



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0067283
(43) 공개일자 2013년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인
C09K 11/06 (2006.01) C07C 15/20 (2006.01)	(주)씨에스엘쏠라
H01L 51/50 (2006.01)	경기도 성남시 중원구 갈마치로 176 (상대원동)
(21) 출원번호 10-2013-0057315(분할)	(72) 발명자
(22) 출원일자 2013년05월21일	김복영
심사청구일자 없음	경기도 용인시 상현동 상현마을 831번지 쌍용2차
(62) 원출원 원출원일자 2011년06월16일	218-601호
심사청구일자 2011년06월16일	안중복
(30) 우선권주장 1020110038135 2011년04월25일 대한민국(KR)	서울특별시 도봉구 창2동 809 금용아파트
	101-1301
	(뒷면에 계속)
	(74) 대리인
	정중원, 최지연, 이명택

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 광소자

(57) 요 약

본 발명은 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광 화합물로 유기 광소자의 효율 증가와 구동 전압의 감소와 같은 성능의 개선 및 OLED 재료로서의 능력을 극대화시키며, 특히 적색형광 호스트로써 최적의 성능을 발휘하는 나프타센 유도체 및 이를 이용한 유기 발광 소자 또는 태양광 발전용 광소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

현승학

경기도 광주시 태전동 성원아파트 201-4호

이재성

경기도 수원시 장안구 조원동 한일아파트 126동
303호

진성민

경기도 성남시 분당구 야탑동 215 매화마을 2단지
27-1301

남기선

경기도 성남시 중원구 금광2동 2995번지 102호

박노길

경기도 용인시 기흥구 동백동 575 호수마을 휴먼시
아아파트 1506-1102

한근희

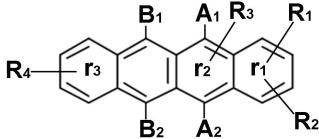
경기도 광명시 광명4동 한진아파트 109-1305

특허청구의 범위

청구항 1

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 광소자로서, 상기 유기막이 하기 화학식 F의 유기 광화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광소자:

<화학식 F>



상기 화학식F에서 각각 독립적으로

R1은 고리 r1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하고,

R2는 고리 r1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하거나, 0(zero)이고,

R3은 0(zero)이거나, 고리 r1, r2 및 R1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하고,

R4는 0(zero)이거나, 고리 r3과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하고,

A1, A2, B1 및 B2는 각각 독립적으로

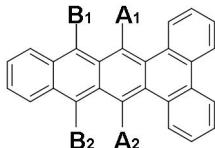
H, D, F, C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

청구항 2

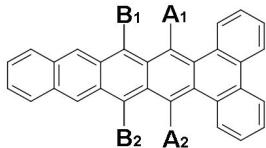
제 1 항에 있어서,

상기 화학식F는 하기 화학식 F1a 또는 F1b인 것을 특징으로 하는 유기 광소자:

<화학식 F1a>



<화학식 F1b>



상기 화학식 F1a 및 F1b 각각에서

A1, A2, B1 및 B2는 각각 독립적으로

H, D, F, C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤�테로지방족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 F1a 및 F1b 각각에서

A1 및 A2 중 하나(이때 다른 하나는 H, D 또는 F이다) 또는 둘 모두는 C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이고,

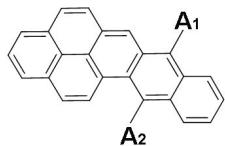
A1 또는 A2 중 하나가 H, D 또는 F인 경우, H, D 또는 F인 A1 또는 A2와 인접하지 않은 B1 및 B2 중 어느 하나(이때 다른 하나는 H, D 또는 F이다)는 C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤�테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤�테로지방족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

청구항 4

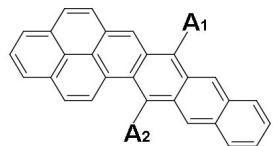
제 1 항에 있어서,

상기 화학식F는 하기 화학식 F2a 또는 F2b인 것을 특징으로 하는 유기 광소자:

<화학식 F2a>



<화학식 F2b>



상기 화학식 F2a 및 F2b 각각에서

A1 및 A2는 각각 독립적으로

H, D, F, C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤�테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤�테로지방족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

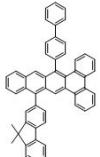
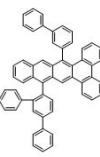
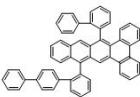
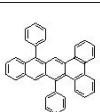
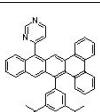
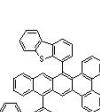
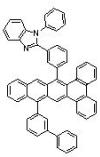
상기 화합물이 하기 화학식 1 내지 120로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 광소자:

1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	

13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	
23		24	
25		26	
27		28	

29		30	
31		32	
33		34	
35		36	
37		38	
39		40	

41		42	
43		44	
45		46	
47		48	
49		50	
51		52	
53		54	

55		56	
57		58	
59		60	
61		62	
63		64	
65		66	
67		68	

69		70	
71		72	
73		74	
75		76	
77		78	
79		80	

81		82	
83		84	
85		86	
87		88	
89		90	
91		92	
93		94	

95		96	
97		98	
99		100	
101		102	
103		104	
105		106	

107		108	
109		110	
111		112	
113		114	
115		116	
117		118	
119		120	

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광 화합물로 유기 광소자의 효율 증가와 구동 전압의 감소와 같은 성능의 개선 및 OLED 재료로서의 능력을 극대화시키며, 특히 적색형광 호스트로써 최적의 성능을 발휘하는 나프타센 유도체 및 이를 이용한 유기 발광 소자 또는 태양광 발전용 광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 정보화시대로 급속히 진입하면서 전자 정보 기기와 인간의 인터페이스 역할을 하는 디스플레이(Display)의 중요성이 더욱 커지고 있다. 특히 언제 어디서나 편리하게 사용할 수 있고, 현장감 있게 생생한 화면을 보여 줄 수 있는 디스플레이를 개발하기 위한 노력이 절실히 필요하게 되었다. 더 나아가서 디스플레이를 유리 기판 대신에 플라스틱과 같은 유연한 기판 위에 제작하여 더 얇고, 더 가볍고, 깨지지 않는 플렉서블 디스플레이(flexible display)를 개발하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 유기발광다이오드(OLED) 디스플레이는 이와 같은 응용에 가장 적합한 차세대 평판디스플레이 기술로 큰 주목을 받고 있다.

[0003] 유기반도체에서의 전기발광 현상은 1963년 Pope, Kallmann, Magnate에 의해 안트라센 결정에서 처음으로 발견되었고[M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnae, J. Chem. Phys. **38**, 2042 (1963)], 이어서 1965년에 W. Helfrich [W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett. **14**, 229(1965)] 등의 연구가 이어졌다. 그런데 고순도의 안트라센 결정은 전기전도도가 10^{-20} s/cm 이하의 절연체이므로 수백볼트 이상의 높은 전압을 가해야 전자와 정공이 주입되고 발광효율이 아주 낮았다. 그리고 반응성이 높은 알칼리 금속을 전극으로 사용한 실용적인 측면에서는 큰 문제가 있었다. 이후 1982년에 Vincett 등은 진공 증착 방법으로 비결정질의 안트라센 박막을 형성하고 유기 발광다이오드를 제작하는데 성공하였다. 이 소자의 발광효율은 약 0.05% 수준으로 아주 낮았으나, 이 방법은 현재까지 대표적인 OLED 제작 방법으로 사용되고 있다.

[0004] 1987년 Kodak사의 Tang등이 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq₃ 와 TPD라는 이중 층 저분자 유기물 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광 현상을 발견한 이후로 저분자 OLED 디스플레이의 개발이 급속도로 빠르게 이루어졌다. 이러한 소자 구조에서는 정공 수송 물질과 전자 수송 물질의 전자 에너지 준위의 차이에 의해 전자와 정공이 diamine/Alq₃ 계면에 축적되어 전자-정공의 재결합 확률이 높아진다. 그 결과 이 소자는 10V 이하의 구동 전압에서 1000 cd/m² 이상의 휘도와 1.5 lm/W 수준의 높은 발광 효율을 나타냈다. 이 결과는 유기박막 발광다이오드를 이용하여 고효도, 고효율 디스플레이를 개발할 수 있는 가능성을 제시하기 때문에 큰 주목을 끌어서 전 세계적으로 OLED 연구를 활성화하는데 큰 역할을 했다.

[0005] 1980년대 후반 저분자 OLED 소자의 구조는 양극(ITO), 정공수송층 (Hole Transfer Layer, HTL) 발광층 (Emission Layer, EML), 음극(Mg:Ag)의 간단한 구조에서 출발하였다. 이후 형광소자의 경우는 CuPc같은 정공주입층(Hole Injedtion Layer, HIL)이 도입되었고, Cathode와 전자주입층 재료로 Al:Li이 개발되고 LiF 같은 재료가 개발되면서 구조가 복잡해지게 되었다. 이에 따라서 전기광학적인 특성도 효율과 구동전압이 혁신적으로 개선이 이루어지게 되었다.

