



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월24일
(11) 등록번호 10-0948811
(24) 등록일자 2010년03월15일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0031843

(22) 출원일자 2008년04월04일

심사청구일자 2008년04월04일

(65) 공개번호 10-2008-0091036

(43) 공개일자 2008년10월09일

(30) 우선권주장

1020070033521 2007년04월05일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002193985 A

JP2001002769 A

KR1020060002854 A

US20020193522 A1

전체 청구항 수 : 총 7 항

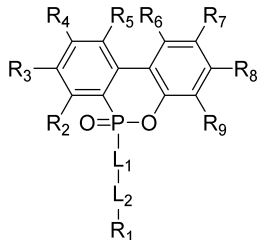
심사관 : 오현식

(54) 포스파페난스렌계 유기발광 화합물 및 이를 이용한유기전기발광소자

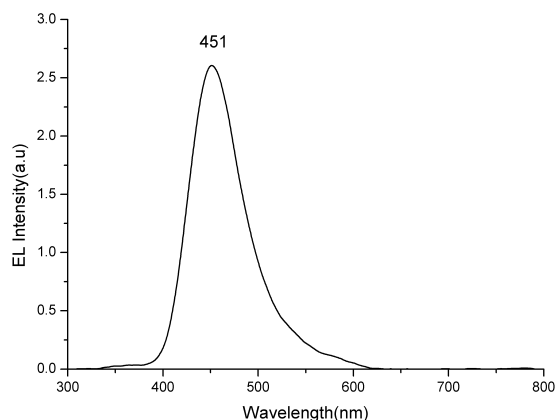
(57) 요약

본 발명은 우수한 발광 특성을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기전기발광소자(OLED)에 관한 것이다.

[화학식 1]



대표도 - 도5



(72) 발명자

박익규

경기도 수원시 우만동 우만주공아파트 4단지 406동
1302호

유지훈

경기도 부천시 원미구 중4동 금강마을 410동 1201
호

현애란

서울시 양천구 신월4동 샤인힐 대방아파트 103동
201호

정윤희

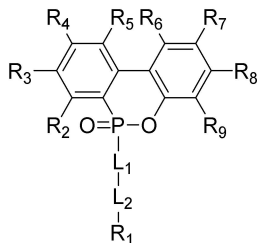
경기도 안산시 단원구 선부동 1081 한양3차아파트
104-1807호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

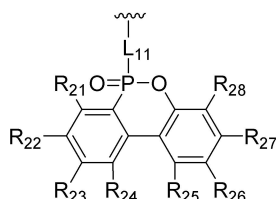
L_1 은 화학결합이거나, (C_2-C_{10}) 알케닐렌, (C_6-C_{30}) 아릴렌 또는 NR_{11} 이고, 상기 L_1 의 알케닐렌 또는 아릴렌은 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, (C_6-C_{30}) 아르(C_1-C_{22})알킬, (C_1-C_{22}) 알킬($C_6-C_{30})$ 아릴, 할로젠, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, 카복실산, 시아노 또는 OR_{31} 로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

L_2 는 (C_2-C_{10}) 알케닐렌, (C_2-C_{10}) 알키닐렌, (C_6-C_{30}) 아릴렌, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴렌 또는 $-Ar_1-A-Ar_2-$ 이고, 상기 L_2 의 알케닐렌, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 (C_1-C_{22}) 알킬, 할로젠, 시아노, 카복실산, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, (C_6-C_{30}) 아르(C_1-C_{22})알킬, (C_1-C_{22}) 알킬($C_6-C_{30})$ 아릴 또는 OR_{31} 로 더 치환될 수 있으며;

Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C_6-C_{30}) 아릴렌 또는 (C_2-C_{30}) 헤테로아릴렌이고, 상기 Ar_1 및 Ar_2 의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_6-C_{30}) 아릴옥시, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, 할로젠, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, (C_1-C_{22}) 알콕시, 카복실산 또는 시아노로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

A 는 NR_{12} , $(O=)PR_{13}$, $SiR_{14}R_{15}$, SO_2 또는 O 이고;

R_1 은 수소, (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, 할로젠, 시아노, (C_1-C_{22}) 알콕시, (C_6-C_{30}) 아릴옥시, (C_6-C_{30}) 아릴설폰닐, 모노- 또는 디($C_1-C_{10})$ 알킬아미노, 모노- 또는 디($C_6-C_{30})$ 아릴아미노, (C_2-C_7) 알케닐옥시, (C_2-C_7) 알키닐옥시, (C_2-C_7) 알케닐카르보닐옥시, (C_2-C_7) 알키닐카르보닐옥시, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴



또는 R_1 의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아릴설폰닐, 알킬아미노, 아릴아미노, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 알킬실릴 또는 아릴실릴은 (C_1-C_{10}) 알킬, 할로젠, 시아노, 니트로, 카복실산, (C_6-C_{30}) 아릴, 모노- 또는 디($C_1-C_{10})$ 알킬아미노, 모노- 또는 디($C_6-C_{30})$ 아릴아미노, (C_1-C_{10}) 알킬실릴 또는 (C_6-C_{30}) 아릴실릴로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

L_{11} 은 화학결합이거나, (C_2-C_{10}) 알케닐렌, (C_6-C_{30}) 아릴렌 또는 NR_{16} 이고, L_{11} 의 알케닐렌 또는 아릴렌은 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_1-C_{22}) 알콕시, (C_3-C_{22}) 시클로알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, 시아노, 할로젠, 아미노, 모노- 또는 디($C_1-C_{10})$ 알킬아미노, 모노- 또는 디($C_6-C_{30})$ 아릴아미노, 니트로 또는 히드록시로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

R_2 내지 R_9 는 서로 독립적으로 수소, (C_1-C_{22}) 알킬, 산소, 질소 또는 황을 포함하는 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_1-C_{22}) 알콕시,

(C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬(C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 할로젠, 시아노, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노, 히드록시, 니트로, 모노- 또는 디- 벤질아미노 또는 (C₃-C₁₀)시클로알킬아미노이고, R₂ 내지 R₉는 인접한 치환체의 탄소와 (C₃-C₅)알킬렌 또는 (C₃-C₅)알케닐렌으로 결합하여 융합고리를 형성하며, 상기 형성된 융합고리의 탄소는 산소, 황 또는 질소로부터 선택되는 이종원자로 치환될 수 있고, 상기 R₂ 내지 R₉의 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 아릴 또는 아미노는 (C₁-C₁₀)알킬, 할로젠, (C₆-C₃₀)아릴, (C₁-C₁₀)알킬실릴 또는 (C₆-C₃₀)아릴실릴로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

R₁₁ 내지 R₁₆은 서로 독립적으로 (C₁-C₂₂)알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노 또는 아미노이고, 상기 R₁₁ 내지 R₁₆의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴은 할로젠, (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₁-C₂₂)알콕시, 산소, 질소 또는 황을 1개 이상 포함하는 3원 내지 7원의 헤테로시클로알킬 또는 시아노로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있으며;

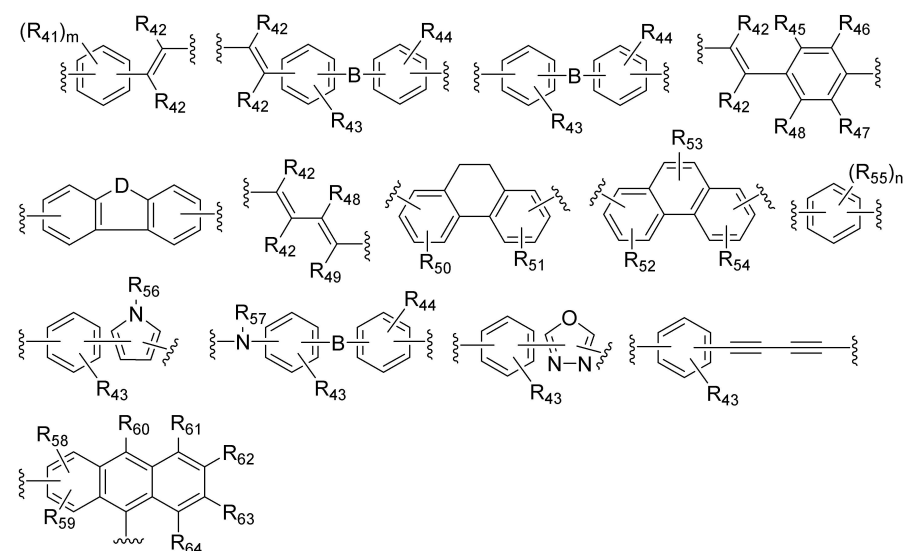
R₂₁ 내지 R₂₈은 서로 독립적으로 수소, (C₁-C₂₂)알킬, 산소, 질소 또는 황을 포함하는(C₁-C₂₂)알킬, (C₁-C₂₂)알콕시, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬(C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 할로젠, 시아노, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노, 히드록시, 니트로, 모노- 또는 디- 벤질아미노 또는 (C₃-C₁₀)시클로알킬아미노이고, R₂₁ 내지 R₂₈은 인접한 치환체의 탄소와 (C₃-C₅)알킬렌 또는 (C₃-C₅)알케닐렌으로 결합하여 융합고리를 형성하며, 상기 형성된 융합고리의 탄소는 산소, 황 또는 질소로부터 선택되는 이종원자로 치환될 수 있고, 상기 R₂₁ 내지 R₂₈의 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 아릴 또는 아미노는 (C₁-C₁₀)알킬, 할로젠, (C₆-C₃₀)아릴, (C₁-C₁₀)알킬실릴 또는 (C₆-C₃₀)아릴실릴로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있으며;

R₃₁은 (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₂-C₁₀)알케닐 또는 (C₁-C₂₂)알킬카보닐이고, 상기 R₃₁의 알킬, 알케닐 또는 알킬카보닐은 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 3원 내지 5원의 헤테로시클로알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₂-C₁₀)알키닐, (C₂-C₁₀)알케닐, 시아노 또는 할로젠으로 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

$\sim\text{L}_1\text{-L}_2\sim$ 는 하기 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물.



[B는 화학결합이거나, NR₇₁, (O=)PR₇₂, SiR₇₃R₇₄, SO₂ 또는 O이고;

D는 $CR_{81}R_{82}$, NR_{83} , O, S 또는 SO_2 이고;

R_{31} 은 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_2-C_{10}) 알케닐 또는 (C_1-C_{22}) 알킬카보닐이고, 상기 R_{31} 의 알킬, 알케닐 또는 알킬카보닐은 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 3원 내지 5원의 헤테로시클로알킬, (C_3-C_{22}) 시클로알킬, (C_2-C_{10}) 알키닐, (C_2-C_{10}) 알케닐, 시아노 또는 할로겐으로 더 치환될 수 있고;

R_{41} 내지 R_{64} 는 서로 독립적으로 수소, (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, 할로겐, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, 시아노, 카복실산, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, (C_6-C_{30}) 아르 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_1-C_{22}) 알킬 (C_6-C_{30}) 아릴 또는 OR_{31} 이거나, R_{45} 와 R_{46} 또는 R_{47} 과 R_{48} 은 (C_3-C_5) 알킬렌 또는 (C_3-C_5) 알케닐렌으로 결합하여 융합고리를 형성하며, 상기 형성된 융합고리의 탄소는 산소, 황 또는 질소로부터 선택되는 이종원자로 치환될 수 있고;

R_{71} 내지 R_{74} 는 서로 독립적으로 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_3-C_{22}) 시클로알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, 모노- 또는 디 (C_1-C_{10}) 알킬아미노, 모노- 또는 디 (C_6-C_{30}) 아릴아미노 또는 아미노이고, 상기 R_{71} 내지 R_{74} 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴은 할로겐, (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_1-C_{22}) 알콕시, 산소, 질소 또는 황을 1개 이상 포함하는 3원 내지 7원의 헤테로시클로알킬 또는 시아노로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있으며;

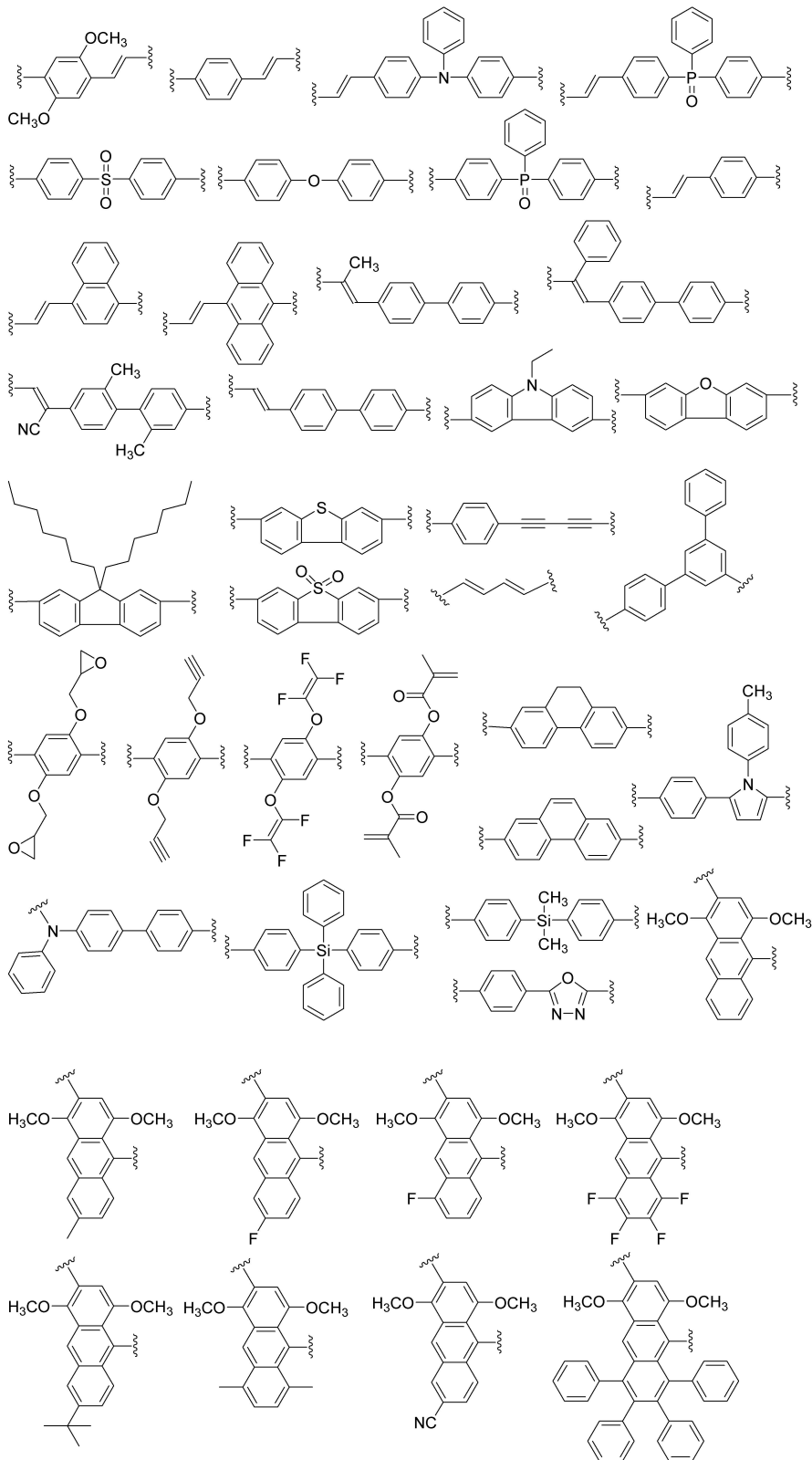
R_{81} 내지 R_{83} 은 서로 독립적으로 수소, (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, 할로겐, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, 시아노, 카복실산, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, (C_6-C_{30}) 아르 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_1-C_{22}) 알킬 (C_6-C_{30}) 아릴 또는 (C_1-C_{22}) 알콕시이고;

