



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0018627  
(43) 공개일자 2017년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
*C09K 11/06* (2013.01)  
*H01L 51/0062* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0112499  
(22) 출원일자 2015년08월10일  
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(동  
천동, 수진마을아이파크효성화운트빌아파트)  
정성옥  
충청북도 청주시 흥덕구 산남로 23 101동 701호(  
산남동, 산남계룡리슈빌아파트)  
김동원  
충청북도 청주시 흥덕구 월명로23번길 10-7 (봉명  
동)  
(74) 대리인  
정은열

전체 청구항 수 : 총 6 항

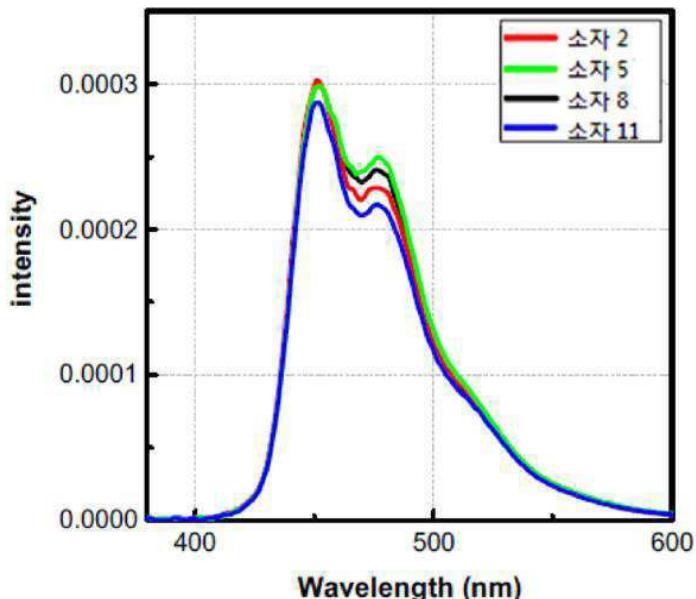
(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물을 포함하는 유기전계발광소자

### (57) 요약

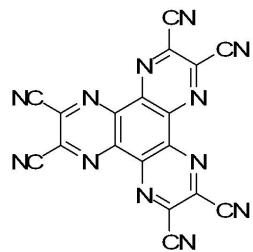
본 발명은 하기 [화학식 1]로 구현되는 유기발광 화합물을 정공주입층에, [화학식 2] 내지 [화학식 3]으로 구현되는 서로 다른 유기발광 화합물을 각각 갖는 2 개의 정공수송층으로 이루어지고, 이에 의해서 종래에 비하여 효율 및 수명 특성 등의 발광 특성이 현저히 개선된 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

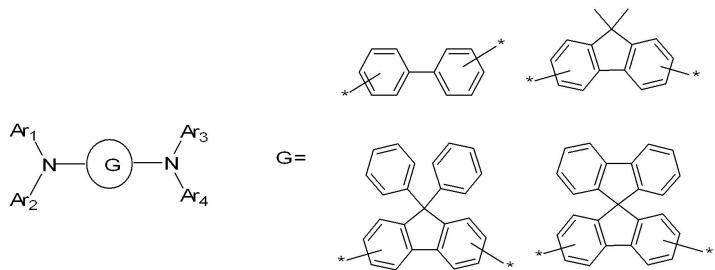
**대 표 도** - 도1



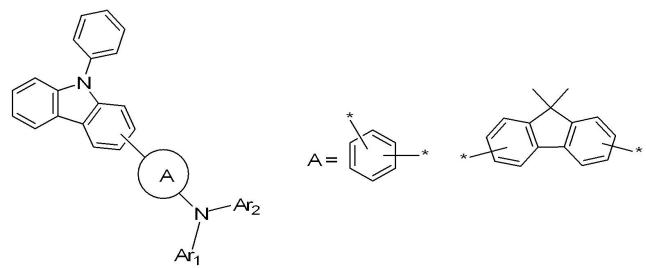
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(52) CPC특허분류

*H01L 51/5056* (2013.01)*H01L 51/5088* (2013.01)*H01L 2924/12044* (2013.01)

## 명세서

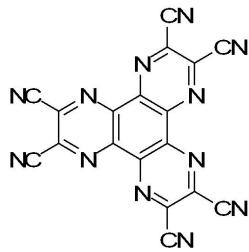
### 청구범위

#### 청구항 1

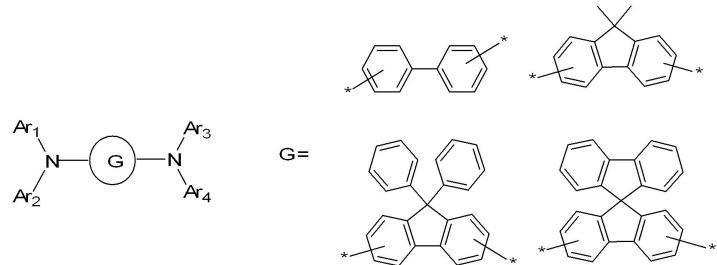
제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층은 정공주입층, 제1 정공수송층 및 제2 정공수송층을 포함하며,

상기 정공주입층은 하기 [화학식 1]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제1 정공수송층 및 제2 정공수송층은 하기 [화학식 2] 또는 [화학식 3]으로 표시되는 1종 이상의 화합물을 각각 포함하고, 서로 상이한 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자:

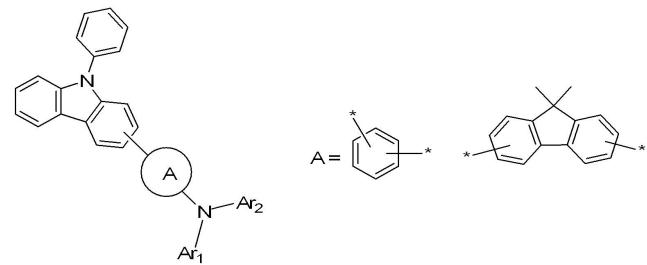
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]에서,

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, N, O, P 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합되고, N, O, P 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

상기  $\text{Ar}_1$ 과  $\text{Ar}_4$ 는 서로 결합하거나 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 정공주입층의 두께는 1 ~ 50 nm인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 정공수송층은 상기 [화학식 2]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제1 정공수송층의 두께는 10 ~ 100 nm인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

#### 청구항 4

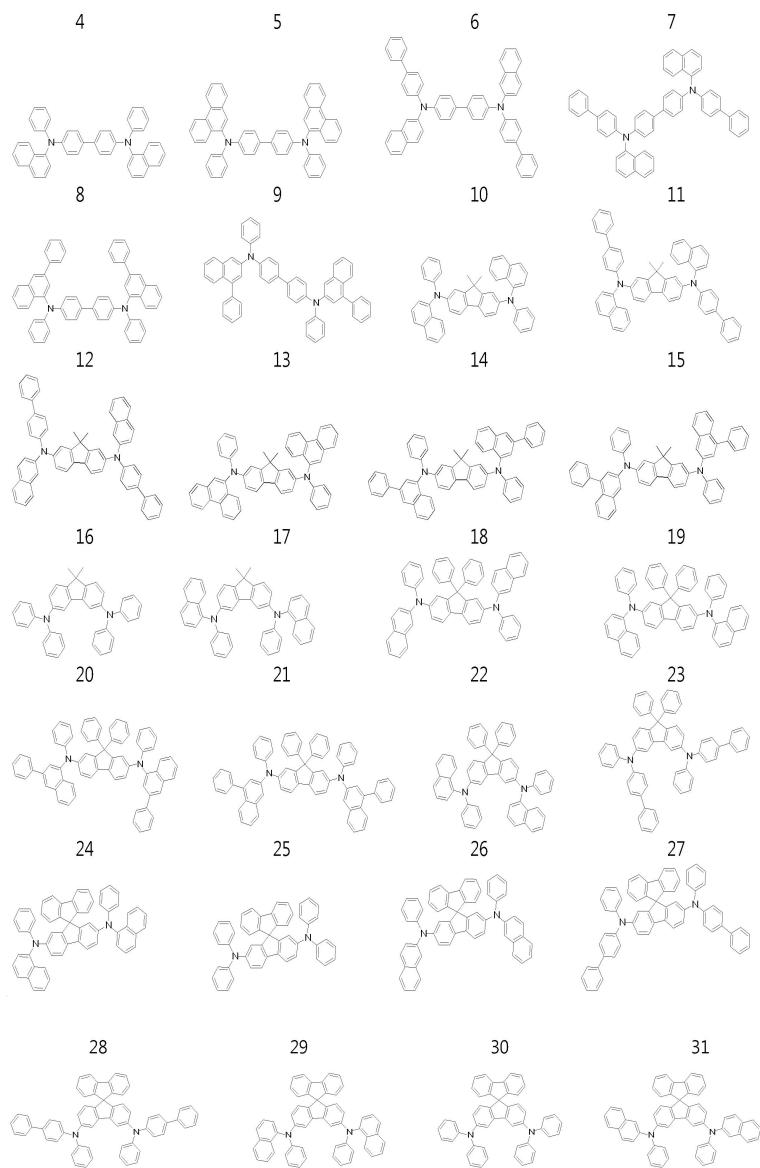
제1항에 있어서,

상기 제2 정공수송층은 상기 [화학식 3]으로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제2 정공수송층의 두께는 5 ~ 10 nm인 것 특징으로 하고, 상기 제2 정공수송층의 삼중향 에너지는 2.0 eV 이상인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

