



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0064222
(43) 공개일자 2011년06월15일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0120722

(22) 출원일자 2009년12월07일

심사청구일자 2009년12월07일

(71) 출원인

(주)씨에스엘솔라

경기도 성남시 중원구 상대원동 66-1 이노트리아
파트형공장7층

(72) 발명자

안중복

서울특별시 도봉구 창2동 809번지 금용아파트
101-1301

진성민

경기도 광주시 회덕동 295-3번지 벽산블루밍아파
트 104-804

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

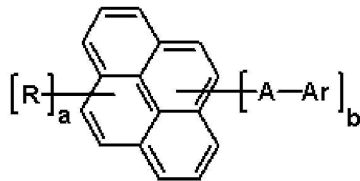
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 유기발광화합물 및 이를 구비한 유기발광소자

(57) 요약

하기 화학식 I로 표시되는 화합물 및 이를 구비한 유기발광소자가 제시된다.

<화학식 I>



상기 화학식 I에서, R, A, Ar, a 및 b는 발명의 상세한 설명을 참조한다.

대표도 - 도1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

이재성

경기도 수원시 장안구 조원동 한일아파트 126-303

한근희

경기도 광명시 광명4동 한진아파트 109-1305

박노길

경기도 용인시 기흥구 동백동 호수마을 휴먼시아아파트 1506-1102

김복영

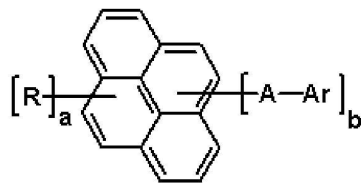
경기도 용인시 수지구 상현동 상현마을 831번지 쌍용2차 218-601

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 유기발광화합물:

<화학식 I>



상기 화학식 I에서,

R이 수소 또는 중수소이며;

A가 공유결합, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴렌기이며;

Ar가 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴기, 또는 -N(Z₁)(Z₂)이며, 상기 Z₁ 및 Z₂가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기이며;

a는 0 내지 9의 정수이며, b는 1 내지 10의 정수이며, a+b=10이며;

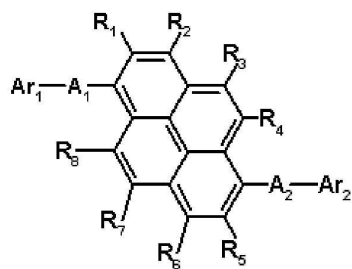
a가 2 이상이면, R이 서로 다를 수 있으며, b가 2 이상이면 A-Ar이 서로 다를 수 있으며;

단, R, A, 및 Ar₁ 중 하나 이상이 중수소를 포함한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 II로 표시되는 것을 특징으로하는 유기발광화합물:

<화학식 II>



상기 화학식 II에서,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, 및 R₈이 서로 독립적으로 수소 또는 중수소이며;

A₁ 및 A₂가 서로 독립적으로 공유결합, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴렌기이며;

Ar₁ 및 Ar₂가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴기, 또는 -N(Z₁)(Z₂)이며, 상기 Z₁ 및 Z₂가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기이며;

단, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, A₁, A₂, Ar₁ 및 Ar₂ 중에서 하나 이상이 중수소를 포함한다.

청구항 3

제 1 항 있어서, 상기 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 알킬기, 아릴기, 및 헤테로아릴기의 치환기가 서로 독립적으로 중수소; C_1-C_{50} 알킬기; 비치환 또는 C_1-C_{50} 알킬기로 치환된 C_6-C_{50} 아릴기; 및 비치환 또는 C_1-C_{50} 알킬기로 치환된 C_2-C_{50} 헤테로아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 A_1 및 A_2 가 서로 독립적으로 공유결합, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸레닐렌기, 안트릴렌기, 플루오레닐렌기, 피리딜렌기(pyridylene), 트리아지닐렌기, 트리아졸릴렌기, 9,9-디메틸플루오레닐렌기, 인데노플루오레닐렌기, 6,6,12,12-테트라메틸-인데노[1,2-b]플루오레닐렌기, 카르바졸릴렌기, 아크리디닐렌기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광화합물:

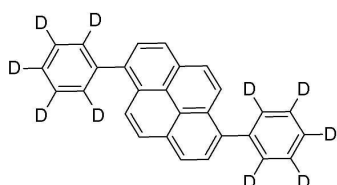
청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 Ar_1 및 Ar_2 가 서로 독립적으로 페닐기, 비페닐기, 인데닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 실라플루오레닐기, 플루오란세닐기, 인데노플루오레닐기, 비스플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조티오펜기, 벤조디티오펜기, 티오펜기, 티에노티오펜기(thienothiophenyl), 디티에노티오펜기, 인돌릴기, 푸리릴기, 벤조이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 티아졸로티아졸릴기(thiazolothiazoly), 벤조티아졸릴기, 트리아지닐기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리다질기, 피리미딜기, 피라질기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 디(C_6-C_{50} 아릴)아미노기, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광화합물.

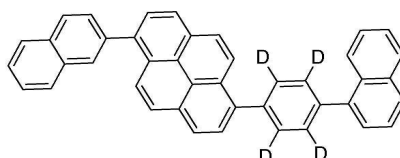
청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 1 내지 30으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기발광화합물:

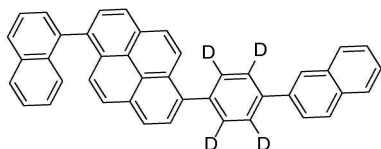
<화학식 1>



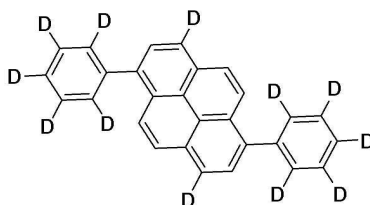
<화학식 2>



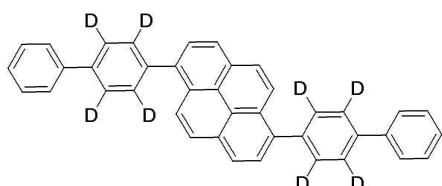
<화학식 3>



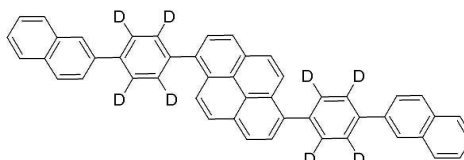
<화학식 4>



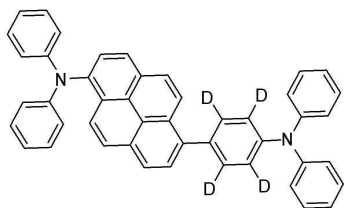
<화학식 5>



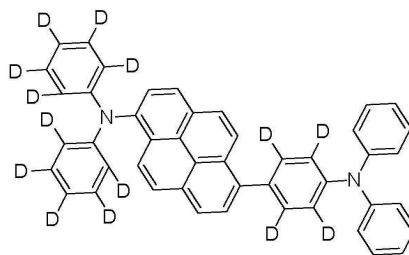
<화학식 6>



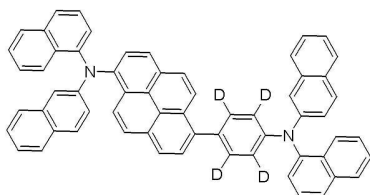
<화학식 7>



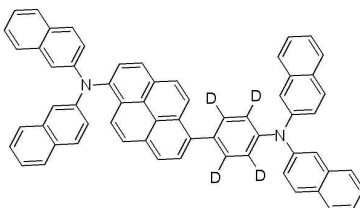
<화학식 8>



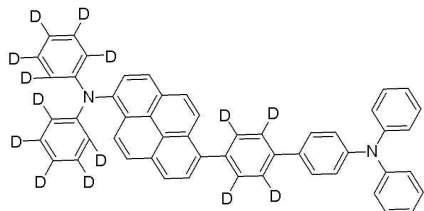
<화학식 9>



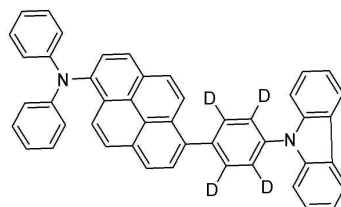
<화학식 10>



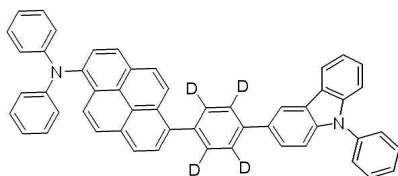
<화학식 11>



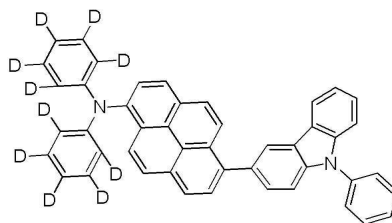
<화학식 12>



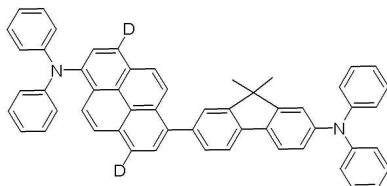
<화학식 13>



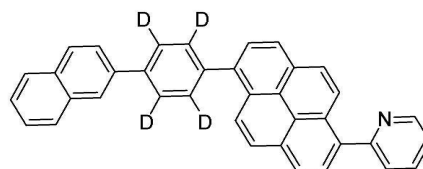
<화학식 14>



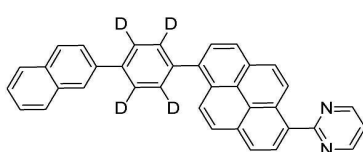
<화학식 15>



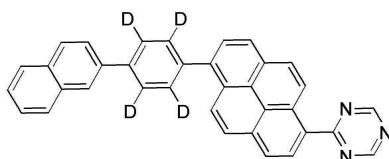
<화학식 16>



<화학식 17>



<화학식 18>

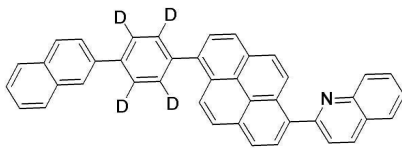


<화학식 19>

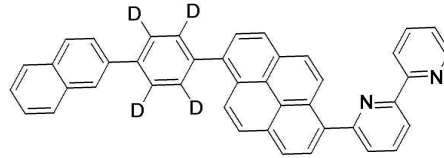


<화학식 20>

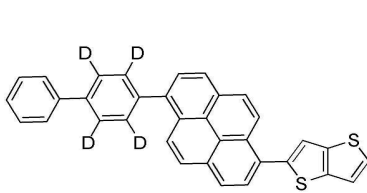




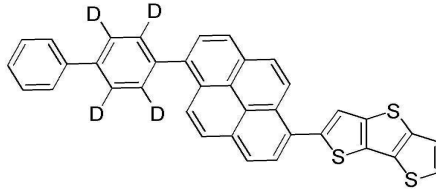
<화학식 21>



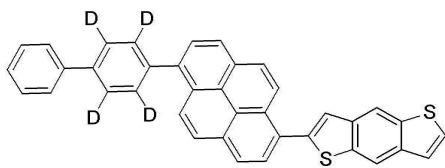
<화학식 22>



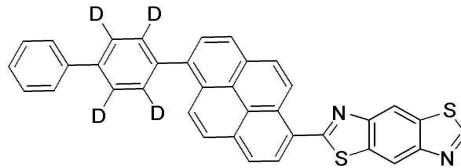
<화학식 23>



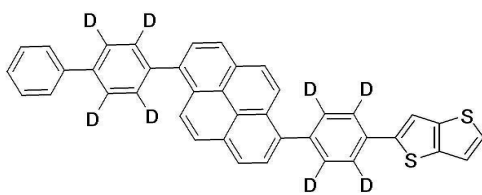
<화학식 24>



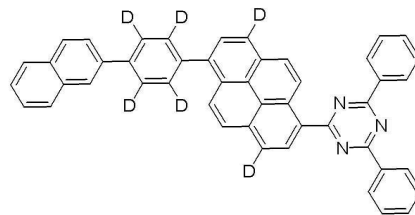
<화학식 25>



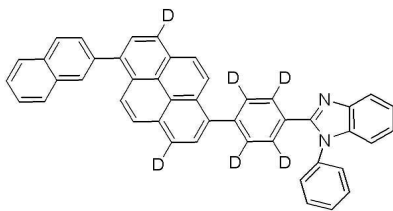
<화학식 26>



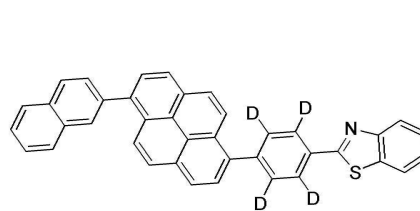
<화학식 27>



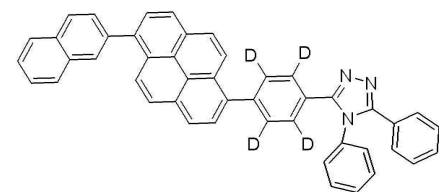
<화학식 28>



<화학식 29>



<화학식 30>



청구항 7

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기발광소자로
서, 상기 유기막이 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는
유기발광소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 유기발광화합물 및 이를 구비한 유기발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광소자 적용시, 우수한 발광 효율 및 발광 휘도를 구현할 수 있는 유기발광화합물과 상기 화합물을 포함한 유기막을 채용한 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가진다. 상기 발광 소자는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기발광소자(Organic Light Emitting Device : OLED)로 구분된다. 유기 발광소자는 무기 발광 소자에 비하여 높은 휘도, 낮은 구동전압, 짧은 응답속도 등의 물성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구의 대상이 된다.

