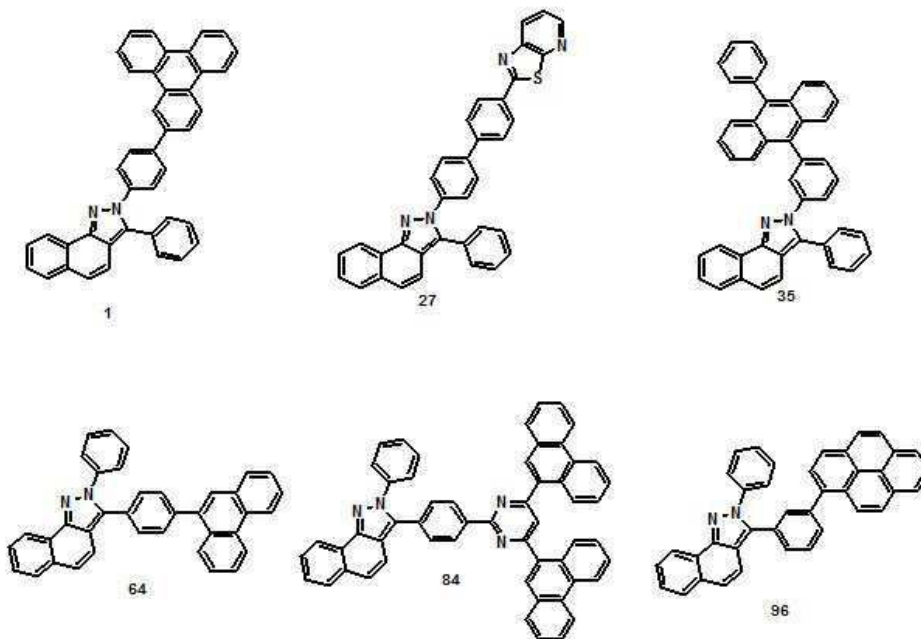
[0111]



[0112]

[0113]

본 발명에 따른 전자 수송 물질은, 전자 이동도 향상의 측면에서 더욱 바람직하게 하기 화합물로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

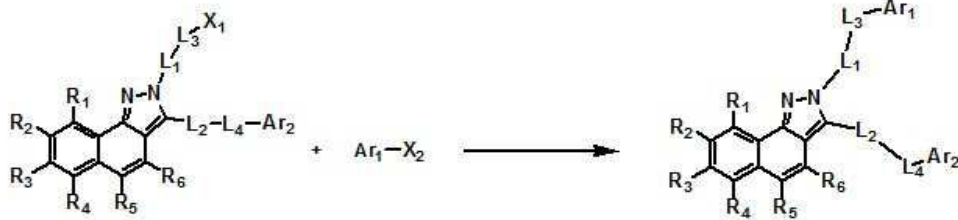


[0114]

[0115]

본 발명의 전자 수송 물질은 하기 반응식 1로 예시되는 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 공지의 유기반응을 통하여 제조될 수 있음을 물론이다.

[0116] [반응식 1]



[0117]

[0118] [상기 반응식 1에서,

[0119] R_1 내지 R_6 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0120] L_1 내지 L_4 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0121] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0122] 상기 R_1 내지 R_6 의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, L_1 내지 L_4 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar_1 및 Ar_2 의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

[0123] X_1 및 X_2 은 할로젠 또는 이며, X_1 과 X_2 는 동일하지 않다.]

[0124] 또한, 본 발명은 유기 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 상기 유기 발광 소자의 유기물층이 다층 구조인 경우, 이는 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 등이 적층된 구조일 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다. 이때, 상기 화학식 1의 전자 수송 물질은 상기 유기물층에 포함될 수 있으며, 본 발명에 따른 전자 수송 물질은 전자를 전달하는 능력이 우수하고, 발광층에서 넘어오는 정공을 차단할 수 있는 정공 저지 특성을 가지며, 높은 발광효율과 장수명 특성으로, 바람직하게는 전자 수송층에 포함되는 것이 좋다.