m 및 n은 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

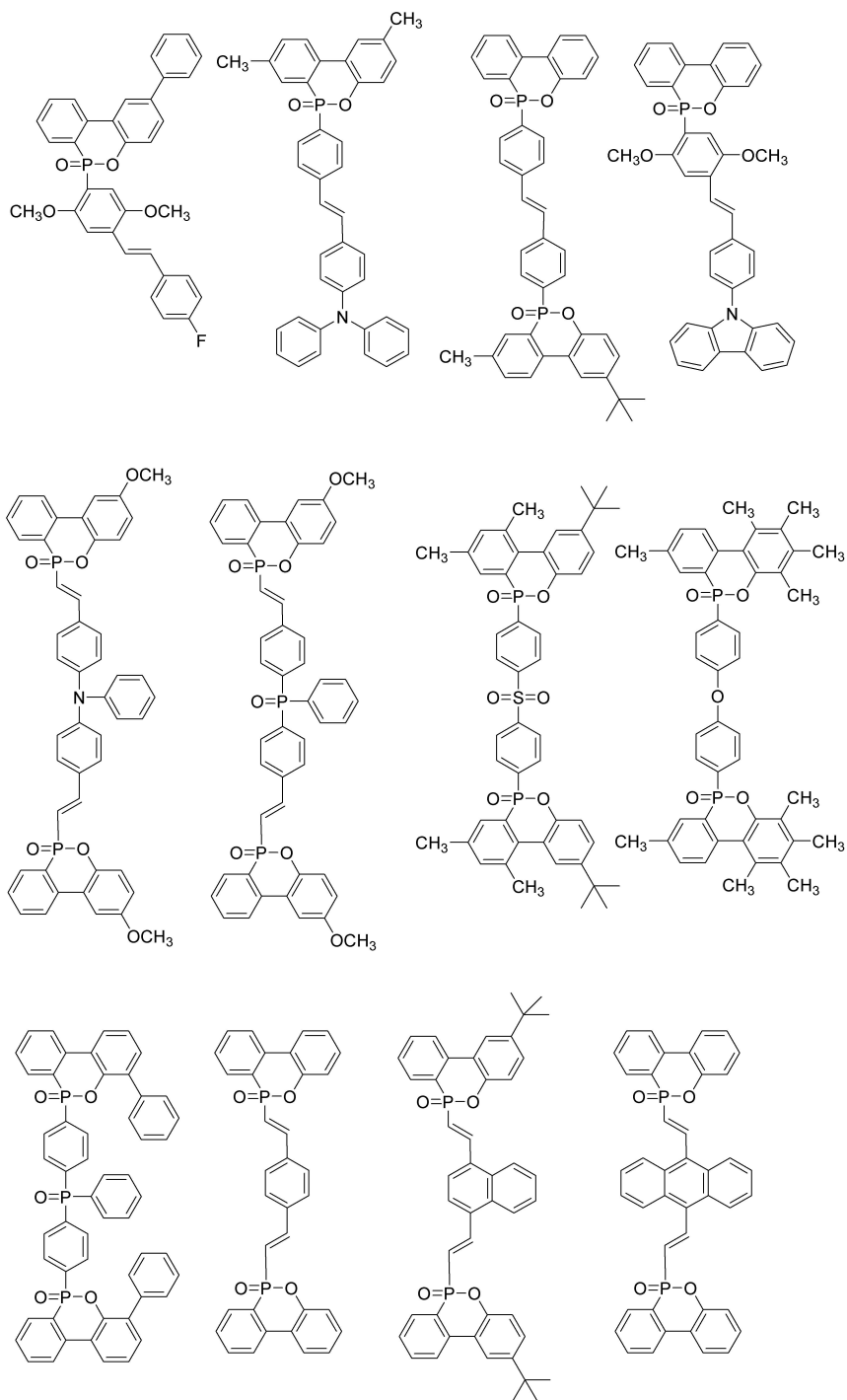
$\sim L_1-L_2 \sim$ 는 하기 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물.

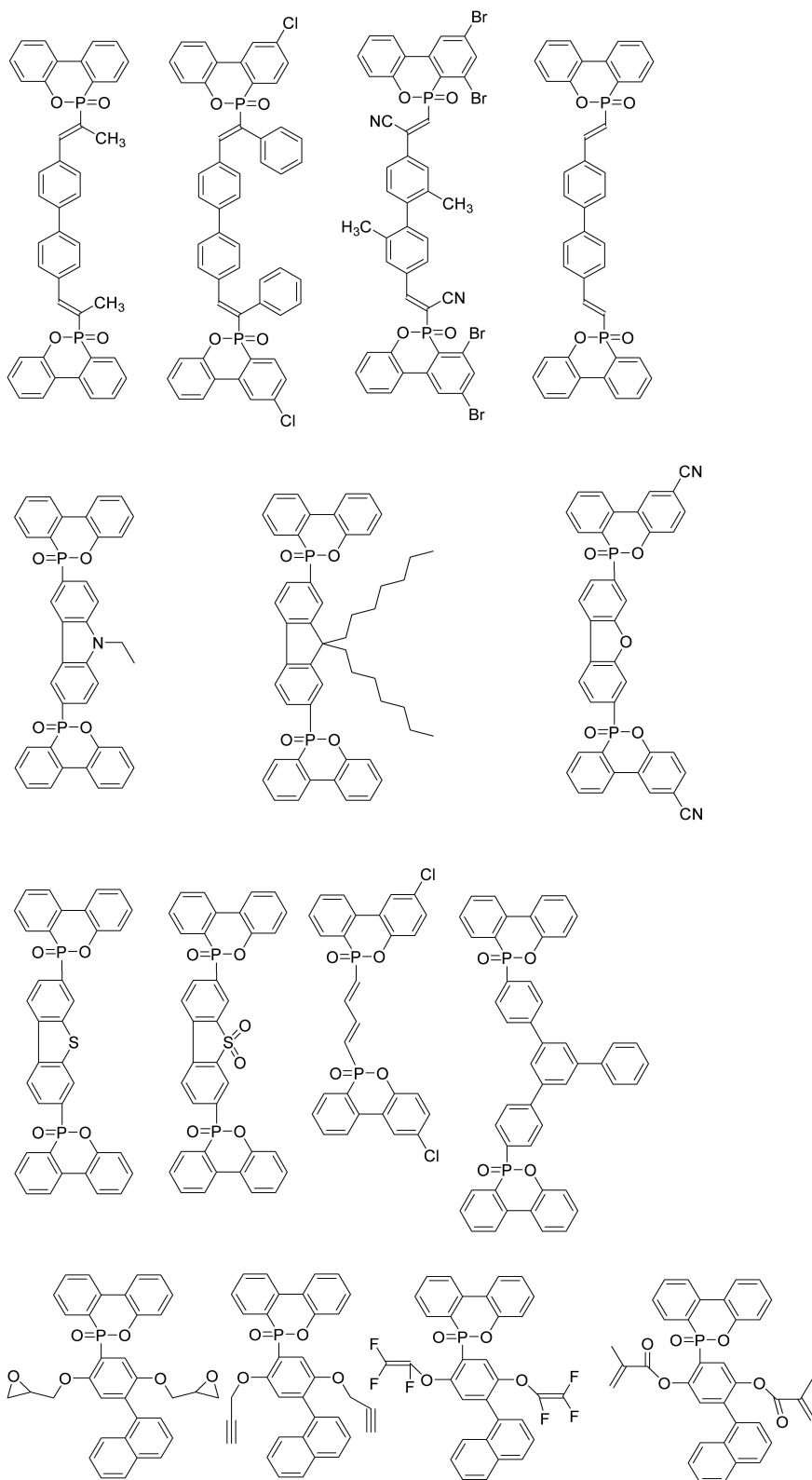


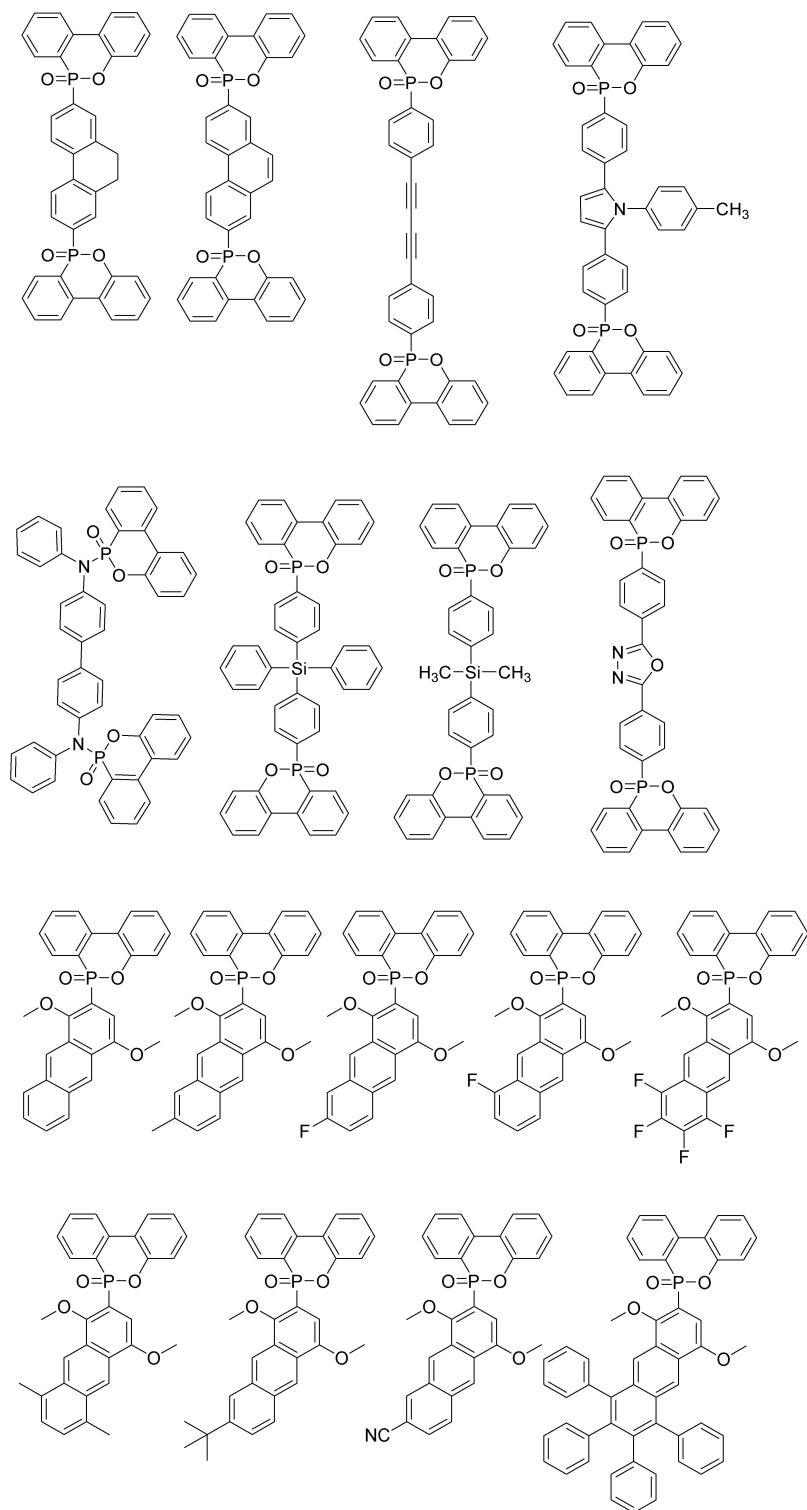
청구항 4

제 3항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물.







청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 포스파페난스렌계 유기발광 화합물을 포함하는 유기전기발광소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 포스파페난스렌계 유기발광 화합물은 전자수송층, 발광층, 또는 이들의 혼합 기능층으로부터 선택되는 층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 포스파페난스렌계 유기발광 화합물을 포함하는 유기반도체 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 특성을 갖는 인 화합물인 포스파페난스렌계 화합물 및 이를 이용하여 발광특성이 우수한 유기전 기발광소자(Organic Light Emitting Diode, 이하 OLED)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] OLED는 자발광 표시 소자로 넓은 시야각과, 빠른 응답속도, 저 전압 구동 등 여러 장점을 가지고 있으며 현재 차세대 평판 디스플레이로서 적용이 되고 있다.