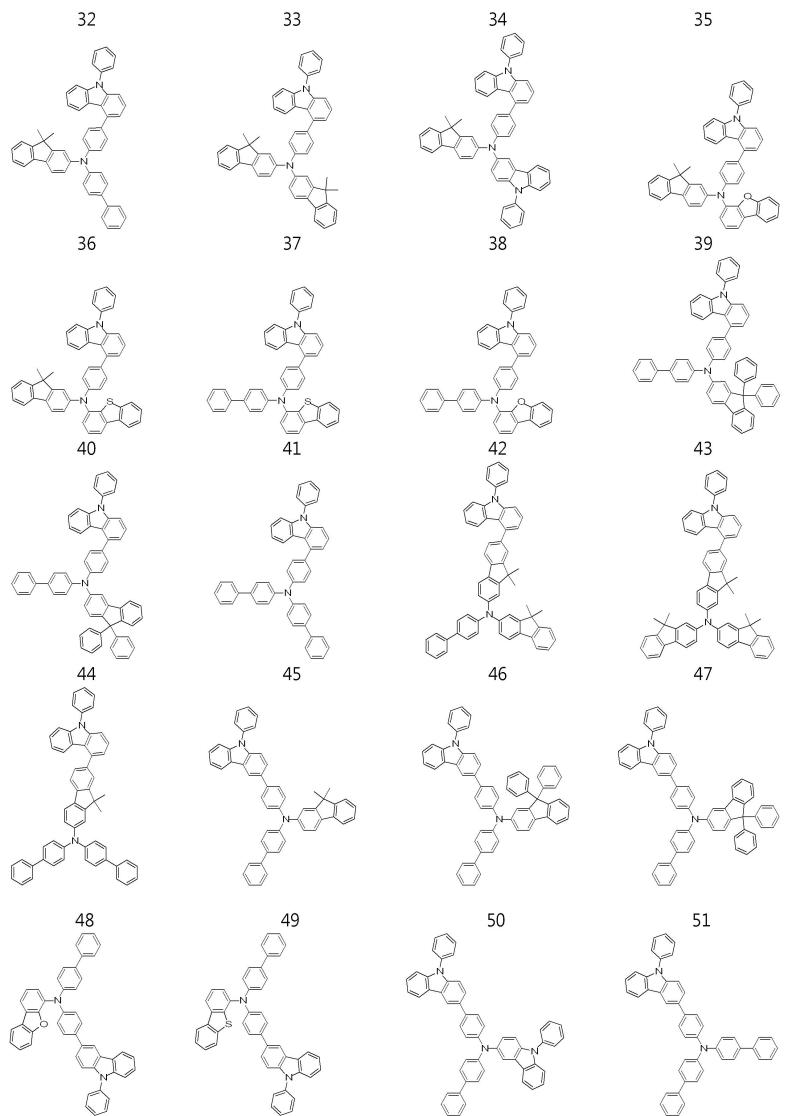
상기 [화학식 2]에 따른 유기발광 화합물은 하기 화학식 4 내지 31 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자:



### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 [화학식 3]에 따른 유기발광 화합물은 하기 화학식 32 내지 51 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자:



## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 정공주입층에 채용되는 화합물과 정공수송층에 채용되는 서로 다른 2종의 화합물을 포함하여 발광효율 및 수명 특성이 현저히 개선된 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

유기전계발광소자는 기존 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 그리고 전계 방출 디스플레이(FED) 등의 타 평판 표시 소자에 비해 구조가 간단하고, 제조 공정상 다양한 장점이 있으며 높은 휴대 및 시야각 특성이 우수하며, 응답속도가 빠르고 구동전압이 낮아 벽걸이 TV등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로서 사용되도록 활발하게 개발이 진행되고 있다.

[0003]

유기전계발광소자는 일반적으로 직류 전압을 인가하였을 때 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 재결합하여 전자-정공 쌍인 엑시톤을 형성하며 이 엑시톤이 안정한 바닥 상태로 돌아오면서 그에 해당하는 에너지를 발광 재료에 전달함에 의해 빛으로 변환된다.

[0004]

유기전계발광소자의 효율과 안정성을 높이기 위해 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang) 등에 의해 두 개의 반대 전극 사이에 적층형 유기물 박막을 구성하여 저전압 구동 유기전계 발광소자가 보고(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 51권 913페이지, 1987년)된 아래, 다층 박막 구조형 유기전계 발광소자

용 유기 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 적층형 유기전계발광소자가 우수한 발광 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 발광 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하며, 여전히 개선하여야 할 사항이 많지만 이러한 유기물층 재료의 개발이 꾸준히 이루어지고 있다.

[0005] 또한, 이러한 적층형 소자에서 각 층의 구조와 각 층에 채용되는 유기발광 화합물의 조합이 매우 중요하고, 이러한 유기물층 구조의 변화와 유기발광 화합물의 조합을 통하여 더 나은 발광 특성을 도출할 수 있으며, 이에 대한 개발도 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

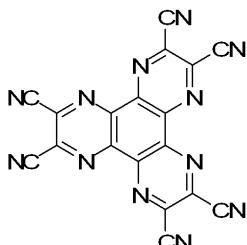
#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 종래 대비 소자의 발광효율과 수명 특성 등의 발광특성을 동시에 개선할 수 있는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

#### 과제의 해결 수단

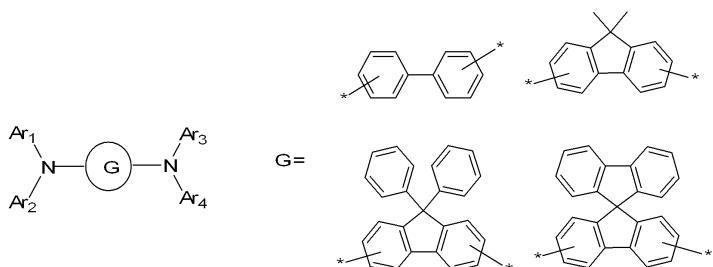
[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 정공주입층에 채용하고, 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 3]으로 표시되는 서로 다른 2종의 화합물을 정공수송층에 채용한 유기전계발광소자를 제공한다.

[0008] [화학식 1]



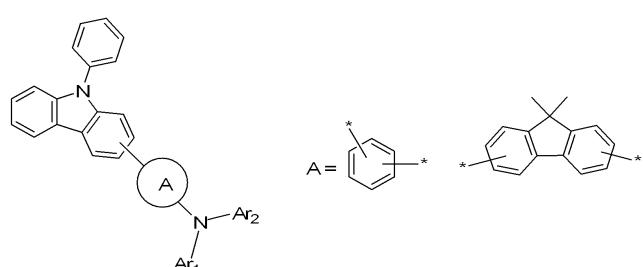
[0009]

[0010] [화학식 2]



[0011]

[0012] [화학식 3]



[0013]

[0014] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다.

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 1]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 정공주입층의 두께는 1 ~ 50 nm일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제1 정공수송층은 상기 [화학식 2]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제1 정공수송층의 두께는 10 ~ 100 nm일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제2 정공수송층은 상기 [화학식 3]으로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제2 정공수송층의 두께는 5 ~ 10 nm일 수 있으며, 상기 제2 정공수송층의 삼중향 에너지는 2.0 eV 이상인 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

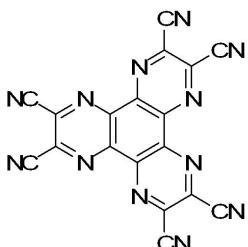
- [0018] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 정공주입층과 정공수송층에 상이한 화합물을 포함하고, 특히 서로 다른 2종의 유기화합물을 정공수송층에 가져서 삼중향 에너지가 높고 전하 균형을 이를 수 있으며, 우수한 양자효율을 거둘 수 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자로서, 이에 따라 저전압 구동과 발광효율 및 수명이 매우 우수하기 때문에 표시소자, 디스플레이 소자 및 조명 등에 유용하게 사용될 수 있으며, 특히 저 전류에서 높은 효율 특성을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 소자 실시예 2, 5, 8, 11과 같이, HIL층의 두께가 30 nm일 경우 EL 스펙트럼이다.  
도 2는 본 발명에 따른 실시예 13 및 14에 대한 효율을 나타낸 도면이다.  
도 3은 본 발명에 따른 실시예 13 및 14에 대한 EL 스펙트럼이다.  
도 4는 본 발명에 따른 화학식 32, 35, 46, 51의 삼중향 에너지를 측정하기 위해 저온 PL (Low temperature photoluminescence)을 측정한 그래프이다.  
도 5 내지 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 예시한 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

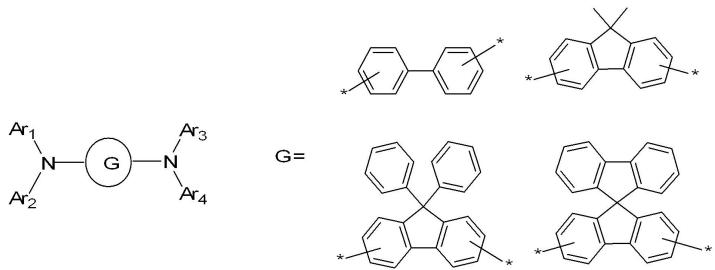
- [0020] 본 발명은 하기 [화학식 1]로 구현되는 유기발광 화합물을 정공주입층에, [화학식 2] 내지 [화학식 3]으로 구현되는 서로 다른 유기발광 화합물을 각각 갖는 2 개의 정공수송층으로 이루어지고, 이에 의해서 종래에 비하여 효율 및 수명 등의 발광 특성이 현저히 개선된 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.
- [0021] 이하에서는, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 대해서 보다 구체적으로 설명한다.
- [0022] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 1층 이상의 유기 물층을 포함하고, 상기 유기물층은 정공주입층, 제1 정공수송층 및 제2 정공수송층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 정공주입층은 하기 [화학식 1]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제1 정공수송층 및 제2 정공수송층은 하기 [화학식 2] 또는 [화학식 3]으로 표시되는 서로 상이한 1종 이상의 화합물을 각각 포함하는 것을 특징으로 하고, 바람직하게는 제1 정공수송층에는 [화학식 2]의 화합물을, 제2 정공수송층에는 [화학식 3]의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0024] [화학식 1]



- [0025]

[0026]

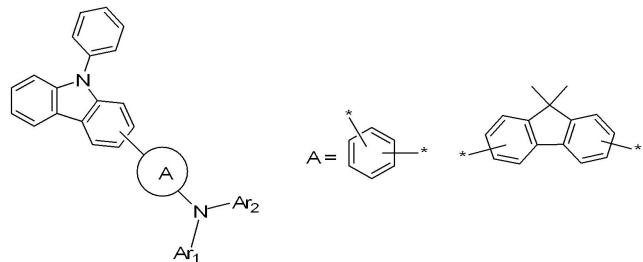
[화학식 2]



[0027]

[0028]

[화학식 3]



[0029]

[0030]

상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]에서,

[0031]

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, N, O, P 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합되고, N, O, P 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되고, 상기 Ar<sub>1</sub>과 Ar<sub>4</sub>는 서로 결합하거나 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

[0032]

또한, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 중수소, 시아노기, 할로겐기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0033]

본 발명에 있어서, 아릴기는 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로서, 5 내지 7원, 바람직하게는 5 또는 6원을 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 또한 상기 아릴기에 치환기가 있는 경우 이웃하는 치환기와 서로 융합(fused)되어 고리를 추가로 형성할 수 있다.