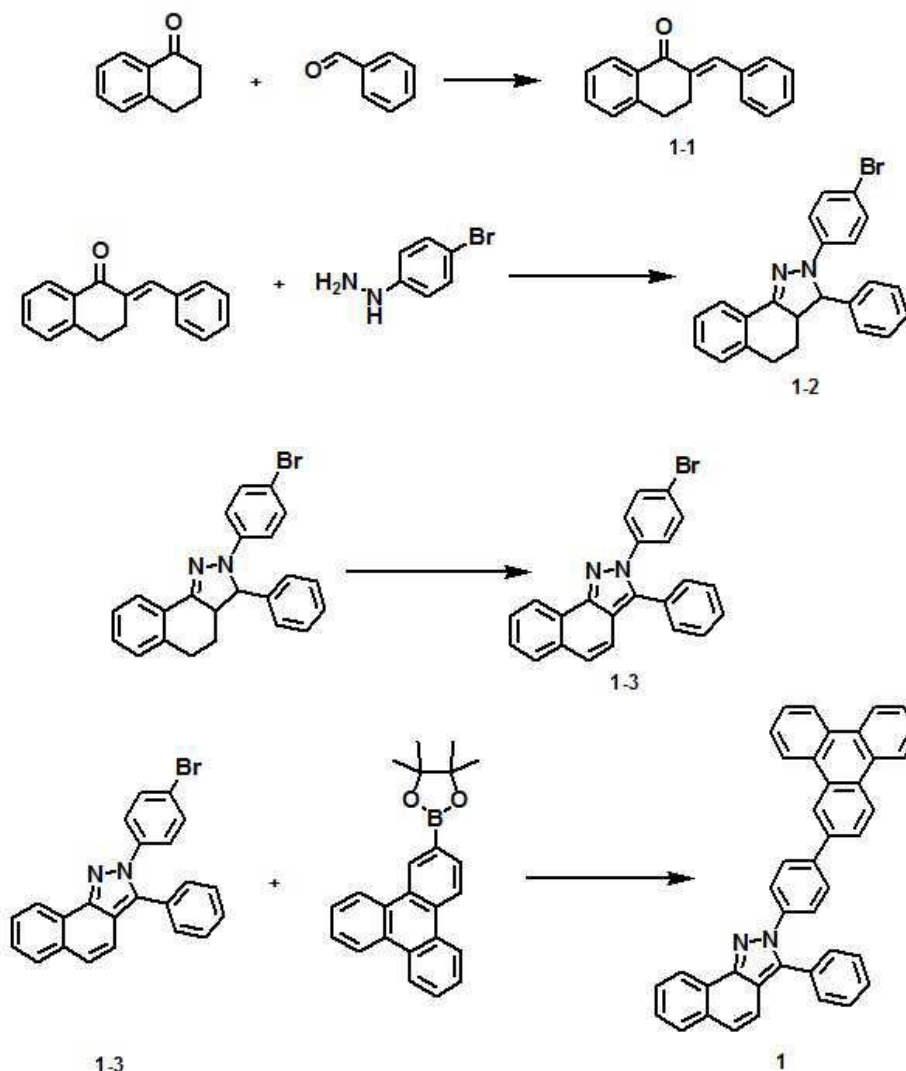
[0125] 또한, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 전자 수송 물질이 포함된 전자 수송층 하나 이상과 형광호스트-형광도판트 또는 인광호스트-인광도판트로 이루어진 발광층 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 유기 발광 소자에 적용되는 형광호스트, 형광도판트, 인광호스트 또는 인광도판트는 특별히 제한되지는 않으며, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0126] 본 발명에 따른 전자 수송 물질은 유기 전자 소자인 유기 태양 전지, 유기 감광체 또는 유기 트랜지스터에서도 유기 발광 소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용될 수 있다.

[0127] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0128]

[실시예 1] 화합물 1 의 제조



[0129]

[0130]

화합물 1-1 의 제조

[0131]

5000 mL 둥근바닥플라스크에 벤즈알데하이드 114.33 g (1.077 mol)과 2,3-디하이드로인텐-1-원 150 g(1.0261 mol)을 넣고 에탄올 2400 mL에 녹인 후 0 ℃에서 수산화나트륨 51.3 g(1.2826 mol)을 천천히 넣고 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 냉각 후 석출된 고체를 감압 여과로 분리하고 메탄올로 세정하여 연한 노란색의 고체 화합물 214 g(수율 : 89 %) 을 얻었다.

[0132]

^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.92 (s, 1H), 7.84-7.83 (q, 1H), 7.56- 7.52 (m, 3H), 7.43-7.36 (m, 5H), 3.08-3.05 (t, 2H), 2.76-2.73 (t, 2H)

[0133]

화합물 1-2 의 제조

[0134]

3000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 1-1 150 g(0.6402 mol), (4-브로모페닐)하이드라진 239.5 g(1.280 mol)과 에탄올 1500 mL를 넣고 환류하면서 가열 교반하였다. 약 15시간 반응 후, 반응물을 상온으로 냉각하였다. 석출된 고체를 감압 여과하고, 메탄올로 세정하여 연한노란색의 고체 화합물 165.3 g (수율 : 64 %) 을 얻었다.

[0135]

^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.63-7.61 (d, 2H), 7.32-7.27 (m, 5H), 7.23-7.19 (m, 2H), 7.15-7.13 (q, 2H),

7.10-7.03 (d, 2H), 4.92-4.90 (d, 1H), 2.95-2.91 (q, 1H), 2.67-2.64 (t, 2H), 2.28-2.22 (m, 1H), 2.02-1.96 (m, 1H)

[0136] 화합물 1-3 의 제조

[0137] 2000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 64-2 140 g(2479 mmol), 2,3-디클로로-5,6-디사이아노벤조퀴논 260.03 g(1.146 mol)과 1,4-다이옥산 1400 mL를 넣고 110 °C에서 12 시간 동안 환류하였다. 냉각 후 물과 디클로로메탄 추출한 후 실리카겔 컬럼 (헥산 : 디클로로메탄 = 2 : 1)으로 분리하여 연한 노란색의 고체 화합물 116.4 g(수율 : 84 %)을 얻었다.

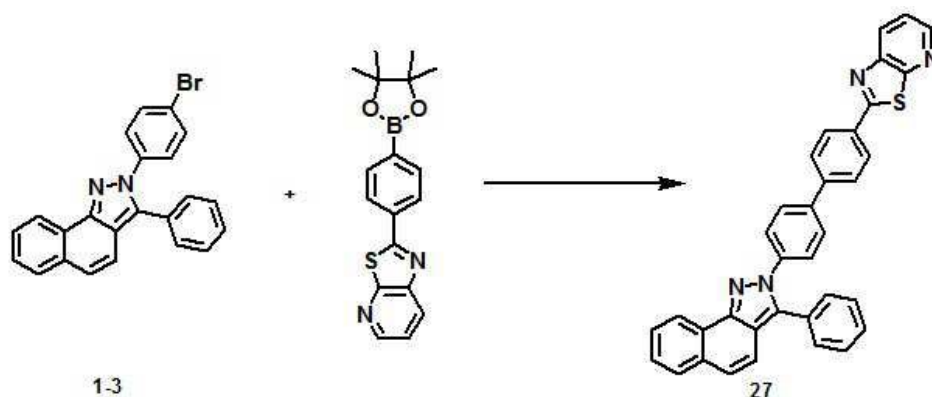
[0138] ^1H NMR(CDCl₃) δ [ppm]: 7.88-7.86 (d, 1H), 7.82-7.79 (q, 1H), 7.70-7.67 (m, 3H), 7.66-7.64 (q, 2H), 7.49-7.48 (d, 2H), 7.44-7.42 (t, 2H), 7.37-7.32 (m, 4H)

[0139] 화합물 1 의 제조

[0140] 1000 mL-3구 둥근바닥플라스크에 화합물 1-3 20 g(501 mmol)과 2-브로모트리페닐렌 18.1 g(511 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐 1.16 g (1 mmol), 2 M 탄산칼륨 수용액 150 mL 와 THF 300 mL를 넣고 가열 환류하였다. 약 12시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액 과 디클로로메탄으로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 실리카겔 컬럼 (Hexane: M.C = 3:1) 으로 분리하고 농축 후, 얻어진 고체를 헥산으로 씻어 주어 백색의 고체 화합물 1 (18.6g, 수율 : 68 %) 을 얻었다.