[0003] 일반적인 OLED의 기본적인 구성은 양극과 음극사이에 홀수송층, 발광층, 전자 수송층 및 정공수송층 등 유기 화합물로 구성된 다층의 박막구조로 이루어져 있으며, 양 전극간에 전기가 인가되면 음극으로부터는 전자가 주 입되고 양극으로부터는 정공이 주입되어 전자가 발광층에서 정공과 재결합하고 에너지준위가 여기상태(Excited State)에서 기저상태(Ground State)로 떨어지는 과정에서 빛을 방출하는 원리를 이용한 것이다.

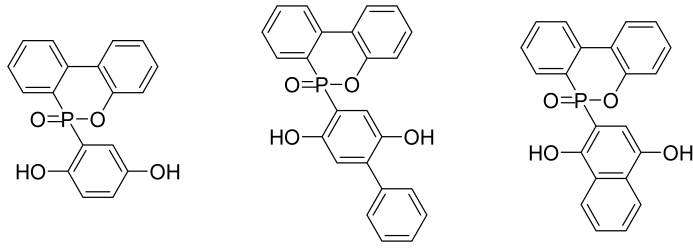
[0004] 이러한 OLED는 1987년 미국 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서 발광층 형성용 재료로 방향족 디아민과 Alq3를 이용한 소자를 처음으로 개발하였다고 발표((Appl.Phys.Lett. p.913, (1987))한 이래 나프틸디아민계 발광재료(미국 특허 제 6549345 호), 안트라센계와 같은 형광형 발광재료(미국 특허 제 6803121 호), 그리고 보다 효율 이 뛰어난 이리듐착체를 이용한 발광재료(미국 특허 제 6858327 호)와 같이 인광형 발광재료의 성능을 개선하러 는 연구가 진행되어 왔으며, 실제로 휴대폰 등 소형의 평판디스플레이에 현재 응용되어 사용하고 있다.

[0005] 현재까지 알려진 청색 발광 화합물은 이데미츠코산(EP 388,768(1990), 큐슈대학(PRO. SRIE, 1910, 180(1993)) 등에서 개발한 디스틸릴계 안트라센 유도체 등이 있으며, 청색 발광물질은 다른 색상의 발광체보다 발광효율이 떨어지며, 박막안정성, 내열성 등이 더 개선되어야 한다.

[0006] 한편 에너지 전달을 통한 효율을 극대화하기 위하여 인광형 발광 재료에 호스트 물질을 사용하는게 보편적인데 예를들면 저분자 인광호스트로는 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(CBP)와 1,3-비스(9-카바졸릴)벤젠(mCP)등이 있으며(Journal of Materials chemistry(2003)13, 2157-2163; Journal of Materials chemistry(2005)15, 2304-2315), 고분자 인광호스트로는 폴리(N-비닐카바졸)(PVK) 등이 사용되고 있다. 최근 C.W. Tang 그룹에서는 인광 소자에 호스트로서 CBP, mCP대신 고분자인 폴리비닐카바졸을 인광호스트로 하여 단층구조 및 다층구조의 유기전 기발광소자를 보고하였다(J. Appl. Phys., Vol.92, No.7, 3447). 하지만 유기전기발광소자는 장시간 구동시 구 동열에 의한 소자의 열화등의 결점이 생긴다. 특히 mCP와 같은 재료는 낮은 유리전이 온도(glass transition Temp.-Tg)때문에 박막재료로 소자구동시 쉽게 결정화가 되어 열에 의한 색순도 변화 및 소자 수명 감소라는 커다 란 결점이 있다. 따라서 장수명 고 효율의 OLED 소자를 위하여는 재료개발에 있어 색순도 및 효율외에 재료의 내열성이 중요한 변수로 남아있다.

[0007] 본 발명자들은 부단히 노력한 결과 OLED용 재료로서 인 화합물인 포스파페난스렌계 유도체를 도입하여 내열성 뿐아니라 발광특성이 우수한 물질을 개발하기에 이르렀으며 이를 이용한 OLED 소자구성을 성공적으로 진행하였 다.

[0008] 포스파페난스렌계 유도체들은 난연제 등으로만 사용된바 있으나(한국특허공보 1993-3867호), 유기발광소자의 재 료용으로는 사용된 예가 거의 없다. 종래에 미국공개특허20020193522호에는 유기발광소자의 재료용으로 포스파 페난스렌계 화합물을 포함하는 고분자물질이 공지되어 있으며, 상기 고분자물질에 포함되는 포스파페난스렌계 화합물로는 하기의 3가지 화합물이 공지되어 있다. 그러나 본 공지 기술의 경우 아래 3가지 화합물로 한정되어 있으며, EL에 적용하지는 않았다.



[0009]

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010]

본 발명의 목적은 상기에서 언급한 것과 같이 고효율 장수명의 소자를 구현하는 데 있어 필요한 내열성 및 발광 특성이 우수한 포스파페난스렌계 유기발광 화합물을 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 제조된 포스파페난스렌계 유기발광 화합물을 발광물질로 함유하는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

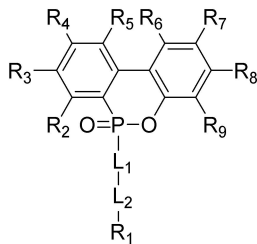
과제 해결수단

[0011]

본 발명은 내열성 및 발광특성이 우수하여 OLED용 핵심재료로 사용이 가능한 인 화합물로 하기 화학식 1로 표시되는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물 및 이를 발광재료로 함유하는 유기전기발광소자에 관한 것이다.

[0012]

[화학식 1]



[0013]

[상기 화학식 1에서,

[0015]

L_1 은 화학결합이거나, (C_2-C_{10}) 알케닐렌, (C_6-C_{30}) 아릴렌 또는 NR_{11} 이고, 상기 L_1 의 알케닐렌 또는 아릴렌은 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, (C_6-C_{30}) 아르, (C_1-C_{22}) 알킬, (C_1-C_{22}) 알킬 (C_6-C_{30}) 아릴, 할로젠, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, 카복실산, 시아노 또는 OR_{31} 로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

[0016]

L_2 는 (C_2-C_{10}) 알케닐렌, (C_2-C_{10}) 알키닐렌, (C_6-C_{30}) 아릴렌, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴렌 또는 $-Ar_1-A-Ar_2-$ 이고, 상기 L_2 의 알케닐렌, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 (C_1-C_{22}) 알킬, 할로젠, 시아노, 카복실산, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, (C_6-C_{30}) 아르, (C_1-C_{22}) 알킬, (C_1-C_{22}) 알킬 (C_6-C_{30}) 아릴 또는 OR_{31} 로 더 치환될 수 있으며;

[0017]

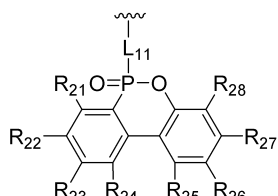
Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C_6-C_{30}) 아릴렌 또는 (C_2-C_{30}) 헤테로아릴렌이고, 상기 Ar_1 및 Ar_2 의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_6-C_{30}) 아릴옥시, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, 할로젠, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴, (C_1-C_{22}) 알콕시, 카복실산 또는 시아노로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

[0018]

A는 NR_{12} , $(O=)PR_{13}$, $SiR_{14}R_{15}$, SO_2 또는 O이고;

[0019]

R_1 은 수소, (C_1-C_{22}) 알킬, (C_6-C_{30}) 아릴, (C_2-C_{30}) 헤테로아릴, 할로젠, 시아노, (C_1-C_{22}) 알콕시, (C_6-C_{30}) 아릴옥시, (C_6-C_{30}) 아릴설포닐, 모노- 또는 디 (C_1-C_{10}) 알킬아미노, 모노- 또는 디 (C_6-C_{30}) 아릴아미노, (C_2-C_7) 알케닐옥시, (C_2-C_7) 알키닐옥시, (C_2-C_7) 알케닐카르보닐옥시, (C_2-C_7) 알키닐카르보닐옥시, (C_1-C_{10}) 알킬실릴, (C_6-C_{30}) 아릴실릴



또는 이고, 상기 R₁의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아릴설폰닐, 알킬아미노, 아릴아미노, 알케닐옥시, 알킬닐옥시, 알킬실릴 또는 아릴실릴은 (C₁-C₁₀)알킬, 할로젠, 시아노, 니트로, 카복실산, (C₆-C₃₀)아릴, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노, (C₁-C₁₀)알킬실릴 또는 (C₆-C₃₀)아릴실릴로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

[0020] L₁₁은 화학결합이거나, (C₂-C₁₀)알케닐렌, (C₆-C₃₀)아릴렌 또는 NR₁₆이고, L₁₁의 알케닐렌 또는 아릴렌은 (C₁-C₂₂)알킬, (C₁-C₂₂)알콕시, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 시아노, 할로젠, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노, 니트로 또는 히드록시로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

[0021] R₂ 내지 R₉는 서로 독립적으로 수소, (C₁-C₂₂)알킬, 산소, 질소 또는 황을 포함하는(C₁-C₂₂)알킬, (C₁-C₂₂)알콕시, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬(C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 할로젠, 시아노, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노, 히드록시, 니트로, 모노- 또는 디- 벤질아미노 또는 (C₃-C₁₀)시클로알킬아미노이고, R₂ 내지 R₉는 인접한 치환체의 탄소와 (C₃-C₅)알킬렌 또는 (C₃-C₅)알케닐렌으로 결합하여 융합고리를 형성하며, 상기 형성된 융합고리의 탄소는 산소, 황 또는 질소로부터 선택되는 이종원자로 치환될 수 있고, 상기 R₂ 내지 R₉의 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 아릴 또는 아미노는 (C₁-C₁₀)알킬, 할로젠, (C₆-C₃₀)아릴, (C₁-C₁₀)알킬실릴 또는 (C₆-C₃₀)아릴실릴로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

[0022] R₁₁ 내지 R₁₆은 서로 독립적으로 (C₁-C₂₂)알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노 또는 아미노이고, 상기 R₁₁ 내지 R₁₆의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴은 할로젠, (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₁-C₂₂)알콕시, 산소, 질소 또는 황을 1개 이상 포함하는 3원 내지 7원의 헤테로시클로알킬 또는 시아노로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있으며;

[0023] R₂₁ 내지 R₂₈은 서로 독립적으로 수소, (C₁-C₂₂)알킬, 산소, 질소 또는 황을 포함하는(C₁-C₂₂)알킬, (C₁-C₂₂)알콕시, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬(C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 할로젠, 시아노, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노, 히드록시, 니트로, 모노- 또는 디- 벤질아미노 또는 (C₃-C₁₀)시클로알킬아미노이고, R₂₁ 내지 R₂₈은 인접한 치환체의 탄소와 (C₃-C₅)알킬렌 또는 (C₃-C₅)알케닐렌으로 결합하여 융합고리를 형성하며, 상기 형성된 융합고리의 탄소는 산소, 황 또는 질소로부터 선택되는 이종원자로 치환될 수 있고, 상기 R₂₁ 내지 R₂₈의 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 아릴 또는 아미노는 (C₁-C₁₀)알킬, 할로젠, (C₆-C₃₀)아릴, (C₁-C₁₀)알킬실릴 또는 (C₆-C₃₀)아릴실릴로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있으며;

[0024] R₃₁은 (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₂-C₁₀)알케닐 또는 (C₁-C₂₂)알킬카보닐이고, 상기 R₃₁의 알킬, 알케닐 또는 알킬카보닐은 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 3원 내지 5원의 헤테로시클로알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₂-C₁₀)알킬, (C₂-C₁₀)알케닐, 시아노 또는 할로젠으로 더 치환될 수 있다.]

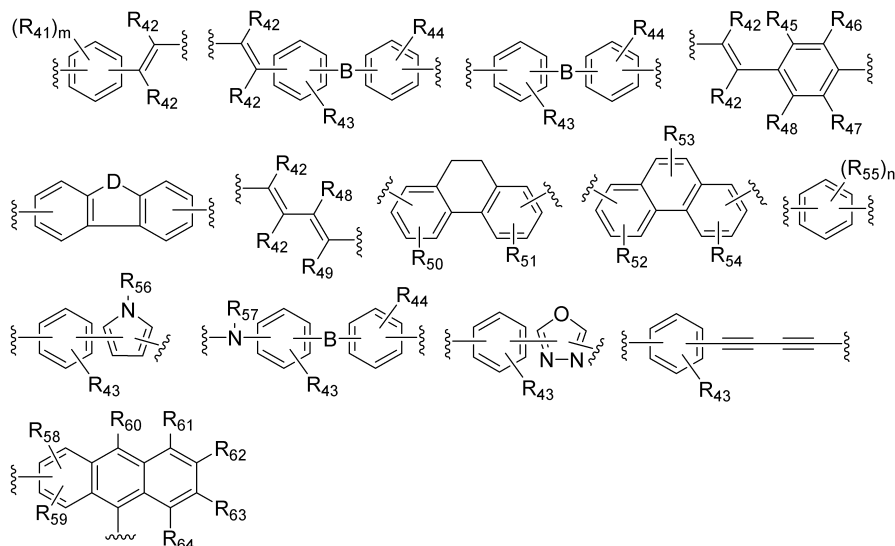
[0025] 상기 (C₆-C₃₀)아릴기는 바람직하게는 (C₆-C₁₈)아릴기이고, 더욱 바람직하게는 (C₆-C₁₂)아릴기이다. 상기 아릴기의 구체적인 예로서는 페닐, 나프틸, 비페닐, 테트라히드로나프틸, 인다닐(indanyl), 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 트라이페닐레닐, 피레닐, 크라이세닐, 나프타세닐과 같은 방향족 그룹을 포함한다.