[0034]

이러한 아릴의 구체적인 예로 폐닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, 4-메틸비페닐기, 4-에틸비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 안트릴기, 폐난트릴기, 피레닐기, 인데닐, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기, 피렌일, 폐릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있다.

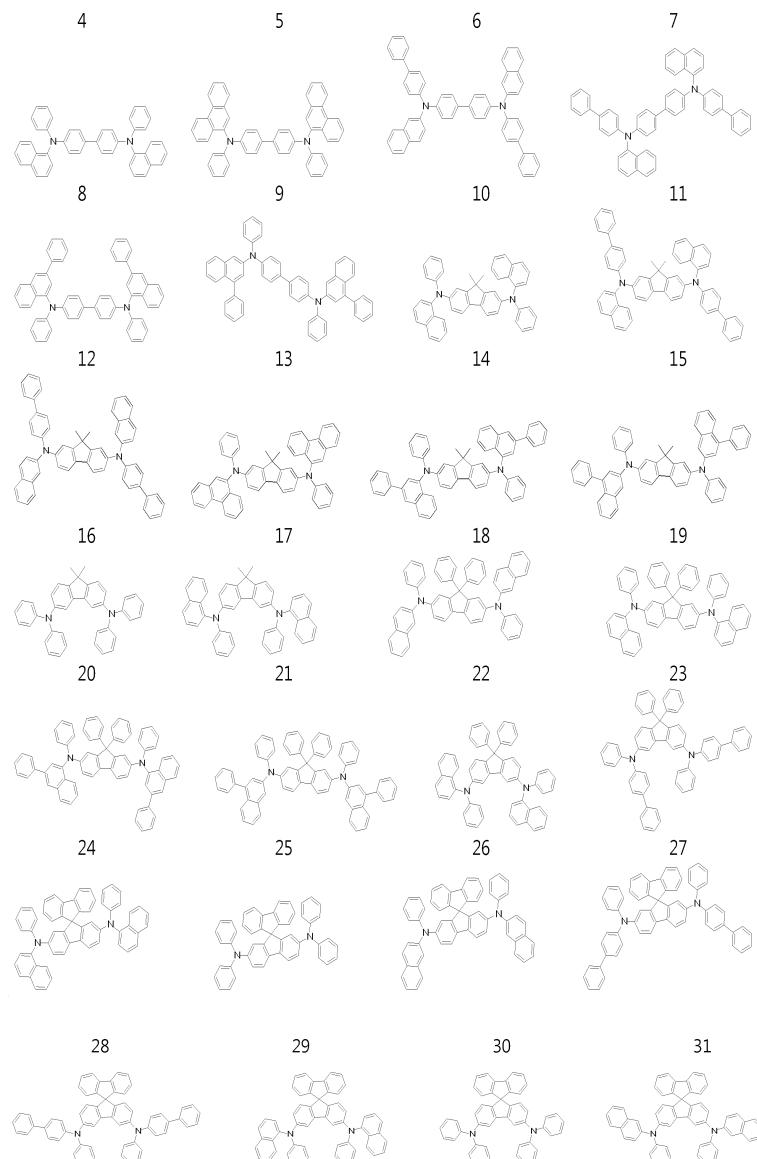
[0035]

또한, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기,

실릴기, 아미노기 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}(\text{R})$ ,  $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ ),  $\text{R}'$ 과  $\text{R}''$ 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 솔폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

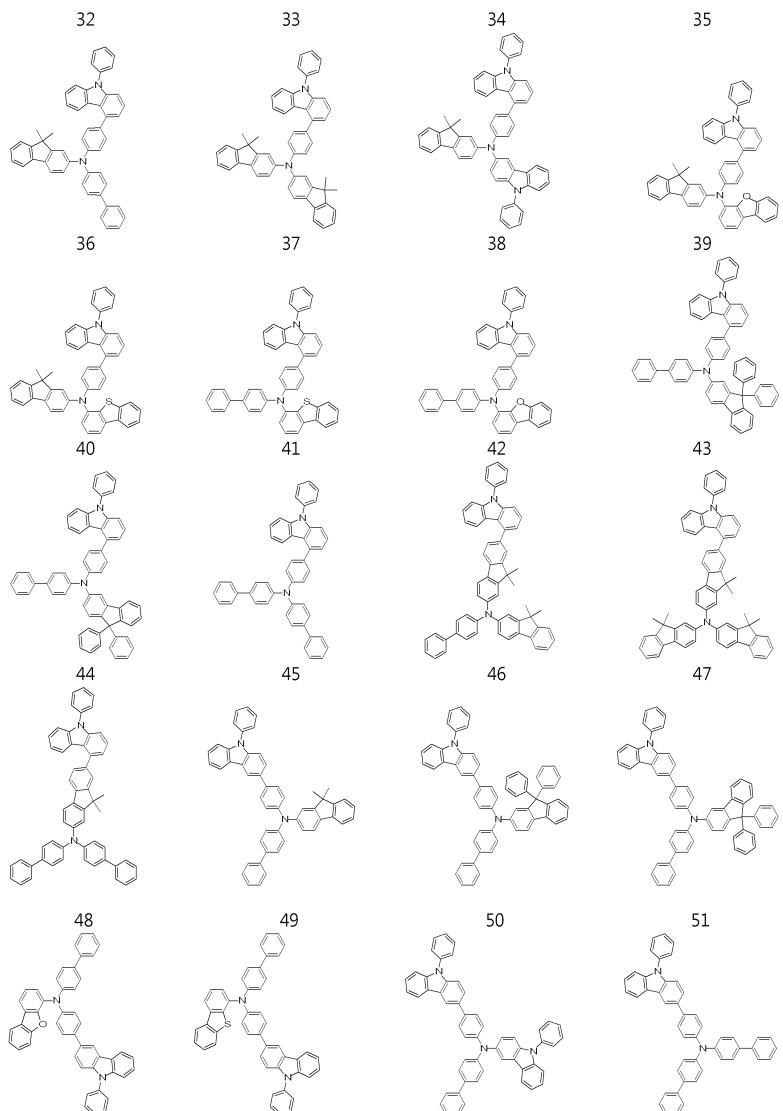
[0036] 한편, 본 발명에 따른 유기발광 화합물에 포함된 헤테로아릴기는 상기 아릴기에서 각각의 고리 내에 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1 내지 4개의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 탄소수 2 내지 24의 헤테로방향족 유기 라디칼을 의미하며, 상기 고리들은 융합(fused)되어 고리를 형성할 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

[0037] 본 발명에 따른 [화학식 2]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는 하기 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



[0038]

[0040] 본 발명에 따른 [화학식 3]으로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는 하기 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



[0041]

[0042] 본 발명에 따른 유기전계발광소자에서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 정공주입층의 두께는 1 ~ 50 nm일 수 있으며, 바람직하게는 30 nm일 수 있다.

[0043]

상기 제1 정공수송층은 상기 [화학식 2]로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제1 정공수송층의 두께는 10 ~ 100 nm일 수 있으며, 바람직하게는 100 nm일 수 있다.

[0044]

또한, 상기 제2 정공수송층은 상기 [화학식 3]으로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 상기 제2 정공수송층의 두께는 5 ~ 10 nm일 수 있으며, 상기 제2 정공수송층의 삼중향 에너지는 2.0 eV 이상인 것을 특징으로 한다.

[0045]

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 제1 전극과 제2 전극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로서, 상술한 바와 같은 구조적 특징을 제외하고는 통상의 소자의 제조 방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.

[0046]

본 발명에 따른 유기전계발광소자의 유기물층은 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어진다. 예컨대, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있고, 정공수송층은 상이한 유기발광 화합물을 각각 갖는 2 이상의 정공수송층으로 적층되어 이루어질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수 또는 더 많은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.

[0047]

예컨대, 본 발명에 따른 소자의 구조는 도 5 내지 9에 예시되어 있다.

[0048]

도 5에는 기판(1) 위에 양극(2), 정공주입층(3), 정공수송층(4), 발광층(5), 전자수송층(6) 및 음극(7)이 순차

적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 상기 정공주입층(3)에, [화학식 2] 내지 [화학식 3]으로 표시되는 화합물이 각각 2 이상의 정공수송층(4)에 포함될 수 있으며, 나아가서 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)에도 포함될 수 있다.

[0049] 즉, 바람직하게는 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 상기 정공주입층(3)에, [화학식 2] 내지 [화학식 3]으로 표시되는 화합물이 각각 2 개 이상으로 적층되어 이루어진 제1, 제2 정공수송층(4)에 포함될 수 있으나, [화학식 1] 내지 [화학식 3]에 따른 유기발광 화합물이 이에 제한되지 않고 다양한 유기물층에 조합되어 포함될 수 있다.

[0050] 도 6에는 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 1] 내지 [화학식 3]으로 표시되는 화합물은 각각 상기 정공 주입층(3), 정공 수송층(4) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.

[0051] 도 7에는 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 1] 내지 [화학식 3]으로 표시되는 화합물은 상기 정공수송층(4), 발광층(5) 또는 전자수송층(6)에 포함될 수 있다.

[0052] 도 8에는 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 1] 내지 [화학식 3]으로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5) 또는 전자수송층(6)에 포함될 수 있다.

[0053] 도 9에는 기판(1) 위에 양극(2), 발광층(5) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]으로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5)에 포함될 수 있다.