[0141] ^1H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 9.28 (s, 1H), 8.93-8.92 (d, 1H), 8.90- 8.88 (d, 1H), 8.51-8.50 (d, 1H), 8.34-8.32 (d, 2H), 8.18-8.16 (d, 1H), 7.99-7.97 (t, 3H), 7.93-7.91 (m, 1H), 7.86-7.80 (m, 7H), 7.73-7.72 (d, 2H), 7.51-7.48 (t, 2H), 7.46-7.39 (m, 4H)

[0142] [실시예 2] 화합물 27 의 제조



[0143]

[0144] 화합물 27 의 제조

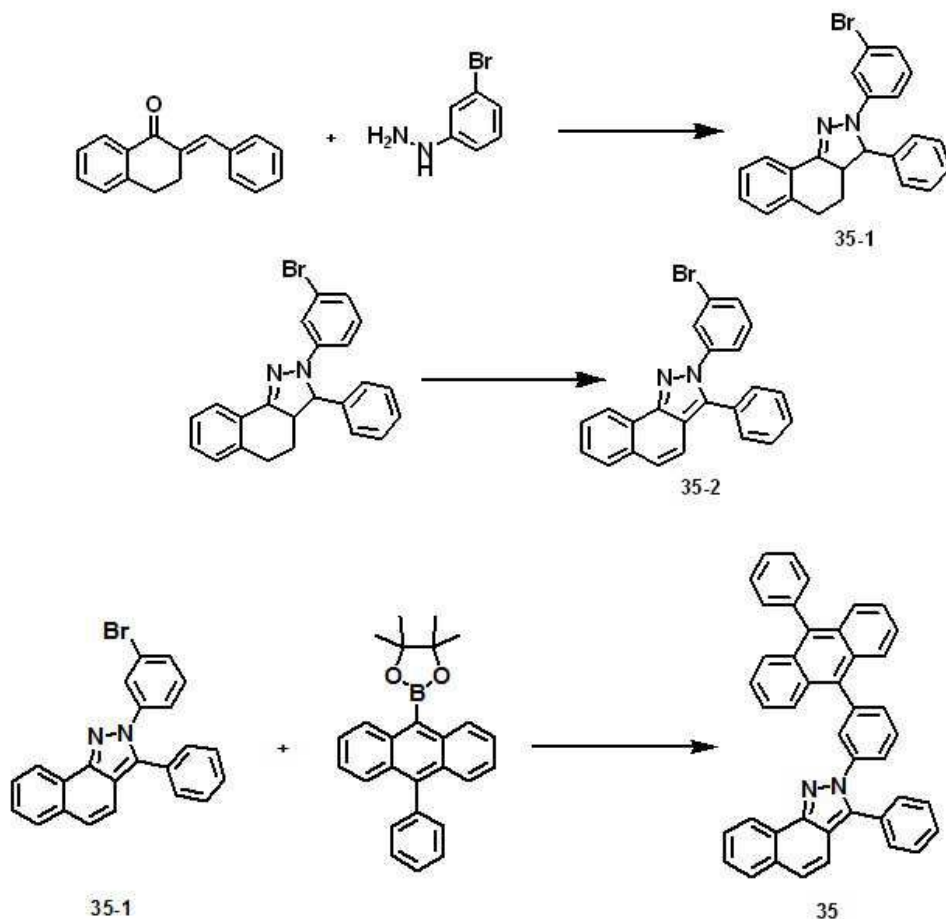
[0145] 1000 mL-3구 둥근바닥플라스크에 화합물 1-3 18 g(451 mmol)과 2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)페닐)사이아졸로[5, 4-b]피리딘 15.55 g(460 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐 1.04 g (9 mmol), 2M 탄산칼륨 수용액 135 mL 와 THF 270 mL를 넣고 가열 환류하였다. 약 12시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액 과 디클로로메탄으로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 실리카겔 컬럼 (Hexane: M.C = 3:1) 으로 분리하고 농축하여 백색의 고체 화합물 27 (19.4g, 수율 : 81 %) 을 얻었다.

[0146] ^1H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.58-8.56 (d, 1H), 7.98-7.94 (t, 3H), 7.92-7.89 (m, 1H), 7.88-7.87 (d, 2H), 7.84-7.82 (m, 5H), 7.79-7.77 (m, 1H), 7.73-7.71 (d, 2H), 7.50-7.47 (t, 2H), 7.47-7.38 (m, 4H), 7.34-

7.31 (t, 1H)

[0147]

[실시예 3] 화합물 35 의 제조



[0148]

[0149]

화합물 35-1 의 제조

[0150]

3000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 1-1 100 g(4268 mmol), (3-브로모페닐)하이드라진 159.64 g(8540 mmol)과 에탄올 1000 mL를 넣고 환류하면서 가열 교반하였다. 약 15시간 반응 후, 반응물을 상온으로 냉각하였다. 석출된 고체를 감압 여과하고, 메탄올로 세정하여 연한노란색의 고체 화합물 106.7 g (수율 : 62 %) 을 얻었다.