[0006] 그럼에도 유기 전계 발광 소자의 특성을 더욱 향상시키기 위하여, 유기 전계 발광 소자에서 전자 수송용 물질로 사용될 수 있는 보다 안정적이고 효율적인 재료에 대한 개발이 계속 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

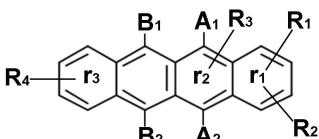
[0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 유기 광소자, 특히 유기 전계 발광소자에 적용할 수 있는 새로운 유기 광화합물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 유기발광 화합물로 유기 광소자의 효율 증가와 구동 전압의 감소와 같은 성능의 개선 및 OLED 재료로서의 능력을 극대화시키며, 특히 적색형광 호스트로써 최적의 성능을 발휘하는 나프타센 유도체 및 이를 이용한 유기 발광 소자 또는 태양광 발전용 광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 유기 광화합물 및 이를 이용한 유기 광소자는 하기 화학식 F의 유기 광화합물을 기초로 한다:

[0010] <화학식 F>



[0011]

- [0012] 상기 화학식F에서 각각 독립적으로
- [0013] R1은 고리 r1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하고,
- [0014] R2는 고리 r1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하거나, 0(zero)이고,
- [0015] R3은 0(zero)이거나, 고리 r1, r2 및 R1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하고,
- [0016] R4는 0(zero)이거나, 고리 r3과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하고,
- [0017] A1, A2, B1 및 B2는 각각 독립적으로
- [0018] H, D, F, C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하는 기이다.
- [0019] 또 본 발명에 따른 유기 광화합물 및 이를 이용한 유기 광소자는 하기 화학식 1 내지 120에 해당하는 유기 광화합물을 기초로 한다.

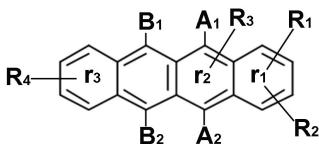
발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 유기발광 화합물, 특히 치환된 나프타센 유도체 및 이를 이용한 유기 광소자는 광소자의 효율 증가와 구동 전압의 감소와 같은 성능의 개선 및 OLED 재료로서의 능력을 극대화시키며, 특히 적색형광 호스트로써 최적의 성능을 발휘할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.
- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 구현예(態樣, aspect)(또는 실시예)들을 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예(태양, 態樣, aspect)(또는 실시예)를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, ~포함하다~ 또는 ~이루어진다~ 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0025] 본 발명은 특히 치환된 나프타센 유도체를 개발하여 전자수송층(ETM), 발광층(EML), 정공수송층(HTM) 등, 제1전극과 상기 제2전극 사이의 각종 유기막과 같이 다각적으로 쓰일 수 있는 물질을 제시하고, 무엇보다도 적색형광 호스트로 사용되어 최적의 성능을 발휘하고, 효율 증가와 구동 전압의 감소와 같은 성능의 개선 및 OLED 재료로서의 능력을 극대화시킨 물질을 개발하고자 한다.

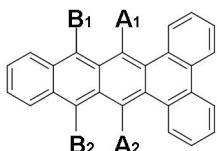
- [0026] 본 명세서에서 유기 광화합물은 유기 광소자에 사용되는 화합물이라는 의미로서 반드시 발광이 가능한 화합물로 그 범위가 한정되지 않으며, 그 적용 범위도 유기 발광층에 한정되지 않고, 전하 주입층 및 전하 수송층 등 유기 광소자를 구성하는 어느 층에나 모두 사용될 수 있다.
- [0027] 또 본 명세서에서 '광화합물' 및 '광소자'라는 용어는 사전적인 또는 관습적인 정의와 무관하게 본 발명이 유기 발광 소자 및 태양광 발전을 위한 소자에 모두 적용되는 경우를 고려하여, 이를 포괄하고자 선정한 용어이다.
- [0028] 본 발명의 제 1태양에 따르는 유기 광소자는, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 광소자로서, 상기 유기막이 하기 화학식 F의 유기 광화합물을 포함한다.
- [0029] 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 광소자로서, 상기 유기막이 하기 화학식 F의 유기 광화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광소자:
- [0030] <화학식 F>



- [0031]
- [0032] 상기 화학식F에 따른 유도체어서, 각각 독립적으로
- [0033] R1은 고리 r1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하고,
- [0034] R2는 고리 r1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하거나, 0(zero)이고,
- [0035] R3은 0(zero)이거나, 고리 r1, r2 및 R1과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하고,
- [0036] R4는 0(zero)이거나, 고리 r3과 축합 방향족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하고,
- [0037] A1, A2, B1 및 B2는 각각 독립적으로
- [0038] H, D, F, C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤�테로지방족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하는 기이다.
- [0039] 본 발명의 발명자는 상기 화학식 F의 유기 광화합물의 치환기에서 A1, A2, B1 및 B2와 X를 선택 특정한,
- [0040] 다양한 유도체를 개발하여 전자수송층(ETM), 발광층(EML), 정공수송층(HTM) 등, 제1전극과 상기 제2전극 사이의 각종 유기막으로 사용될 수 있는 유기 광화합물 및
- [0041] 이를 이용한 유기 광소자를 개발하고,
- [0042] 유기발광소자로 활용될 경우 효율 증가와 구동 전압의 감소와 같은 성능의 개선 및 OLED 재료로서의 능력을 극대화시킬 수 있고, 특히 발광 수명이 현저히 향상됨을 발견하였으며,
- [0043] 이를 태양광 발전을 위한 광소자 및 광화합물 분야에 응용 적용할 경우 우수한 발전 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.
- [0044] 이하에서는 화학식 F의 유기 광화합물을 유기 발광 소자와 관련하여 설명할 것이나, 이에 의하여 본 발명이 제한 해석 되어서는 안 된다.

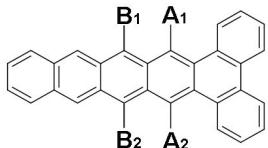
[0045] 또 상기 화학식F는 하기 화학식 F1a 또는 F1b인 것이 바람직하다.

[0046] <화학식 F1a>



[0047]

[0048] <화학식 F1b>



[0049]

[0050] 상기 화학식 F1a 및 F1b 각각에서

[0051] A1, A2, B1 및 B2는 각각 독립적으로

[0052] H, D, F, C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

[0053] 나아가 상기 화학식 F1a 및 F1b 각각에서

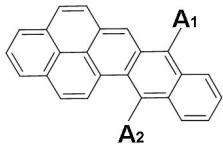
[0054] A1 및 A2 중 하나(이때 다른 하나는 H, D 또는 F이다) 또는 둘 모두는 C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이고,

[0055] A1 또는 A2 중 하나가 H, D 또는 F인 경우, H, D 또는 F인 A1 또는 A2와 인접하지 않은(A1에 대하여 B2, A2에 대하여 B1과 같이 대각선 위치에 있는) B1 및 B2 중 어느 하나(이때 다른 하나는 H, D 또는 F이다)는 C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤�테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤�테로지방족 고리 또는 축합 헤�테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

[0056] 하기 화합물 1 내지 120 중 상기 화학식 F1a에 속하는 화합물은 1 내지 81이고, 상기 화학식 F1b에 속하는 화합물은 82 내지 87이다.

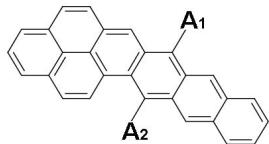
[0057] 아울러 상기 화학식F는 하기 화학식 F2a 또는 F2b인 것이 바람직하다.

[0058] <화학식 F2a>



[0059]

[0060] <화학식 F2b>



[0061]

[0062] 상기 화학식 F2a 및 F2b 각각에서

[0063] A1 및 A2는 각각 독립적으로

[0064] H, D, F, C1~C40의 알킬기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

[0065] 하기 화합물 1 내지 120 중 상기 화학식 F2a에 속하는 화합물은 88 내지 109이고, 상기 화학식 F2b에 속하는 화합물은 110 내지 120이다.

[0066] 상기 화학식 F, F1a, F1b, F2a 및 F2b의 유기 광화합물은 유기 광소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 이루는 물질로 적합하다. 상기 화학식 F, F1a, F1b, F2a 및 F2b의 유기 광화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 정공수송층, 정공주입층 또는 발광층에 사용되며 호스트 재료뿐만 아니라 도판트 재료로서도 사용된다. 상기 화학식 F의 유기 광화합물은 청색 내지 녹색인 색상을 제공하며 백색 발광 소자에 사용하기에 적합하다.

[0067] 상기 화학식 F, F1a, F1b, F2a 및 F2b 각각에서

[0068] 상기 A1, A2, B1 및 B2의 상기 C1~C40의 알킬기, C2~C40의 알케닐기, C2~C40의 알키닐기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤�테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기는

[0069] 각각 독립적으로 D, F, 할로겐, 니트릴기, 니트로기, C1~C40의 알킬기, C2~C40의 알케닐기, C1~C40의 알키닐기, C1~C40의 아미노기, C3~C40의 시클로알킬기, C3~C40의 헤�테로시클로알킬기, C6~C40의 아릴기 및 C5~C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상으로 치환되거나 비치환되는 것이 바람직하다.