[0054] 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 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0055] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전계발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층 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, 닉터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

[0056] 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 SnO<sub>2</sub>:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리페롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0057] 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 LiO<sub>2</sub>/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0058] 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(perylenes) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니고 바람직하게는 본 발명에 따른 [화학식 1]의 화합물일 수 있다.

[0059] 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 아니고, 바람직하게는 본 발명에

따른 [화학식 2] 내지 [화학식 3]의 화합물일 수 있다.

[0060] 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(Alq<sub>3</sub>), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, BA1q, 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.

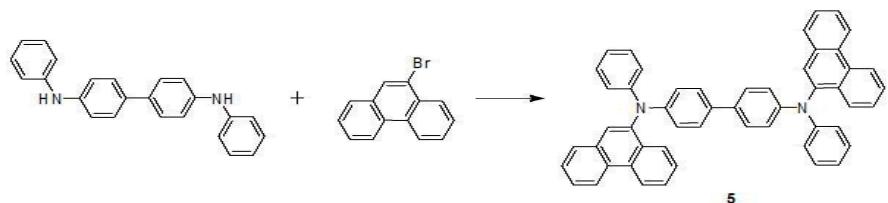
[0061] 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물, Alq<sub>3</sub>를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0062] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0063] 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.

[0064] 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

#### 합성예 1 : 화합물 5의 합성



[0066]

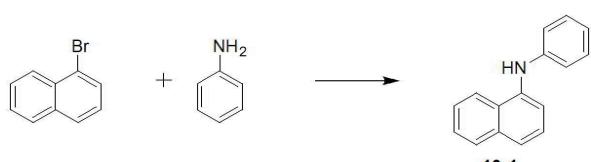
[0067] N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine (18.5 g, 0.055 mol, sigma aldrich), 9-bromophenanthrene (29.72 g, 0.116 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (15.87 g, 0.165 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (1.58 g, 0.0028 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.11 g, 0.0055 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 생성된 고체 필터 후 재결정하여 화합물 5를 29 g(수율 70%) 수득하였다.

[0068] H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 2H(6.91/s, 6.81/m) 4H(8.93/d, 8.12/d, 7.88/m, 7.82/m, 7.54/d, 7.20/m, 6.69/d, 6.63/d)

[0069] LC/MS: m/z=688[(M+1)<sup>+</sup>]

#### 합성예 2 : 화합물 10의 합성

##### (1) 중간체 10-1의 합성

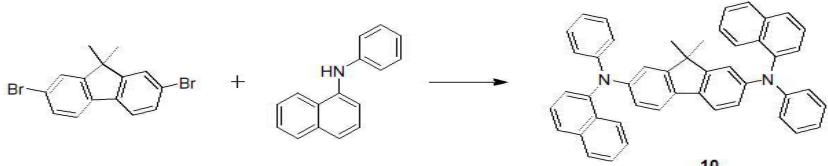


[0072]

[0073] 1-bromonaphthalene (20 g, 0.096 mol, sigma aldrich), aniline (9.86 g, 0.106 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (12.03 g, 0.125 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (2.77 g, 0.0048 mol, sigma

aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.95 g, 0.009 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 10-1>을 15 g (수율 71%) 수득하였다.

[0074] (2) 화합물 10의 합성



[0075]

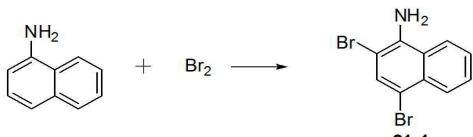
[0076] 2,7-dibromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene (10 g, 0.028 mol, sigma aldrich), 중간체 10-1 (14.33 g, 0.065 mol), Sodium tert-butoxide (6.82 g, 0.071 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dbu)<sub>2</sub> (0.82 g, 0.0014 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.57 g, 0.003 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 생성된 고체 필터 후 재결정하여 화합물 10을 13 g(수율 73%) 수득하였다.

[0077] H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 2H(8.07/s, 8.02/d, 7.62/d, 7.57/d, 7.54/m, 7.53/m, 7.38/m, 6.98/d, 6.81/m, 6.75/s, 6.58/d, 1.72/m) 4H(7.20/m, 6.63/d)

[0078] LC/MS: m/z=628[(M+1)<sup>+</sup>]

[0079] 합성예 3 : 화합물 21의 합성

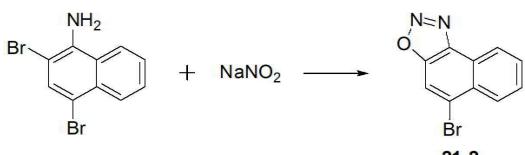
[0080] (1) 중간체 21-1의 합성



[0081]

[0082] Naphthalen-1-amine (50 g, 0.35 mol, sigma aldrich)를 acetic acid 500 mL에 넣어 녹인 후 0 °C로 냉각시켜 준 후 bromine (36 g, 1.4 mol, sigma Aldrich)를 천천히 떨어뜨리고 다 넣어주면 60 °C에서 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 NaOH 수용액과 물을 이용하여 필터하여 <중간체 21-1>을 67.26 g (수율 64%) 수득하였다.

[0083] (2) 중간체 21-2의 합성

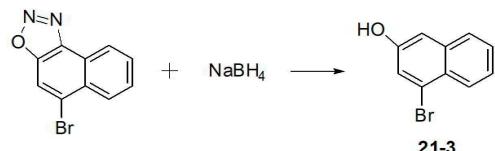


[0084]

[0085] 중간체 21-1 (67 g, 0.22 mol)을 acetic acid 670 mL와 propionic acid 67 mL에 녹여 10 °C로 유지시킨 후 NaNO<sub>2</sub> (23.04 g, 0.33 mol, sigma Aldrich) 투입 후 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 물을 투입하여 교반 후 생성된 고체 필터하여 <중간체 21-2>를 49 g(수율 88%) 수득하였다.

[0086]

## (3) 중간체 21-3의 합성



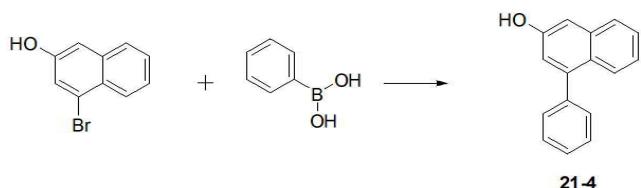
[0087]

[0088]

중간체 21-2 (49 g, 0.19 mol)를 Ethanol 490 mL에 녹여 0 °C로 유지시킨 후 NaBH<sub>4</sub>(11.16 g, 0.29 mol, sigma Aldrich) 투입 후 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 염산과 물을 투입하여 교반시킨 후 MC를 이용하여 충분리하고 농축하여 <중간체 21-3>을 42 g(수율 96%) 수득하였다.

[0089]

## (4) 중간체 21-4의 합성



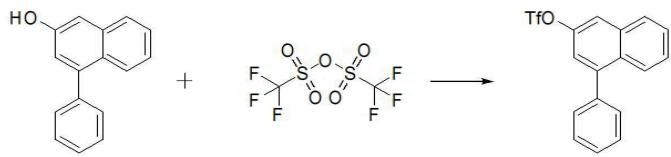
[0090]

[0091]

중간체 21-3 (21 g, 0.094 mol), phenylboronic acid (13.7 g, 0.11 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (39.03 g, 0.28 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3.26 g, 0.0028 mol, sigma aldrich)에 1,4-dioxane 100 mL와 물 35 mL 넣고 90 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 농축하여 <중간체 21-4>를 15 g (수율75%) 수득하였다.

[0092]

## (5) 중간체 21-5의 합성



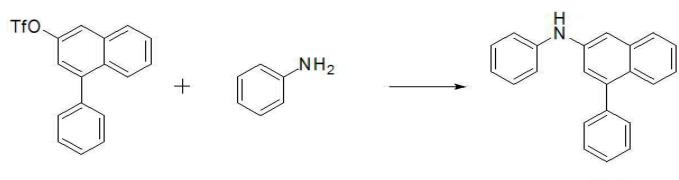
[0093]

[0094]

중간체 21-4 (15.6 g, 0.071 mol), pyridine(14.57 g, 0.184 mol, sigma Aldrich), potassium carbonate (39.03 g, 0.28 mol, sigma Aldrich), MC 160 mL 넣고 0 °C로 냉각 후 trifluoromethanesulfonic anhydride(41.96 g, 0.15 mol, sigma Aldrich)를 천천히 떨어뜨린 후 25 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 염산을 투입하여 교반시키고 H<sub>2</sub>O : MC을 이용하여 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 21-5>를 10.4 g (수율 41.7%) 수득하였다.

[0095]

## (6) 중간체 21-6의 합성



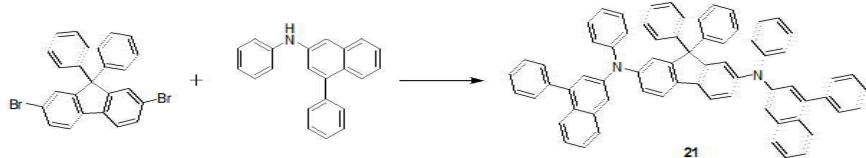
[0096]

[0097]

중간체 21-6 (10.4 g, 0.026 mol), aniline (7.22 g, 0.078 mol, sigma aldrich), cesium carbonate (11.79 g, 0.036 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.58 g, 0.0026 mol, sigma aldrich), xant-phos(2.24 g, 0.0039 mol, sigma Aldrich), Toluene 100 mL 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후

$\text{H}_2\text{O}$  : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 21-6>을 4.8 g (수율 63%) 수득하였다.

[0098] (7) 화합물 21의 합성



[0099]

[0100] 2,7-dibromo-9,9-diphenyl-9H-fluorene (3.5 g, 0.0073 mol, TCI), 중간체 21-6 (4.99 g, 0.017 mol), Sodium tert-butoxide (1.77 g, 0.018 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (0.21 g, 0.0004 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.15 g, 0.0007 mol, sigma aldrich)에 Toluene 40 mL를 넣고 100 °C에서 3시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 생성된 고체 필터 후 재결정하여 화합물 21을 5 g(수율 75%) 수득하였다.