[0151]

^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.46-7.45 (t, 1H), 7.33-7.26 (m, 7H), 7.24-7.19 (m, 2H), 7.18-7.16 (q, 1H), 7.15-7.13 (q, 1H), 7.12-7.10 (m, 1H), 4.92-4.90 (d, 1H), 2.96-2.91 (q, 1H), 2.67-2.65 (t, 2H), 2.28-2.22 (m, 1H), 2.02-1.96 (m, 1H)

[0152]

화합물 35-2 의 제조

[0153]

2000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 64-2 70 g(1736 mmol), 2,3-디클로로-5,6-디사이아노벤조퀴논 130.02 g(573 mmol)과 1,4-다이옥산 700 mL를 넣고 110 $^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 동안 환류하였다. 냉각 후 물과 디클로로메탄 추출한 후 실리카겔 컬럼 (헥산 : 디클로로메탄 = 3 : 1)으로 분리하여 연한 노란색의 고체 화합물 56.8 g(수율 : 82 %)을 얻었다.

[0154]

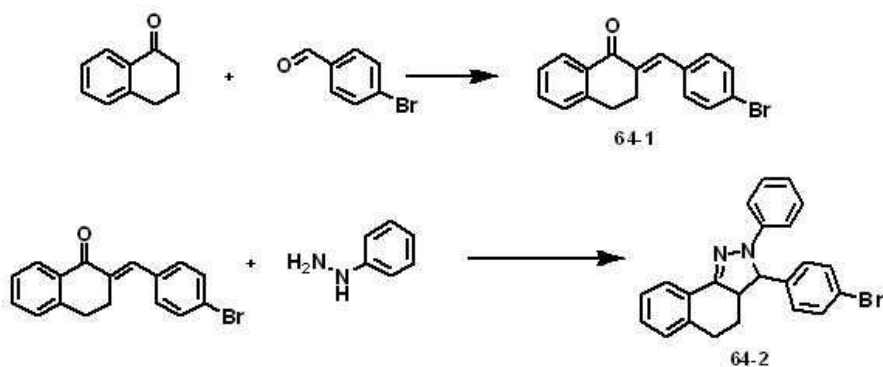
^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.91-7.90 (t, 1H), 7.88-7.86 (d, 1H), 7.83- 7.79 (m, 1H), 7.69-7.67 (m, 1H), 7.66-7.63 (m, 3H), 7.48-7.46 (m, 1H), 7.44-7.41 (t, 2H), 7.39-7.38 (d, 1H), 7.36-7.33 (m, 4H)

[0155] 화합물 35 의 제조

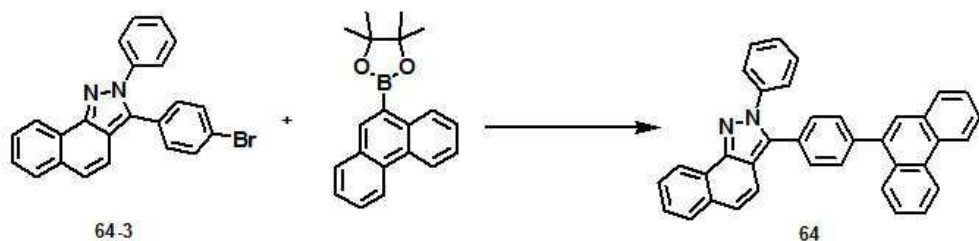
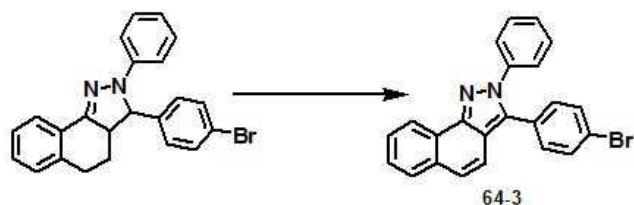
[0156] 1000 mL-3구 둥근바닥플라스크에 화합물 35-2 22 g(551 mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-(10-페닐안트라센-9-일)-1,3,2-다이옥사보롤란 21.37 g(567 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐 1.27 g (11 mmol), 2 M 탄산칼륨 수용액 165 mL 와 THF 330 mL를 넣고 가열 환류하였다. 약 12시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액 과 디클로로메탄으로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 실리카겔 컬럼 (Hexane: M.C = 1:1) 으로 분리하고 농축 후, 얻어진 고체를 헥산으로 씻어 주어 백색의 고체 화합물 35 (20.5g, 수율 : 65 %) 을 얻었다.

[0157] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.20-8.19 (t, 1H), 7.98-7.97 (d, 1H), 7.96-7.94 (q, 2H), 7.92-7.88 (m, 4H), 7.78-7.67 (m, 7H), 7.51-7.48 (m, 4H), 7.46-7.44 (q, 1H), 7.43-7.37 (m, 8H)

[0158] [실시예 4] 화합물 64 의 제조



[0159]



[0160]

[0161] 화합물 64-1 의 제조

[0162] 3000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 4-브로모벤즈알데하이드 132.89 g (718 mmol)과 2,3-디하이드로인덴-1-원 100 g(684 mmol)을 넣고 에탄올 1600 mL에 녹인 후 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수산화나트륨 34.2 g(8551 mmol)을 천천히 넣고 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 냉각 후 석출된 고체를 감압 여과로 분리하고 메탄올로 세정하여 연한 노란색의 고체 화합물 184.2 g(수율 : 86 %) 을 얻었다.

[0163] ^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.83-7.81 (q, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.59- 7.58 (d, 2H), 7.56-7.53 (m, 1H), 7.42-

7.41 (d, 2H), 7.39-7.36 (m, 2H), 2.99-2.97 (t, 2H), 2.76-2.74 (t, 2H)

[0164]

화합물 64-2 의 제조

[0165]

3000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 64-1 180 g(0.5747 mol), 페닐하이드라진 124.3 g(1.149 mol)과 에탄올 1800 mL를 넣고 환류하면서 가열 교반하였다. 약 12시간 반응 후, 반응물을 상온으로 냉각하였다. 석출된 고체를 감압 여과하고, 메탄올로 세정하여 연한노란색의 고체 화합물 139.1 g (수율 : 60 %)을 얻었다.