[0070] 또 상기 A1, A2, B1 및 B2의 상기 C1~C40의 알킬기, C2~C40의 알케닐기, C2~C40의 알키닐기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤�테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기에 도입되는 치환기 중에서

[0071] C1~C40의 알킬기, C2~C40의 알케닐기, C1~C40의 알키닐기, C1~C40의 아미노기, C3~C40의 시클로알킬기, C3~C40의 헤�테로시클로알킬기, C6~C40의 아릴기 및 C5~C40의 헤�테로아릴기는

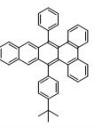
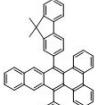
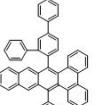
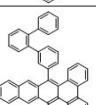
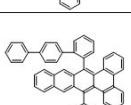
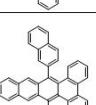
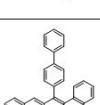
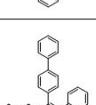
[0072] 각각 독립적으로 D, F, 할로겐, 니트릴기, 니트로기, C1~C40의 알킬기, C2~C40의 알케닐기, C1~C40의 알키닐기,

C1~C40의 아미노기, C3~C40의 시클로알킬기, C3~C40의 헤테로시클로알킬기, C6~C40의 아릴기 및 C5~C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 제2차환기로 추가적으로 치환되거나; 또는 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하거나 스피로 결합을 하는 것이 바람직하다.

- [0073] 나아가 상기 A1, A2, B1 및 B2의 상기 C1~C40의 알킬기, C2~C40의 알케닐기, C2~C40의 알키닐기, C5~C40의 아릴기, C5~C40의 헤테로아릴기, C5~C40의 아릴옥시기, C1~C40의 알킬옥시기, C5~C40의 아릴아미노기, C5~C40의 디아릴아미노기, C6~C40의 아릴알킬기, C3~C40의 시클로알킬기 및 C3~C40의 헤�테로시클로알킬기에 도입되는 치환기는
- [0074] D, F, 페닐기, 툴일기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 벤조안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오페닐기, 티오페닐기, 인돌일기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸일기, 퀴놀리닐기, 벤조티오페닐기, 파라티아지닐기, 피롤일기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸일기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C6-C50아릴)아미노기, 실레인기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다.
- [0075] 상기 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 그룹으로서, 2 이상의 고리시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 축합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 상기 아릴기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S, P, Si 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다.
- [0076] 한편, 사이클로알킬기는 고리 시스템을 갖는 알킬기를 가리키며, 상기 헤테로사이클로알킬기는 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S, P, Si 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다.
- [0077] 상기 아릴기 및 헤테로아릴기의 하나 이상의 수소가 치환될 경우, 이들의 치환기는 C1-C50알킬기; C1-C50알콕시기; 비치환 또는 C1-C50알킬기 또는 C1-C50알콕시기로 치환된 C6-C50아릴기; 비치환 또는 C1-C50알킬기 또는 C1-C50알콕시기로 치환된 C2-C50헤테로아릴기; 비치환 또는 C1-C50알킬기 또는 C1-C50알콕시기로 치환된 C5-C50사이클로알킬기 및 비치환 또는 C1-C20알킬기 또는 C1-C20알콕시기로 치환된 C5-C50헤테로사이클로알킬기, 또는 실레인기로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 제 1태양에 따르는 유기 광소자는, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 광소자이다.
- [0079] 본 발명의 유기 광소자에 사용되는 유기 광화합물은 하기 화학식 1 내지 120의 구조(이하 화학식들에서 '화학식'은 생략하고 숫자만 기재함)를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	

[0080]

13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	
23		24	
25		26	
27		28	

[0081]

29		30	
31		32	
33		34	
35		36	
37		38	
39		40	

[0082]

41		42	
43		44	
45		46	
47		48	
49		50	
51		52	
53		54	

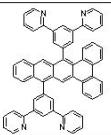
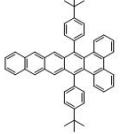
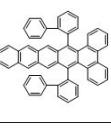
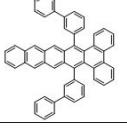
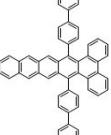
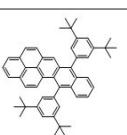
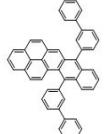
[0083]

55		56	
57		58	
59		60	
61		62	
63		64	
65		66	
67		68	

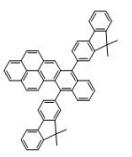
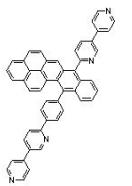
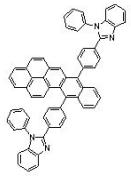
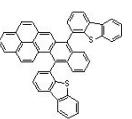
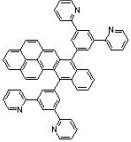
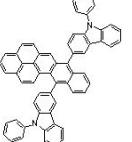
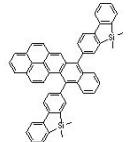
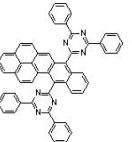
[0084]

69		70	
71		72	
73		74	
75		76	
77		78	
79		80	

[0085]

81		82	
83		84	
85		86	
87		88	
89		90	
91		92	
93		94	

[0086]

95		96	
97		98	
99		100	
101		102	
103		104	
105		106	

[0087]

107		108	
109		110	
111		112	
113		114	
115		116	
117		118	
119		120	

[0088]

[0089] 상기 화학식 F, F1a, F1b, F2a 및 F2b의 화합물로 표시되는 본 발명에 따른 유기 광화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성 예의 반응식들을 참조한다. 상기 화학식 F의 화합물은 유기 광소자의 유기막, 특히 정공수송층, 정공주입층 또는 발광층에 사용되기 적합하다. 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0090] 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현 예는

[0091] 먼저, 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 가질 수 있고,

[0092] 또 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 가질 수 있으며,

[0093] 나아가 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 가질 수 있다.

- [0094] 이때, 상기 정공수송층, 정공주입층 및 발광층 중 하나 이상은 본 발명을 따르는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0095] 본 발명을 따르는 유기 광소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도편트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도편트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 화합물은 발광층에서 형광 도편트로도 사용될 수 있다.
- [0096] 이하, 본 발명을 따르는 유기 광소자의 제조 방법을 유기 광소자를 참조하여, 살펴보기로 한다. 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스피터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0097] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스피너팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- [0098] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500°C, 진공도 10⁻⁵ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec, 막 두께는 통상 100 Å 내지 1 μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0099] 스피너팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80°C 내지 200°C의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 a를 갖는 화합물일 수 있다.
- [0101] 또는, 예를 들어, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTADATA, m-MTDAPB, 2-TNATA(4,4',4" -tris(N-(2-naphtyl)-N-phenylamino)triphenylamine:4,4',4" -트리스(N-(나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민), 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술폰산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄퍼술폰산) 또는 PANI/PSS
- [0102] (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 정공주입층의 두께는 약 100 Å 내지 10000 Å, 바람직하게는 100 Å 내지 1000 Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100 Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000 Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0104] 다르게는, 상기 정공주입층은 진공기상증착법에 의해 형성할 수 있다. 구체적인 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적인 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 예를 들어 DNTPD(N,N'-bis-[4-(di-m-tolylamino)phenyl]-N,N'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine) 등이 사용될 수 있다.
- [0105] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스피너팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스피너팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0106] 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 a의 화합물을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다. 상기 정공수송층의 두께는 약 50 Å 내지 1000 Å, 바람직

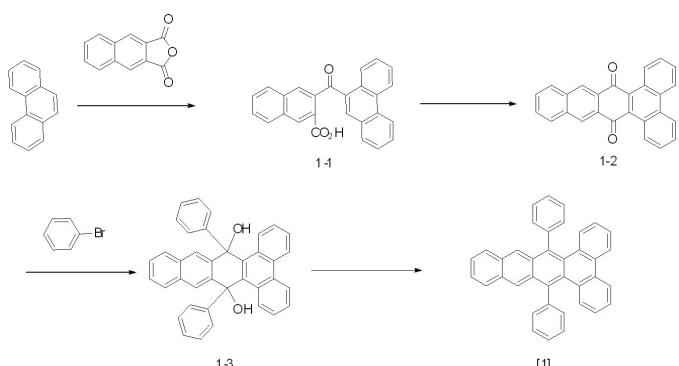
하계는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