[0003] 상기 유기발광소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조를 가질 수 있다.

[0004] 발광 효율이 높고 작동 수명이 긴 유기발광소자가 구현되기 위해서 고성능의 유기발광화합물이 중요시된다. 풀 컬러(full color) 디스플레이를 구현하기 위하여 청색 발광이 필요하다.

[0005] 따라서, 발광 휘도, 발광 효율 및 구동전압이 우수한 청색발광물질이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

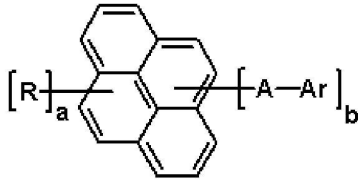
[0006] 첫번째 기술적 과제는 새로운 유기발광화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 두 번째 기술적 과제는 발광 효율, 발광 휘도 및 구동전압이 향상된 유기발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 한 측면에 따라 하기 화학식 I로 표시되는 유기발광 화합물이 제공된다.

[0009] <화학식 I>



[0010]

[0011] 상기 화학식 I에서,

[0012] R이 수소 또는 중수소이며;

[0013] A가 공유결합, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴렌기이며;

[0014] Ar이 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴기, 또는 -N(Z₁)(Z₂)이며, 상기 Z₁ 및 Z₂가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기이며;

[0015] a는 0 내지 9의 정수이며, b는 1 내지 10의 정수이며, a+b=10이며;

[0016] a가 2 이상이면, R이 서로 다를 수 있으며, b가 2 이상이면 A-Ar이 서로 다를 수 있으며;

[0017] 단, R, A, 및 Ar 중 하나 이상이 중수소를 포함한다.

[0018] 다른 한 측면에 따라, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 유기발광화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

효 과

[0019] 한 측면에 따른 새로운 유기발광화합물을 구비한 유기발광소자는 발광효율, 발광휘도 및 구동전압이 향상된다.

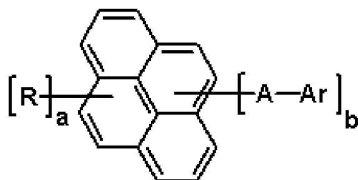
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서 예시적인 하나 이상의 구현예에 따른 유기발광화합물 및 이를 구비한 유기발광소자에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[0021] 본 명세서에서 유기발광화합물은 유기발광소자에 사용되는 화합물이라는 의미로서 반드시 발광이 가능한 화합물로 그 범위가 한정되지 않으며, 그 적용 범위에 유기 발광층에 한정되지 않고, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층 및 전자수송층 등 유기발광소자를 구성하는 어느 층에나 모두 사용될 수 있다.

[0022] 일 구현예에 따른 유기발광화합물은, 하기 화학식 I로 표시된다:

[0023] <화학식 I>



[0024]

[0025] 상기 화학식 I에서,

[0026] R이 수소 또는 중수소이며; A가 공유결합, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴렌기이며; Ar가 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴기, 또는 -N(Z₁)(Z₂)이며, 상기 Z₁ 및 Z₂가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기이며; a는 0 내지 9의 정수이며, b는 1 내지 10의 정수이

며, $a+b=10$ 이며; a 가 2 이상이면, 복수의 R 이 서로 다를 수 있으며, b 가 2 이상이면 복수의 $A-Ar$ 이 서로 다를 수 있으며; 단, R , A , 및 Ar_1 중 하나 이상이 중수소를 포함한다.

[0027] 상기 화학식 I로 표시되는 화합물은 유기발광소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 이루는 물질로 적합하다. 상기 화학식 I의 화합물은 유기발광소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층, 정공수송층 또는 전자수송층에 사용되기 적합하며 호스트 재료뿐만 아니라 도판트 재료로서도 사용될 수 있다.

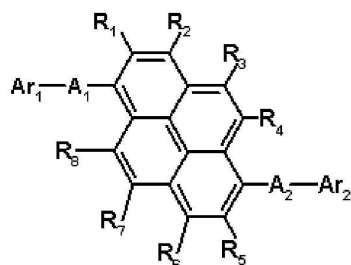
[0028] 상기 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 상기 아릴기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다.

[0029] 상기 아릴렌기는 아릴기의 2가 그룹에 해당하며, 헤테로아릴렌기는 헤테로아릴기의 2가 그룹에 해당한다.

[0030] 상기 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 알킬기, 아릴기, 및 헤테로아릴기가 치환될 경우 이들의 치환기는 서로 독립적으로 중수소; C_1-C_{50} 알킬기; 비치환 또는 C_1-C_{50} 알킬기 로 치환된 C_6-C_{50} 아릴기; 및 비치환 또는 C_1-C_{50} 알킬기로 치환된 C_2-C_{50} 헤테로아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0031] 구체적으로, 상기 화학식 I로 표시되는 화합물 I은 하기 화학식 II로 표시될 수 있다.

[0032] <화학식 II>



[0033]

[0034] 상기 화학식 II에서,

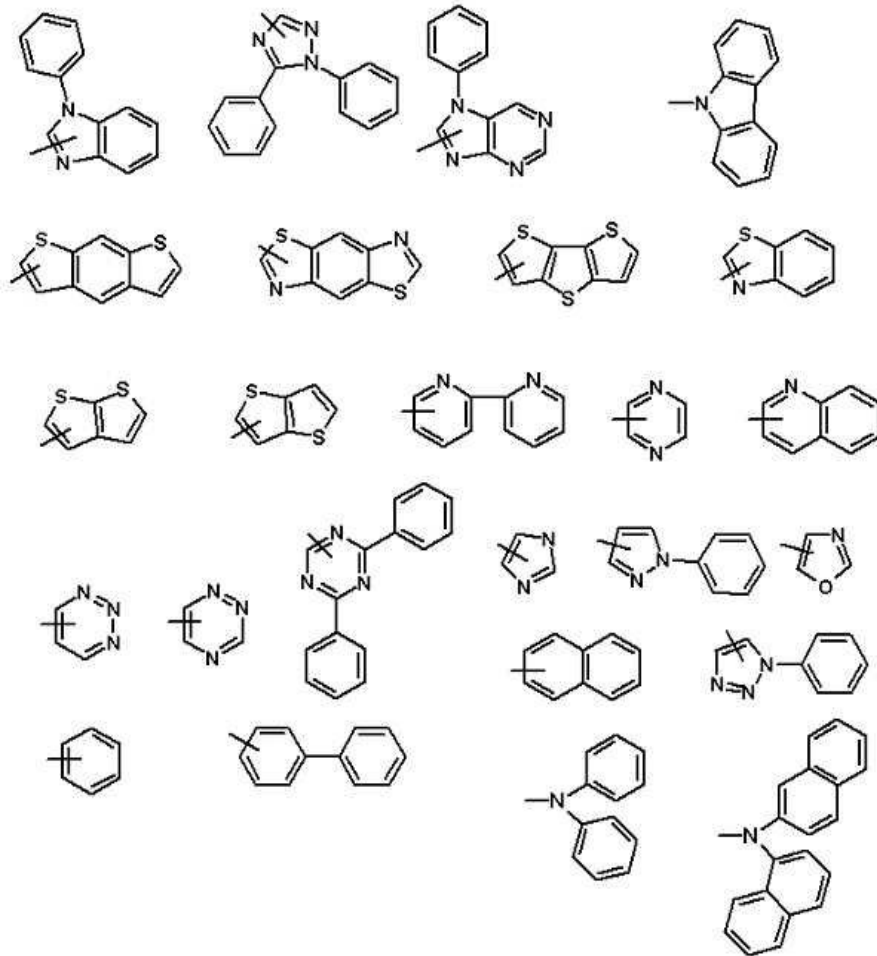
[0035] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 이 서로 독립적으로 수소 또는 중수소이며; A_1 및 A_2 가 서로 독립적으로 공유결합, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{50} 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50} 헤테로아릴렌기이며; Ar_1 및 Ar_2 가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 또는 $-N(Z_1)(Z_2)$ 이며, 상기 Z_1 및 Z_2 가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{50} 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50} 헤테로아릴기이며; 단, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , A_1 , A_2 , Ar_1 및 Ar_2 중에서 하나 이상이 중수소를 포함한다.

[0036] 보다 구체적으로, 상기 A_1 및 A_2 는 서로 독립적으로 공유결합, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸레닐렌기, 안트릴렌기, 플루오레닐렌기, 피리딜렌기(pyridylene), 트리아지닐렌기, 트리아졸릴렌기, 9,9-디메틸플루오레닐렌기, 인데노플루오레닐렌기, 6,6,12,12-테트라메틸-인데노[1,2-b]플루오레닐렌기, 카르바졸릴렌기, 아크리디닐렌기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열된 그룹들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 그룹을 가리키는 것이다. 예를 들어, 상기 나열된 그룹들이 1 이상의 중수소, 페닐기, 나프틸기 등으로 치환될 수 있다.

[0037] 또한, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 페닐기, 비페닐기, 인데닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 실라플루오레닐기, 플루오란세닐기, 인데노플루오레닐기, 비스플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조티오펜기, 벤조디티오펜기, 티오펜기, 티에노티오펜기(thienothiophenyl), 디티에노티오펜기, 인돌릴기, 푸리닐기, 벤조이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 티아졸로티아졸릴기(thiazolothiazolyl), 벤조티아졸릴기, 트리아지닐기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리다질기, 피리미딜기, 피라질기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 디(C_6-C_{50} 아릴)아미노기,

및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 그룹들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 그룹을 가리키는 것이다. 예를 들어, 상기 나열된 그룹들이 1 이상의 중수소, 페닐기, 나프틸기 등으로 치환될 수 있다.

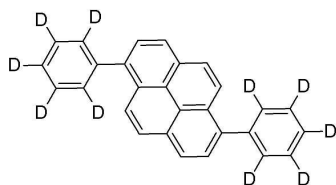
[0038] 예를 들어, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 하기 구조들 중에서 선택될 수 있다.