[0166]

^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.47-7.46 (d, 2H), 7.45-7.42 (t, 2H), 7.32-7.28 (t, 1H), 7.21-7.18 (m, 5H), 7.15-7.08 (m, 3H), 4.85-4.83 (d, 1H), 2.96-2.91 (q, 1H), 2.67-2.64 (t, 2H), 2.28-2.22 (m, 1H), 2.02-1.96 (m, 1H)

[0167]

화합물 64-3 의 제조

[0168]

2000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 64-2 120 g(2975 mmol), 2,3-디클로로-5,6-디사이아노벤조퀴논 222.89 g(982 mmol)과 1,4-다이옥산 1200 mL를 넣고 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 시간 동안 환류하였다. 냉각 후 물과 디클로로메탄 추출한 후 실리카겔 컬럼 (헥산 : 디클로로메탄 = 1 : 1)으로 분리하여 연한 노란색의 고체 화합물 103.4 g(수율 : 87 %)을 얻었다.

[0169]

^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.86-7.85 (d, 1H), 7.82-7.79 (m, 1H), 7.70-7.67 (m, 1H), 7.62-7.60 (d, 2H), 7.59-7.57 (d, 2H), 7.55-7.54 (d, 2H), 7.52-7.49 (t, 2H), 7.47-7.44 (m, 1H), 7.36-7.32 (m, 3H)

[0170]

화합물 64 의 제조

[0171]

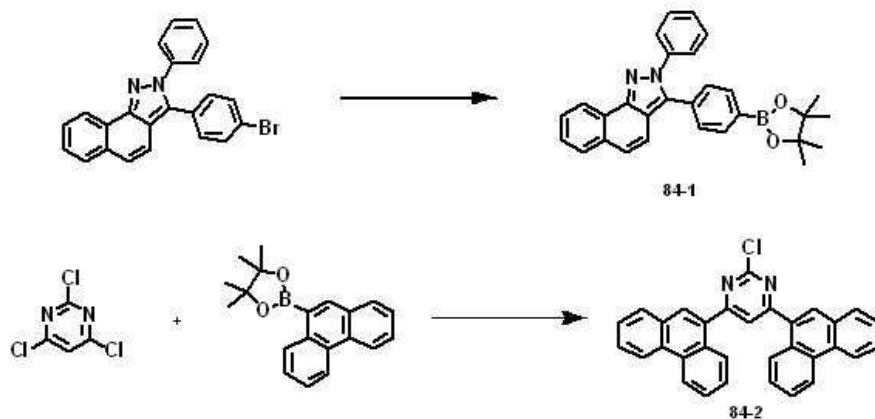
1000 mL-3구 둥근바닥플라스크에 화합물 64-3 20 g(501 mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-(페난트렌-9-일)-1,3,2-다이옥사보롤란 15.54 g(511 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐 1.16 g (1 mmol), 2M 탄산칼륨 수용액 150 mL 와 THF 300 mL를 넣고 가열 환류하였다. 약 15 시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액 과 디클로로메탄으로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 실리카겔 컬럼 (Hexane: M.C = 3:1) 으로 분리하고 농축 후, 얻어진 고체를 헥산으로 씻어 주어 백색의 고체 화합물 64 (18.7g, 수율 : 75 %)를 얻었다.

[0172]

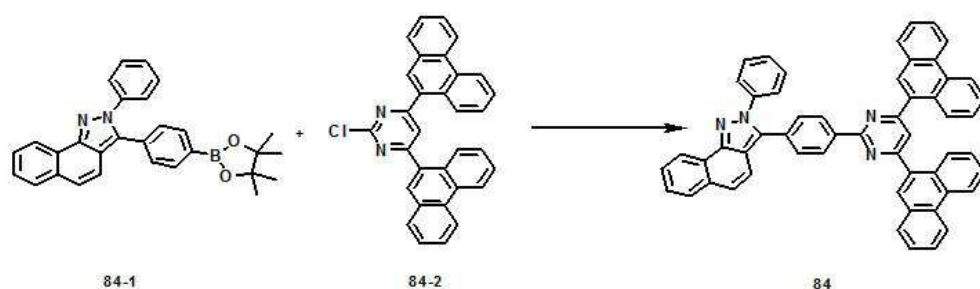
^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.84-8.81 (m, 2H), 8.29 (s, 1H), 8.15-8.13 (m, 1H), 8.13-8.11 (q, 1H), 8.01-7.99 (d, 1H), 7.92-7.90 (q, 3H), 7.88- 7.87 (d, 2H), 7.85-7.81 (m, 2H), 7.79-7.74 (m, 3H), 7.67-7.65 (q, 2H), 7.58-7.55 (t, 2H), 7.52-7.49 (m, 1H), 7.47-7.45 (q, 1H), 7.45-7.41 (m, 2H)

[0173]

[실시예 5] 화합물 84 의 제조



[0174]



화합물 84-1 의 제조

1000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 64-3 50 g(1501 mmol), 비스(피나콜라토)디보론 43.82 g(173 mmol)을 첨가한 후, 1,4-다이옥산 600mL 를 첨가 하였다. 1,1'-비스[(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II), 클로로메탄착물 2.45g(30 mmol)을 첨가하고, 초산칼륨 29.45 g(3001 mmol) 을 넣고, 환류하면서 가열교반하였다. 약 12시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액과 에틸 아세테이트로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 실리카겔 컬럼 (Hexane: M.C = 5:1) 으로 분리하고 농축 후, 얻어진 고체를 헥산으로 씻어 주어 백색의 고체 화합물 84-1 (25.45 g, 수율 : 45 %) 을 얻었다.