- [0107] 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스피노팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스피노팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0108] 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 a의 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 a의 화합물은 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도편트 재료와 함께 사용될 수 있다.
- [0109] 상기 화학식 a의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3(tris(8-hydroxy-quinolatealuminium) 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.
- [0110] 도편트 재료의 경우, 형광 도편트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도편트로서는 적색 인광 도편트 PtOEP, UDC사의 RD61, 녹색 인광 도판트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도편트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도편트 RD 61 등을 사용할 수 있다. MQD(N-methylquinacridone), 쿠마린(Coumarine)유도체 등도 사용할 수 있다.
- [0111] 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트100 중량부를 기준으로 하여 상기 도편트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다. 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다.
- [0112] 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0113] 발광층에 발광 화합물이 인광 도편트와 함께 사용할 경우에는 삼중향 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스피노팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스피노팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 폐난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.
- [0114] 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다. 상기 정공저지층이 생략될 경우 도 1b에 도시된 구조를 가지는 유기발광 소자가 얻어진다.
- [0115] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스피노팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다.
- [0116] 진공증착법 및 스피노팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq, PBD등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.
- [0117] 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0118] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.
- [0119] 전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0120] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께

가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

- [0121] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다.
- [0122] 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금 속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.
- [0123] 본 발명의 다른 구현예에 따르는 유기 전계 발광 화합물은 상기 화학식 a로 표현될 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 화학식 1 내지 161로 표현될 수 있다. 상기 화합물들에 대한 구체적인 내용은 상술한 유기 발광 소자에 대하여 설명한 부분과 동일하다.
- [0124] 이하에서, 본 발명의 반응예 및 비교예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성예 및 실시예로 한정되는 것은 아니다. 이하의 반응예에서 중간체 화합물은 최종 생성물의 번호에 일련번호를 추가하는 방식으로 표기한다. 예를 들어, 화합물 1은 화합물 [1]로 상기 화합물의 중간체 화합물은 [1-1] 등으로 표기한다. 본 명세서에서 화합물의 번호는 화학식의 번호로서 표기한다. 예를 들어, 화학식 1로 표시되는 화합물은 화합물 1로 표기한다.

[0125] **[반응 예 1] 화합물 [1]의 합성**



[0126]

[0127] **중간체 화합물 [1-1]의 제조**

[0128] 3L 삼구 반응플라스크에 나프토[2,3-c]프란-1,3-다이온 55.6g(0.28mol)과 알루미늄클로라이드 67.3g(0.50mol)를 디클로로메탄 1L 혼탁교반시키고 상온 질소분위기에서 펜안트라센 50g(0.28mol)을 첨가한다. 상온에서 2시간 교반후 디클로로메탄과 1N 염산 수용액으로 추출한다. 유기층을 분리하여 무수황산 마그네슘으로 건조 후 여과한다. 여과액을 감압농축 후 디클로로메탄과 헥산으로 재결정화하여 흰색 고체의 중간체 화합물 [1-1] 87.5g(87%)을 수득하였다.

[0130] **중간체화합물 [1-2]의 제조**

[0131] 1L 삼구 반응플라스크에 중간체 화합물[1-1] 87.5g(0.23mol)을 넣고 메탄 술폰산 500mL로 약 110°C에서 10시간 동안 교반후 상온으로 냉각한다. 반응액을 물 3L에 부어 고체화시킨다. 갈색고체를 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하고 컬럼크로마토그라프로 분리정제하여 노란색 고체의 중간체화합물 [1-2] 39g(49%)을 수득하였다.

[0132] **중간체화합물 [1-3]의 제조**

[0133] 250mL 삼구 반응플라스크에 브로모벤젠 11.0g(69.76mmol)을 무수테트라하이드로프란 100mL로 -78°C에서 교반시킨

다. n-부틸리튬(2.5M in hexane) 27.9mL(69.76mmol)를 동온도에서 적가시키고 30분 후에 중간체화합물 [1-2] 10.0g(27.90mmol)을 고체로 첨가시킨다. 반응온도를 상온까지 서서히 6시간 동안 올리고 에틸아세테이트와 포화암모늄 수용액으로 추출한다. 유기층을 분리하여 무수황산 마그네슘으로 건조 후 여과 한다. 여과액을 감압농축 후 디클로로메탄과 헥산으로 재결정화하여 흰색 고체의 중간체 화합물 [1-3] 11.4g(81%)을 수득하였다.

[0134] 화합물 [1]의 제조

[0135] 500mL 삼구 반응플라스크에 중간체화합물 [1-3] 11.4g(69.76mmol)을 넣고 아세트산 200mL로 교반한다. 반응액에 요오드화 칼륨14.7g(88.61mmol) 치아인산나트륨 1수화물18.78g(177.22mmol)을 첨가하여 6시간 환류교반시킨다. 반응온도를 상온으로 냉각시키고 생성된 고체를 여과한다. 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 연두빛 노란색고체의 목적화합물[1] 7.7g(72%)을 수득하였다.

[0136] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.42~7.29(m, 12H)

[0137] MS/FAB : 480(M^+)

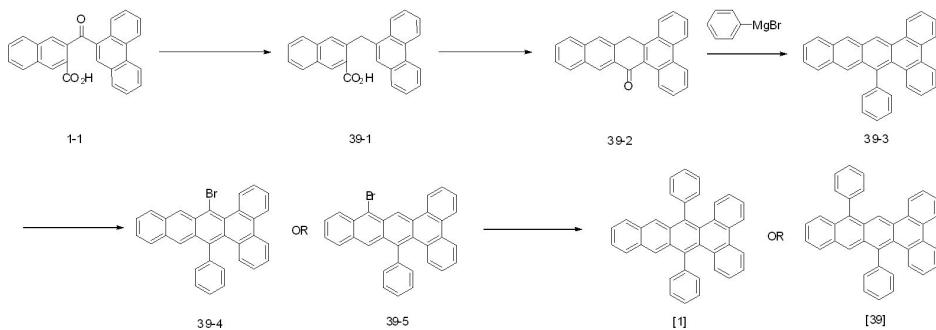
[0138] 상기 반응에 1의 방법에따라 1내지 13의 화합물을 제조하였으며, 하기 [제1표]에 그 결과를 나타내었다.

[0139] [제1표]

화합물 번호	수율 (%)	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) (δ)	MS/FAB (M^+)
1	72	8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.42~7.29(m, 12H)	480
2	70	8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.90~7.63(m, 16H), 7.49~7.48(m, 6H), 7.29(m, 2H)	580
3	75	8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.29~7.27(m, 10H), 1.25(s, 18H)	592
4	74	8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.69(m, 16H), 7.41~7.29(m, 12H)	632
5	72	8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.60(s, 2H), 7.47~7.29(m, 18H)	632
6	73	8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.41~7.29(m, 12H), 7.15(m, 8H)	632
7	69	8.83(d, 2H), 8.02(m, 2H), 7.83~7.67(m, 14H), 7.53(d, 2H), 7.45(d, 2H), 7.29~7.28(m, 4H), 7.18(t, 2H), 1.62(s, 12H)	712
8	65	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.66(m, 16H), 7.42~7.29(m, 18H), 7.11(m, 2H)	784
9	71	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.56(s, 6H), 7.42~7.29(m, 22H)	784
10	64	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.66(m, 20H), 7.41~7.29(m, 14H), 7.11(m, 2H)	784
11	70	8.83(m, 4H), 8.64(d, 2H), 8.48~8.42(m, 6H), 8.02~7.97(m, 6H), 7.81~7.72(m, 16H), 7.29(m, 2H)	780
12	69	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.69(m, 16H), 7.60 (m, 2H), 7.47~7.29(m, 18H)	784
13	64	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 12H), 7.42~7.29(m, 16H), 7.15(s, 8H)	784

[0140]

[0141] [반응 예 2] 화합물 [1], [39]의 합성



[0142]

[0143] 중간체화합물 [39-1]의 제조

[0144] 1L 플라스크에 중간체 화합물 [1-1] 20.0g (53.13mmol), 아연 분말 34.8g(0.53mol), 수산화나트륨 21.3g(0.53mol)을 투입하고 디에틸렌글리콜 400mL로 150°C에서 12시간 동안 교반한다. 반응온도를 상온으로 냉각 후 규조토에 여과한다. 여과액을 1N 염산 수용액으로 산성화시켜 고체 여과한다. 컬럼크로마토그라프로 분리 정제하여 흰색 고체의 중간체 화합물[39-1] 16.5g(85%)을 수득하였다.

[0145] 중간체화합물 [39-2]의 제조

[0146] 250mL 삼구 플라스크에 중간체 화합물[39-1] 16.5g(45.53mmol)을 넣고 메탄 술폰산 100mL로 약 60°C에서 6시간 동안 교반후 상온으로 냉가한다. 반응액을 물 1L에 부어 고체화시킨다. 갈색고체를 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하고 컬럼크로마토그라프로 분리정제하여 미색 고체의 중간체화합물 [39-2] 11.3g(72%)을 수득하였다.

[0147] 중간체화합물 [39-3]의 제조

[0148] 250mL 삼구 반응플라스크에 중간체 화합물 [39-2] 11.3g(32.81mmol)을 투입하고 질소 분위기에서 무수테트라히드로퓨란 100mL로 실온에서 교반시킨다. 페닐마그네슘브로마이드(3M in diethyl ether) 32.8mL(98.43mmol)를 동온도에서 천천히 적가시키고 반응온도를 승온하여 12시간 동안 환류 교반시킨다. 상온으로 냉각하여 반응액을 1N 염산 수용액에 봇고 에틸아세테이트로 추출한다. 유기층 분리 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 노란색 고체의 중간체 화합물 [39-3] 11.0g(83%)을 수득하였다.