[0101]

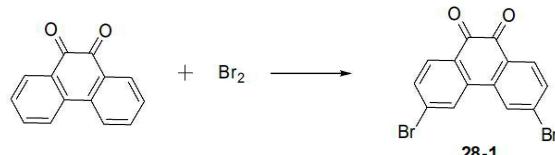
H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 2H(8.43/d, 7.85/d, 7.62/d, 7.46/m, 7.41/m, 7.32/m, 7.26/m, 6.99/s, 6.81/m, 6.76/s, 6.75/s, 6.58/d) 4H(7.79/d, 7.51/m, 7.33/m, 7.20/m, 7.11/d, 6.63/d)

[0102]

LC/MS: m/z=905[(M+1)<sup>+</sup>]

[0103] 합성예 4 : 화합물 28의 합성

[0104] (1) 중간체 28-1의 합성

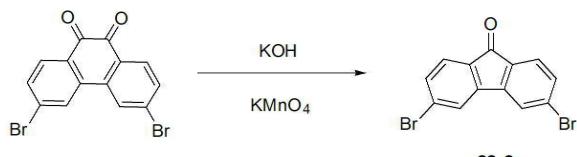


[0105]

[0106] 9,10-Phenanthrenequinone (20.4 g, 0.098 mol, sigma aldrich), dibenzoyl peroxide (1.95 g, 0.008 mol), nitrobenzene 125 mL에 bromine (10.2 mL, 0.199 mol, sigma Aldrich)을 천천히 떨어뜨린 후 110 °C에서 16시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 생성된 고체를 추출하여 hexane으로 정제 후 중간체 28-1을 34.2 g(수율 95%) 수득하였다.

[0107]

(2) 중간체 28-2의 합성

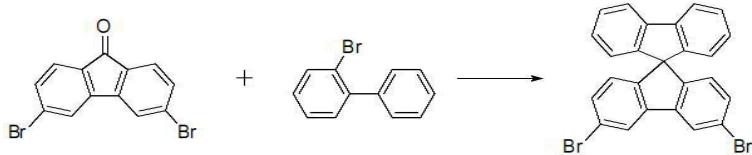


[0108]

[0109] Potassium permanganate (24.5 g, 0.153 mol, sigma aldrich), Potassium hydroxide (180 g, 3.2 mol, sigma aldrich), 물 470 mL를 넣고 95 °C에서 교반한 뒤 중간체 28-1 (4 g, 0.011 mol)를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 MC를 이용하여 충분리 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 28-2>를 1.57 g (수율 42%) 수득하였다.

[0110]

## (3) 중간체 28-3의 합성



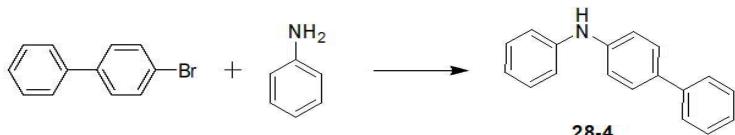
[0111]

[0112]

2-bromobiphenyl (7.24 g, 0.0311 mol, sigma Aldrich), Ethyl ether 40 mL 넣고 - 60 °C 냉각 후 n-BuLi (4.36 g, 0.068 mol, sigma Aldrich)를 천천히 떨어뜨리고 10분 교반 후 환색 고체가 석출되면 상온으로 올려 중간체 28-3(10 g, 0.03 mol)을 넣은 후 45 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 Ammonium chloride 수용액(sigma aldrich)을 사용하여 추출한 후 acetic acid, HCl, 1,4-dioxane를 넣고 100 °C에서 교반하고 상온 냉각하여 층 분리 후 칼럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 28-3>를 6.5 g (수율 46%) 수득하였다.

[0113]

## (4) 중간체 28-4의 합성



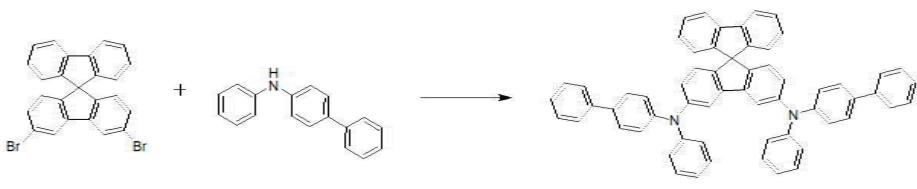
[0114]

[0115]

4-bromobiphenyl (15 g, 0.064 mol, sigma aldrich), aniline (7.19 g, 0.077 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (9.28 g, 0.096 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (1.85 g, 0.0032 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.30 g, 0.0064 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 칼럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 28-4>를 12 g (수율 76%) 수득하였다.

[0116]

## (5) 화합물 28의 합성



[0117]

[0118]

중간체 28-3 (5 g, 0.011 mol), 중간체 28-4 (5.97 g, 0.024 mol), Sodium tert-butoxide (2.55 g, 0.027 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (0.3 g, 0.0005 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.21 g, 0.0011 mol, sigma aldrich)에 Toluene 50 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 칼럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 28을 6 g (수율 71%) 수득하였다.

[0119]

H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 2H(7.75/d, 7.41/m, 7.35/d, 7.30/d, 7.19/m, 7.16/m, 7.04/s, 6.81/m, 6.48/d) 4H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 7.20/m, 6.69/d, 6.63/d)

[0120]

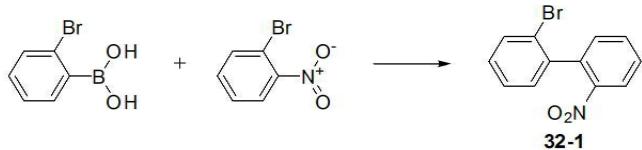
LC/MS: m/z=803[(M+1)<sup>+</sup>]

[0121]

## 합성예 5 : 화합물 32의 합성

[0122]

## (1) 중간체 32-1의 합성



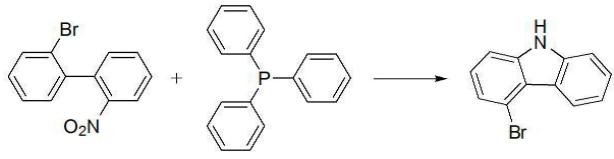
[0123]

[0124]

1-bromo-2-nitrobenzene (50 g, 0.247 mol, sigma aldrich), 2-bromophenylboronic acid (59.6 g, 0.297 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (90.4 g, 0.94 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (17.16 g, 0.015 mol, sigma aldrich)에 THF 400 mL와 물 80 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 32-1>을 66.7 g (수율 96%) 수득하였다.

[0125]

## (2) 중간체 32-2의 합성



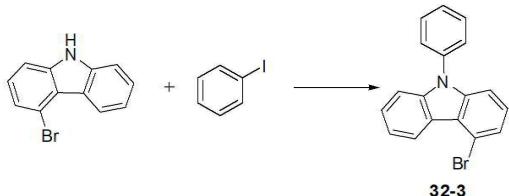
[0126]

[0127]

중간체 32-1 (28 g, 0.1 mol), triphenylphosphine (79.2 g, 0.302 mol, sigma aldrich), 1,2-dichlorobenzene 200 mL 넣고 180 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 32-2>를 20 g (수율 80%) 수득하였다.

[0128]

## (3) 중간체 32-3의 합성



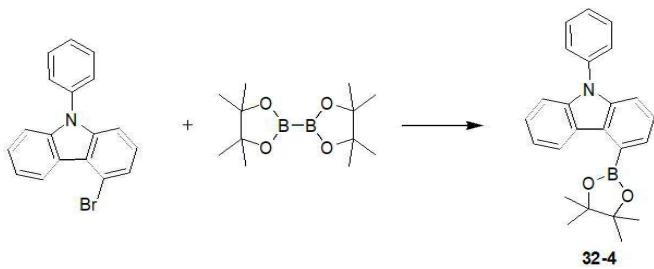
[0129]

[0130]

중간체 32-2 (20 g, 0.081 mol), iodobenzene (41.4g, 0.203mol, sigma aldrich), potassium carbonate (33.69 g, 0.244 mol, sigma aldrich), Cu (10.33 g, 0.162 mol, sigma aldrich), dibenzo-18-crown-6 (2.93 g, 0.008 mol, sigma Aldrich), Dimethylformamide 150 mL 넣고 150 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 32-3>를 24 g (수율 93%) 수득하였다.

[0131]

## (4) 중간체 32-4의 합성



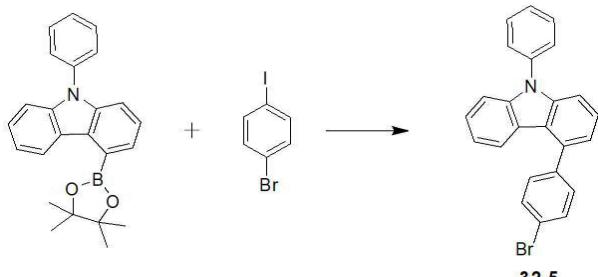
[0132]

[0133]

중간체 32-3 (36.86 g, 0.114 mol), Bis(pinacolato)diboron (34.86 g, 0.137 mol, sigma aldrich), potassium acetate (33.68 g, 0.343 mol, sigma aldrich), PdCl<sub>2</sub>(dpff) (2.488 g, 0.0034 mol, sigma aldrich), 1,4-

Dioxane 400 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : Toluene에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 32-4>를 19 g (수율 40 %) 수득하였다.

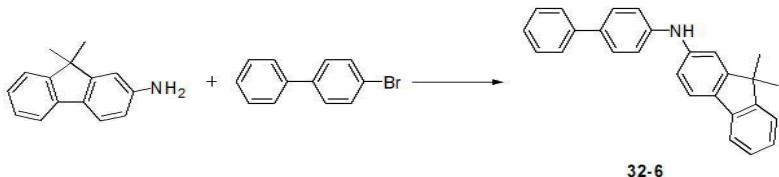
[0134] (5) 중간체 32-5의 합성



[0135]

[0136] 중간체 32-4 (17 g, 0.046 mol), 1-boromo-4-iodobenzene (15.68 g, 0.055 mol, sigma aldrich), sodium hydroxide (5.54 g, 0.138 mol, sigma aldrich), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3.26 g, 0.0028 mol, sigma aldrich), THF 200 mL, 물 60 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC를 이용하여 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 32-5>를 16.9 g (수율 92%) 수득하였다.