^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.861-7.85 (d, 1H), 7.82-7.79 (m, 1H), 7.70-7.67 (m, 1H), 7.62-7.60 (d, 2H), 7.59-7.57 (d, 2H), 7.55-7.54 (d, 2H), 7.52-7.49 (t, 2H), 7.47-7.44 (m, 1H), 7.36-7.32 (m, 3H), 1.24 (s, 12H)

화합물 84-2 의 제조

2000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 트리클로로피리미딘 40 g (2181 mmol), 4,4,5,5-테트라메틸-2-(페난트렌-9-일)-1,3,2-다이옥사보롤란 135.99 g (4471 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐 2.52 g (22 mmol), 2 M 탄산칼륨 수용액 300 mL 와 THF 600 mL를 넣고 가열 환류하였다. 약 18시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액과 디클로로메탄으로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 디클로로메탄과 에틸아세테이트로 재결정하여 백색의 고체 화합물 40.7 g (수율 40 %)을 얻었다.

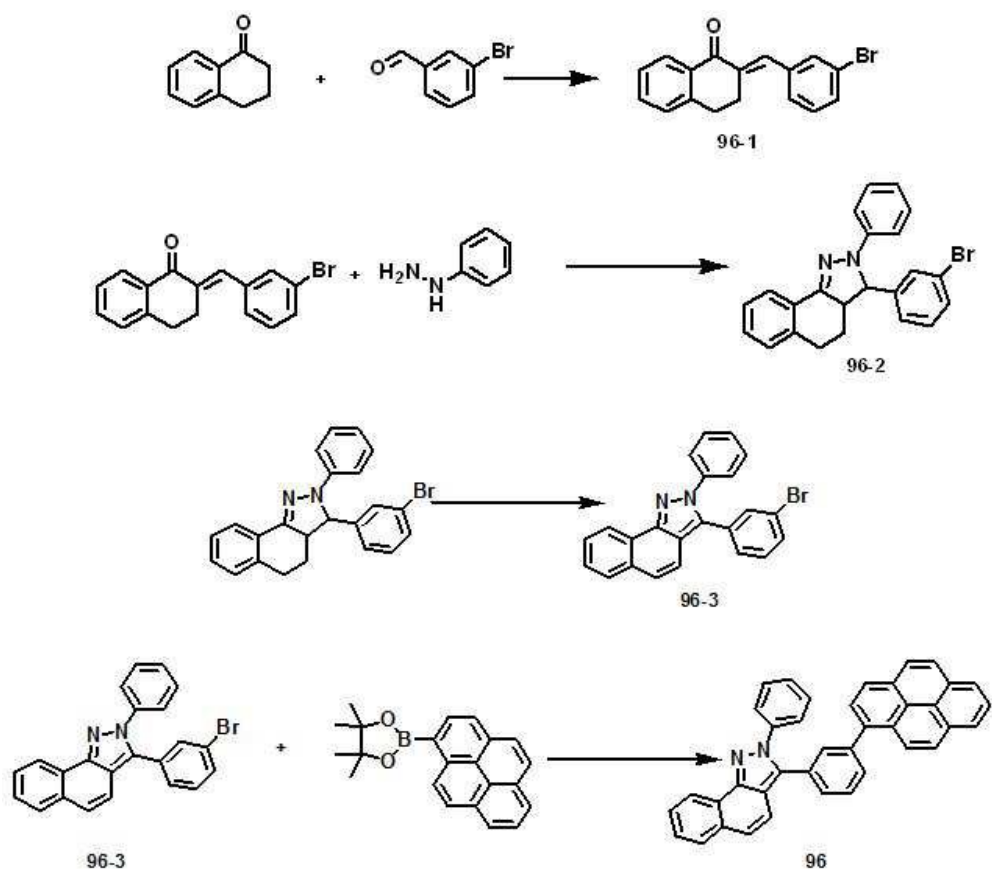
^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 8.84-8.82 (m, 4H), 8.34 (s, 2H), 8.18- 8.16 (q, 2H), 8.13-8.11 (m, 2H), 7.85-7.82 (m, 4H), 7.80-7.76 (m, 4H), 7.72 (s, 1H)

화합물 84 의 제조

1000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 84-1 25 g (560 mmol), 화합물 84-2 25.53 g (571 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐 1.29 g (1.12 mmol), 2 M 탄산칼륨 수용액 188 mL 와 THF 375 mL를 넣고 가열 환류하였다. 약 12시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액 과 디클로로메탄으로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 1,2-다이클로로벤젠으로 재결정하여 화합물 84 (19.8 g, 수율 47 %)를 얻었다.

^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 8.86-8.84 (m, 4H), 8.44-8.40 (m, 2H), 8.38-8.36 (d, 2H), 8.32 (s, 2H), 8.17-8.16 (d, 2H), 8.15-8.12 (d, 2H), 8.07-8.06 (d, 1H), 7.89-7.82 (m, 7H), 7.79-7.76 (m, 3H), 7.72-7.71 (d, 2H), 7.60-7.58 (t, 2H), 7.55-7.51 (t, 1H), 7.47-7.45 (q, 1H), 7.44-7.41 (m, 3H)

[0184] [실시예 6] 화합물 96 의 제조



[0185]

[0186] 화합물 96-1 의 제조

[0187] 3000 mL-3구 둥근바닥플라스크에 3-브로모벤즈알데하이드 106.31 g (575 mmol)과 2,3-디하이드로인덴-1-원 80 g(5472 mmol)을 넣고 에탄올 1280 mL에 녹인 후 0 °C에서 수산화나트륨 27.36 g(6840 mmol)을 천천히 넣고 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 냉각 후 석출된 고체를 감압 여과로 분리하고 메탄올로 세정하여 연한 노란색의 고체 화합물 144 g(수율 : 84 %)을 얻었다.