[0039]

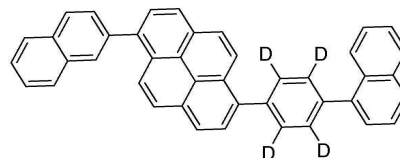
[0040] 보다 상세하게는, 상기 유기발광화합물은 하기 화학식 1 내지 30의 구조를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

[0041] <화학식 1>

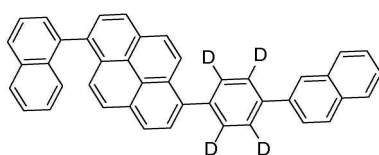


[0042]

<화학식 2>

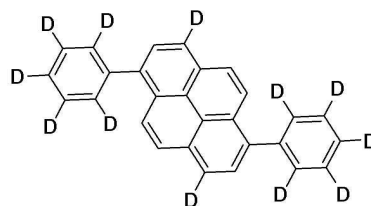


[0043] <화학식 3>



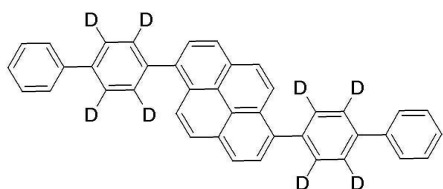
[0044]

<화학식 4>



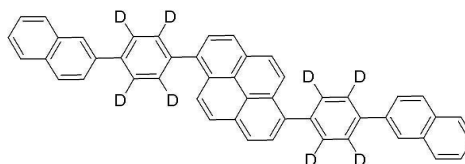
[0045] <화학식 5>

<화학식 6>

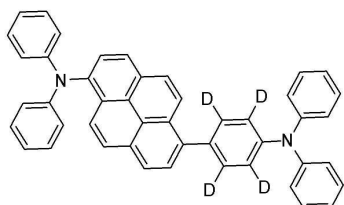


[0046]

[0047] <화학식 7>

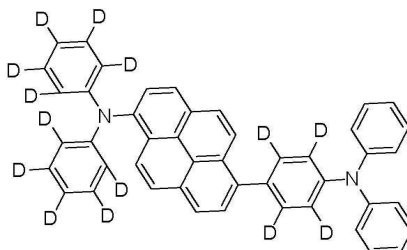


<화학식 8>

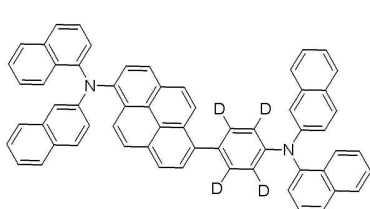


[0048]

[0049] <화학식 9>

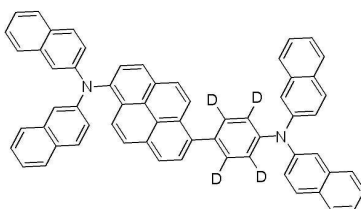


<화학식 10>

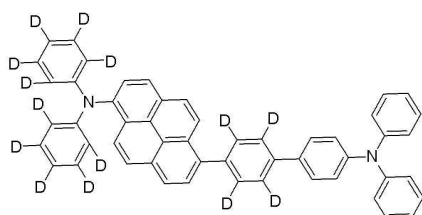


[0050]

[0051] <화학식 11>

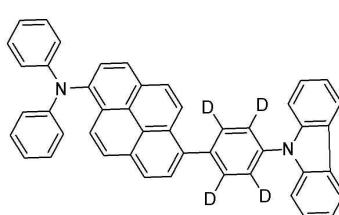


<화학식 12>

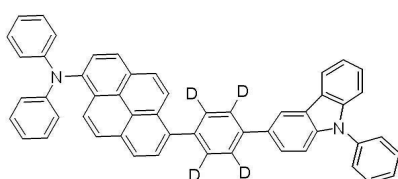


[0052]

[0053] <화학식 13>

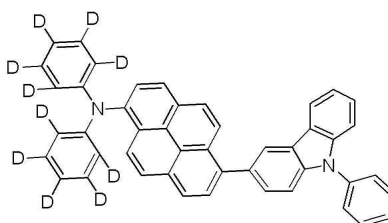


<화학식 14>

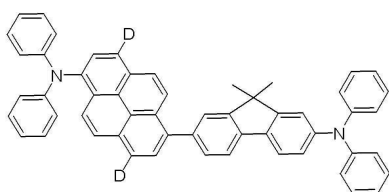


[0054]

[0055] <화학식 15>

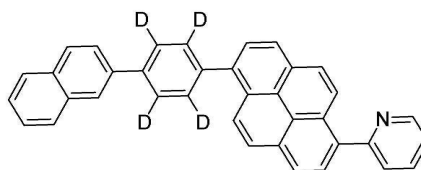


<화학식 16>

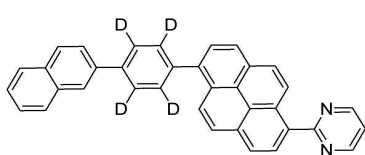


[0056]

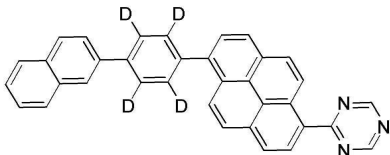
[0057] <화학식 17>



<화학식 18>

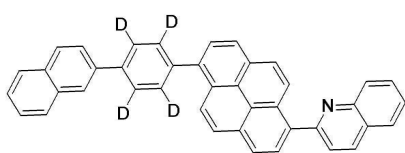


[0058]

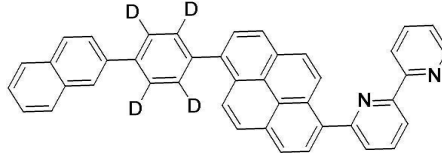


[0059] <화학식 19>

<화학식 20>

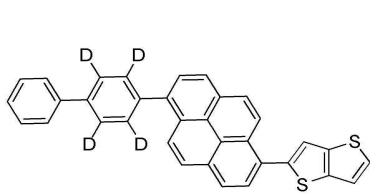


[0060]

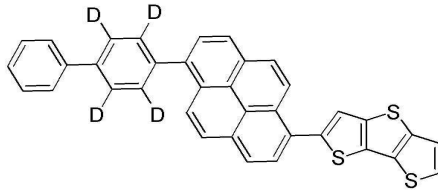


[0061] <화학식 21>

<화학식 22>

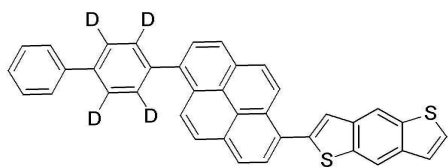


[0062]

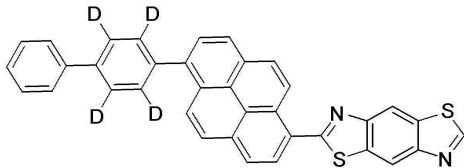


[0063] <화학식 23>

<화학식 24>

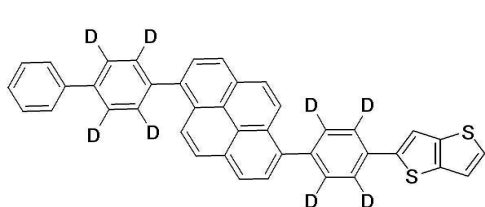


[0064]

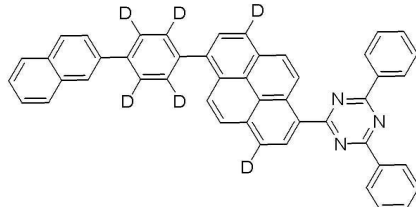


[0065] <화학식 25>

<화학식 26>

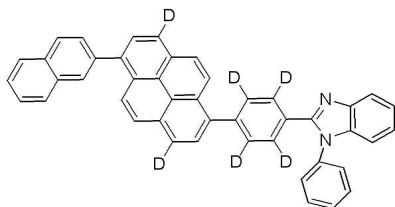


[0066]

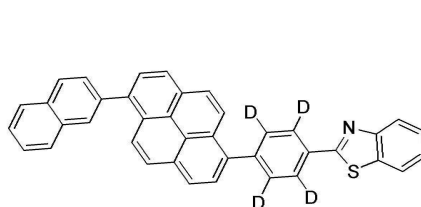


[0067] <화학식 27>

<화학식 28>

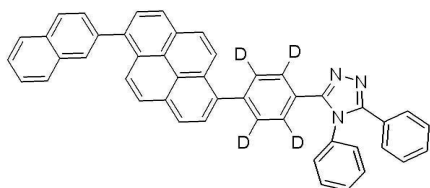


[0068]

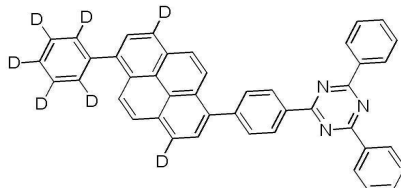


[0069] <화학식 29>

<화학식 30>



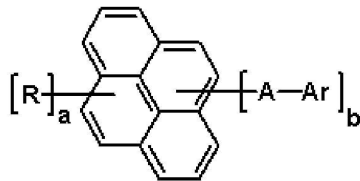
[0070]



[0071] 상기 화학식 I로 표시되는 유기발광화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

[0072] 다른 일 구현예에 따른 유기발광소자는, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제 1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하며, 상기 유기막이 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함한다.

[0073] <화학식 I>



[0074]

[0075] 상기 화학식 I에서,

[0076] R이 수소 또는 중수소이며; A가 공유결합, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헥테로아틸렌기이며; Ar가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아틸기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀헥테로아틸기, 또는 -N(Z₁)(Z₂)이며, 상기 Z₁ 및 Z₂가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아틸기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헥테로아틸기이며; a는 0 내지 9의 정수이며, b는 1 내지 10의 정수이며, a+b=10이며; a가 2 이상이면, 복수의 R이 서로 다를 수 있으며, b가 2 이상이면 복수의 A-Ar이 서로 다를 수 있으며; 단, R, A, 및 Ar₁ 중 하나 이상이 중수소를 포함한다.

[0077] 상기 화학식 I의 화합물은 유기발광소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층 또는 전자수송층에 사용되기 적합하다.

[0078] 또 다른 일구현예에 따른 유기발광소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0079] 보다 구체적으로, 상기 유기발광소자의 구현예는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0080] 상기 유기발광소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다. 또한, 상기 화학식 I로 표시되는 화합물은 발광층에서 형광호스트, 형광 도펀트, 인광호스트 또는 인광도판트로 사용될 수 있다.

[0081] 또 다른 일구현예에 따른 유기발광소자의 제조방법을 도 1c에 도시된 유기발광소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.

[0082] 먼저, 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 배치하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기발광소자에서 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 사용할 수 있다.

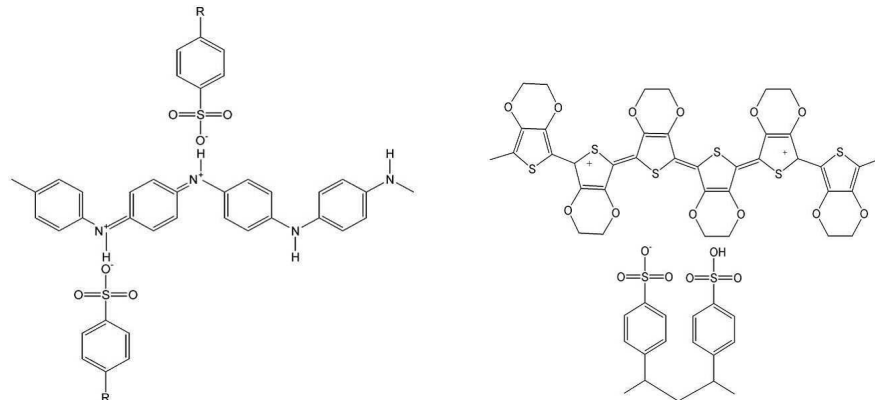
[0083] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

[0084] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목

적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 100Å 내지 10 μ m 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0085] 스핀코팅법에 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℃ 내지 200℃의 온도 범위 에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0086] 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같이 화학식 I로 표시되는 화합물일 수 있다. 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-MTDATA, m-MTDAPB, 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-(2-naphtyl)-N-phenylamino)triphenylamine:4,4',4"-트리스(N-(나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민), DNTPD(4,4'-bis-(N-{4-[N'-(3-methylphenyl)-N'-phenylamino]phenyl}-N-phenylamino)biphenyl}, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오편)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



[0087]

[0088] PANI/DBSA

PEDOT/PSS

[0089] 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

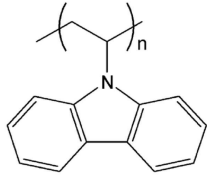
[0090] 다음으로, 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0091] 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같이 화학식 I의 화합물을 포함할 수 있다. 다르게는, 예를 들어, N-페닐 카르바졸, 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.