[0026] 상기 (C₂-C₃₀)헤테로아릴기는 바람직하게는, (C₃-C₁₈)헤테로아릴기이고, 더욱 바람직하게는 (C₃-C₁₂)헤테로아릴기이다. 상기 헤테로아릴기는 방향족 고리 골격 원자로서 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미한다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 대

표적인 예로는 퓨릴, 피란일, 아이소벤조퓨란일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 아이소티아졸릴, 아이속사졸릴, 테트라졸릴, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일, 인돌리진일, 아이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퀴놀리진일, 아이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 카바졸릴, 페난트리딘일 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0027]

본 발명에 따른 화학식 1의 포스파페난스렌계 유기발광 화합물에서 $\text{---L}_1\text{---L}_2\text{---}$ 는 하기 구조로부터 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0028]

[B는 화학결합이거나, NR₇₁, (O=)PR₇₂, SiR₇₃R₇₄, SO₂ 또는 O이고;

[0029]

D는 CR₈₁R₈₂, NR₈₃, O, S 또는 SO₂이고;

[0030]

R₃₁은 (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₂-C₁₀)알케닐 또는 (C₁-C₂₂)알킬카보닐이고, 상기 R₃₁의 알킬, 알케닐 또는 알킬카보닐은 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 3원 내지 5원의 헤테로시클로알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₂-C₁₀)알키닐, (C₂-C₁₀)알케닐, 시아노 또는 할로젠으로 더 치환될 수 있고;

[0031]

R₄₁ 내지 R₆₄는 서로 독립적으로 수소, (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 할로젠, (C₂-C₃₀)헤테로아릴, 시아노, 카복실산, (C₁-C₁₀)알킬실릴, (C₆-C₃₀)아릴실릴, (C₆-C₃₀)아르(C₁-C₂₂)알킬, (C₁-C₂₂)알킬(C₆-C₃₀)아릴 또는 OR₃₁이거나, R₄₅와 R₄₆ 또는 R₄₇과 R₄₈은 (C₃-C₅)알킬렌 또는 (C₃-C₅)알케닐렌으로 결합하여 융합고리를 형성하며, 상기 형성된 융합고리의 탄소는 산소, 황 또는 질소로부터 선택되는 이종원자로 치환될 수 있고;

[0032]

R₇₁ 내지 R₇₄는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₂)알킬, (C₃-C₂₂)시클로알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 모노- 또는 디(C₁-C₁₀)알킬아미노, 모노- 또는 디(C₆-C₃₀)아릴아미노 또는 아미노이고, 상기 R₇₁ 내지 R₇₄의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴은 할로젠, (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₁-C₂₂)알콕시, 산소, 질소 또는 황을 1개 이상 포함하는 3원 내지 7원의 헤테로시클로알킬 또는 시아노로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있으며;

[0033]

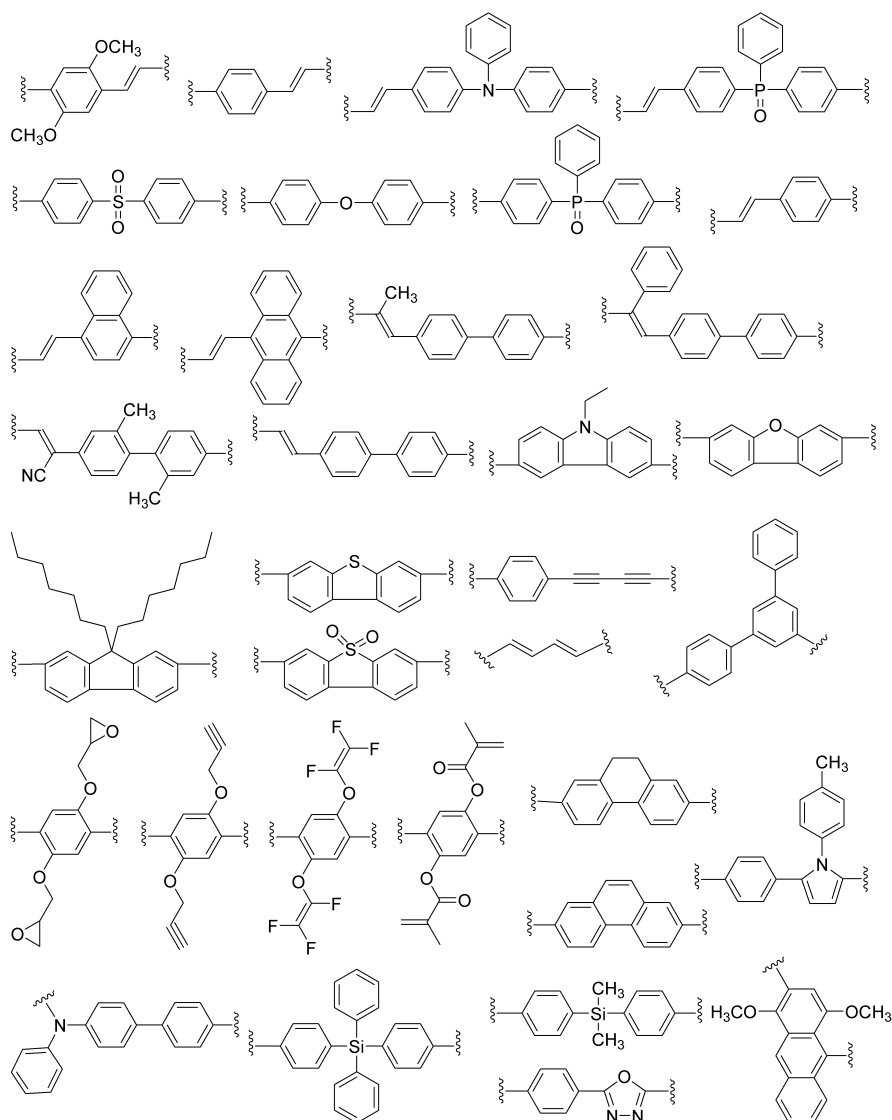
R₈₁ 내지 R₈₃은 서로 독립적으로 수소, (C₁-C₂₂)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, 할로젠, (C₂-C₃₀)헤테로아릴, 시아노, 카복실산, (C₁-C₁₀)알킬실릴, (C₆-C₃₀)아릴실릴, (C₆-C₃₀)아르(C₁-C₂₂)알킬, (C₁-C₂₂)알킬(C₆-C₃₀)아릴 또는 (C₁-C₂₂)알콕시이고;

[0034]

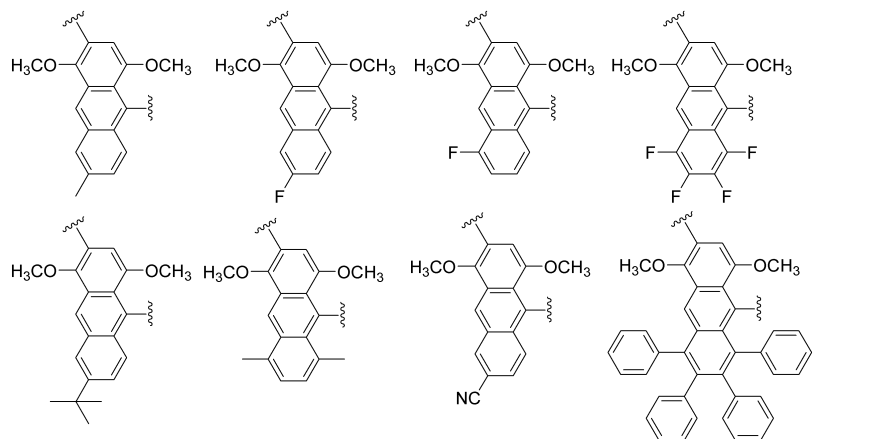
m 및 n은 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.]

[0035]

[0036] 상기 $\{L_1-L_2\}$ 는 구체적으로는 하기 구조로부터 선택되어진다.

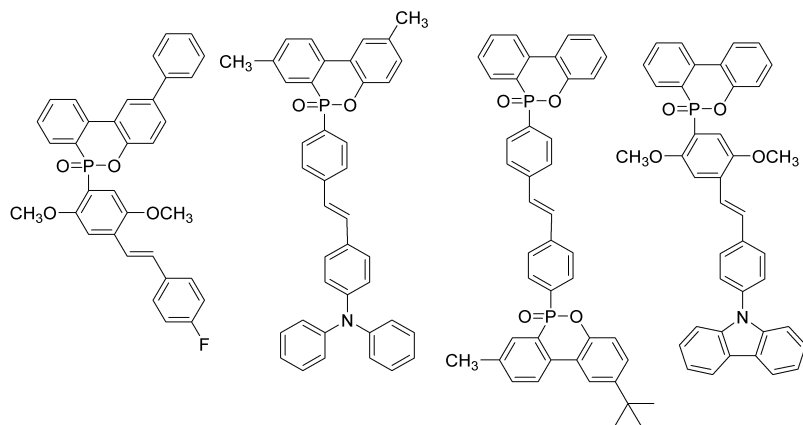


[0037]

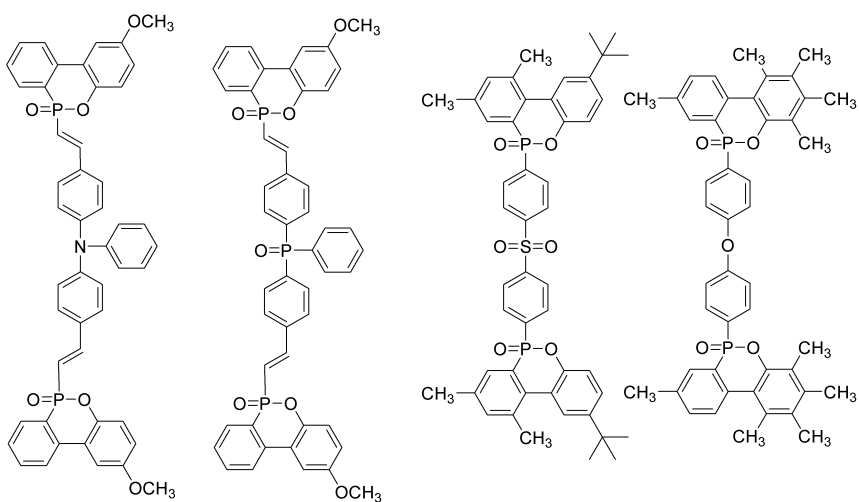


[0038]

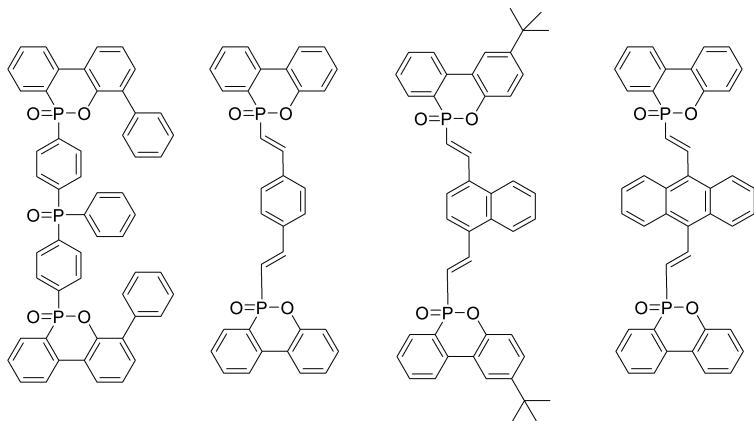
[0039] 본 발명에 따른 포스파페난스렌계 유기전기발광 화합물은 하기의 화합물로 예시될 수 있으나, 하기의 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



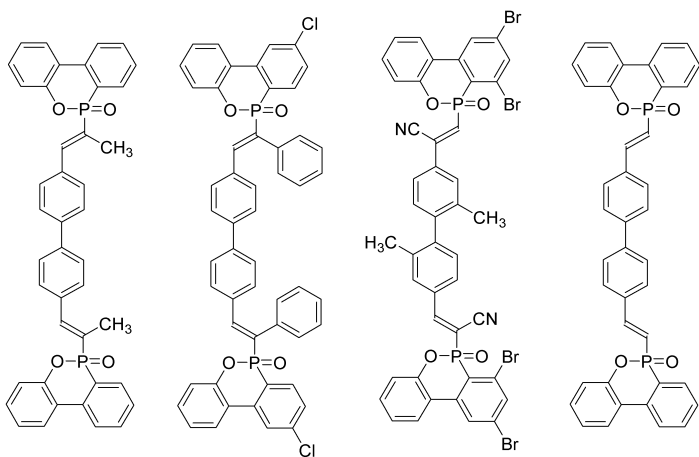
[0040]



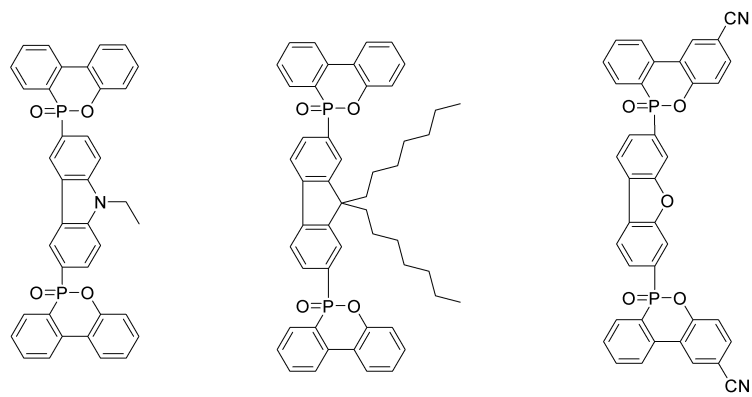
[0041]



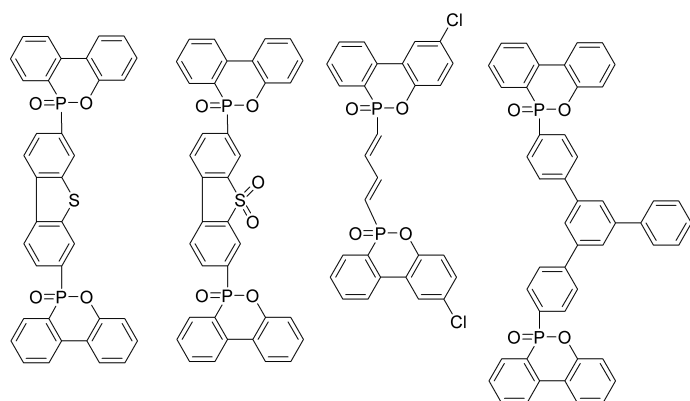
[0042]