[0149] 중간체 화합물 [39-4], [39-5]의 제조

[0150] 500mL 삼구 반응플라스크에 중간체 화합물 [39-3] 11.0g (27.19mmol), N-브로모석시니미드 5.8g (32.63mmol)을 차광하여 디메틸포름아미드 200mL로 5시간 동안 교반한다. 반응액을 정제수에 부어 고체화 시킨다. 고체를 여과하고 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 노란색 고체의 중간체 화합물 [39-4], [39-5] 10.4g(79%)을 수득하였다.

[0151] 환합률 [1] [39]의 제조

[0152] 500mL 삼구 반응플라스크에 중간체 화합물 [39-4], [39-5] 10.4g (21.51mmol), 페닐보론산 3.2g (25.82mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.8g (0.65mmol), 탄산칼륨 (K_2CO_3) 4.46g (32.27mmol) 을 투입하고 질소기류 하에서 1,4-디옥산 200mL, 정제수 20mL로 12시간 동안 환류 교반시킨다. 반응종결 후 실온까지 천천히 냉각한 다음 반응액을 여과한다. 여과된 고체는 정제수와 메탄올로 세척하고 컬럼크로마토그라프로 분리정제하여 노란색 고체의 목적 화합물 [1] 4.3g (42%), [39] 3.5g (34%)를 수득하였다.

[0153] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 7H), 7.62~7.49(m, 12H), MS/FAB : 480(M^+)

[0154] 상기 반응에 2의 방법에 따라 14 내지 81의 화합물을 제조하였으며, 하기 [제2표군(群)]에 그 결과를 나타내었다.

[0155] [제2표군(群)]

화합물 번호	수율 (%)	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) (8)	MS/FAB (M^+)
14	38	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.42~7.41(m, 4H), 7.31~7.27(m, 7H), 1.25(s, 9H)	536
15	32	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 10H), 7.42~7.41(m, 4H), 7.31~7.27(m, 4H), 1.25(18H)	592
16	31	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.69(m, 12H), 7.42~7.29(m, 12H)	556
17	35	8.83(m, 2H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.60(m, 1H), 7.47~7.29(m, 15H)	556
18	34	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.42~7.29(m, 12H), 7.15(s, 4H)	556
19	32	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.67(m, 11H), 7.53(d, 1H), 7.42~7.28(m, 9H), 7.18(t, 1H), 1.62(s, 6H)	596
20	36	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.66(m, 12H), 7.42~7.29(m, 15H), 7.11(d, 1H)	632
21	35	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.56(s, 3H), 7.42~7.29(m, 17H)	632
22	31	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.66(m, 14H), 7.42~7.29(m, 13H), 7.11(d, 1H)	632
23	36	9.05(s, 1H), 8.83(d, 4H), 8.08~7.94(m, 6H), 7.81~7.72(m, 12H), 7.42~7.29(m, 7H)	630
24	34	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.69(m, 12H), 7.60(s, 1H), 7.47~7.29(m, 15H)	632
25	30	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 10H), 7.42~7.29(m, 14H), 7.15(s, 4H)	632
26	36	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.90~7.72(m, 11H), 7.63(d, 1H), 7.42~7.29(m, 10H)	530
27	32	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.42~7.41(d, 4H), 7.31~7.27(m, 7H), 7.15(s, 4H), 1.25(s, 9H)	612
28	34	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 10H), 7.42~7.41(m, 4H), 7.31~7.29(m, 4H), 7.15(d, 4H), 1.25(s, 18H)	668
29	34	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.69(m, 12H), 7.42~7.29(m, 12H), 7.15(d, 4H)	632
30	31	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.60(s, 1H), 7.47~7.29(m, 15H), 7.15(d, 4H)	632

[0156]

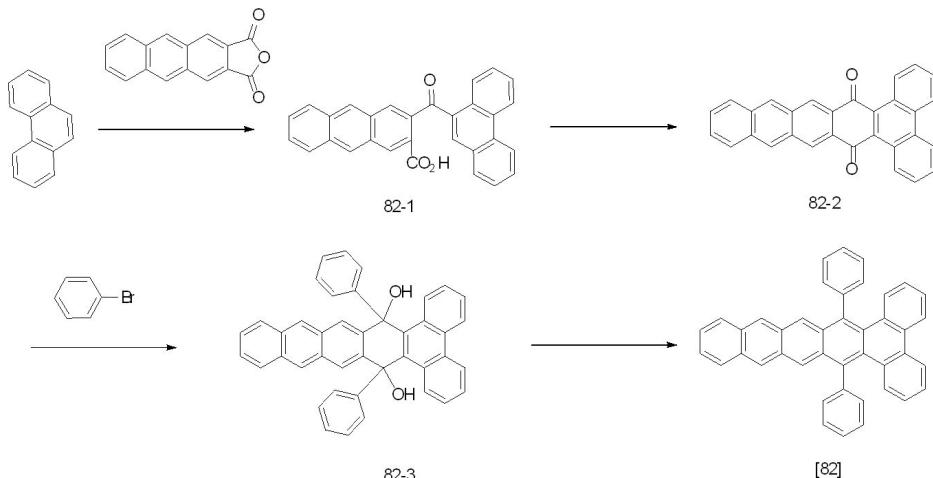
31	36	8.83(d, 4H), 8.02(d, 4H), 7.83~7.72(m, 13H), 7.42~7.29(m, 7H), 7.15(d, 4H)	656
32	34	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.83~7.67(m, 11H), 7.53(d, 1H), 7.45~7.28(m, 9H), 7.18~7.15(m, 5H), 1.62(s, 6H)	672
33	33	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.66(m, 12H), 7.42~7.29(m, 15H), 7.15~7.11(m, 5H)	708
34	32	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 8H), 7.56(s, 3H), 7.42~7.29(m, 17H), 7.15(d, 4H)	708
35	32	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.66(m, 14H), 7.42~7.29(m, 13H), 7.15~7.11(m, 5H)	708
36	34	9.05(s, 1H), 8.83(d, 4H), 8.08~7.94(m, 6H), 7.81~7.72(m, 12H), 7.42~7.29(m, 7H), 7.15(d, 4H)	706
37	31	8.83(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.69(m, 12H), 7.60(s, 1H), 7.47~7.29(m, 15H), 7.15(d, 4H)	708
38	36	9.03(d, 2H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 10H), 7.62~7.49(m, 14H), 7.35(s, 8H)	708
39	34	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 7H), 7.62~7.49(m, 12H)	480
40	36	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.10~7.83(m, 15H), 7.69~7.68(m, 6H), 7.49(d, 2H)	580
41	36	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 11H), 7.51~7.49(m, 4H), 1.45(s, 36H)	705
42	31	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.89(m, 15H), 7.61~7.49(m, 12H)	632
43	34	8.73(d, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 7H), 7.60(s, 2H), 7.47~7.29(m, 18H)	632
44	31	8.73(d, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 7H), 7.42~7.29(m, 12H), 7.15~7.13(m, 8H)	632
45	32	8.73(d, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.83~7.67(m, 13H), 7.53(d, 2H), 7.45(d, 2H), 7.29~7.28(m, 4H), 7.18(t, 2H), 1.68(s, 12H)	712
46	33	8.73(d, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 15H), 7.42~7.29(m, 18H), 7.11(d, 2H)	784
47	36	8.73(d, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 7H), 8.56(s, 6H), 7.42~7.29(m, 22H)	784

48	31	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.86(m, 19H), 7.61~7.49(m, 14H), 7.31(d, 2H)	784
49	28	9.25(s, 2H), 9.03(d, 6H), 8.37(s, 1H), 8.26~8.14(m, 10H), 8.01~7.92(m, 15H), 7.49(m, 2H)	780
50	29	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.89(m, 15H), 7.80(s, 2H), 7.67~7.49(m, 18H)	784
51	26	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.02~7.92(m, 11H), 7.62~7.49(m, 16H), 7.35(s, 8H)	784
52	35	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 7H), 7.77(s, 1H), 7.62~7.49(m, 7H), 7.27~7.14(m, 2H), 2.44(s, 6H)	508
53	32	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 9H), 7.62~7.61(d, 4H), 7.51~7.49(m, 4H), 1.45(s, 18H)	592
54	31	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.89(m, 11H), 7.62~7.49(m, 12H)	556
55	30	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 7H), 7.80(s, 1H), 7.62~7.49(m, 15H)	556
56	32	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.01~7.92(m, 7H), 7.62~7.49(m, 12H), 7.35(s, 4H)	556
57	31	9.03(d, 2H), 8.37(s, 1H), 8.22(d, 2H), 8.10~7.83(m, 11H), 7.69~7.49(m, 10H)	530
58	30	8.83(m, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(m, 2H), 7.83~7.67(m, 10H), 7.53(m, 1H), 7.41~7.28(m, 9H), 7.18~7.15(m, 5H), 1.62(s, 6H)	672
59	33	8.83(m, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.66(m, 11H), 7.60(m, 1H), 7.47~7.29(m, 18H), 7.11(m, 1H)	708
60	31	8.83(m, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.69(m, 11H), 7.56(s, 3H), 7.42~7.29(m, 17H)	708
61	29	8.83(m, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.69(m, 13H), 7.42~7.29(m, 13H), 7.15~7.11(m, 5H)	708
62	32	9.05(m, 1H), 8.83(m, 4H), 8.17(s, 1H), 8.08~7.94(m, 6H), 7.81~7.72(m, 11H), 7.41~7.29(m, 7H), 7.15(s, 4H)	706
63	31	8.83(m, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(m, 2H), 7.81~7.69(m, 18H), 7.41~7.29(m, 16H), 7.21(m, 1H)	784
64	28	8.83(m, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(m, 2H), 7.89~7.72(m, 13H), 7.42~7.29(m, 14H), 7.15(s, 4H)	708