[0188] ^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.83-7.82 (d, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.57-7.53 (m, 2H), 7.49-7.46 (d, 1H), 7.39-7.36 (t, 2H), 7.31-7.28 (t, 1H), 2.99-2.97 (t, 2H), 2.77-2.74 (t, 2H)

[0189] 화합물 96-2 의 제조

[0190] 3000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 96-1 120 g(3832 mmol), 페닐하이드라진 67.12 g(621 mmol)과 에탄올 1200 mL를 넣고 환류하면서 가열 교반하였다. 약 15 시간 반응 후, 반응물을 상온으로 냉각하였다. 석출된 고체를 감압 여과하고, 메탄올로 세정하여 연한노란색의 고체 화합물 78.8 g (수율 : 51 %)을 얻었다.

[0191] ^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.60 (s, 1H), 7.45-7.42 (t, 2H), 7.40- 7.39 (d, 1H), 7.34-7.30 (t, 1H), 7.23-7.14 (m, 7H), 7.11-7.08 (d, 1H), 4.93-4.92 (d, 1H), 2.96-2.91 (q, 1H), 2.67-2.65 (t, 2H), 2.28-2.22 (m, 1H), 2.02-1.96 (m, 1H)

[0192] 화합물 96-3 의 제조

[0193] 1000 mL-2구 둥근바닥플라스크에 화합물 96-2 65 g(1612 mmol), 2,3-디클로로-5,6-디사이아노벤조퀴논 120.73 g(532 mmol)과 1,4-다이옥산 650 mL를 넣고 110 °C에서 12 시간 동안 환류하였다. 냉각 후 물과 디클로로메탄

추출한 후 실리카겔 컬럼 (헥산 : 디클로로메탄 = 2 : 1)으로 분리하여 연한 노란색의 고체 화합물 50.8 g(수율 : 79 %)을 얻었다.

[0194] ^1H NMR(CDCl_3) δ [ppm]: 7.87-7.85 (m, 2H), 7.82-7.79 (m, 1H), 7.69-7.67 (m, 1H), 7.65-7.63 (d, 1H), 7.59-7.57 (q, 2H), 7.54-7.50 (m, 3H), 7.48-7.44 (m, 1H), 7.36-7.32 (m, 4H)

[0195] 화합물 96 의 제조

[0196] 1000 mL-3구 둥근바닥플라스크에 화합물 96-3 25 g(560 mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-(파이렌-1-일)-1,3,2-다이옥사보롤란 18.75 g(571 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐 1.29 g (1.12 mmol), 2M 탄산칼륨 수용액 187 mL 와 THF 375 mL를 넣고 가열 환류하였다. 약 12 시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 염화나트륨 포화수용액 과 디클로로메탄으로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압농축하였다. 실리카겔 컬럼 (Hexane: M.C = 5:1) 으로 분리하고 농축 후, 얻어진 고체를 헥산으로 씻어 주어 백색의 고체 화합물 96 (22.5g, 수율 : 77 %) 을 얻었다.

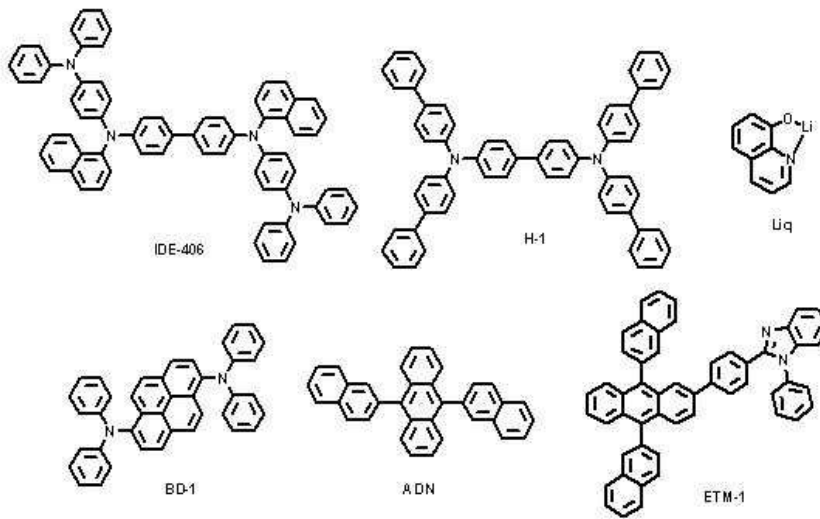
[0197] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.40-8.39 (q, 1H), 8.22-8.19 (m, 3H), 8.06-8.04 (m, 1H), 8.01-7.95 (m, 5H), 7.93-7.90 (m, 1H), 7.89-7.86 (t, 1H), 7.82-7.78 (m, 3H), 7.71-7.65 (m, 3H), 7.59-7.56 (t, 2H), 7.53-7.48 (m, 2H), 7.46-7.45 (m, 2H)

[0198] **[실시예 7] 본 발명에 따른 전자 수송 물질인 화합물 1을 이용한 유기 발광 소자의 제작**

[0199] 박막 두께가 150 nm인 ITO(인듐 주석 산화물) 투명 전극 라인을 갖는, 25 mm $\times$ 25 mm $\times$ 0.7 mm 크기의 유리기판을 세제가 용해된 증류수 속에서 10분 동안 초음파로 세정하고, 증류수에서 10분 동안 1 회 반복 세정하였다. 증류수 세정이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올의 용제를 사용하여 기판을 순차적으로 10 분씩 초음파세척하고 건조시켰다. 이어, 산소/아르곤 플라즈마를 이용하여 건식 세정한 후, 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고 투명 전극 라인이 형성되어 있는 면상에, 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60 nm의 IDE-406(하기 구조, I사)막을 정공 주입층으로서 성막하였다. 다음에, IDE-406 막상에 막 두께 30 nm의 H-1(tetrakis-N-biphenyl-4-yl-benzidine, 이하 H-1 막)을 정공 수송층으로서 성막하였다. 다음에, H-1 막상에 도판트로서 하기 구조의 BD-1을, 발광호스트로서 β -ADN(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센)에 5%의 중량비로 증착하여 막 두께 20 nm의 발광층으로서 성막하였다.