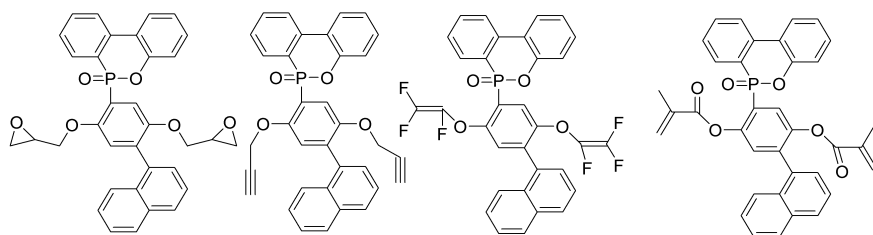
[0043]



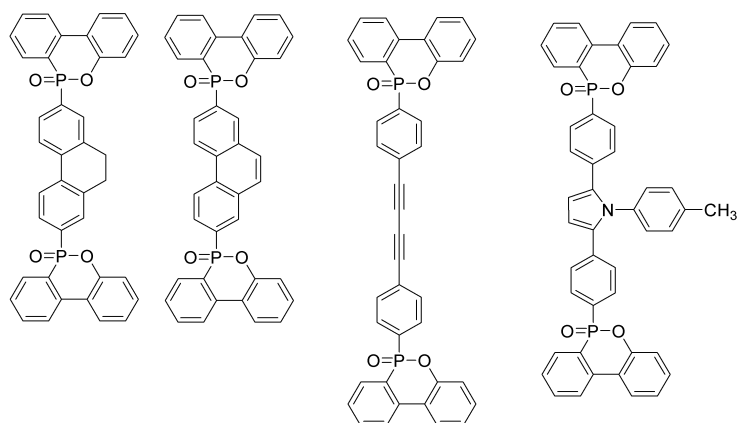
[0044]



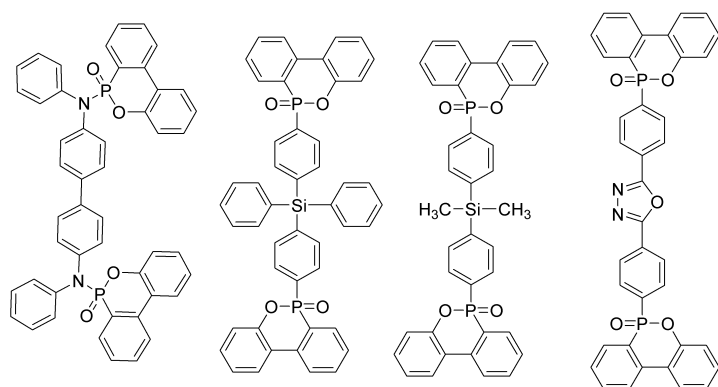
[0045]



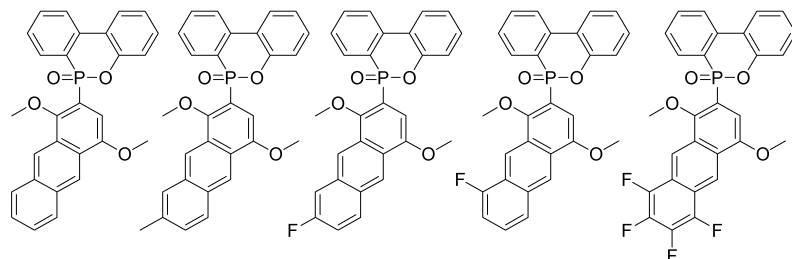
[0046]



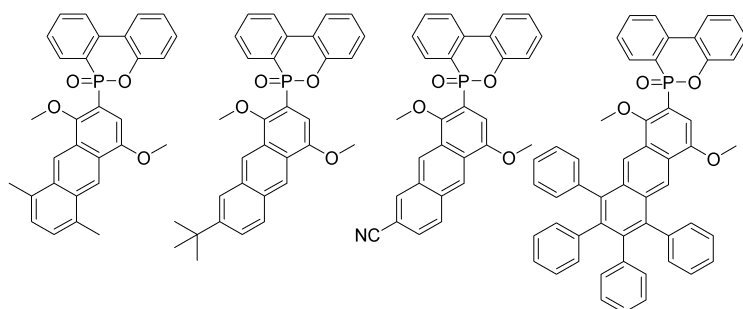
[0047]



[0048]



[0049]



[0050]

[0051]

또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물을 전자수송층, 발광층, 또는 발광/전자수송층 내에 포함하는 유기EL소자를 제공한다. 상기 화학식 1로 표시되는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물은 전자수송물질 또는 발광물질로서 유용하다. 본 발명에 따른 포스파페난스렌계 유기발광 화합물은 특히 전자수송물질로서 유용하다. 따라서, 본 발명에 따른 포스파페난스렌계 유기발광 화합물을 전자수송층 또는 발광층 내에 포함하는 OLED의 소자는 저전력 구동이 가능하며, 장시간 구동시에도 발광효율이 유지되어 소자의 장기수명화를 달성할 수 있다.

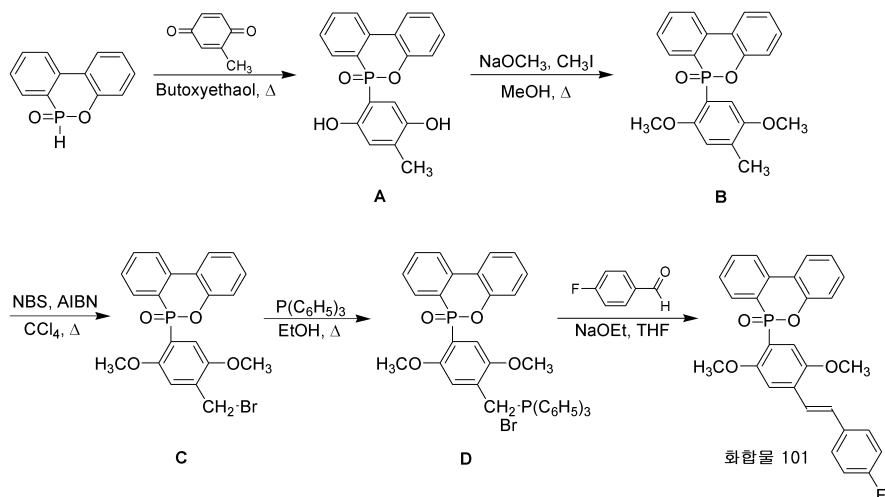
[0052]

한편, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물의 제조에는 본 내용에 기술되어 있는 방법 이외에도, 최종 물질의 구조가 같다면, 공지의 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다. 즉, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 포스파페난스렌계 유기발광 화합물의 제조를 위한 용매, 반응온도, 농도, 또는 촉매 등을 특별히 한정할 필요는 없으며, 제조 수율에도 무방하다. 구체적으로 예를 들어 반응식 1에 대하여 설명하면 다음과 같다.

[0053]

반응식 1의 경우 퀴논에 대한 포스파페난스렌 유도체의 첨가반응에 의하여 페놀형태의 유도체가 합성되며, 이를 할로젠화 메틸을 만들기 위하여 히드록시기를 알콕시화하였다. 할로젠화 메틸을 트리페닐 포스포늄과 반응하여 Wittig반응을 할 수 있는 전구체로 합성한다. Wittig반응에 사용되는 단량체들은 일반적으로 포스포늄 염과 페닐 알데히드 유도체들로, 이들을 테트라히드로푸란 같은 유기용매를 사용하여 소듐이나 알칼리 리튬과 같은 강한 염기 촉매로서 반응시킨다.

[0054] [반응식 1]



[0055]

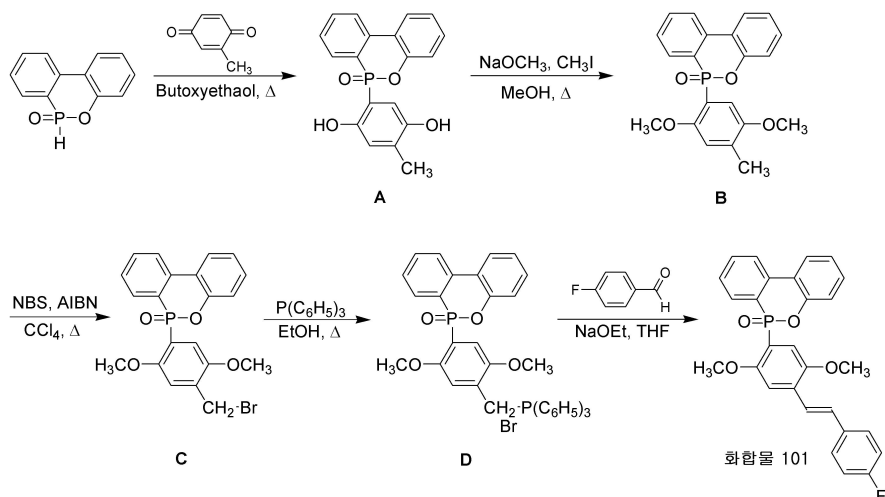
효과

[0056] 본 발명에 따른 신규한 포스파페난스렌계 화합물은 OLED의 핵심 재료로 응용될 수 있을 뿐 아니라, 우수한 PL 특성, 비선형 광학 특성, 광 및 전기 전도성을 나타내므로, 광 스위치, 센서, 모듈, 웨이브 가이드, 광 저장 또는 증폭 재료, 비선형 광학재료, 트랜지스터, 광 전도체, 광 흡수체 등으로 응용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0057] 이하에서, 본 발명을 실시예에 의거하여 본 발명에 따른 신규한 포스파페난스렌계 유기발광 화합물의 제조방법을 예시한다. 그러나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 여기에 국한되는 것은 아니다.

[0058] [실시예 1] 10-(4'-[2-(4-플루오르페닐)-비닐]-2',5'-디메톡시페닐)-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 (화합물 101)의 합성



[0059]

[0060] 10-(4'-메틸-2',5'-디히드록시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 A)의 합성

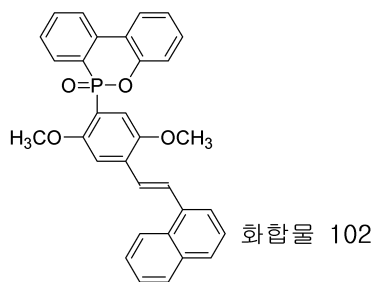
[0061] 1000ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 9,10-디히드록시-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 200 g(0.93 mol), 메틸-1,4-벤조퀴논 107 g(0.88 mol), 2-부톡시에탄올 300ml를 넣고 12시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후 상온으로 천천히 냉각하면, 침전물이 생기며 이를 메탄올을 사용하여 감압 여과하여 목적 화합물인 10-(4'-메틸-2',5'-디히드록시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 A)를 254 g(수율 : 81%)의 백색 고체로 얻었다.

[0062] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 2.15(s, 3H, CH_3), 6.24(d, 1H, 방향족), 6.75(d, 1H, 방향족), 7.08~7.96(m, 8H,

방향족)

- [0063] 10-(4' -메틸-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 B)의 합성
- [0064] 500ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 10-(4' -메틸-2' ,5' -디히드록시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 A) 20 g(0.06 몰)를 메탄올 200ml를 넣고 교반 하는 중에, 소듐 메톡사이드 7 g(0.13 mol), 요오드화 메탄 83 g(0.59 mol)을 차례로 넣고 4시간 동안 가열 환류 하였다. 반응 종료 후 메탄올 100ml를 더 첨가하고 에틸 아세테이트 200ml씩 3회 추출하였다. 추출한 여액을 증류수로 2회 세척한 후 무수황산 마그네슘을 사용하여 건조 후 감압 여과하여 목적화합물인 10-(4' -메틸-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 B)를 12.6 g(수율 : 58%)의 백색 고체로 얻었다.
- [0065] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 2.17(s, 3H, CH_3), 3.14(s, 3H, OCH_3), 3.81(s, 3H, OCH_3), 6.56(d, 1H, 방향족), 7.03~7.94(m, 9H, 방향족)
- [0066] 10-(4' -브로모메틸-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 C)의 합성
- [0067] 100ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 10-(4' -메틸-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 B) 1 g(27 mmol)를 테트라클로로메탄 20ml를 넣고 교반 하는 중에, AIBN 0.02 g(1.08 mmol), N-브로모숙신이미드 0.97g(54mmol)을 차례로 넣고 12시간 동안 가열 환류 하였다. 반응 종료 후 디클로로메탄 80ml를 더 첨가하고 증류수로 2회 세척한 후 무수황산 마그네슘을 사용하여 건조 후 감압 여과하여 1.23 g의 갈색 고체를 얻었다. 이를 속성 크로마토그래피로 전개액 (에틸아세테이트/N-헥산 : 1/2)을 사용하여 부산물과 분리하여 목적화합물인 10-(4' -브로모메틸-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 C)을 0.42 g(수율 : 33%)의 백색고체로 얻었다.
- [0068] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 3.14(s, 3H, OCH_3), 3.86(s, 3H, OCH_3), 4.41(s, 3H, CH_2Br), 6.72(d, 1H, 방향족), 7.08~7.95(m, 9H, 방향족)
- [0069] 10-(4' -트리페닐 포스포늄 브로마이드-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 D)의 합성
- [0070] 500ml 1구 둥근바닥 플라스크에 10-(4' -브로모메틸-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 C) 14.85 g (0.03 mol)를 에탄올 100ml를 넣고 교반 하고, 트리페닐포스핀 10.26 g(0.04 mol)을 넣은 후 4시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종료 후 상온으로 천천히 냉각시켰다. 냉각 후 생성된 침전물을 디에틸 에테르를 사용하여 여과하여 목적화합물인 10-(4' -트리페닐 포스포늄 브로마이드-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 D)를 23.31 g(수율 : 99%)의 백색 고체로 얻었다.
- [0071] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 3.14(s, 3H, OCH_3), 3.26(s, 3H, OCH_3), 5.15(t, 1H, CH_2P), 5.67(t, 1H, CH_2P), 7.16~8.00(m, 15H, 방향족)
- [0072] 10-{4' -[2-(4-플루오르페닐)-비닐]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 101)의 합성
- [0073] 100ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 10-(4' -트리페닐 포스포늄 브로마이드-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 D) 5 g(69.6 mmol) 및 4-플루오르 벤즈알데히드 0.95 g(76.6 mmol)을 무수 테트라히드로퓨란 50ml를 넣고 교반한 후, 21%-소듐메톡사이드 3.3ml(21% 에탄올 용액, 83.5 mmol)를 천천히 적가 한다. 2시간 동안 상온에서 교반 후 반응이 종결한 후 감압증발 하였다. 이 혼합물을 전개액(에틸아세테이트/N-헥산 : 1/1)을 사용하여 목적화합물인 10-{4' -[2-(4-플루오르페닐)-비닐]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 101)을 2.92 g(수율 : 89%)의 흰색 고체로 얻었다.
- [0074] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 2.83(s, 3H, OCH_3), 3.80(s, 3H, OCH_3), 6.51~7.96(m, 16H, 비닐 및 방향족)
- [0075] [실시예 2] 10-{4' -[2-(나프탈렌)-비닐]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물

102)의 합성



[0076]

[0077]

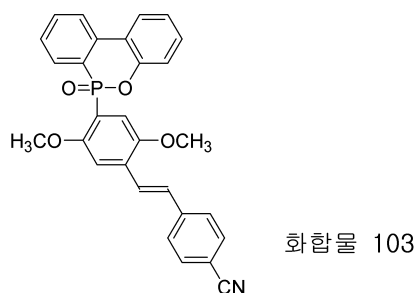
100ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 10-(4'-트리페닐 포스포늄 브로마이드-2',5'-디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 D) 1 g(69.6 mmol) 및 1-나프틸알데히드 0.21 g(13.9 mmol)을 무수 테트라히드로퓨란 50ml를 넣고 교반한 후, 21%-소듐에톡사이드 3.3ml(21% 에탄올 용액, 83.5 mmol)를 천천히 적가 한다. 2시간 동안 상온에서 교반 후 반응이 종결한 후 감압증발 하였다. 이 혼합물을 전개액(에틸아세테이트/N-헥산 : 1/1)을 사용하여 목적화합물인 10-{4'-[2-(나프탈렌)-비닐]-2',5'-디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 102)을 0.39 g(수율 : 56%)의 흰색 고체로 얻었다.