65	25	8.83(m, 2H), 8.65(m, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(m, 2H), 7.89~7.72(m, 9H), 7.42~7.29(m, 7H)	481
66	27	9.17(s, 1H), 8.83~7.76(m, 3H), 8.17 (s, 1H), 8.02~8.01(m, 3H), 7.81~7.71(m, 9H), 7.31~7.29(m, 3H), 1.25(s, 18H)	594
67	25	8.83(m, 2H), 8.35~8.31(m, 2H), 8.17 (s, 1H), 8.10~8.02(m, 3H), 7.88~7.78(m, 12H), 7.48~7.31(m, 10H)	662
68	30	8.83(d, 2H), 8.46(d, 1H), 8.17~8.14(m, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 7H), 7.60~7.29(m, 20H), 7.12(d, 2H)	748
69	34	8.83(d, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 10H), 7.51(t, 1H), 7.42~7.15(m, 14H), 0.56(s, 6H)	688
70	32	8.83(d, 2H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.67(m, 13H), 7.53~7.42(m, 4H), 7.29~7.18(m, 6H), 1.62(s, 6H), 0.56(s, 6H)	728
71	31	8.83(d, 2H), 8.17~8.02(m, 5H), 7.90~7.66(m, 13H), 7.53~7.29(m, 17H), 7.19~7.11(m, 2H)	797
72	29	8.83(d, 2H), 8.58(s, 1H), 8.40(d, 2H), 8.17~8.13(m, 3H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.72(m, 7H), 7.56~7.29(m, 17H), 7.16(d, 2H), 6.90(t, 2H)	786
73	31	8.83(d, 2H), 8.17~8.02(m, 4H), 7.91(d, 1H), 7.81~7.66(m, 15H), 7.43~7.29(m, 10H), 7.15~7.11(m, 3H)	765
74	28	9.05(s, 1H), 8.83(d, 4H), 8.18~7.94(m, 11H), 7.81~7.72(m, 11H), 7.41~7.29(m, 8H)	785
75	32	9.20(d, 1H), 8.83~8.80(m, 3H), 8.43(d, 1H), 8.23(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.29(m, 24H), 7.04(t, 1H), 6.90(d, 1H)	710
76	33	8.83(d, 2H), 8.46(d, 1H), 8.18~8.17(m, 3H), 8.02(d, 2H), 7.81~7.69(m, 11H), 7.58~7.29(m, 15H), 7.15~7.12(m, 6H)	825
77	28	8.83(d, 2H), 8.65(d, 4H), 8.17(s, 1H), 8.02(d, 2H), 7.89~7.72(m, 11H), 7.29(m, 2H)	482
78	26	8.43(d,2H), 8.15~8.11(m,4H), 8.10~8.02(m,4H), 7.97~7.81(m,10H), 7.57~7.49(m,6H), 7.38(d,2H)	692
79	31	8.43(d,2H), 8.02(d,2H), 7.94~7.81(m,14H), 7.60(t,2H), 7.51(d,2H), 7.38~7.32(m,6H), 0.65(s,12H)	745
80	30	8.43(d,2H), 8.17(s,1H), 8.08~8.02(m,6H), 7.99~7.81(m,11H), 7.62~7.38(m,16H), 7.28(t,2H)	810
81	29	8.43(d,2H), 8.38(s,2H), 8.20(d,4H), 8.17~7.81(m,14H), 7.50(t,4H), 7.38(d,2H), 7.25(d,4H), 6.99(t,4H)	788

[0159]

[0160] [반응 예 3] 화합물 [82]의 합성



[0161]

[0162] 중간체 화합물 [82-1]의 제조

[0163] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 안트라[2,3-c]푸란-1,3-다이온, 펜안트라센, 알루미늄클로라이드, 디클로로메탄을 사용하여 흰색 고체의 중간체화합물 [82-1] 16.3g(69%)을 수득하였다.

[0165] 중간체화합물 [82-2]의 제조

[0166] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[82-1], 메탄 술폰산을 사용하여 노란색 고체의 중간체화합물 [82-2] 7.0g(45%)을 수득하였다.

[0167] 중간체화합물 [82-3]의 제조

[0168] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[82-2], 브로모벤젠, n-부틸리튬, 무수테트라히드로푸란을 사용하여 연노란색 고체의 중간체화합물 [82-3] 6.3g(65%)을 수득하였다.

[0169] 화합물 [82]의 제조

[0170] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[82-3], 요오드화 칼륨, 치아인산나트륨 1 수화물, 아세트산을 사용하여 주황색 고체의 목적화합물 [82] 4.6g(78%)을 수득하였다.

[0171] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.43(d, 2H), 8.21(s, 2H), 8.02(d, 2H), 7.90~7.81(m, 8H), 7.51~7.38(m, 12H)[0172] MS/FAB : $530(\text{M}^+)$

[0173] 상기 반응예 3의 방법에 따라 82 내지 87의 화합물을 제조하였으며, 하기 [제3표]에 그 결과를 나타내었다.

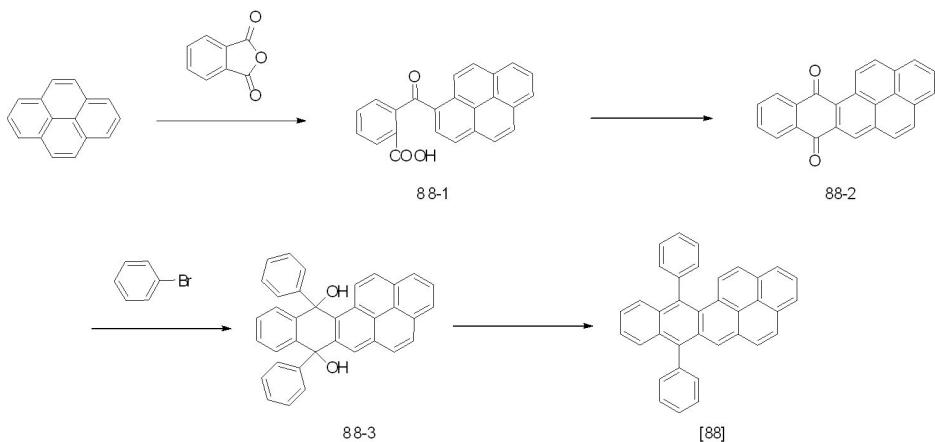
[0174]

[제3표]

화합물 번호	수율 (%)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) (8)	MS/FAB (M ⁺)
82	78	8.43(d,2H), 8.21(s,2H), 8.02(d,2H), 7.90~7.81(m,8H), 7.51~7.38(m,12H)	530
83	75	8.43(d,2H), 8.21(s,2H), 8.02(d,2H), 7.99~7.81(m,16), 7.58~7.38(m,8H)	630
84	73	8.43(d,2H), 8.21(s,2H), 8.02(d,2H), 7.90~7.81(m,8H), 7.38~7.36(m,10H), 1.67(s,18H)	642
85	72	8.43(d,2H), 8.21(s,2H), 8.02(d,2H), 7.90~7.78(m,16H), 7.50~7.38(m,12H)	682
86	70	8.43(d,2H), 8.21(s,2H), 8.02(d,2H), 7.90~7.81(m,8H), 7.69(s,2H), 7.56~7.38(m,18H)	682
87	72	8.43(d,2H), 8.21(s,2H), 8.02(d,2H), 7.90~7.81(m,8H), 7.51~7.38(m,12H), 7.24(s,8H)	682

[0175]

[0176] [반응 예 4] 화합물 [88]의 합성



[0177]

[0178] 중간체 화합물 [88-1]의 제조

[0179] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 아이소벤조푸란-1,3-다이온, 피렌, 알루미늄클로라이드, 디클로로메탄을 사용하여 흰색 고체의 중간체화합물 [88-1] 12.3g(72%)을 수득하였다.

[0181] 중간체화합물 [88-2]의 제조

[0182] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[88-1], 메탄 숀폰산을 사용하여 노란색 고체의 중간체화합물 [88-2] 3.6g(31%)을 수득하였다.