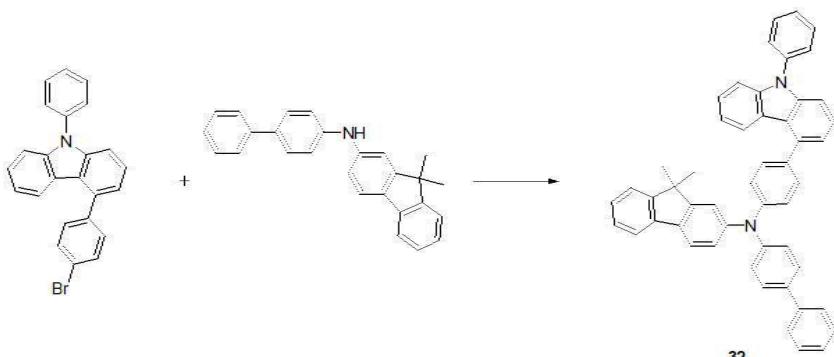
[0137] (6) 중간체 32-6의 합성



[0138]

[0139] 9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (20 g, 0.096 mol, Yurui), 4-bromobiphenyl (22.28 g, 0.096 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (27.55 g, 0.28 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (2.75 g, 0.005 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.93 g, 0.01 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 <중간체 32-6>를 28 g (수율 81%) 수득하였다.

[0140] (7) 화합물 32의 합성



[0141]

[0142] 중간체 32-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 32-6 (4.53 g, 0.0126 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (3.14 g, 0.326 mol, sigma aldrich), Pd(dba)<sub>2</sub> (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 50 mL를 넣고 90 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 화합물 32를 5.4 g (수율 68%) 수득하였다.

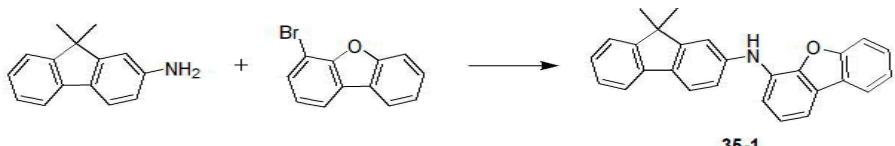
수득하였다.

[0143] H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.87/d, 7.79/d, 7.62/d, 7.59/d, 7.55/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.41/m, 7.38/m, 7.33/m, 7.28/m, 7.25/m, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.58/m, 7.52/d, 7.51/m, 7.50/d, 1.72/m) 4H(7.54/d, 6.69/d)

[0144] LC/MS: m/z=678[(M+1)<sup>+</sup>]

[0145] 합성예 6 : 화합물 35의 합성

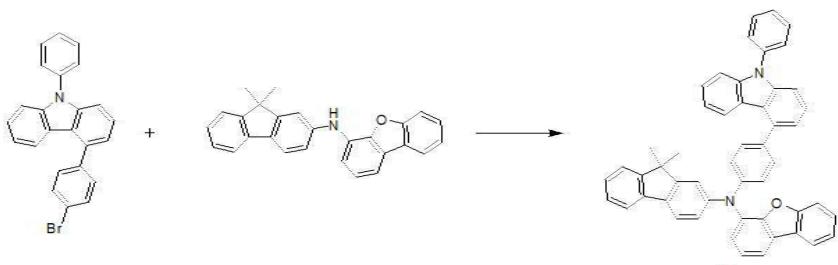
[0146] (1) 중간체 35-1의 합성



[0147]

[0148] 9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (5 g, 0.024 mol, Yurui), 4-bromodibenzofuran (6.50 g, 0.026 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (3.45 g, 0.036 mol, sigma aldrich), Pd(dba)<sub>2</sub> (0.69 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.48 g, 0.0024 mol, sigma aldrich)에 Toluene 50 mL를 넣고 90 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 <중간체 35-1>을 7 g (수율 78%) 수득하였다.

[0149] (2) 화합물 35의 합성



[0150]

[0151] 중간체 32-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 35-1 (5.18 g, 0.0138 mol), Sodium tert-butoxide (1.81 g, 0.0188 mol, sigma aldrich), Pd(dba)<sub>2</sub> (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 50 mL를 넣고 90 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 화합물 35를 6.7 g (수율 77%) 수득하였다.

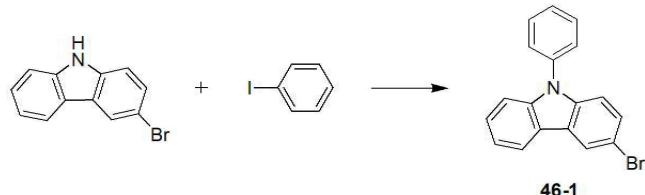
[0152] H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.89/d, 7.87/d, 7.79/d, 7.66/d, 7.62/d, 7.59/d, 7.55/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.33/m, 7.32/m, 7.28/m, 7.07/m, 6.75/s, 6.58/d, 6.39/d) 2H(7.58/m, 7.54/d, 7.50/d, 7.38, 7.25/m, 6.69/d, 1.72/m)

[0153] LC/MS: m/z=692[(M+1)<sup>+</sup>]

[0154] 합성예 7 : 화합물 46의 합성

[0155]

## (1) 중간체 46-1의 합성



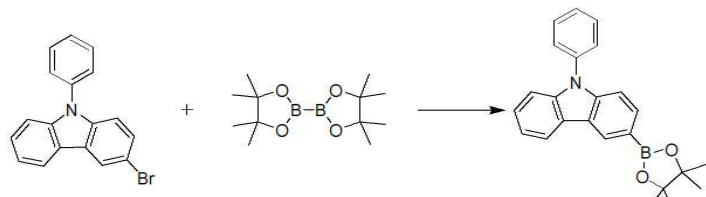
[0156]

[0157]

3-bromo-9H-carbazole (20 g, 0.081 mol, sigma aldrich), iodobenzene (41.4 g, 0.203 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (33.69 g, 0.244 mol, sigma aldrich), Cu (10.33 g, 0.162 mol, sigma aldrich), dibenzo-18-crown-6 (2.93 g, 0.008 mol, sigma Aldrich), Dimethylformamide 160 mL 넣고 150 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 46-1>을 24 g (수율 93%) 수득하였다.

[0158]

## (2) 중간체 46-2의 합성



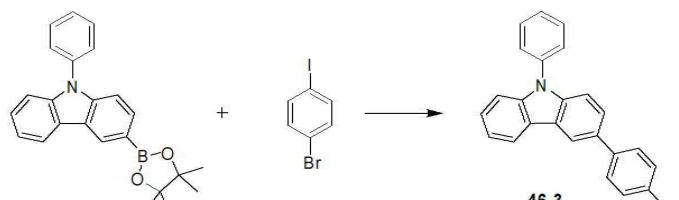
[0159]

[0160]

중간체 46-1 (36.86 g, 0.114 mol), Bis(pinacolato)diboron (34.86 g, 0.137 mol, sigma aldrich), potassium acetate (33.68 g, 0.343 mol, sigma aldrich), PdCl<sub>2</sub>(dpff) (2.488 g, 0.0034 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 400 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : Toluene에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 46-2>를 19 g (수율40%) 수득하였다.

[0161]

## (3) 중간체 46-3의 합성



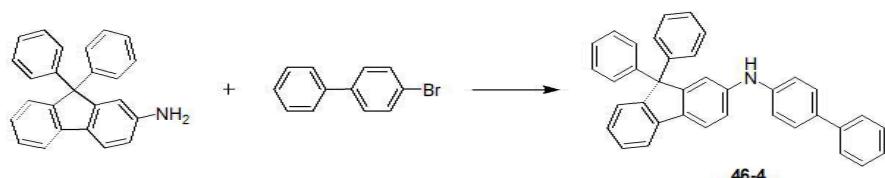
[0162]

[0163]

중간체 46-2 (17 g, 0.046 mol), 1-boromo-4-iodobenzene (15.68 g, 0.055 mol, sigma aldrich), sodium hydroxide (5.54 g, 0.138 mol, sigma aldrich), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3.26 g, 0.0028 mol, sigma aldrich), THF 200 mL, 물 60 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC를 이용하여 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 46-3>를 16.9 g (수율 92%) 수득하였다.

[0164]

## (4) 중간체 46-4의 합성



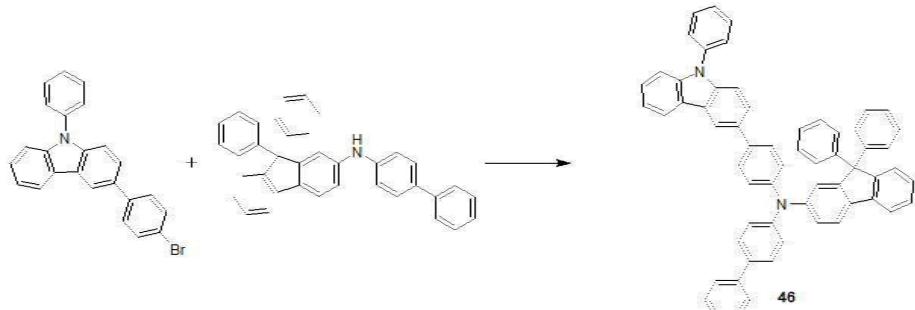
[0165]

[0166]

9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (20 g, 0.06 mol, Yurui), 4-bromobiphenyl (15.38 g, 0.066 mol, sigma

aldrich), Sodium tert-butoxide (8.65 g, 0.09 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)2 (1.72 g, 0.003 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.21 g, 0.006 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 <중간체 46-4>를 24.2 g (수율 83%) 수득하였다.

[0167] (5) 화합물 46의 합성



[0168]

[0169]

중간체 46-3 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 46-4 (6.71 g, 0.0126 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (1.81 g, 0.0188 mol, sigma aldrich), Pd(dba)2 (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 50 mL를 넣고 90 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 화합물 46 8.1 g (수율 80%) 수득하였다.