[0092] 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 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.

[0093] 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0094] 상기 발광층은 전술한 바와 같이 상기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 I의 화합물에 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료와 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 I의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminium) 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.



[0095]

[0096] PVK

[0097] 도펀트 재료의 경우, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다. MQD(N-methylquinacridone), 쿠마린(Coumarine)유도체 등도 사용할 수 있다. 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

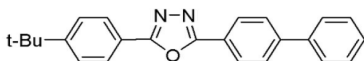
[0098] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0099] 발광층에 발광 화합물이 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 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, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.

[0100] 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.

[0101] 상기 정공저지층이 생략될 경우 도 1a에 도시된 구조를 가지는 유기발광소자가 얻어진다.

[0102] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 예를 들어, 상기 화학식 I의 화합물이 전자수송층에 사용될 수 있다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



[0103]

[0104] PBD

[0105] 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.

[0106] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

[0107] 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이

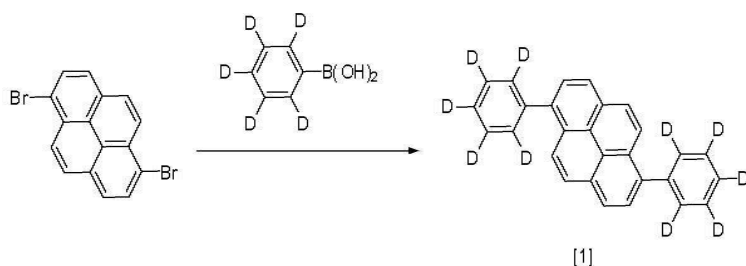
용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0108] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0109] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성에 사용되는 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 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.

[0110] 이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0111] [합성예 1] 화합물 [1]의 합성



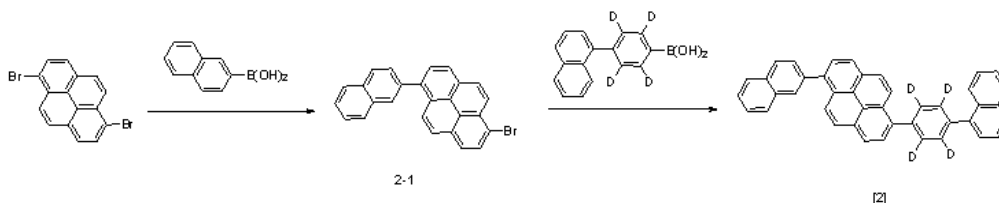
[0112]

[0113] 250ml 둥근바닥플라스크에 1,6-디브로모파이렌 10g(27.77mmol), (디-5) 페닐보론산 8.82g(69.44mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 1.6g(1.388mmol), 2몰-탄산나트륨 수용액 15ml, 및 톨루엔 150mL를 투입한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 환류교반하였다. 반응이 종료된 후, 상온에서 메탄올을 가하여 반응액을 결정화시켰다. 결정화된 고체를 여과한 후, 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 화합물 [1] 5.7g(56%)을 수득하였다.

[0114] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.65~7.73(m, 4H), 8.01~8.09(m, 4H)

[0115] MS/FAB : 364(M^+)

[0116] [합성예 2] 화합물 [2]의 합성



[0117]

[0118] 중간체 화합물[2-1]의 합성단계

[0119] 합성예 1과 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌 10g(27.77mmol), 2-나프탈렌 보론산을 사용하여 중간체 화합물 [2-1] 5.0g(12.27mmol)을 제조하였다.

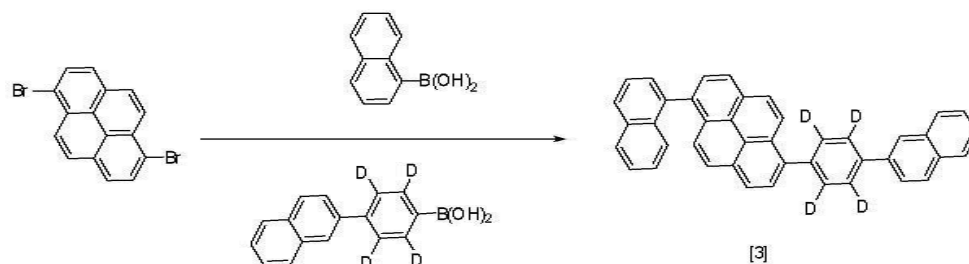
[0120] 화합물 [2]의 합성단계

[0121] 중간체 화합물[2-1] 5.0g(12.27mmol), 2,3,5,6-테트라중수소-4-(나프탈렌-1-일)페닐 보론산 3.71g(14.72mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 283mg(0.245mmol), 2몰-탄산나트륨 수용액 20ml, 및 톨루엔 150ml를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응 종료 후, 반응액을 상온으로 냉각한 후, 메탄올을 가하여 결정화시켰다. 결정화된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [2] 3.8g(58%)을 수득하였다

[0122] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.50~7.62(m, 6H), 7.70~7.78(m, 5H), 7.90~8.20(m, 9H), 8.40~8.45(m, 2H)

[0123] MS/FAB : $534(\text{M}^+)$

[0124] [합성예 3] 화합물 [3]의 합성



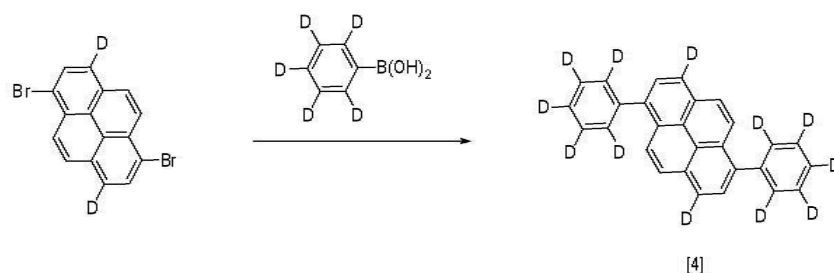
[0125]

[0126] 합성예 2와 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌 10g(27.77mmol), 1-나프탈렌 보론산 및 2,3,5,6-테트라중소수-4-(나프탈렌-2-일)페닐 보론산을 사용하여 목적화합물 [3] 4.9g(2단계 수율33%)을 수득하였다

[0127] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.51~7.61(m, 6H), 7.70~7.80(m, 5H), 7.95~8.18(m, 9H), 8.38~8.43(m, 2H)

[0128] MS/FAB : $534(\text{M}^+)$

[0129] [합성예 4] 화합물 [4]의 합성



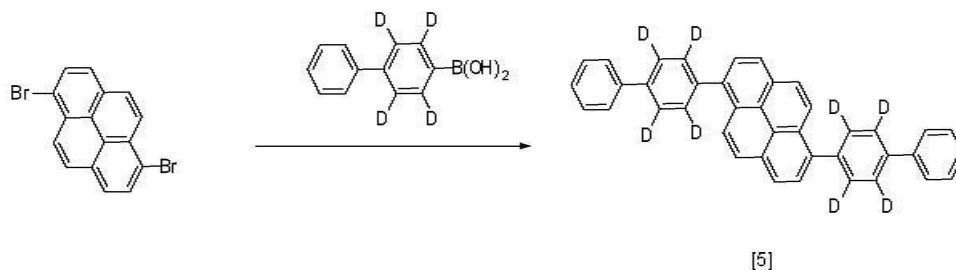
[0130]

[0131] 합성예 1과 동일한 방법으로 1,6-디브로모-3,8-디중수소-파이렌 10g(27.62mmol), (펜타중수소)페닐보론산 8.77g(69.05mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 1.59g(1.381mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 20ml, 및 톨루엔 120ml를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [4] 6.1g(60%)을 수득하였다.

[0132] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.70~7.75(m, 4H), 8.05(s, 2H)

[0133] MS/FAB : $366(\text{M}^+)$

[0134] [합성예 5] 화합물 [5]의 합성



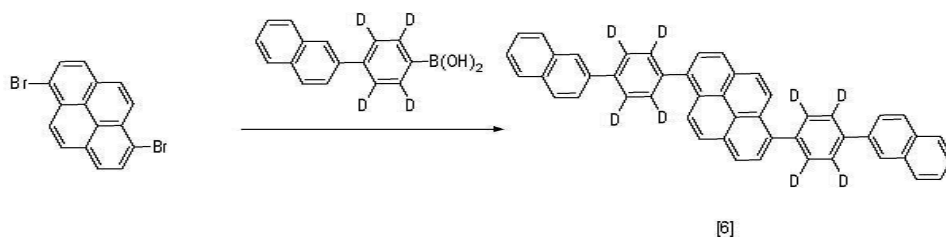
[0135]

[0136] 합성예 1과 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌 10g(27.77mmol), 4-페닐-2,3,5,6-테트라중수소페닐보론산 14.0g(69.44mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐 1.6g(1.388mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 25ml, 및 톨루엔 150ml를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [5] 5.8g(41%)을 수득하였다.

[0137] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.41~7.56(m, 10H), 7.71~7.75(m, 4H), 8.01~8.09(m, 4H)

[0138] MS/FAB : 514(M⁺)

[0139] [합성예 6] 화합물 [6]의 합성



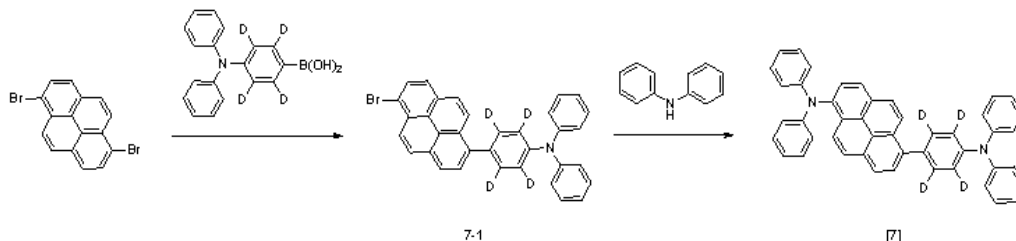
[0140]

[0141] 합성예 1과 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌 5.0g(13.89mmol), 4-(나프탈렌-2-일)-2,3,5,6-테트라중수소페닐보론산 8.75g(34.72mmol), 테트라키스 (트리페닐포스핀)팔라듐 802mg(0.695mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 30ml, 및 톨루엔 140ml를 사용하여 노란색고체의 목적화합물 [6] 4.5g(53%)을 수득하였다.

[0142] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.51~7.60(m, 6H), 7.65~7.73(m, 6H), 7.96~8.09(m, 10H)

[0143] MS/FAB : 614(M⁺)

[0144] [합성예 7] 화합물 [7]의 합성



[0145]

[0146] 중간체 화합물 [7-1]의 합성단계

[0147] 합성예 2와 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌 10g(27.77mmol), 4-(디페닐아미노)-2,3,5,6-테트라중수소-페닐보론산을 사용하여 중간체화합물 [7-1] 5.0g(9.46mmol)을 제조하였다.