[0183] 중간체화합물 [88-3]의 제조

[0184] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[88-2], 브로모벤젠, n-부틸리튬, 무수테트라하이드로퓨란을 사용하여 연노란색 고체의 중간체화합물 [88-3] 3.8g(71%)을 수득하였다.

[0185] 화합물 [88]의 제조

[0186] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[88-3], 요오드화 칼륨, 치아인산나트륨 1 수화물, 아세트산을 사

용하여 주황색 고체의 목적화합물 [82] 2.7g(76%)을 수득하였다.

[0187] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.43(d, 1H), 8.21(s, 1H), 8.02(d, 1H), 7.90~7.81(m, 6H), 7.51~7.38(m, 13H)

[0188] MS/FAB : 454(M^+)

[0189] 상기 반응에 4의 방법에따라 88 내지 108의 화합물을 제조하였으며, 하기 [제4표군(群)]]에 그 결과를 나타내었다.

[0190] [제4표군(群)]

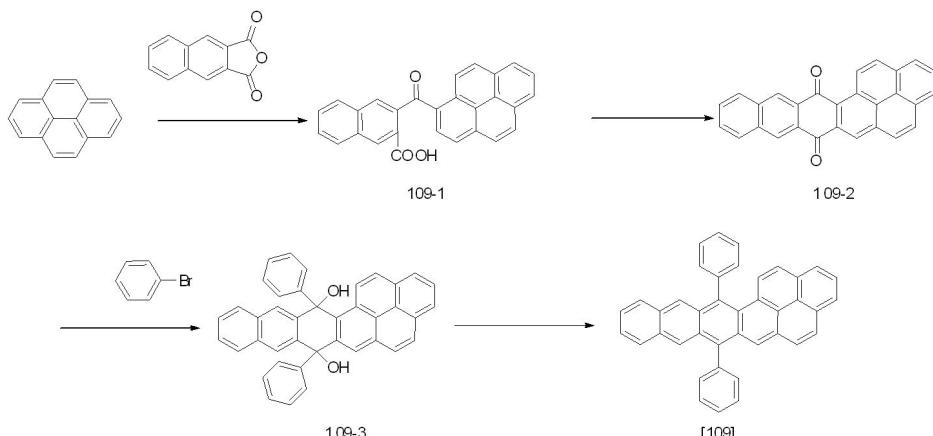
화합물 번호	수율 (%)	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) (δ)	MS/FAB (M^+)
88	76	8.43(d, 1H), 8.21(s, 1H), 8.02(d, 1H), 7.90~7.81(m, 6H), 7.51~7.38(m, 13H)	454
89	71	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.90~7.72(m, 12H), 7.63(m, 2H), 7.49~7.48(m, 6H), 7.29(m, 3H)	554
90	73	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.81~7.72(m, 10H), 7.31~7.29(m, 5H), 1.25(s, 36H)	678
91	75	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.81~7.72(m, 6H), 7.60(m, 2H), 7.47~7.29(m, 19H)	606
92	74	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.81~7.69(m, 14H), 7.41~7.29(m, 13H)	606
93	71	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.81~7.72(m, 6H), 7.42~7.29(m, 13H), 7.15(m, 8H)	606
94	76	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.81~7.66(m, 14H), 7.42~7.29(m, 19H), 7.11(m, 2H)	758
95	71	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.81~7.72(m, 6H), 7.56(m, 6H), 7.41~7.29(m, 23H)	758

[0191]

96	70	8.83(m, 1H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.83~7.67(m, 12H), 7.53(m, 2H), 7.45(m, 2H), 7.29~7.28(m, 5H), 7.18(m, 2H), 1.62(s, 12H)	686
97	75	9.05(m, 2H), 8.83(m, 5H), 8.21(m, 1H), 8.08~7.94(m, 9H), 7.81~7.72(m, 14H), 7.29(m, 3H)	754
98	76	8.83(m, 1H), 8.45(m, 2H), 8.32(m, 2H), 8.24(m, 1H), 8.02~7.94(m, 5H), 7.81~7.72(m, 6H), 7.51~7.45(m, 6H), 7.29(m, 3H)	554
99	72	8.83(m, 1H), 8.65(m, 4H), 8.21(m, 1H), 8.02(m, 1H), 7.89~7.72(m, 10H), 7.29(m, 3H)	456
100	71	8.97~8.71(m, 9H), 8.25(d, 1H), 8.18~7.76(m, 13H), 7.69~7.62(m, 2H), 7.45~7.24(m, 5H)	686
101	75	8.83(d, 1H), 8.59~8.52(m, 2H), 8.32(d, 1H), 8.12~7.79(m, 11H), 7.64~7.36(m, 15H), 7.28~7.15(m, 8H)	838
102	74	8.83(d, 1H), 8.49~8.31(m, 5H), 8.23~8.07(m, 3H), 7.99~7.75(m, 8H), 7.62~7.37(m, 9H)	666
103	69	8.83(d, 1H), 8.65(d, 2H), 8.54~8.49(m, 4H), 8.33~8.09(m, 6H), 7.93~7.78(m, 6H), 7.55~7.22(m, 11H), 7.04~6.97(m, 4H)	762
104	72	8.83(d, 1H), 8.54(m, 1H), 8.35(d, 1H), 8.21~8.10(m, 3H), 8.03~7.73(m, 11H), 7.64~7.27(m, 19H)	784
105	74	8.83(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.13~7.80(m, 13H), 7.66~7.48(m, 4H), 7.41~7.32(m, 7H), 0.65(s, 12H)	719
106	71	8.83(d, 1H), 8.33~8.25(m, 9H), 8.12(m, 1H), 7.94~7.81(m, 6H), 7.57~7.26(m, 15H)	764
107	70	8.83(d, 1H), 8.28~8.13(m, 2H), 7.92~7.71(m, 10H), 7.48~7.33(m, 7H), 0.226(s, 18H)	598
108	76	8.83(d, 1H), 8.32~8.15(m, 2H), 7.94~7.78(m, 6H), 7.58~7.36(m, 7H), 7.25~7.18(m, 8H), 6.84~6.57(m, 16H)	768

[0192]

[0193] [반응 예 5] 화합물 [109]의 합성



[0194]

[0195] 중간체 화합물 [109-1]의 제조

[0196] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 나프토[2,3-c]푸란-1,3-다이온, 피렌, 알루미늄클로라이드, 디클로로메탄을 사용하여 흰색 고체의 중간체화합물 [109-1] 19.0g(64%)을 수득하였다.

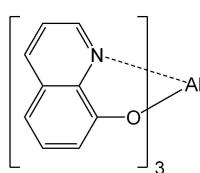
- [0198] 중간체화합물 [109-2]의 제조
- [0199] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[109-1], 메탄 술폰산을 사용하여 노란색 고체의 중간체화합물 [109-2] 5.4g(30%)을 수득하였다.
- [0200] 중간체화합물 [109-3]의 제조
- [0201] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[109-2], 브로모벤젠, n-부틸리튬, 무수테트라히드로퓨란을 사용하여 연노란색 고체의 중간체화합물 [109-3] 4.9g(65%)을 수득하였다.
- [0202] 화합물 [109]의 제조
- [0203] 합성 예1와 동일한 합성방법으로 중간체화합물[109-3], 요오드화 칼륨, 치아인산나트륨 1 수화물, 아세트산을 사용하여 주황색 고체의 목적화합물 [109] 3.4g(73%)을 수득하였다.
- [0204] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.83(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.17~7.82(m, 9H), 7.54~7.31(m, 13H)
- [0205] MS/FAB : $504(\text{M}^+)$
- [0206] 상기 반응예 5의 방법에따라 109 내지 120의 화합물을 제조하였으며, 하기 [제5표]에 그 결과를 나타내었다.
- [0207] [제5표]
- | 화합물 번호 | 수율 (%) | ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)
(δ) | MS/FAB
(M^+) |
|--------|--------|--|----------------------------|
| 109 | 73 | 8.83(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.17~7.82(m, 9H), 7.54~7.31(m, 13H) | 504 |
| 110 | 71 | 8.83(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.13(m, 1H), 8.06~7.69(m, 16H), 7.62~7.54(m, 6H), 7.44~7.38(m, 3H) | 604 |
| 111 | 74 | 8.95(d, 1H), 8.38(d, 1H), 8.14(d, 1H), 7.93~7.82(m, 12H), 7.43~7.41(m, 5H), 1.45(s, 36H) | 726 |
| 112 | 72 | 8.95(d, 1H), 8.33(s, 1H), 8.14~7.84(m, 9H), 7.72~7.43(m, 21H) | 656 |
| 113 | 71 | 8.95(d, 1H), 8.33(s, 1H), 8.14~7.84(m, 17H), 7.53~7.43(m, 13H) | 656 |
| 114 | 76 | 8.95(d, 1H), 8.33(s, 1H), 8.14~7.84(m, 7H), 7.54~7.27(m, 20H), 6.37(d, 1H), 5.65(m, 1H), 2.15(s, 3H) | 646 |
| 115 | 72 | 8.95(d, 1H), 8.77(d, 4H), 8.38(d, 1H), 8.14~7.84(m, 13H), 7.41(d, 3H) | 506 |
| 116 | 74 | 8.95~8.77(m, 9H), 8.33(s, 1H), 8.14~7.84(m, 15H), 7.71~7.41(m, 7H) | 736 |
| 117 | 70 | 8.95(d, 1H), 8.58~8.38(m, 3H), 8.14~7.84(m, 13H), 7.61~7.24(m, 23H) | 889 |
| 118 | 72 | 8.95(d, 1H), 8.47~8.14(m, 8H), 7.99~7.84(m, 10H), 7.61~7.41(m, 9H) | 716 |
| 119 | 73 | 8.95(d, 1H), 8.69~8.52(m, 6H), 8.33~8.14(m, 6H), 7.93~7.84(m, 8H), 7.53~7.02(m, 15H) | 812 |
| 120 | 71 | 8.95(d, 1H), 8.57(d, 1H), 8.33~8.14(m, 4H), 8.02~7.84(m, 13H), 7.61~7.31(m, 19H) | 835 |
- [0208]