[0078]

^1H NMR (CDCl_3), δ = 2.83(s, 3H, OCH_3), 3.80(s, 3H, OCH_3), 6.51~7.96(m, 19H, 비닐 및 방향족)

[0079]

[실시예 3] 10-{4'-[2-(4-시아노페닐)-비닐]-2',5'-디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 103)의 합성



[0080]

[0081]

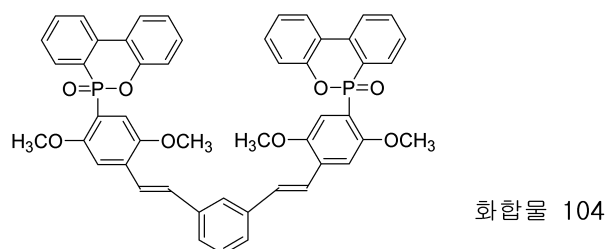
50ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 10-(4'-트리페닐 포스포늄 브로마이드-2',5'-디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 D) 1 g(14 mmol) 및 4-시아노 벤즈알데히드 0.2 g(15.4 mmol)을 무수 테트라히드로퓨란 30ml를 넣고 교반한 후, 21%-소듐에톡사이드 0.66ml(21% 에탄올 용액, 16.8 mmol)를 천천히 적가 한다. 2시간 동안 상온에서 교반 후 반응이 종결한 후 감압증발 하였다. 이 혼합물을 전개액(에틸아세테이트/N-헥산 : 1/1)을 사용하여 목적화합물인 10-{4'-[2-(4-시아노페닐)-비닐]-2',5'-디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 103)을 0.42 g(수율 : 65%)의 흰색 고체로 얻었다.

[0082]

^1H NMR (CDCl_3), δ = 3.30(s, 3H, OCH_3), 3.94(s, 3H, OCH_3), 6.92~7.93(m, 16H, 비닐 및 방향족)

[0083]

[실시예 4] 10-{4'-[2-(3-페닐비닐)-2',5'-디메톡시페닐]-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드)-비닐]-2',5'-디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 104)의 합성

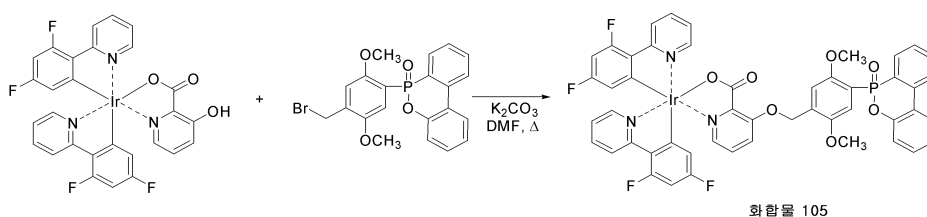


[0084]

[0085] 100ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 10-(4' -트리페닐 포스포늄 브로마이드-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 **D**) 1 g(14밀리몰) 및 벤젠 1,3-카르바알데히드 0.1 g(15.4 mmol)을 무수 테트라히드로푸란 50ml를 넣고 교반한 후, 21%-소듐에톡사이드 0.66ml(21% 에탄올 용액, 16.8 mmol)를 천천히 적가 한다. 2시간 동안 상온에서 교반 후 반응이 종결한 후 감압증발 하였다. 이 혼합물을 전개액(에틸아세테이트/N-헥산 : 1/1)을 사용하여 목적화합물인 10-{4' -[2-(3-페닐비닐)]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 **104**)를 0.23 g(수율 : 20%)의 흰색 고체로 얻었다.

[0086] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 3.22(s, 3H, OCH_3), 3.70(s, 3H, OCH_3), 6.40~7.96(m, 28H, 비닐 및 방향족)

[0087] [실시예 5] 10-{4' -[2-(FIRpic)]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 **105**)의 합성

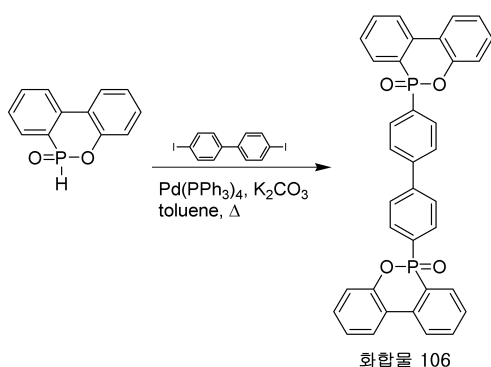


[0088]

[0089] 100ml 플라스크에 FIRpic alcohol 0.72 g(0.11 mmol)와 10-(4' -브로모메틸-2' ,5' -디메톡시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 0.5 g(0.11 mmol)을 디메틸포름아미드 15ml에 혼합하고 포타슘 카보네이트 0.46 g(0.33 mmol)을 넣는다. 첨가 후, 100 ℃에서 48시간동안 가열 환류시켜 반응시켰다. 반응 후, 디클로로 메탄 100ml를 첨가하고 물로 수세하여, 그 여액을 황산마그네슘으로 물을 제거시켰다. 디클로로메탄을 감압 제거하여 농축하여 목적화합물인 10-{4' -[2-(FIRpic)]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 **105**)를 0.98 g(수율 : 81%)의 노란색 고체를 얻었다.

[0090] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 3.24(s, 3H, OCH_3), 3.71(s, 3H, OCH_3), 4.52(s, 2H, CH_2), 6.40~7.96(m, 27H, 비닐 및 방향족)

[0091] [실시예 6] 10-비페닐-(4-(9-옥사-10-포스파페난스렌)-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 **106**)의 합성

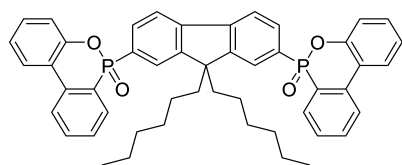


[0092]

[0093] 100ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 10 g(0.05 mol), 포타슘 카보네이트 6.4 g (0.05 mol), 4-4' -요오드 비페닐 9.38 g(0.023 mol), 팔라듐 촉매 1.6 g(23 mmol)를 다이옥산 60ml에 넣고 24시간 가열 환류 하였다. 반응 종료 후 상온으로 천천히 냉각하여 감압증류한 후 디클로로메탄 용액에 녹인 후 증류수로 수회 씻어 내었다. 마그네슘 설페이트로 건조하고 여과하여 용매를 감압 제거하여 농축하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피법(에틸아세테이트:헥산 = 1:1)으로 정제하여 목적 화합물인 10-비페닐-(4-(9-옥사-10-포스파페난스렌)-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 **106**)를 18.32 g(수율 : 68%)의 백색 고체로 얻었다.

[0094] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 6.56(d, 1H, 방향족), 7.01~7.99(m, 23H, 방향족)

[0095] [실시예 7] 9,9-디헥실-(2,7-(9-옥사-10-포스파페난스렌)-9-옥사-10-포스파페난스렌10-옥사이드)플루오렌(화합물 107)의 합성



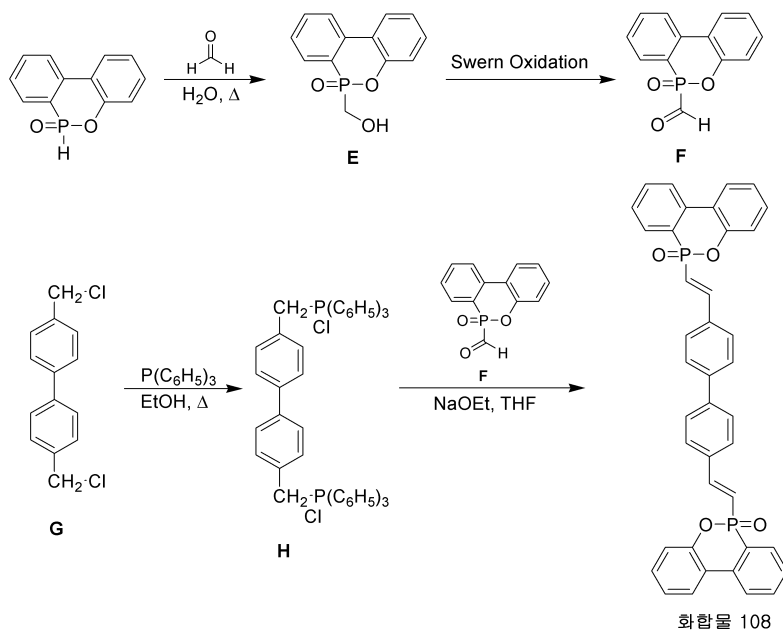
화합물 107

[0096]

[0097] 250ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 9,10-디히드록시-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 10 g(0.05 mol), 포타슘 카보네이트 6.4 g (0.05 mol), 4-4'-요오드 9,9-디헥실 플루오렌 13.5 g(0.023 mol), 팔라듐 촉매 1.6 g(23 mmol)를 다이옥산 100ml에 넣고 48시간 가열 환류 하였다. 반응 종료 후 상온으로 천천히 냉각하여 감압증류한 후 디클로로메탄 용액에 녹인 후 증류수로 수회 씻어 내었다. 마그네슘 설페이트로 건조하고 여과하여 용매를 감압 제거하여 농축하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피법(에틸아세테이트:헥산 = 1:1)으로 정제하여 목적화합물인 9,9-디헥실-(2,7-(9-옥사-10-포스파페난스렌)-9-옥사-10-포스파페난스렌10-옥사이드)플루오렌(화합물 107)을 14.4 g(수율 : 40%)의 백색 고체로 얻었다.

[0098] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 0.35~2.1(m, 26H, 디헥실기), 7.05~8.29(m, 22H, 방향족)

[0099] [실시예 8] 10-(2-p-9-옥사-10-포스파페난스렌-비닐)-9-옥사-10-포스파페난스렌 10-옥사이드(화합물 108)의 합성



화합물 108

[0100]

[0101] (10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-일)-메탄올(화합물 E)의 합성

[0102] 9-옥사-10-포스파페난스렌 10-옥사이드 20 g(0.09 mol)과 파라포름알데히드 3.0 g(0.10 mol)를 증류수 100ml에 녹인 후 6시간 동안 가열환류를 하였다. 반응이 종결되면, 상온으로 냉각시키면서 천천히 디에틸 에테르를 첨가하여 침전물을 생성시켰다. 생성된 침전물을 여과하여 감압 오븐에 넣어 건조하여 목적화합물인 (10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-일)-메탄올(화합물 E)을 20.3 g(수율 : 89%)의 백색 고체로 얻었다.

[0103] 10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-카르바알데히드(화합물 F)의 합성

[0104] 정제된 무수 디클로로메탄 100ml를 드라이아이스 및 아세톤을 사용하여 냉각시킨다. 냉각이 되면, 옥살릴 클로라이드 4.25 ml(0.05 mol) 및 디메틸 설퍼옥사이드 5.76 ml(0.08 mol)을 넣고 10분간 교반한다. 그리고 (10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-일)-메탄올(화합물 F) 10 g(0.04 mol)을 넣고 1시간 동안 교반 한 다음 트리에틸아민 22 ml를 천천히 넣고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면 증류수 100 ml를 첨가한 후 디클로로 메탄을 사용하여 추출하였다. 추출액은 1N-염산수, 포화된 소듐 비카보네이트 용액, 포화된 소금물등을 사용하여 처리를 하고 무수 황산 마그네슘을 사용하여 용액을 건조시켰다. 건조된 용액은 감압여과하여

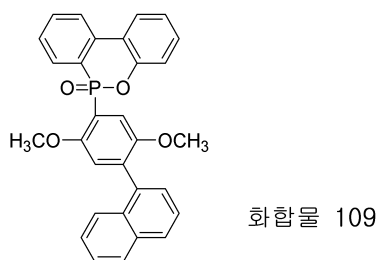
감압증발 시켜 갈색 용액을 얻었다. 취한 생성물질은 바로 다음 단계의 반응에 사용하였다.