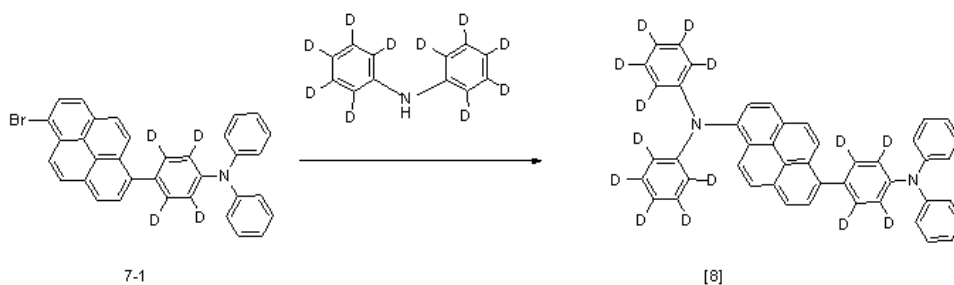
[0148] 화합물 [7]의 합성단계

[0149] 중간체화합물 [7-1] 5.0g(9.46mmol), 디페닐아민 1.92g(11.35mmol), 및 톨루엔 100mL를 250mL 둥근바닥플라스크에 투입한 후, 질소분위기에서 팔라듐아세테이트(II) 42mg (0.189mmol), 소듐-tert-부톡사이드 3.66g (38.04mmol), 및 tert부틸포스핀(50% 톨루엔 용액) 0.18mL (0.378mmol)을 첨가하여 8시간 동안 120℃에서 환류 교반시켰다. . 반응이 종료된 후, 반응액을 상온으로 냉각시켜 메탄올을 적가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후, 상온에서 진공 건조시켜 미색고체의 목적화합물[7] 3.5g(60%)을 수득하였다.

[0150] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.02~7.31(m, 21H), 7.60~7.71(m, 5H), 8.05(m, 2H)

[0151] MS/FAB : 616(M⁺)

[0152] [합성예 8] 화합물 [8]의 합성



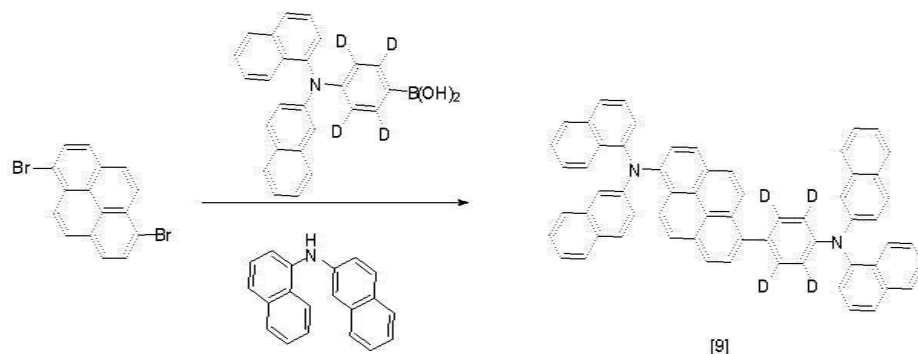
[0153]

[0154] 합성예 7과 동일한 방법으로 중간체화합물 [7-1] 5.0g(9.46mmol), 디(펜타중수소페닐)아민 2.03g(11.35mmol), 팔라듐아세테이트(II) 42mg (0.189mmol), 소듐-tert-부톡사이드 3.66g (38.04mmol) 및 tert-부틸포스핀(50% 톨루엔 용액) 0.18mL (0.378mmol)을 사용하여 미색고체의 목적화합물[8] 3.9g(66%)을 수득하였다.

[0155] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.00~7.29(m, 11H), 7.65~7.75(m, 5H), 8.03~8.06(m, 2H)

[0156] MS/FAB : 626(M^+)

[0157] [합성예 9] 화합물 [9]의 합성



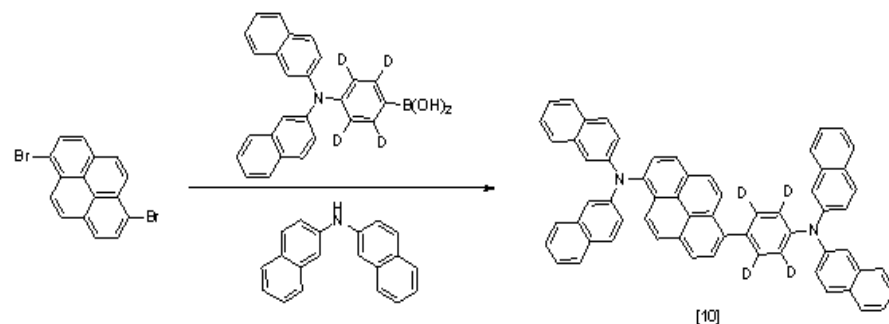
[0158]

[0159] 합성예 7과 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌, 4-(나프탈렌-1-일(나프탈렌-2-일)아미노)(2,3,5,6-테트라중수소)페닐보론산, N-(나프탈렌-2-일)나프탈렌-1-아민을 사용하여 목적화합물 [9] 3.0g을 수득하였다.

[0160] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.02(m, 3H), 7.35~7.41(m, 4H), 7.51~7.65(m, 11H), 7.75~7.81(m, 12H), 8.05~8.15(m, 6H)

[0161] MS/FAB : 817(M^+)

[0162] [합성예 10] 화합물 [10]의 합성



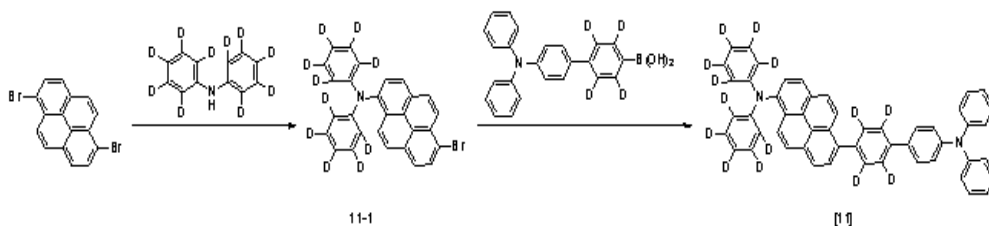
[0163]

[0164] 합성예 7과 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌, 4-(디나프탈렌-2-일아미노)(2,3,5,6-테트라중수소)페닐보론산, 및 디나프탈렌-2-일아민을 사용하여 목적화합물 [10] 3.8g을 수득하였다.

[0165] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.01(d, 1H), 7.35(m, 4H), 7.45~7.55(m, 8H), 7.65(d, 1H), 7.75~7.90(m, 20H), 8.06(m, 2H)

[0166] MS/FAB : 817(M^+)

[0167] [합성예 11] 화합물 [11]의 합성



[0168]

[0169] 중간체 화합물[11-1]의 합성단계

[0170] 합성예 7과 동일한 방법으로 디(2,3,4,5,6-테트라중수소-페닐)아민을 사용하여 중간체 화합물[11-1]을 제조하였다.

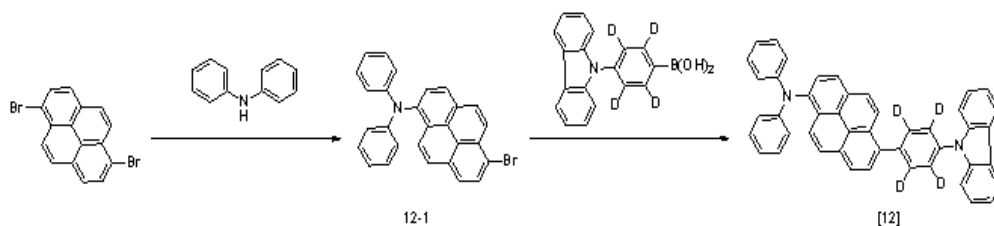
[0171] 화합물[11]의 합성단계

[0172] 중간체 화합물[11-1] 5.0g(10.90mmol), 2,3,5,6-테트라중수소-4-(트리페닐아민)페닐 보론산 4.83g(13.09mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.12g(0.11mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 25ml, 및 톨루엔 150ml를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응 종료 후, 상온에서 반응액에서 메탄올을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [11] 5.2g(68%)을 수득하였다

[0173] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.06~7.15(m, 6H), 7.23~7.28(m, 2H), 7.33~7.41(m, 5H), 7.63~7.76(m, 7H), 8.04~8.08(m, 2H)

[0174] MS/FAB : 702(M^+)

[0175] [합성예 12] 화합물 [12]의 합성



[0176]

[0177] 중간체 화합물[12-1]의 합성단계

[0178] 합성예 7과 동일한 방법으로 1,6-디브로모파이렌, 및 디페닐아민을 사용하여 중간체 화합물 [12-1]를 제조하였다.

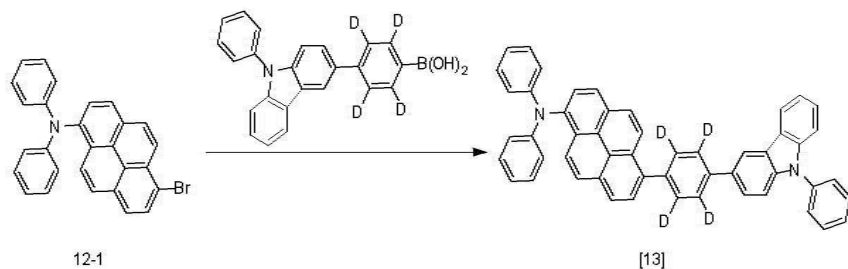
[0179] 화합물[12]의 합성단계

[0180] 중간체 화합물 [12-1] 5.0g(11.15mmol), 2,3,5,6-테트라중수소-4-(카바졸)페닐 보론산 3.89g(13.38mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.12g(0.11mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 35mL, 및 톨루엔 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응 종료 후, 상온에서 반응액에 메탄올을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [12] 4.1g(61%)을 수득하였다

[0181] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.06~7.14(m, 4H), 7.26~7.33(m, 3H), 7.41~7.52(m, 6H), 7.62~7.65(m, 2H), 7.72~7.81(m, 6H), 8.07~8.14(m, 3H), 8.28~8.32(m, 2H)

[0182] MS/FAB : 614(M^+)

[0183] [합성예 13] 화합물 [13]의 합성



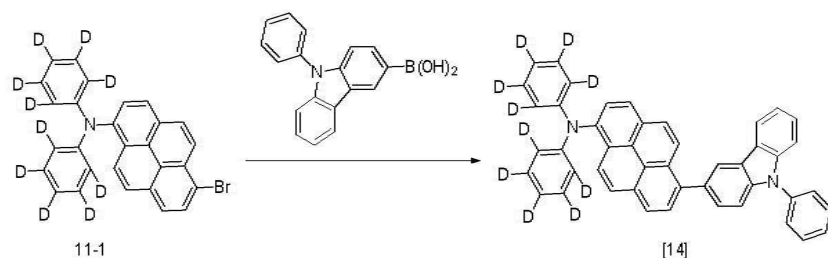
[0184]

[0185] 합성예 1과 동일한 방법으로 [12-1] 5.0g(11.15mmol), 2,3,5,6-테트라중수소-4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐 보론산 4.91g(13.38mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.12g(0.11mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 20mL, 및 톨루엔 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응 종료 후, 상온에서 반응액에 메탄올을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [13] 4.4g(57%)을 수득하였다

[0186] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.05~7.13(m, 4H), 7.21~7.26(m, 3H), 7.36~7.45(m, 5H), 7.52~7.62(m, 5H), 7.78~7.94(m, 8H), 8.17~8.21(m, 2H), 8.31~8.36(m, 3H)

[0187] MS/FAB : 690(M^+)

[0188] [합성예 14] 화합물 [14]의 합성



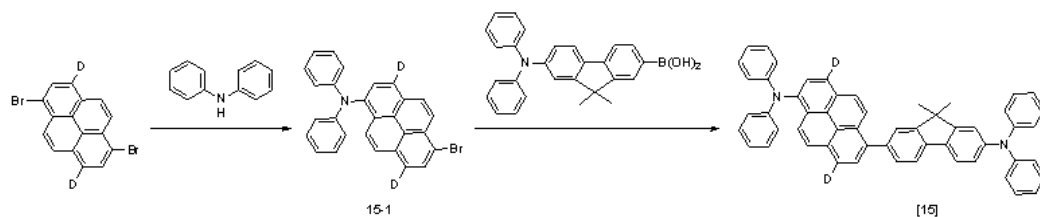
[0189]

[0190] 합성예 1과 동일한 방법으로 [11-1] 5.0g(11.15mmol), 9-페닐-9H-카바졸닐-3-페닐 보론산 3.75g(13.08mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.12g(0.11mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 30mL, 및 톨루엔 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반한다. 반응 종료 후, 상온에서 반응액에 메탄올을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [14] 4.0g(59%)을 수득하였다

[0191] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.21~7.25(m, 2H), 7.33~7.37(m, 2H), 7.43~7.47(m, 3H), 7.54~7.61(m, 3H), 7.76~7.89(m, 5H), 8.08~8.11(m, 2H), 8.19~8.26(m, 3H)

[0192] MS/FAB : 620(M^+)

[0193] [합성예 15] 화합물 [15]의 합성



[0194]

[0195] 중간체 화합물 [15-1]의 합성 단계

[0196] 합성예 7과 동일한 방법으로 1,6-디브로모-3,8-디중수소파이렌, 디페닐아민을 사용하여 중간체 화합물 [15-1]을 제조하였다.