[0209] 비교예 1

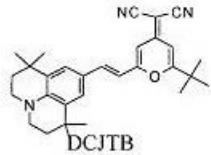
[0210] 하기 화학식 a로 표시되는 화합물 a를 형광 적색 호스트로 사용하고, 하기 화학식 b로 표시되는 화합물 b를 형광 적색 도판트로 사용하고, 2-TNATA(4,4',4" -tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, α -NPD(N,N' -di(naphthalene-1-yl)-N,N' -diphenylbenzidine)을 정공수송층 물질로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물 a+화합물b(30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

[0211] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/cm^2$ (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TNATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, α -NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 a로 표시되는 화합물 a 및 화학식 b로 표시되는 화합물 b(5% 도핑)를 진공 증착하여 30nm두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 60nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 표 7에 표시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 1이라고 한다.

[0212] <화학식 a>



<화학식 b>



[0213]

[0214] 실시예 1~120

[0215] 상기 비교예 1 중, 발광층 형광 호스트 화합물로서 화합물 a 대신 상기 합성예에 개시된 화학식 1~120으로 표시되는 화합물 1~120을 발광층 형광 적색 호스트 화합물로 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/[형광 적색 호스트 화합물 1~120 중 하나+화합물 b(5%)](30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)의 구조를 갖는 유기발광소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 1 내지 120이라고 한다.

[0216] 평가예 1: 비교샘플 1 및 샘플 1~120의 발광 특성 평가

[0217] 비교샘플 1 및 샘플 1~120에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 발광휘도, 발광효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 [제6표군(群)]에 나타내었다. 상기 샘플들은 615~628nm 범위에서 적색 발광피크값을 보여주었다.

[0218] [제6표군(群)]

샘플 No.	호스트 화합물 No.	도판트 화합물 No.	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]	발광파크 [nm]
비교샘플 1	a	b	226	2.3	622
1	1	b	342	3.4	624
2	2	b	366	3.7	620
3	3	b	225	2.3	623
4	4	b	329	3.3	626
5	5	b	294	2.9	624
6	6	b	394	3.9	624
7	7	b	316	3.2	616
8	8	b	408	4.1	620
9	9	b	365	3.7	628
10	10	b	371	3.7	624
11	11	b	410	4.1	628
12	12	b	409	4.1	624
13	13	b	304	3.0	626
14	14	b	370	3.7	628
15	15	b	388	3.9	620
16	16	b	275	2.8	616
17	17	b	364	3.6	617
18	18	b	356	3.6	624
19	19	b	386	3.9	618
20	20	b	346	3.5	616
21	21	b	410	4.1	615
22	22	b	398	4.0	627

[0219]

23	23	b	438	4.4	626
24	24	b	223	2.2	617
25	25	b	207	2.1	621
26	26	b	283	2.8	625
27	27	b	429	4.3	628
28	28	b	393	3.9	621
29	29	b	201	2.0	617
30	30	b	249	2.5	616
31	31	b	276	2.8	618
32	32	b	299	3.0	623
33	33	b	217	2.2	615
34	34	b	316	3.2	627
35	35	b	429	4.3	623
36	36	b	310	3.1	627
37	37	b	389	3.9	617
38	38	b	211	2.1	625
39	39	b	280	2.8	626
40	40	b	235	2.4	618
41	41	b	415	4.2	624
42	42	b	344	3.4	626
43	43	b	352	3.5	623
44	44	b	300	3.0	616
45	45	b	320	3.2	618
46	46	b	366	3.7	615
47	47	b	203	2.0	624
48	48	b	370	3.7	619
49	49	b	300	3.0	620

[0220]

50	50	b	321	3.2	621
51	51	b	445	4.5	617
52	52	b	385	3.9	622
53	53	b	238	2.4	617
54	54	b	398	4.0	617
55	55	b	281	2.8	622
56	56	b	323	3.2	621
57	57	b	314	3.1	622
58	58	b	379	3.8	624
59	59	b	439	4.4	626
60	60	b	225	2.3	618
61	61	b	445	4.5	624
62	62	b	307	3.1	628
63	63	b	227	2.3	617
64	64	b	399	4.0	621
65	65	b	288	2.9	619
66	66	b	411	4.1	616
67	67	b	278	2.8	619
68	68	b	338	3.4	623
69	69	b	397	4.0	618
70	70	b	194	1.9	620
71	71	b	353	3.5	628
72	72	b	312	3.1	627
73	73	b	207	2.1	623
74	74	b	328	3.3	618
75	75	b	279	2.8	624
76	76	b	449	4.5	619

[0221]

77	77	b	364	3.6	619
78	78	b	289	2.9	618
79	79	b	323	3.2	619
80	80	b	228	2.3	628
81	81	b	242	2.4	623
82	82	b	442	4.4	627
83	83	b	391	3.9	625
84	84	b	443	4.4	627
85	85	b	197	2.0	624
86	86	b	344	3.4	616
87	87	b	227	2.3	619
88	88	b	225	2.3	628
89	89	b	227	2.3	621
90	90	b	285	2.9	621
91	91	b	376	3.8	620
92	92	b	416	4.2	623
93	93	b	258	2.6	621
94	94	b	420	4.2	625
95	95	b	396	4.0	628
96	96	b	428	4.3	623
97	97	b	240	2.4	623
98	98	b	242	2.4	624
99	99	b	205	2.1	625
100	100	b	430	4.3	623
101	101	b	275	2.8	623
102	102	b	412	4.1	628
103	103	b	413	4.1	615

[0222]

104	104	b	234	2.3	628
105	105	b	397	4.0	619
106	106	b	311	3.1	618
107	107	b	310	3.1	624
108	108	b	262	2.6	617
109	109	b	357	3.6	619
110	110	b	208	2.1	621
111	111	b	277	2.8	624
112	112	b	332	3.3	623
113	113	b	312	3.1	627
114	114	b	199	2.0	620
115	115	b	421	4.2	627
116	116	b	320	3.2	622
117	117	b	201	2.0	619
118	118	b	247	2.5	624
119	119	b	339	3.4	619
120	120	b	449	4.5	627

[0223]

[0224] 상기 [제6군(群) 표]에 보여지는 바와 같이 샘플 1 내지 120중에는 비교샘플 1에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내는 화합물이 있었다.

[0225]

이상의 설명에서 통상의 공지된 기술을 생략되어 있으나, 당업자라면 용이하게 이를 추측 및 추론하고 재현할 수 있다.

专利名称(译)	有机发光化合物和使用其的有机光子器件		
公开(公告)号	KR1020130067283A	公开(公告)日	2013-06-21
申请号	KR1020130057315	申请日	2013-05-21
申请(专利权)人(译)	氛围有限公司凯		
当前申请(专利权)人(译)	氛围有限公司凯		
[标]发明人	SEUNG HAK HYUN 현승학 JEA SUNG LEE 이재성 SUNG MIN CHIN 진성민 KI SUN NAM 남기선 NO GILL PARK 박노길 KEUN HEE HAN 한근희 JUNG BOK AN 안종복 BOK YOUNG KIM 김복영		
发明人	현승학 이재성 진성민 남기선 박노길 한근희 안종복 김복영		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/20 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 H01L51/0069 H01L51/0062 C07C15/20 C09K11/06 H01L51/5203		
优先权	10201110038135 2011-04-25 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供环烷衍生物以最大化作为OLED材料的能力并具有作为红色磷光体的最佳性能。组成：有机发光器件包括第一电极；第二个电极；以及第一电极和第二电极之间的至少一层。有机薄膜包括由化学式F表示的有机发光化合物。在化学式F中，R1与环r1一起形成稠合芳环或杂芳环；R2与环r1或零形成稠合芳环或杂芳环；R3为零或与环r1，r2和R1一起形成稠合芳环或杂芳环；R4为零或形成稠合芳环或杂芳环，以及环r3.COPYRIGHT KIPO 2013