[0200] 상기 발광층 상에 본 발명의 화합물 1을 증착시켜 막 두께 20 nm의 전자 수송층으로 성막하였다. 이어, 그 위에 Liq (lithium quinolate)을 증착시켜 전자 주입층을 형성하였다. 이 Liq 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0201] 상기와 같이 제작된 유기 발광 전자소자에 0 ~ 15V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.



[실시예 8] 본 발명에 따른 화합물 27을 이용한 유기 발광 소자의 제작

상기 실시예 7에서 전자 수송층의 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 27을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7와 동일한 조건 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[실시예 9] 본 발명에 따른 화합물 35을 이용한 유기발광소자의 제작

상기 실시예 7에서 전자 수송층의 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 35을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7와 동일한 조건 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[실시예 10] 본 발명에 따른 화합물 64를 이용한 유기발광소자의 제작

상기 실시예 7에서 전자 수송층의 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 64를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7와 동일한 조건 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[실시예 11] 본 발명에 따른 화합물 84를 이용한 유기발광소자의 제작

상기 실시예 7에서 전자 수송층의 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 84를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7와 동일한 조건 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[실시예 12] 본 발명에 따른 화합물 96을 이용한 유기발광소자의 제작

상기 실시예 7에서 전자 수송층의 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 96을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7와 동일한 조건 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[비교예 1] 화합물 ETM-1을 이용한 유기발광소자의 제작

상기 실시예 7에서 전자 수송층의 재료로서 화합물 1 대신에 하기 구조의 화합물 ETM-1을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7와 동일한 조건 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1 및 도 1에 전기 발광 특성 및

기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

표 1

No.	전압(V)	전류밀도 (mA/cm ²)	효율 (cd/A)	색좌표(xy)	휘도 (cd/m ²)
실시예 7	5.70	18.05	5.54	0.135,0.139	1141
실시예 8	6.58	17.59	5.68	0.137,0.140	1152
실시예 9	4.38	16.30	6.1	0.136,0.151	1230
실시예 10	4.25	14.70	6.85	0.135,0.155	1143
실시예 11	5.03	20.74	4.78	0.135,0.146	1097
실시예 12	4.31	13.77	7.20	0.136,0.152	1294
비교예 1	5.00	26.50	4.00	0.135,0.143	1070

[0215]

[0216]

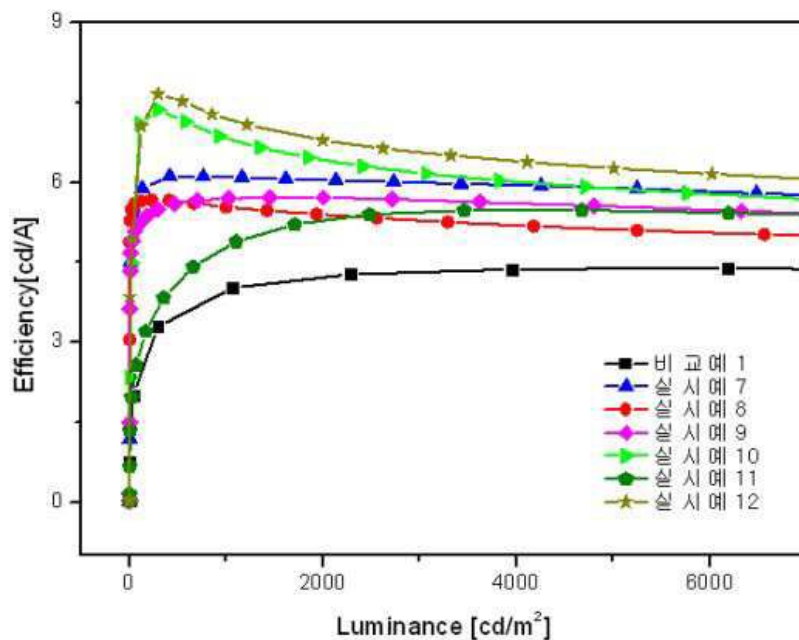
상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 전자 수송 물질을 전자 수송층에 포함하는 유기 발광 소자는 종래의 재료 대비하여, 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명에 따른 전자 수송물질을 전자 수송층으로 사용한 유기 발광 소자는 우수한 휘도와 높은 효율로 뛰어난 발광 특성을 가질 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜 소비 전력을 개선시킬 수 있음을 확인하였다.

[0217]

또한 본 발명에 따른 상기 전자 수송 물질을 함유하는 유기 발광 소자는 높은 수명특성을 가질 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：新的电子传输材料和使用它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020150121756A	公开(公告)日	2015-10-30
申请号	KR1020140047359	申请日	2014-04-21
[标]申请(专利权)人(译)	ALPHA CHEM		
申请(专利权)人(译)	阿尔法化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	阿尔法化学有限公司		
[标]发明人	LEE DAE HEE 이대희 PARK SANG MI 박상미 JUN JOON HO 전준호 NAM HYUNGOOG 남현국 HAM JUSEOK 함주석 JANG SEUNG HEE 장승희 BAEK YONG GU 백용구 CHO KYU OH 조규오		
发明人	이대희 박상미 전준호 남현국 함주석 장승희 백용구 조규오		
IPC分类号	C09K11/06 C07D231/54 C07D231/56 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D231/54		
其他公开文献	KR101603884B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于传输电子的新型材料和使用该材料的有机发光器件。根据本发明，具有优异的发光性能和增强的驱动电压的有机发光器件具有通过引入功率效率提高来提高功耗的优点。COPYRIGHT KIPO 2016