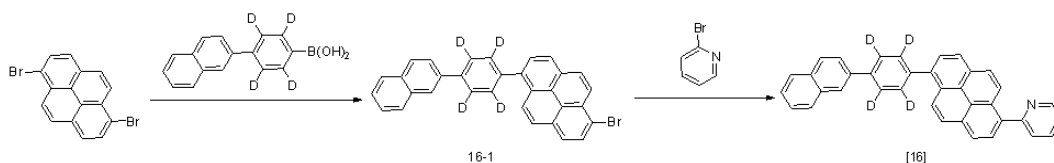
[0197] 화합물 [15]의 합성 단계

[0198] 중간체 화합물 [15-1] 5.0g(11.10mmol), 7-(디페닐아미노)-9,9-디메틸-9H-플로렌-2-페닐 보론산 5.40g(13.32mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.12g(0.11mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 35mL, 및 톨루엔 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응 종료 후, 상온에서 반응액에 메탄올을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후, 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [15] 4.3g(53%)을 수득하였다

[0199] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 1.72(s, 6H), 7.08~7.22(m, 9H), 7.29~7.37(m, 5H), 7.44~7.51(m, 4H), 7.56~7.62(m, 5H), 7.70~7.75(m, 2H), 7.86~7.91(m, 5H), 8.16~8.19(m, 2H)

[0200] MS/FAB : 730(M^+)

[0201] [합성예 16] 화합물 [16]의 합성



[0202]

[0203] 중간체 화합물 [16-1]의 합성단계

[0204] 1,6-디브로모파이렌, 및 2,3,5,6-테트라중수소-4-(나프탈렌-2-일)페닐 보론산을 사용하여 얻은 중간체 화합물 [16-1]을제조하였다.

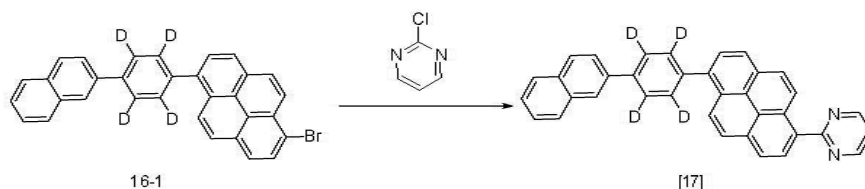
[0205] 화합물[16]의 합성단계

[0206] 플라스크에 2-브로모피리딘 2g(12.65mmol), 무수 테트라하이드로 퓨란 50ml을 넣고 -78℃에서 노르말 부틸리튬 (2.5M) 5.57mL (13.92mmol)를 적가시켰다. 동일한 온도에서 트리부틸틴클로라이드 4.53g(13.92mmol)를 가한 후 상온으로 플라스크 온도를 서서히 올리면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응액을 감압증류하여 얻어진 잔유물에 중간체 화합물 [16-1] 6.15g(12.63mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.14g(0.12mmol), 및 디메틸포름아마이드 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반한다. 반응이 종료된 후 상온에서 반응액에 메탄올 및 물을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [16] 2.1g(34%)을 수득하였다

[0207] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.19~7.23(m, 2H), 7.45~7.52(m, 4H), 7.73~7.81(m, 5H), 7.92~8.13(m, 6H), 8.41~8.45(m, 2H)

[0208] MS/FAB : 485(M^+)

[0209] [합성예 17] 화합물 [17]의 합성



[0210]

[0211] 중간체 화합물 [16-1]의 합성단계

[0212] 1,6-디브로모파이렌, 및 2,3,5,6-테트라중수소-4-(나프탈렌-2-일)페닐 보론산을 사용하여 얻은 중간체 화합물 [16-1]을제조하였다.

[0213] 화합물 [17]의 합성단계

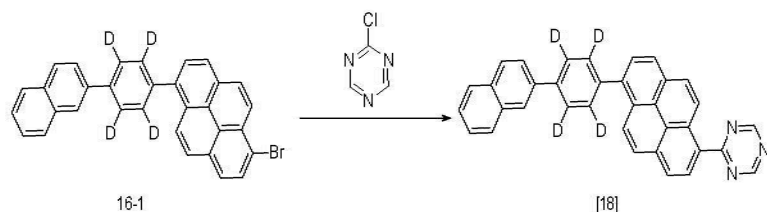
[0214] 플라스크에 2-클로로피리미딘 2g(17.46mmol), 무수 테트라하이드로 퓨란 50ml을 넣고 -78℃에서 노르말 부틸리튬(2.5M) 7.68mL (19.20mmol)를 적가시켰다. 동일한 온도에서 트리부틸틴클로라이드 6.25g(19.20mmol)를 가한

후 상온으로 플라스크 온도를 서서히 올리면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응액을 감압증류하여 얻어진 잔유물에 중간체 화합물 [16-1] 8.51g(17.46mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.2g(0.17mmol), 및 디메틸포름아마이드 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응이 종료된 후 상온에서 반응액에 메탄올, 및 물을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [17] 2.3g(28%)을 수득하였다

[0215] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.29~7.33(m, 2H), 7.41~7.47(m, 2H), 7.63~7.75(m, 5H), 7.92~8.08(m, 6H), 8.71~8.76(m, 2H)

[0216] MS/FAB : 486(M^+)

[0217] [합성예 18] 화합물 [18]의 합성



[0218]

[0219] 중간체 화합물 [16-1]의 합성단계

[0220] 1,6-디브로모파이렌, 및 2,3,5,6-테트라중수소-4-(나프탈렌-2-일)페닐 보론산을 사용하여 얻은 중간체 화합물 [16-1]을제조하였다.

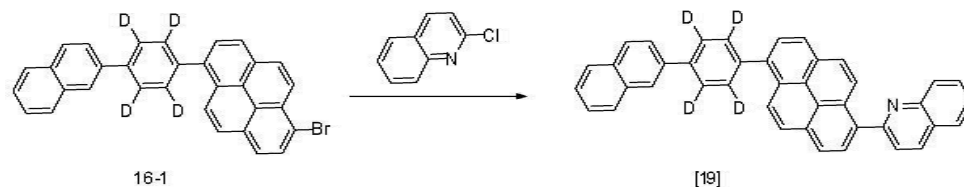
[0221] 화합물 [18]의 합성단계

[0222] 플라스크에 2-클로로-1,3,5-트리아진 2g(17.31mmol), 무수 테트라하이드로 퓨란 50ml을 넣고 -78℃에서 노르말 부틸리튬(2.5M) 7.61mL (19.04mmol)를 가한 후 상온으로 플라스크 온도를 서서히 올리면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응액을 감압증류하여 얻어진 잔유물에 중간체 화합물 [16-1] 8.43g(17.31mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.2g(0.17mmol), 및 디메틸포름아마이드 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응이 종료된 후 상온에서 반응액에 메탄올, 및 물을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [18] 1.77g(21%)을 수득하였다

[0223] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.52~7.57(m, 3H), 7.66~7.75(m, 5H), 7.91~8.03(m, 7H), 8.65~8.69(m, 2H)

[0224] MS/FAB : 487(M^+)

[0225] [합성예 19] 화합물 [19]의 합성



[0226]

[0227] 중간체 화합물 [16-1]의 합성단계

[0228] 1,6-디브로모파이렌, 및 2,3,5,6-테트라중수소-4-(나프탈렌-2-일)페닐 보론산을 사용하여 얻은 중간체 화합물 [16-1]을제조하였다.

[0229] 화합물 [19]의 합성단계

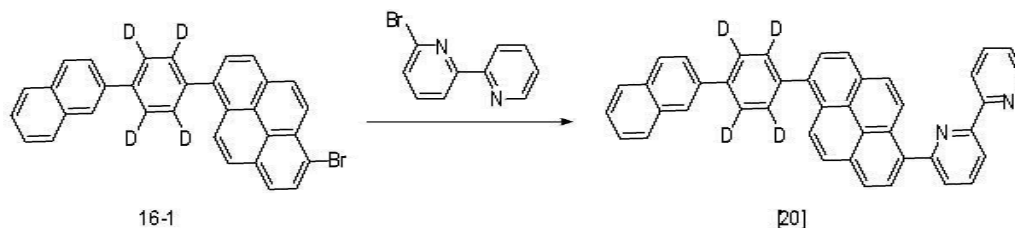
[0230] 플라스크에 2-클로로퀴놀린2g(12.22mmol), 무수 테트라하이드로 퓨란 50ml을 넣고 -78℃에서 노르말 부틸리튬(2.5M) 5.37mL (13.44mmol)를 적가시켰다. 동일한 온도에서 트리부틸틴클로라이드 4.37g(13.44mmol)를 가한 후 상온으로 플라스크 온도를 서서히 올리면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응액을 감압증류하

여 얻어진 잔유물에 중간체 화합물 [16-1] 5.95g(12.22mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.14g(0.12mmol), 및 디메틸포름아마이드 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응이 종료된 후 상온에서 반응액에 메탄올, 및 물을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [19] 2.0g(31%)을 수득하였다

[0231] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.33~7.36(m, 2H), 7.53~7.60(m, 4H), 7.68~7.76(m, 4H), 7.98~8.07(m, 4H), 8.11~8.20(m, 5H), 8.52(m, 1H)

[0232] MS/FAB : 535(M^+)

[0233] [합성예 20] 화합물 [20]의 합성



[0234]

[0235] 중간체 화합물 [16-1]의 합성단계

[0236] 1,6-디브로모파이렌, 및 2,3,5,6-(디-4)-4-(나프탈렌-2-일)페닐 보론산을 사용하여 얻은 중간체 화합물 [16-1]을제조하였다.