[0170]

H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.77/s, 7.69/d, 7.62/d, 7.55/d, 7.45/m, 7.41/m, 7.38/m, 7.28/m, 7.25/m, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.87/d, 7.58/m, 7.52/d, 7.51/m, 7.50/d, 7.26/m) 4H(7.54/d, 7.11/d, 6.69/d) 5H(7.33/m)

[0171]

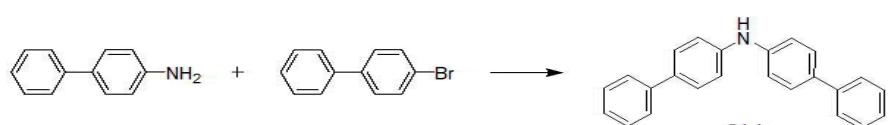
LC/MS: m/z=803[(M+1)<sup>+</sup>]

[0172]

합성예 8 : 화합물 51의 합성

[0173]

(1) 중간체 51-1의 합성

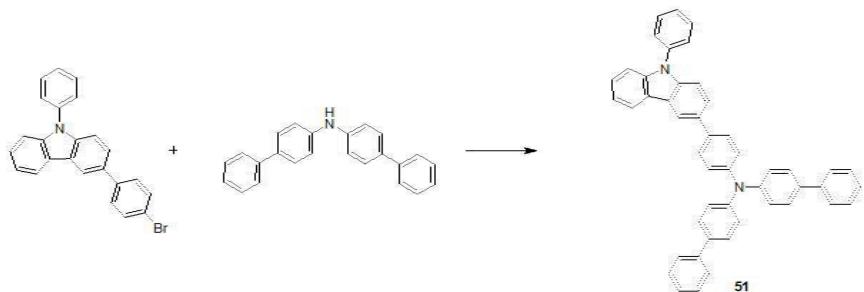


[0174]

4-aminobiphenyl (5 g, 0.029 mol, sigma aldrich), 4-bromobiphenyl (7.58 g, 0.032 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (4.26 g, 0.044 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)2 (0.85 g, 0.0015 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.6 g, 0.003 mol, sigma aldrich)에 Toluene 50 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 <중간체 51-1>를 7.6 g (수율 80%) 수득하였다.

[0176]

## (2) 화합물 51의 합성



[0177]

[0178]

중간체 46-3 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 51-1 (4.84 g, 0.0151 mol), Sodium tert-butoxide (1.81 g, 0.0188 mol, sigma aldrich), Pd(dba)<sub>2</sub> (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 50 mL를 넣고 90 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 충분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 화합물 51를 6.7 g (수율 83%) 수득하였다.

[0179]

H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.87/d, 7.77/s, 7.69/d, 7.45/m, 7.33/m, 7.25/m) 2H(7.58, 7.50, 7.41/m) 4H(7.52/d, 7.51/m) 6H(7.54/d, 6.69/d)

[0180]

LC/MS: m/z=638[(M+1)<sup>+</sup>]

[0181]

## 소자 실시예

[0182]

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

[0183]

## 소자 실시예 1 내지 12

[0184]

정공주입층의 두께를 달리하고, 본 발명에 따른 [화학식 2]로 구현되는 화합물을 정공수송층의 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0185]

ITO / 정공주입층(화학식 1) (x nm) / 정공수송층 (100 nm) / 발광층 (40 nm) / 전자수송층 (33 nm) / Liq(1 nm) / Al (100 nm)

[0186]

ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 [화학식 1]을 이용하여 정공주입층의 두께를 10 내지 50 nm에서 두께를 달리하여 정공주입층을 진공 열증착 방법으로 각각 형성하고, 이후 정공수송층으로서 화학식 5, 10, 21, 27를 사용하여 성막하였다. 또한, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물) 30 nm 및 Liq 1 nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0187]

## 소자 비교예 1

[0188]

소자 비교예 1를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 사용한 정공주입층 [HACCN] 대신 일반적으로 많이 사용되고 있는 [DNTPD] (N,N'-(biphenyl-4,4'-diyl)bis(N-phenyl-N,N-di-m-tolylbenzene-1,4-diamine)] (30 nm)를 사용하고 정공수송층 [β-NPD]을 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였다

[0189]

## 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 12의 발광 특성

[0190] 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  $3 \text{ mA/cm}^2$ 가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 1]과 HIL의 두께 30 nm일 경우 EL 스펙트럼을 하기 도 1에 나타내었다. 하기 [표 1]에서 HIL은 "정공주입층", HTL은 "정공수송층"을 의미한다.

[0191]

[표 1]

실시예	HIL x(nm)	HTL	V	cd/A	QE(%)	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>
1	10	화학식 5	3.54	17.2	12.5	0.145	0.152
2	30	화학식 5	3.49	19.3	14.7	0.145	0.152
3	50	화학식 5	3.72	15.5	12.1	0.146	0.155
4	10	화학식10	3.61	15.6	12.0	0.145	0.151
5	30	화학식10	3.55	16.1	13.7	0.144	0.156
6	50	화학식10	3.83	14.9	11.6	0.145	0.164
7	10	화학식21	3.57	16.5	13.0	0.145	0.151
8	30	화학식21	3.52	18.7	13.8	0.145	0.151
9	50	화학식21	3.73	16.1	12.9	0.144	0.157
10	10	화학식28	3.63	15.0	10.9	0.145	0.155
11	30	화학식28	3.59	15.7	12.7	0.146	0.151
12	50	화학식28	3.92	14.8	11.9	0.148	0.155
비교예	DNTPD(30)	$\beta$ -NPD	5.11	10.1	8.9	0.147	0.156

[0192]

[0193] 상기 [표 1]에 나타낸 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 정공주입층 화합물 및 정공수송층 화합물을 조합한 경우에 종래 소자(비교예)에 비하여 전압 구동 특성, 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

[0194]

또한, HIL층 내 채용되는 화합물이 동일한 경우에도 HIL층의 두께를 조절함으로써 보다 낮은 구동 전압과 CIE<sub>y</sub> 값, 높은 효율을 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 구체적으로 [표 1]에서 HIL층의 두께가 10 nm~50 nm인 경우에 우수한 결과를 보이고, 특히 HIL층이 30 nm의 두께를 갖는 경우에 더욱 낮은 전압과 더욱 높은 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 HIL층의 두께가 30 nm 이상의 구조에서는 전하생성 속도가 떨어지는 현상으로 인하여 전압 상승과 효율이 떨어지는 현상이 나타나기 때문이다.

[0195]

또한, HTL층의 화합물로서 본 발명에 따른 구체적인 화합물 [화학식 5]를 사용한 소자 2(실시예 2)의 경우, 상대적으로 낮은 구동전압과 높은 효율 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0196]

소자 실시예 13 내지 20

[0197]

[화학식 1]을 채용한 정공주입층의 두께를 30 nm로 고정하고, 본 발명에 따른 [화학식 2]로 구현되는 화합물을 제1 정공수송층의 화합물로 하며, 본 발명에 따른 [화학식 3]으로 구현되는 화합물을 제2 정공수송층의 화합물로 하여 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0198]

ITO / [화학식 1] (30 nm) / 제1 정공수송층 (100 nm) / 제2 정공수송층 (10 nm) / 발광층 (40 nm) / 전자수송층 (33 nm) / Liq(1 nm) / Al (100 nm)

[0199]

ITO 투명 전극에 [화학식 1]을 포함하고, 두께 30 nm를 갖는 정공주입층을 진공 방법으로 성막하고, 제1 정공수송층으로서 화학식 5, 10, 21, 27 중 하나를 성막하였고, 제2 정공수송층으로는 화학식 32, 46 중 하나를 성막하였다. 이 후의 성막 공정은 상기 소자 실시예 1 내지 12와같이 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0200]

소자 비교예 2

[0201]

소자 비교예 2를 위한 유기전계발광소자는 일반적으로 많이 사용되고 있는 제1 정공주입층에는 [  $\beta$ -NPD]를, 제2 정공수송층에는 [TCTA] (Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine)을 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였다.

[0202] 실험 예 2 : 소자 실시 예 13 내지 20의 발광 특성

[0203] 실온에서 초기 기준 휘도  $800 \text{ cd/m}^2$ 가 되도록 전류값을 설정하고, 직류 정전류 구동에서의 발광 휘도의 감소 변화를 측정하였으며, 초기 휘도에 비해서 97%가 되는 시간을 "T97 수명"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 2]와 하기 도 2 및 3에 나타내었다.

[0204] [표 2]

소자	HTL1	HTL2	V	cd/A	QE(%)	CIEx	CIEy	T97
13	화학식 5	화학식 32	3.09	22.9	18.4	0.145	0.151	86
14	화학식 5	화학식 46	3.07	24.1	19.2	0.145	0.147	92
15	화학식 10	화학식 32	3.21	18.9	16.5	0.145	0.151	70
16	화학식 10	화학식 46	3.16	21.3	17.1	0.146	0.150	75
17	화학식 21	화학식 32	3.10	22.1	18.4	0.145	0.151	85
18	화학식 21	화학식 46	3.09	22.9	18.8	0.145	0.155	88
19	화학식 27	화학식 32	3.13	22.0	18.0	0.145	0.150	82
20	화학식 27	화학식 46	3.12	22.8	18.3	0.145	0.151	85
비교예	$\beta$ -NPD	TCTA	4.06	15.6	12.7	0.146	0.154	15

[0205]

[0206] 먼저, 상기 [표 1]에서 확인한 바와 같이, 정공주입층의 두께는  $30 \text{ nm}$ 로 고정하였고, 정공수송층을 제1 정공수송층과 제2 정공수송층으로 적층하고, 서로 상이한 화합물을 채용한 결과, HTL1(제1 정공수송층)과 대비되는 화합물을 하나의 층으로 채용한 소자에 비하여 구동전압, 발광효율 및 양자효율이 더욱 향상되었음을 확인할 수 있다.