[0105] 10-(2-p-9-옥사-10-포스파페난스렌-비닐)-9-옥사-10-포스파페난스렌 10-옥사이드(화합물 108)의 합성

[0106] 상기 생성물 7.73 g(0.03 mol)과 포스포늄 염 12.7 g(0.02 mol)을 무수 테트라 히드로퓨란 100ml를 넣어 현탁액을 만든 후 교반 하면서 21%-소듐 에톡사이드 용액을 적가하였다. 적가 완료 후 24시간 동안 교반 후 에틸 아세테이트 100ml를 넣고 증류수로 수회 씻어 내었다. 용액은 무수황산 마그네슘을 사용하여 건조하였고, 감압여과하여 감압증발 시켜 진황색 고체를 얻었다. 생성된 고체는 에틸아세테이트 : 헥산 (1:1)전개액을 사용하여 정제하여 부산물인 트리페닐옥사이드를 제거하여 목적화합물인 10-(2-p-9-옥사-10-포스파페난스렌-비닐)-9-옥사-10-포스파페난스렌 10-옥사이드(화합물 108)을 6.42 g(수율 : 32%)의 백색 고체로 얻었다.

[0107] ^1H NMR (CDCl_3), δ = 5.40(d, 4H, 비닐), 6.88~8.89(m, 24H, 방향족)

[0108] [실시예 9] 10-{4' -[2-나프틸]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 109)의 합성

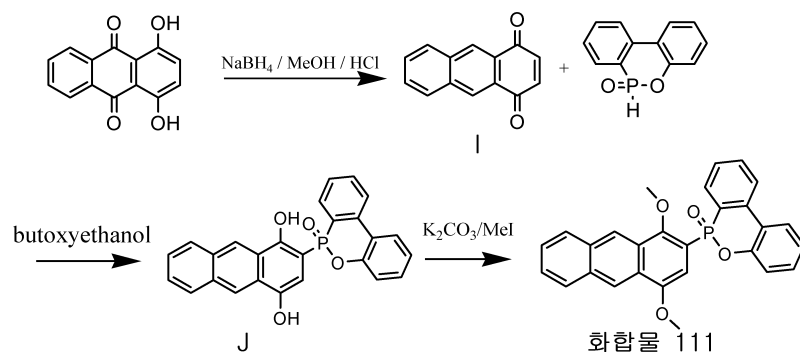


[0109]

[0110] 100ml 1구 둥근바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 9,10-디히드록시-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 3.97 g(0.02 mol), 2-나프틸-1,4-벤조퀴논 4.05 g(0.02 mol), 2-에톡시에탄올 10ml를 넣고 12시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후 상온으로 천천히 냉각하면, 침전물이 생기며 이를 메탄올을 사용하여 감압 여과하여 미색의 파우더를 3.61 g을 얻었다. 이 파우더를 요오드화 메탄 4.5 g(0.03 mol)을 탄산칼륨 4.43 g(0.03 mol), 아세톤 50ml을 차례로 넣고 4시간 동안 가열 환류 하였다. 반응 종료 후 디클로로 메탄과 증류수로 추출하였다. 무수황산 마그네슘을 사용하여 건조 후 감압 여과하고 용매를 제거하여 목적화합물인 10-{4' -[2-나프틸]-2' ,5' -디메톡시페닐}-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 109)을 3.6 g(수율 : 44%)의 백색 고체로 얻었다.

[0111] ^1H NMR (CDCl_3): δ = 2.15(s, 3H, OCH_3), 6.24(d, 1H, 방향족), 6.75(d, 1H, 방향족), 7.08~7.96(m, 8H, 방향족)

[0112] [실시예 10] 10-(1,4-디메톡시아트라센-2-일)-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 111)의 합성



[0113]

[0114] 1,4-안트라퀴논(화합물 I)의 합성

[0115] 500ml 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 1,4-디히드록시-안트라퀴논 25g과 무수 메탄올 250ml를 넣고, 0℃에서 NaBH_4 15.7g을 천천히 첨가하였다. 한 시간 후 6N HCl를 0℃를 유지하며 천천히 첨가하면, 오렌지색 침전물이 생기며, 이를 여과하여 물과 메탄올로 세척하였다. 메틸렌 클로라이드와 에테르로 재침전하여 목적화합물인 1,4-안트라퀴논(화합물 I)을 15.3g(수율:70%)의 오렌지색 고체로 얻었다.

[0116] ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.06(d, 2H), 7.70(q, 2H), 8.06(q, 2H), 8.60(s, 2H)

[0117] 2-(10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-일)안트라센-1,4-디(화합물 J)의 합성

[0118] 500ml 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 1,4-안트라퀴논 17g과 9옥사-10-포스파-페난스렌 10-옥사이드 21g과 2-부톡시에탄올 110ml를 넣고 4시간 가열 환류하였다. 고온의 진공 하에서 2-부톡시에탄올을 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(EA:n-Hex=1:1)로 정제하여 목적화합물인 2-(10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-일)안트라센-1,4-디(화합물 J)을 14.6g(수율:42%)의 고체로 얻었다.

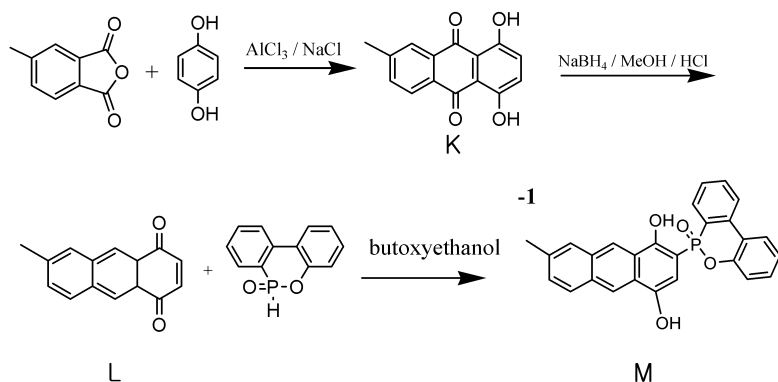
[0119] ^1H NMR(acetone- d_6): δ = 8.46(s, 1H), 8.25(d, 1H), 8.20(t, 1H), 8.04(d, 1H), 7.89(t, 1H), 7.84(s, 1H), 7.78(t, 1H), 7.64(d, 1H), 7.55(m, 1H), 7.49(m, 5H), 7.29(d, 2H), 6.73(d, 1H)

[0120] 10-(1,4-디메톡시안트라센-2-일)-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 111)의 합성

[0121] 250ml 둥근 플라스크에 2-(10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파-페난스렌-10-일)-안트라센-1,4-디올 5g과 K_2CO_3 6.5g과 CH_3I 5ml과 아세톤 100ml를 넣고 4시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후 아세톤을 제거한 후 물과 에틸아세테이트로 추출한 후 THF와 헥산으로 재침전하여 목적화합물인 10-(1,4-디메톡시안트라센-2-일)-9-옥사-10-포스파페난스렌-10-옥사이드(화합물 111)을 1.5g(수율:30%)의 고체로 얻었다.

[0122] ^1H NMR(acetone- d_6): δ = 8.73(s, 1H), 8.27(q, 1H), 8.22(t, 1H), 8.07(q, 1H), 8.01(t, 1H), 7.84(s, 1H), 7.80(t, 1H), 7.67(d, 1H), 7.57(m, 1H), 7.50(m, 3H), 7.40(d, 1H), 7.30(d, 1H), 6.77(d, 1H), 4.05(s, 6H)

[0123] [실시예 111] 10-(1,4-디메톡시-7-메틸-안트라센-2-일)-9-옥사-10-포스파-페난스렌 10-옥사이드(화합물 112)의 합성



[0124]

[0125] 1,4-디히드록시-6-메틸-안트라퀴논(화합물 K)

[0126] 500ml 삼각 플라스크에 4-메틸프탈 무수물 50g과 하이드로퀴논 34g과 알루미늄 클로라이드 120g과 NaCl 24g을 넣고 250℃에서 10분간 교반시켰다. 반응이 진행되면서 빨간색 고체가 생성되었다. 열을 식힌 후 물과 HCl을 첨가하면 오렌지색 고체가 생기며 이를 여과한 후 THF와 헥산으로 재침전하여 목적화합물인 1,4-디히드록시-6-메틸-안트라퀴논(화합물 K)을 16.7g(수율:35%)의 오렌지색 고체로 얻었다.

[0127] ^1H NMR(CDCl_3): δ = 12.92(s, 1H), 12.88(s, 1H), 8.21(d, 1H), 8.11(s, 1H), 7.61(d, 1H), 7.28(s, 1H), 2.54(s, 3H)

[0128] 6-메틸-1,4-안트라퀴논(화합물 L), 7-메틸-2-(10-옥소-10H-9-옥사-10-포스파-페난스렌-10-일)-안트라센-1,4-디올(화합물 M) 및 10-(1,4-디메톡시-7-메틸-안트라센-2-일)-9-옥사-10-포스파-페난스렌 10-옥사이드(화합물 112)는 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 제조되었다.

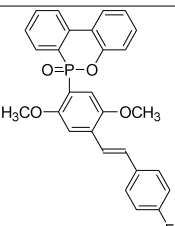
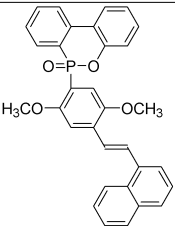
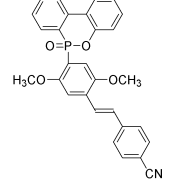
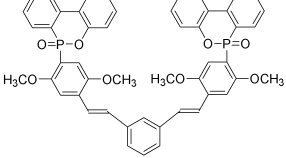
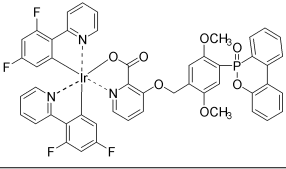
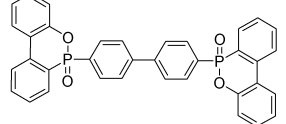
[0129] [시험예] 자외선, 광 발광 특성 시험

[0130] 본 발명에서 합성한 화합물들에 대하여 UV-vis, 광 발광(Photoluminescence, 이하 PL)값을 측정하여 표 1에 정리하였다. UV-vis의 측정은 Shimadzu UV/Vis 스펙트로 포토미터를 사용하였으며, PL의 측정은 퍼킨 엘머사의 LS55 루미네스스 스펙트로미터를 사용하였다. 측정샘플의 제조는 디클로로메탄 용액으로 제조하여 UV-vis 스펙

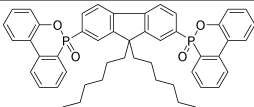
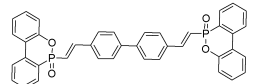
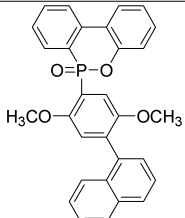
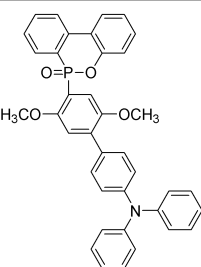
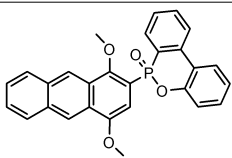
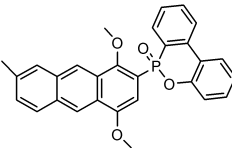
트럼을 구하고 UV-vis 피크가 극대 값을 나타내는 파장에서 PL특성을 구하였다.

[0131]

[표 1] 화합물 구조 및 UV/PL 데이터

번호	구조	분자식 (분자량)	UV(CH ₂ Cl ₂) lmax(nm)	PL(CH ₂ Cl ₂) lmax(nm)
화합물 101		C ₂₈ H ₂₂ FO ₄ P (472.12)	355	415
화합물 102		C ₃₂ H ₂₅ O ₄ P (504.15)	356	440
화합물 103		C ₂₉ H ₂₂ NO ₄ P (479.13)	368	463
화합물 104		C ₅₀ H ₄₀ O ₈ P ₂ (830.22)	353	420
화합물 105		C ₄₉ H ₃₃ F ₄ IrN ₃ O ₇ P (1075.16)	265	511
화합물 106		C ₃₆ H ₂₄ O ₄ P ₂ (582.11)	270	407

[0132]

화합물 107		$C_{49}H_{48}O_4P_2$ (762.30)	318	345
화합물 108		$C_{40}H_{28}O_4P_2$ (634.15)	270	243
화합물 109		$C_{30}H_{23}O_4P$ (478.13)	327	418
화합물 110		$C_{38}H_{30}NO_4P$ (595.19)	386	557
화합물 111		$C_{28}H_{21}O_4P$ (452.44)	257	441
화합물 112		$C_{29}H_{23}O_4P$ (466.46)	257	437

[0133]

[0134]

전기발광 특성 평가 I

[0135]

전기발광(Electroluminescence, 이하 EL)특성 시험을 위하여 가장 일반적으로 사용되는 형태인 음극, 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 전자전달층, 전자주입층, 양극으로 구성되는 유기전기발광소자를 다음과 같이 제작하였다.

[0136]

패터닝 되어있는 ITO 투명 전극 위에 막두께 60nm의 4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민 막(이하 '2-TNATA막' 이라 약칭함)을 증착하여 정공주입층을 형성하고, 이 2-TNATA막 위에 막두께 15nm의 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐막(이하 'NPD막' 이라 약칭함)을 형성하였다. 이 NPD막은 정공수송층으로서 기능한다.

[0137]

다음으로, 이 NPD막 위에 화합물 101, 화합물 103 또는 화합물 104를 막두께 30nm로 증착하여 발광층을 형성하고, 이 막상에 막두께 5nm의 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린막(이하 'BCP막' 이라 약칭함)을 증착하여 정공저지층을 형성하고, 이어서, 이 막상에 막두께 30nm의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄막(이하 'Alq막' 이라 약칭함)을 증착하여 전자주입층을 형성하였다.

[0138]

마지막으로 이 막상에 1nm의 두께로 Li/F막을 형성하고 금속 Al(막두께 200nm)를 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기 발광 소자를 제작하였다.

[0139]

전기발광 특성 평가 II

[0140]

전기발광(Electroluminescence, 이하 EL)특성 시험을 위하여 가장 일반적으로 사용되는 형태인 음극, 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 전자전달층, 전자주입층, 양극으로 구성되는 유기전기발광소자를 다음과 같이 제작하였다.