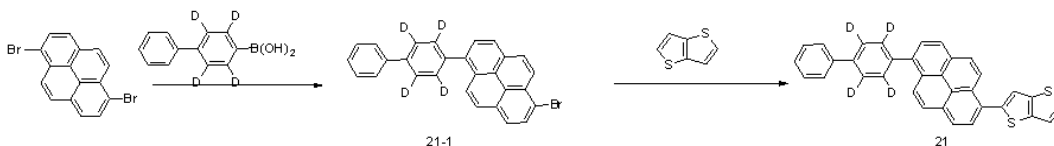
[0237] 화합물 [20]의 합성단계

[0238] 플라스크에 6-브로모-2,2-바이피리딘2g(8.50mmol), 무수 테트라하이드로 푸란 50ml을 넣고 -78℃에서 노르말 부틸리튬(2.5M) 3.74mL (9.35mmol)를 적가시킨다. 동 온도에서 트리부틸틴클로라이드 3.04g(9.35mmol)를 가한 후 상온으로 플라스크 온도를 서서히 올리면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응액을 감압증류하여 얻어진 잔유물에 중간체 화합물 [16-1] 4.14g(8.50mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.09g(0.08mmol), 및 디메틸포름아마이드 150mL를 가한 후 질소 분위기에서 10시간 동안 120℃에서 환류교반시켰다. 반응이 종료된 후 상온에서 반응액에 메탄올, 및 물을 가하여 결정화시켰다. 생성된 고체를 여과한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 미색고체의 목적화합물 [20] 0.8g(18%)을 수득하였다

[0239] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.08~7.11(m, 2H), 7.52~7.58(m, 4H), 7.65~7.72(m, 6H), 7.93~8.01(m, 6H), 8.48~8.52(m, 2H), 8.89~8.92(m, 2H)

[0240] MS/FAB : 562(M^+)

[0241] [합성예 21] 화합물 [21]의 합성



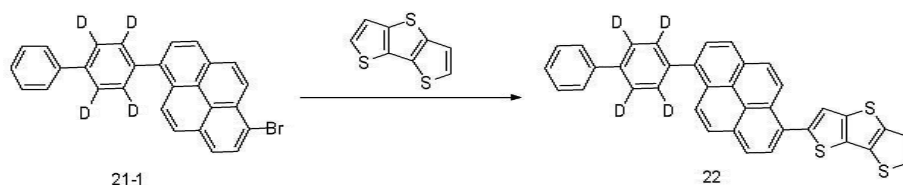
[0242]

[0243] 2,3,5,6-테트라중수소-4-페닐 보론산을 사용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 제조된 중간체 화합물[21-1]5.0g(11.43mmol), 티아노[2,3,b]티오펜 1.6g(11.43mmol), 2.5M n-부틸리튬 5.0ml 및 트리부틸틴클로라이드 4.10g(12.573mmol)을 사용하여 합성예 16과 동일한 방법으로 미색고체의 목적화합물 [21] 3.3g(58%)을 수득하였다

[0244] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 6.96~6.98(m, 2H), 7.18~7.20(d, 1H), 7.40~7.49(m, 5H), 7.70~7.72(m, 4H), 7.96~8.00(m, 4H)

[0245] MS/FAB : 496(M⁺)

[0246] [합성예 22] 화합물 [22]의 합성



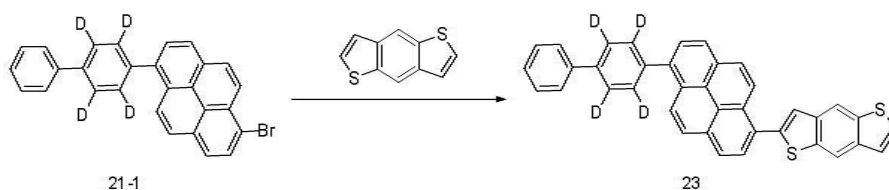
[0247]

[0248] 합성예 16과 동일한 방법으로 중간체 화합물[21-1]5.0g(11.43mmol), 다이티아노[2,3,-b:2',3'-d]티오펜 2.24g(11.43mmol), 2.5M n-부틸리튬 5.0ml, 및 트리부틸틴클로라이드 4.10g(12.573mmol)을 사용하여 미색고체의 목적화합물 [22] 3.5g(55%)을 수득하였다

[0249] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 6.97~6.399(m, 2H), 7.18~7.20(d, 1H), 7.40~7.49(m, 5H), 7.70~7.72(m, 4H), 7.97~8.01(m, 4H)

[0250] MS/FAB : 552(M⁺)

[0251] [합성예 23] 화합물 [23]의 합성



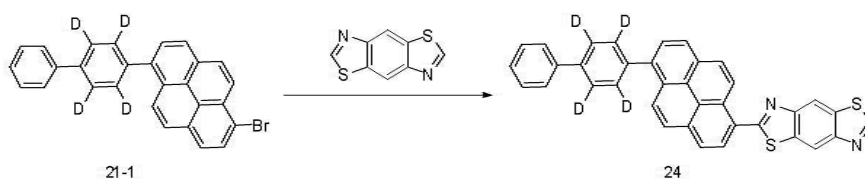
[0252]

[0253] 합성예 16과 동일한 방법으로 중간체 화합물[21-1]5.0g(11.43mmol), 벤조[1,2-b:4,5-b']티오펜 2.17g(11.43mmol), 2.5M n-부틸리튬 5.0ml 및 트리부틸틴클로라이드 4.10g(12.573mmol)을 사용하여 미색고체의 목적화합물 [23] 3.5g(56%)을 수득하였다.

[0254] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.29(s, 1H), 7.41~7.48(m, 5H), 7.66~7.71(m, 8H), 7.96~7.99(m, 4H)

[0255] MS/FAB : 546(M⁺)

[0256] [합성예 24] 화합물 [24]의 합성



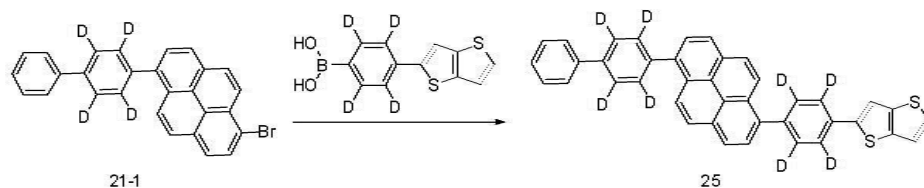
[0257]

[0258] 합성예 16과 동일한 방법으로 중간체 화합물[21-1]5.0g(11.43mmol), 벤조[1,2-b:4,5-b']티아졸 2.20g(11.43mmol), 2.5M n-부틸리튬 5.0ml 및 트리부틸틴클로라이드 4.10g(12.573mmol)을 사용하여 미색고체의 목적화합물 [24] 3.4g(54%)을 수득하였다

[0259] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.41~7.55(m, 7H), 7.70~7.72(m, 4H), 7.96~8.00(m, 4H), 9.20~s, 1H)

[0260] MS/FAB : 548(M⁺)

[0261] [합성예 25] 화합물 [25]의 합성



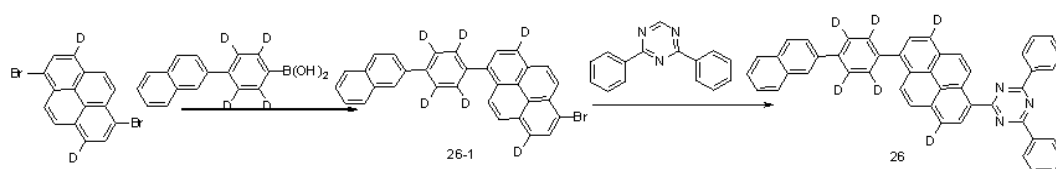
[0262]

[0263] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물[21-1] 5.0g(11.43mmol), 4-티아노[1,2-b]티오펜일-2,3,5,6-(디-4)페닐보론산 2.20g(12.57mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀), 팔라듐 0.13g(0.114mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 15mL, 톨루엔 50mL를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [25] 4.5g(68%)을 수득하였다

[0264] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 6.97~6.99(m, 2H), 7.18~7.20(d, 1H), 7.42~7.50(m, 5H), 7.70~7.72(m, 4H), 7.96~8.01(m, 4H)

[0265] MS/FAB : 576(M^+)

[0266] [합성예 26] 화합물 [26]의 합성



[0267]

[0268] 중간체 화합물 [26-1]의 합성단계

[0269] 1,6-디브로모-3,8-디중수소파이렌 및 4-(나프탈렌-2-일)-2,3,5,6-테트라중수소페닐 보론산을 이용하여 합성예 1과 동일한 방법으로 제조된 중간체 화합물 [26-1]을 제조하였다.

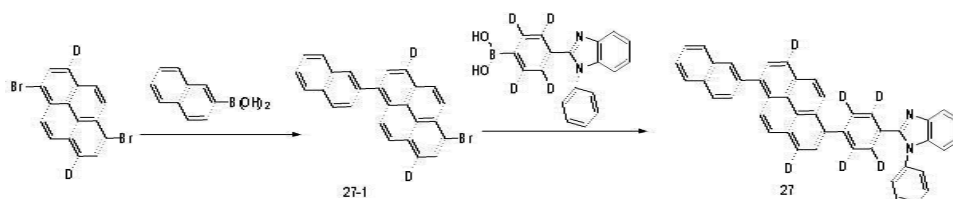
[0270] 화합물 [26]의 합성단계

[0271] 합성예 16과 동일한 방법으로 중간체 화합물 [26-1] 5.0g(10.22mmol), 2,4-디페닐-1,3,5-트리아진 2.4g(10.22mmol), 2.5M n-부틸리튬 4.5ml, 및 트리부틸틴클로라이드 3.66g(11.242mmol)을 사용하여 미색고체의 목적화합물 [26] 3.6g(55%)을 수득하였다

[0272] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.41~7.53(m, 9H), 7.71~7.73(m, 5H), 7.97~8.01(m, 5H), 8.27~8.29(d, 4H)

[0273] MS/FAB : 641(M^+)

[0274] [합성예 27] 화합물 [27]의 합성



[0275]

[0276] 중간체 화합물[27-1]의 합성단계

[0277] 합성예 1과 동일한 방법으로 1,6-디브로모-3,8-디중수소파이렌 및 2-나프틸보론산을 이용하여 중간체 화합물 [27-1]을 제조하였다.

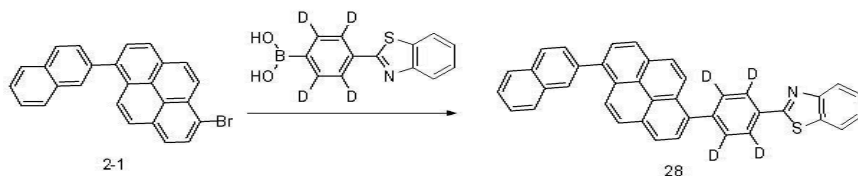
[0278] 화합물 [27]의 합성단계

[0279] 합성예 1과 동일한 방법으로, 중간체 화합물[27-1] 5.0g(12.21mmol), 4-(N-페닐-벤조이미다졸릴)-2,3,5,6-테트라중수소페닐보론산 4.27g(13.43mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.14g(0.122mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 20mL, 및 톨루엔 50mL를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [27] 4.9g(66%)을 수득하였다

[0280] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.21~7.22(d, 2H), 7.46~7.61(m, 9H), 7.71~7.74(m, 5H), 7.79~8.02(m, 5H), 7.49~8.50(d, 1H)

[0281] MS/FAB : 602(M^+)

[0282] [합성예 28] 화합물 [28]의 합성



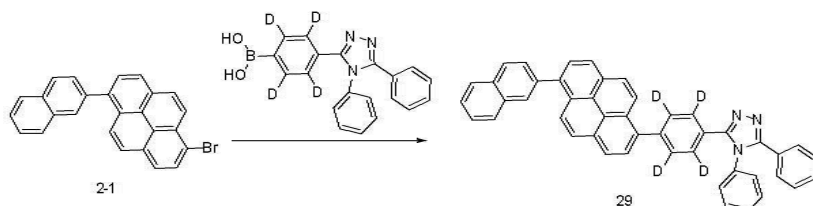
[0283]

[0284] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물[2-1] 5.0g(12.28mmol), 4-(벤조티아졸릴)-2,3,5,6-테트라중수소페닐 보론산 4.27g(13.51mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.16g(0.135mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 20mL, 및 톨루엔 50mL를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [28] 4.6g(69%)을 수득하였다

[0285] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.54~7.60(m, 5H), 7.70~7.73(m, 5H), 7.94~8.01(m, 7H), 8.18~8.19(m, 2H)

[0286] MS/FAB : 541(M^+)

[0287] [합성예 29] 화합물 [29]의 합성



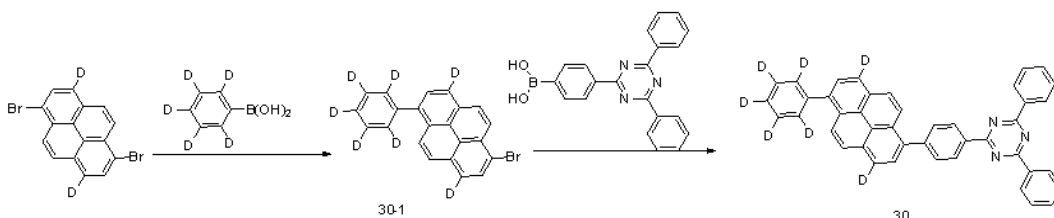
[0288]

[0289] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물[2-1] 5.0g(12.28mmol), 4-(1,5-디페닐-1,2,4-트리아졸-2-일)-2,3,5,6-(디-4)페닐보론산 4.66g(13.51mmol) 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.16g(0.135mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 25mL, 톨루엔 50mL를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [29] 5.0g(65%)을 수득하였다

[0290] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.50~7.59(m, 11H), 7.71~7.73(m, 6H), 7.96~8.05(m, 6H), 8.27~8.28(d, 2H)

[0291] MS/FAB : 627(M^+)

[0292] [합성예 30] 화합물 [30]의 합성



[0293]

[0294] 중간체 화합물[30-1]의 합성단계

[0295] 1,6-디브로모-3,8-디중수소피렌 및 펜타중수소페닐보론산을 사용하여 중간체 화합물[30-1]을 제조하였다.