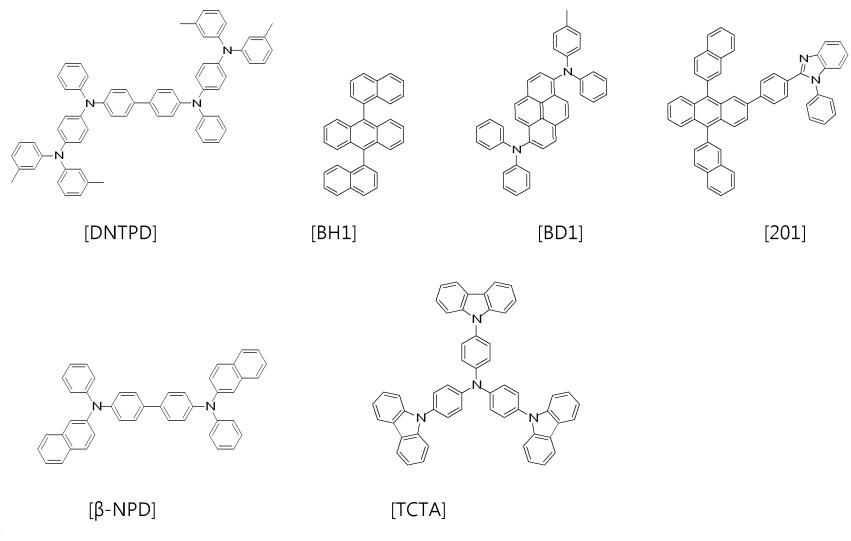
[0207] 이와 같이, 제1 정공수송층에 제2 정공수송층을 더 포함하여 소자에 도입하면 낮은 구동전압과 높은 효율을 구현할 수 있으며, 특히, 실시 예 2(소자 2)와 실시 예 14(소자 14)를 비교하여 보면, 구동전압이  $3.09 \text{ V}$ 로서 소자 2의 경우 보다 현저히 개선 되었으며, 발광 효율도 더욱 개선 되었음을 확인할 수 있다. 이와 같이 구동전압과 효율이 개선되는 이유는 [화학식 3]으로 구현되는 화합물이 제2 정공주입층에 채용되어 삼중향 에너지가 높아지고 전하 균형을 이루어 주기 때문이다.

[0208] 본 발명의 [화학식 3]에 따른 구체적 화합물인 화학식 32, 35, 46, 51의 삼중향 에너지를 측정하기 위해 저온 PL (Low temperature photoluminescence)을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 하기 [표 3]과 하기 도 4에 나타내었다.

[0209] [표 3]

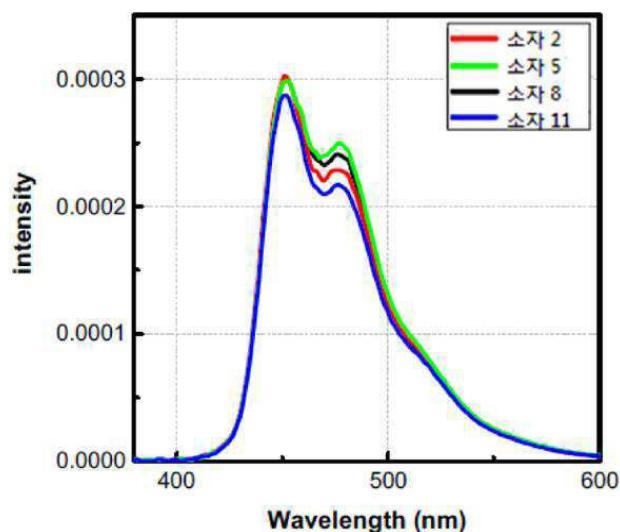
구분	PL $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	T1 (eV)
화학식 32	435	2.48
화학식 35	421	2.41
화학식 46	426	2.53
화학식 51	427	2.36

[0210]

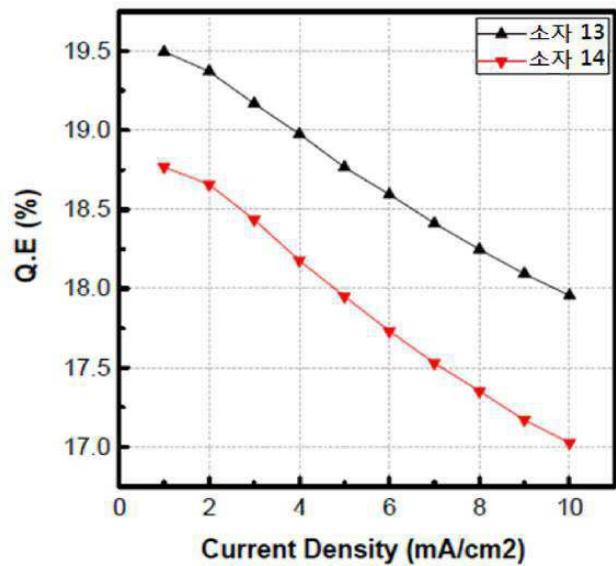


**도면**

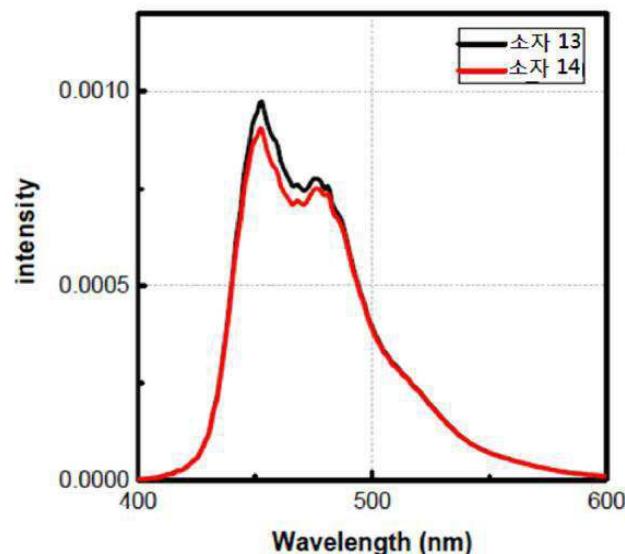
**도면1**



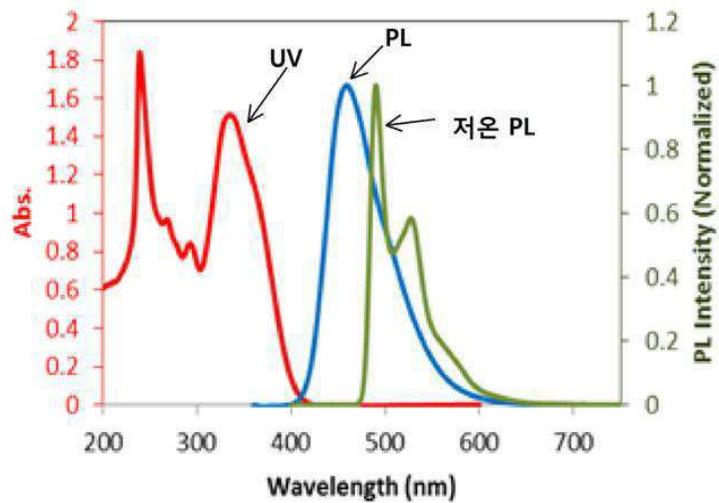
도면2



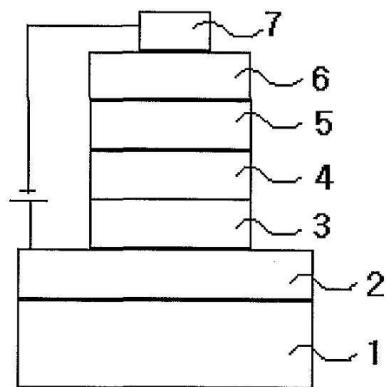
도면3



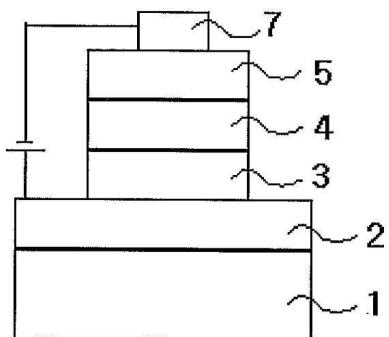
도면4



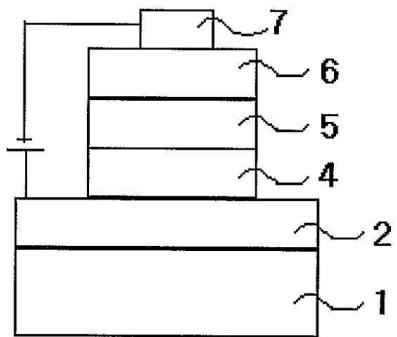
도면5



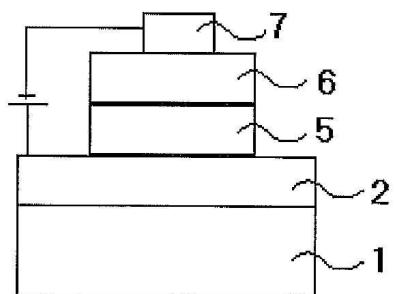
도면6



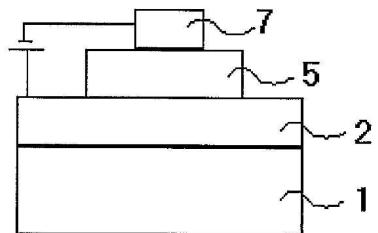
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	标题 : 包含有机电致发光化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020170018627A</a>	公开(公告)日	2017-02-20
申请号	KR1020150112499	申请日	2015-08-10
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
申请(专利权)人(译)	PNH TECH		
当前申请(专利权)人(译)	PNH TECH		
[标]发明人	HYUN SEO YONG 현서용 JUNG SUNG OUK 정성욱 KIM DONG WON 김동원		
发明人	현서용 정성욱 김동원		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/0062 H01L2924/12044		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

本发明的特征在于，由下式1表示的有机发光化合物由两个空穴传输层组成，每个空穴传输层在空穴注入层中具有由式2至式3表示的不同的有机发光化合物，与现有技术相比，显着提高了效率和寿命特性等发光特性。 [化学式1] [式2] [式3]