[0141]

패터닝 되어있는 ITO 투명 전극 위에 막두께 40nm의 4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민

막(이하 ‘2-TNATA막’ 이라 약칭함)을 증착하여 정공주입층을 형성하고, 이 2-TNATA막 위에 막두께 10nm의 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐막(이하 ‘NPD막’ 이라 약칭함)을 형성하였다. 이 NPD막은 정공수송층으로서 기능한다.

[0142] 다음으로, 이 NPD막 위에 화합물 112를 막두께 40nm로 증착하여 발광층을 형성하고, 이 막상에 막두께 10nm의 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린막(이하 ‘BPhen막’ 이라 약칭함)을 증착하여 정공저지층을 형성하였다.

[0143] 마지막으로 이 막상에 1nm의 두께로 Li/F막을 형성하고 금속 Al(막두께 200nm)를 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기 발광 소자를 제작하였다.

[0144] 하기 표 2에 화합물 112의 전기발광 특성을 나타내었다.

[0145] [표 2]

	Turn-on (V)	E.Q.E	효율 (cd/A)	효율 (lm/W)	색좌표 (CIE)	ELmax (nm)
화합물 112	3.4	1.56	2.06	1.13	0.16, 0.16	450

[0146]

도면의 간단한 설명

[0147] 도1은 실시예 1에서 제조된 화합물 101의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

[0148] 도2는 실시예 1에서 제조된 화합물 101을 적용한 OLED 소자의 자외선흡수(UV-vis) 및 광 발광(PL) 스펙트럼

[0149] 도3은 실시예 8에서 제조된 화합물 108을 적용한 OLED 소자의 자외선흡수(UV-vis) 및 광 발광(PL) 스펙트럼

[0150] 도4는 실시예 9에서 제조된 화합물 109을 적용한 OLED 소자의 자외선흡수(UV-vis) 및 광 발광(PL) 스펙트럼

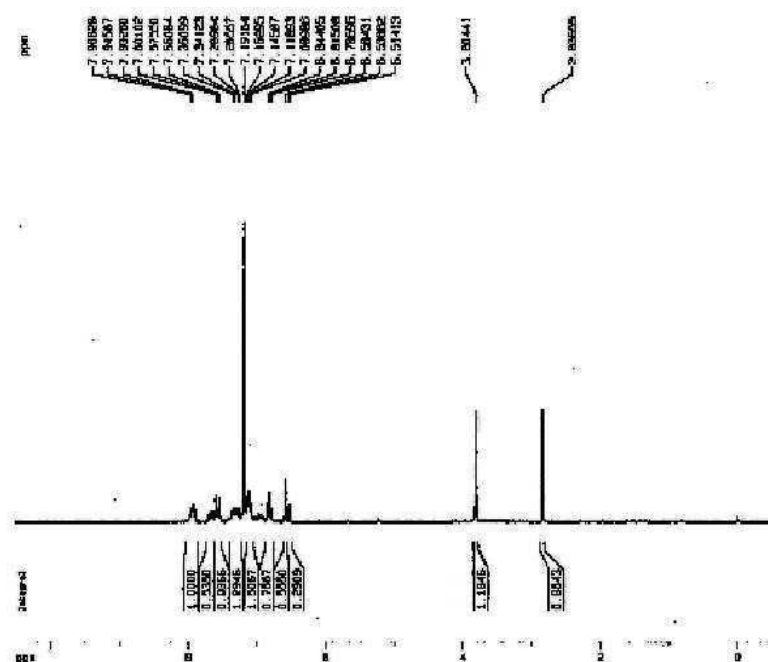
[0151] 도5는 실시예 1에서 제조된 화합물 101을 적용한 OLED 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼이다.

[0152] 도6은 실시예 8에서 제조된 화합물 108을 적용한 OLED 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼이다.

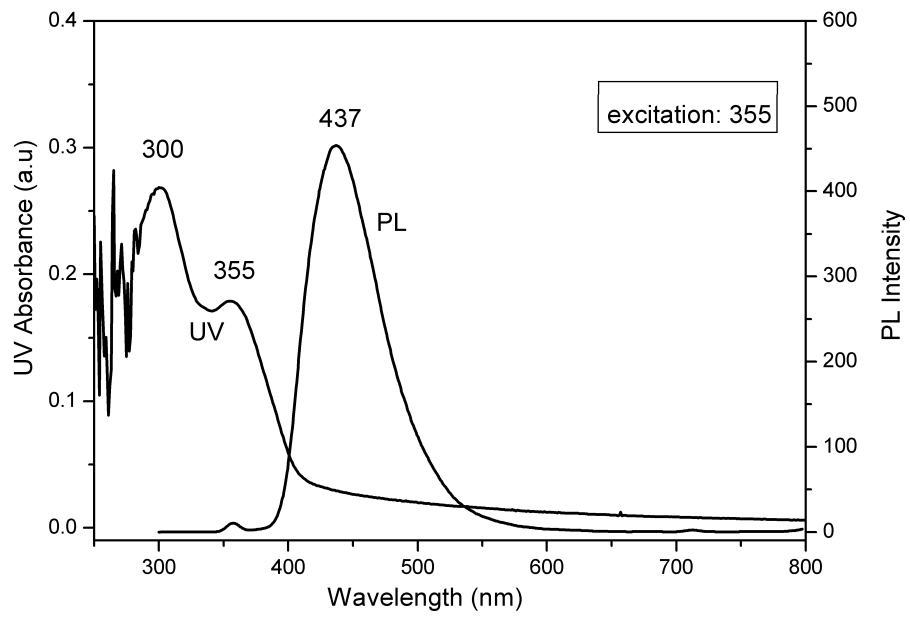
[0153] 도7은 실시예 9에서 제조된 화합물 109을 적용한 OLED 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼이다.

도면

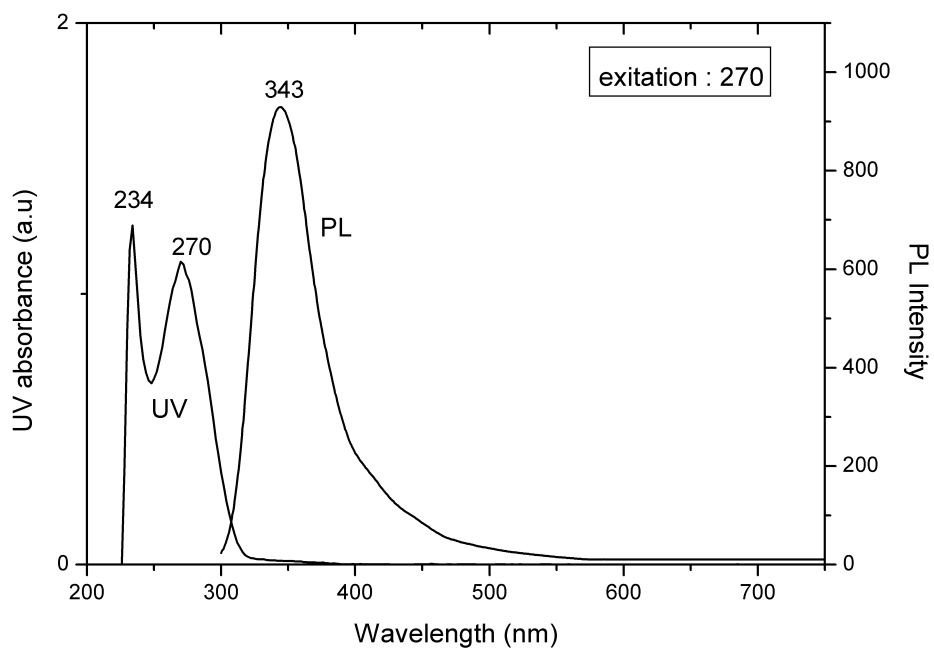
도면1



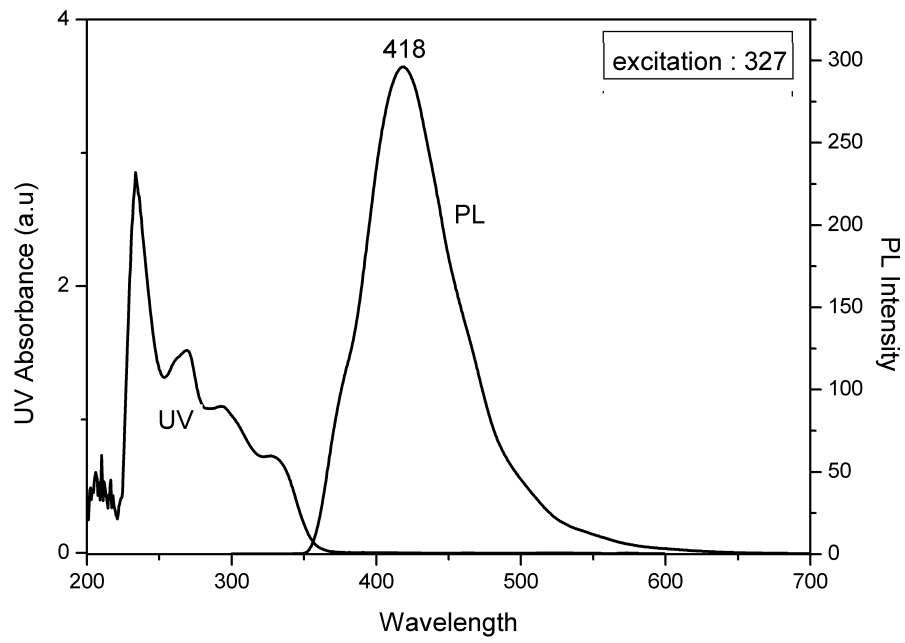
도면2



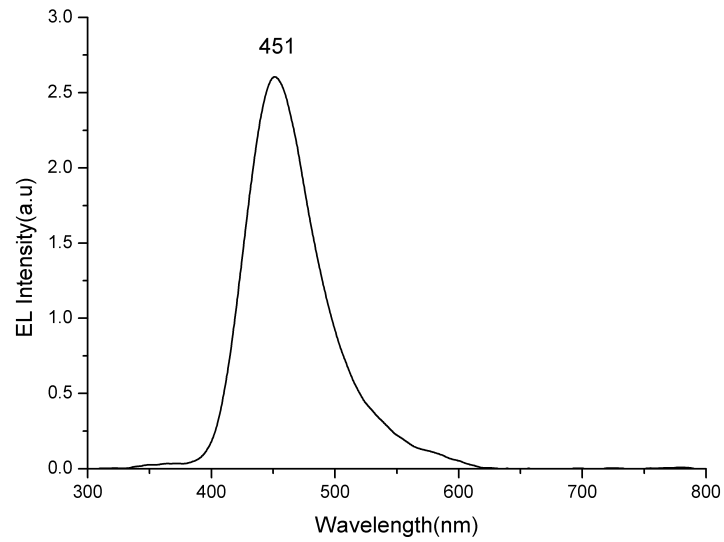
도면3



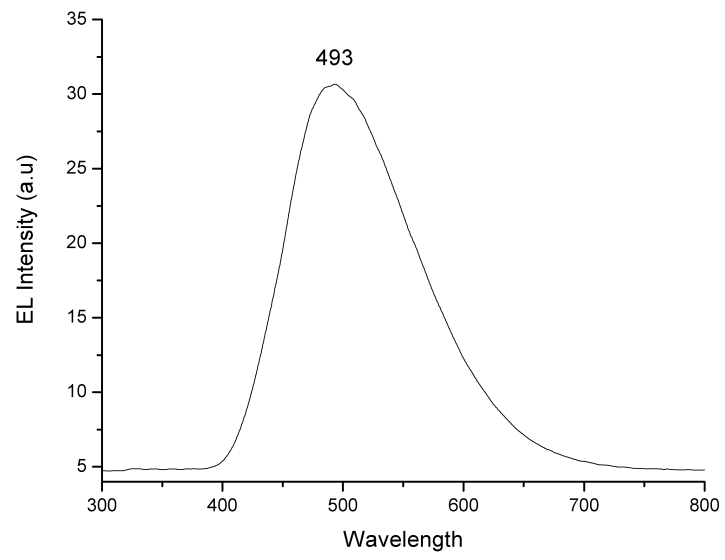
도면4



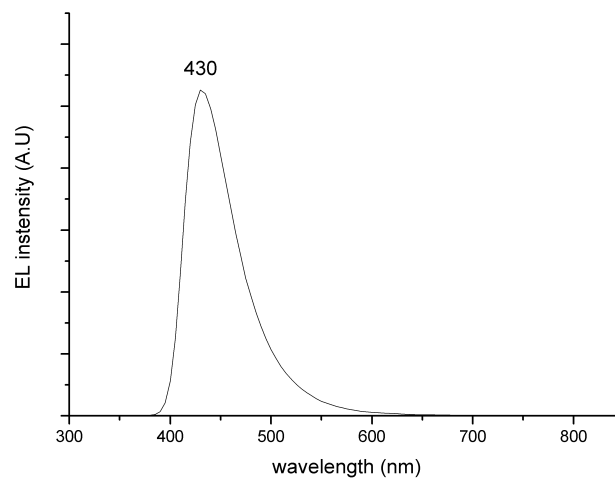
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	基于磷酸苯胺的有机发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100948811B1	公开(公告)日	2010-03-24
申请号	KR1020080031843	申请日	2008-04-04
[标]申请(专利权)人(译)	印可得株式会社		
申请(专利权)人(译)	油墨科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	油墨科技有限公司		
[标]发明人	CHUNG KWANG CHOON 정광춘 CHO HYUN NAM 조현남 PARK IK KYU 박익규 YOO JI HOON 유지훈 HYUN AE RAN 현애란 JUNG YUN HO 정윤호		
发明人	정광춘 조현남 박익규 유지훈 현애란 정윤호		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/005 C08G61/12 H01L51/5048 C08G2261/5222 C07F9/657172 H01L51/0094 C09K2211/1096 C07F15/0033 C09K11/06 C08G2261/3422 C08G2261/226 C08G2261 /344 C07F9/657181 H01L51/0059 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0052 H01L51/0085 H01L51/5016		
代理人(译)	金正日关 昌熙园		
优先权	1020070033521 2007-04-05 KR		
其他公开文献	KR1020080091036A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有优异发光性能的由下式 (1) 表示的基于磷杂萘的有机发光化合物和使用其的有机电致发光器件 (OLED) 。 [化学式1]