[0296] 화합물[30]의 제조단계

[0297] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물[30-1] 4.4g(12.21mmol), 4-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아지-2-닐)페닐 보론산 4.7g(13.43mmol) 테트라키스 (트리페닐포스핀)팔라듐 0.14g(0.122mmol), 2몰-탄산나트륨수용액 30mL, 및 톨루엔 50mL를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [30] 4.6g(63%)을 수득하였다

[0298] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.24~7.25(d, 2H), 7.42~7.50(m, 6H), 7.70~7.72(m, 4H), 7.85~7.86(d, 2H), 8.01(s, 2H), 8.27~8.29(d, 4H)

[0299] MS/FAB : 592(M⁺)

[0300] 비교예 1

[0301] 하기 화학식 a로 표시되는 화합물 a를 발광층 물질로 사용하고, 하기 화학식 b로 표시되는 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, 화학식 c로 표시되는 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(30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

[0302] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1000 Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, a-NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화합식 a로 표시되는 화합물 a를 진공 증착하여 30nm 두께의 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, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 1이라고 한다.

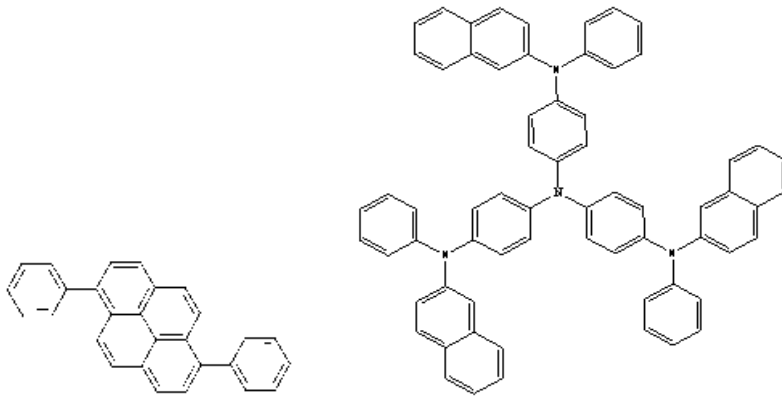
[0303] 본 비교예 및 이하의 비교예 및 실시예들에서는 디오브이사에서 제작한 EL 증착기를 사용하여 소자를 제작하였다.

[0304] 비교예 2

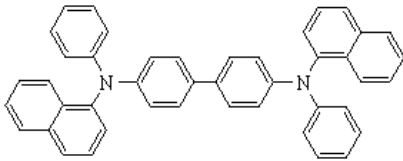
[0305] 하기 화학식 d로 표시되는 화합물 d를 발광층 물질로 사용하고, 화학식 b로 표시되는 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, 화학식 c로 표시되는 α -NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 정공수송층 물질로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물 d(30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

[0306] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ ($1000\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, a-NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 d로 표시되는 화합물 d를 진공 증착하여 30nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq_3 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 60nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 2이라고 한다.

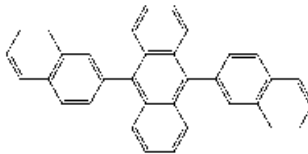
[0307] <화·학·식 a> <화·학·식 b>



<화학식 c>



<화학식 d>



실시예 1~72

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

평가예 1: 비교샘플 1, 2 및 샘플 1~30의 발광 특성 평가

비교샘플 1, 2 및 샘플 1~30에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 구동전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 샘플들은 440~452nm 범위에서 청색 발광 피크값을 보여주었다.

<표 1>

샘플 No.	발광물질	구동전압 [V]	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]	발광피크 [nm]
비교샘플 1	화합물 a	6.92	184	1.8	440
비교샘플 2	화합물 d	6.53	193	1.9	460
1	화합물 1	5.91	451	4.5	444
2	화합물 2	5.68	438	4.3	444
3	화합물 3	5.79	482	4.8	440
4	화합물 4	6.20	417	4.1	448
5	화합물 5	6.16	493	4.9	452
6	화합물 6	5.71	527	5.2	452
7	화합물 7	5.68	539	5.3	452
8	화합물 8	5.91	542	5.4	452
9	화합물 9	5.95	584	5.8	440
10	화합물 10	5.61	419	4.1	440
11	화합물 11	6.13	453	4.5	440
12	화합물 12	6.24	395	3.9	448
13	화합물 13	6.19	460	4.6	448
14	화합물 14	5.28	478	4.7	448
15	화합물 15	5.19	460	4.6	448
16	화합물 16	5.71	412	4.1	440
17	화합물 17	5.82	413	4.1	440
18	화합물 18	5.65	520	5.2	452

19	화합물 19	6.12	503	5.0	452
20	화합물 20	5.19	484	4.8	440
21	화합물 21	5.48	486	4.9	452
22	화합물 22	5.60	433	4.3	440
23	화합물23	5.80	449	4.5	440
24	화합물 24	5.49	407	4.1	440
25	화합물 25	6.13	502	5.0	452
26	화합물 26	6.18	534	5.3	452
27	화합물 27	6.24	527	5.3	452
28	화합물 28	5.29	565	5.6	452
29	화합물 29	5.61	372	3.7	452
30	화합물 30	5.48	381	3.8	452

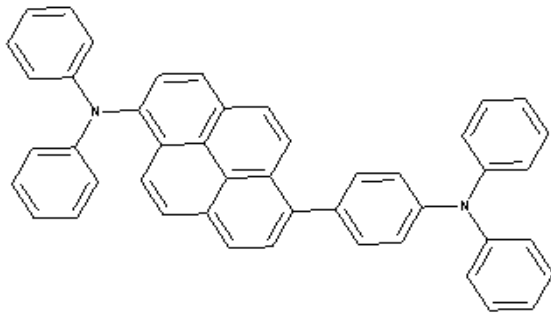
[0317] 상기 표 1에 보여지는 바와 같이 샘플 1 내지 30은 비교샘플 1, 2에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내었다.

[0318] 비교예 3

[0319] 상기 화학식 d로 표시되는 화합물 d를 발광층 호스트 물질로 사용하고, 하기화학식 e로 표시되는 화합물 e를 도판트 물질로 사용하고, 화학식 b로 표시되는 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, 화학식 c로 표시되는 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)/화합물d+화합물e(25nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

[0320] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1000 Å) 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 d로 표시되는 호스트 화합물 d에 화학식 e로 표시되는 화합물 e를 5.0% 도핑하여 25nm두께의 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, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 3이라고 한다.

[0321] <화학식 e>



[0322]

[0323] 실시예 31~39

[0324] 상기 비교예 3 중, 발광층 도판트 화합물로서 화합물e 대신 상기 합성예에 개시된 화합물 7~15을 발광층 도판트 화합물로 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물d+화합물7~15(25nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)의 구조를 갖는 유기발광소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 31 내지 39라고 한다.

[0325] 평가예 2 : 비교샘플 3 및 샘플 31~39의 발광 특성 평가

[0326] 비교샘플 3 및 샘플 31~39에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 구동전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 상기 샘플들은 440~452nm 범위에서 청색 발광 피크값을 보여주었다.

<표 2>

샘플 No.	호스트 화합물 No.	도판트 화합물 No.	구동 전압 [V]	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]	발광 피크 [nm]
비교 샘플3	d	e	5.52	453	4.5	452
31	d	7	5.13	942	9.4	456
32	d	8	4.68	963	9.6	456
33	d	9	4.79	931	9.3	456
34	d	10	4.57	910	9.1	456
35	d	11	4.95	864	8.6	452
36	d	12	4.75	875	8.7	452
37	d	13	4.62	953	9.5	456
38	d	14	4.82	930	9.3	456
39	d	15	4.92	912	9.1	456

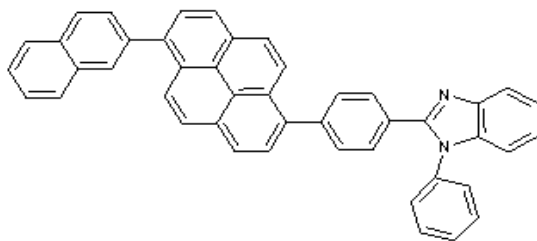
상기 표 2에 보여지는 바와 같이 샘플 31 내지 39는 비교샘플 3에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내었다.

비교예 4

하기 화학식 d로 표시되는 화합물 d를 발광층 물질로 사용하고, 화학식 b로 표시되는 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, 화학식 c로 표시되는 α -NPD (N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 정공수송층 물질로 사용하고, 하기 화학식 f로 표시되는 화합물 f를 전자수송층 물질로 사용하여 다음과 같은 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물d(30nm)/화합물 f(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ (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-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, α -NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 d로 표시되는 화합물 d를 진공 증착하여 30nm두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 화학식 f 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 60nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 4라고 한다.

<화학식 f>



실시예 40~54

상기 비교예 4 중, 전자수송층 화합물로서 상기 화합물f 대신 상기 합성예에 개시된 화학식 16~30으로 표시되는 화합물 16~30을 전자수송층 화합물로 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물 d(30nm)/화합물 16~30(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)의 구조를 갖는 유기발광소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 40 내지 54라고 한다.

평가예 3 : 비교샘플 2, 4 및 샘플 40~54의 발광 특성 평가

비교샘플 2, 4 및 샘플 40~54에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 구동전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 상기 샘플들은 440~452nm 범위에서 청색 발광피크값을 보여주었다.

[0339] <표 3>

[0340]

샘플 No.	전자수송층 화합물 No.	구동전압 [V]	휘도 [cd/m^2]	효율 [cd/A]	발광 피크 [nm]
비교샘플 2	Alq_3	6.53	193	1.9	460
비교샘플 4	f	6.23	312	3.1	452
40	16	5.84	642	6.4	452
41	17	5.94	684	6.8	452
42	18	5.62	610	6.1	452
43	19	5.72	543	5.4	456
44	20	5.83	581	5.8	456
45	21	5.79	531	5.3	456
46	22	5.67	624	6.2	452
47	23	5.49	673	6.7	452
48	24	5.55	610	6.1	460
49	25	5.94	604	6.0	460
50	26	5.86	643	6.4	460
51	27	5.34	623	6.2	452
52	28	5.49	521	5.2	452
53	29	5.73	567	5.6	452
54	30	5.91	573	5.7	452

[0341] 상기 표 3에 보여지는 바와 같이 샘플 40 내지 54는 비교샘플 2, 4에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0342] 도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명을 따르는 유기발광소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

专利名称(译)	有机发光化合物和具有该有机发光化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020110064222A	公开(公告)日	2011-06-15
申请号	KR1020090120722	申请日	2009-12-07
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	AHN JUNG BOK 안중복 CHIN SUNG MIN 진성민 LEE JEA SUNG 이재성 HAN KEUN HEE 한근희 PARK NO GIL 박노길 KIM BOK YOUNG 김복영		
发明人	안중복 진성민 이재성 한근희 박노길 김복영		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
其他公开文献	KR101160670B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供有机发光化合物，以提高有机发光器件的发光效率，发光亮度和驱动电压。组成：有机发光化合物用化学式I表示。在化学式I中，R是氢或氖；A是共价键，取代或未取代的C6-C50亚芳基，或取代或未取代的C2-C50亚杂芳基；Ar是取代或未取代的C6-C20芳基，取代或未取代的C2-C20杂芳基，或-N (Z1) (Z2)；a是0-9的整数；b是1-10的整数；和a + b = 10。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극