

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2010-0130068 2010년12월10일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	(71) 출원인 (72) 발명자	다우어드밴스드디스플레이머티리얼 유한회사 충청남도 천안시 서북구 백석동 735-2 윤승수 서울특별시 강남구 수서동 삼익아파트 405-1409 김성민 서울특별시 양천구 목1동 917 목동과라콘 109동 902호 (뒷면에 계속)
		(74) 대리인	박창희, 권오식

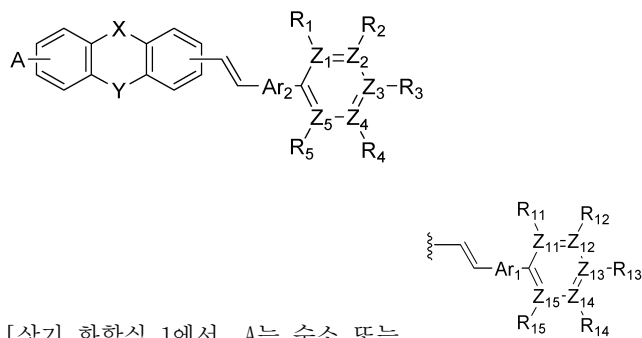
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, A는 수소 또는 $\text{--}\text{C}(\text{R}_{11})=\text{C}(\text{R}_{12})\text{--}$ 이며; X, Y, Ar₁, Ar₂, Z₁ 내지 Z₅, Z₁₁ 내지 Z₁₅, R₁ 내지 R₁₅ 및 R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.]

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 청색의 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

김봉옥

서울특별시 강남구 삼성동 4번지 한솔아파트
101-1108

권혁주

서울특별시 동대문구 장안동 삼성래미안2차
224-2001

음성진

서울특별시 구로구 구로3동 1274번지 신성미소지움
104-805

조영준

서울특별시 성북구 돈암동 15-1 삼성아파트
101-1111

김영길

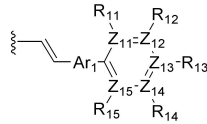
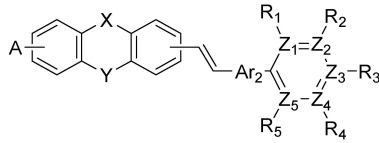
경기도 안양시 동안구 평안동 초원 성원아파트
104-303

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, A는 수소 또는

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나 (C6-C60)아릴렌 또는 N, O 또는 S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 (C2-C60)헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌의 탄소원자는 Se로 더 치환될 수 있으며;

Z₁ 내지 Z₅ 중 적어도 하나 및 Z₁₁ 내지 Z₁₅ 중 적어도 하나는 질소 원자이고, 나머지는 탄소 원자이며, 상기 질소 원자의 경우에는 치환기가 존재하지 않고;

R₁ 내지 R₅ 및 R₁₁ 내지 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C3-C60)사이클로알킬, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C1-C60)알콕시, (C6-C60)아릴옥시, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬아미노, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴이고, 상기 R₁ 내지 R₅ 또는 R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬렌의 탄소원자는 O, S 또는 NR₂₁로 더 치환될 수 있고, 상기 알케닐렌의 CH는 N으로 더 치환될 수 있고;

R₂₁은 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 모폴리노, 티오모폴리노, 피페리디노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 아다만틸, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C1-C60)트리알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴이고;

X 및 Y는 서로 독립적으로 화학결합이거나, -(CR₃₁R₃₂)_n-, -N(R₃₃)-, -Si(R₃₄)(R₃₅)-, -O-, -S-, -Se-, -P(R₃₆)-, 또는 -(R₃₇)C=C(R₃₈)-이며, n은 1 내지 4의 정수이고;

R₃₁ 내지 R₃₈은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 모폴리노, 티오모폴리노, 피페리디노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 아다만틸, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴이거나, R₃₁과 R₃₂, R₃₄와 R₃₅ 또는 R₃₇과 R₃₈은 서로 독립적으로 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 스피로고리 또는 융합고리를 형성할 수 있고;

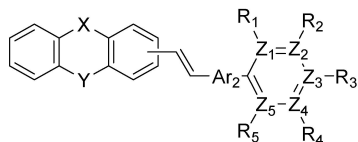
Ar₁ 및 Ar₂의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌, R₁ 내지 R₅, R₁₁ 내지 R₁₅, R₂₁ 및 R₃₁ 내지 R₃₈의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬아미노, 아릴아미노, 아르알킬아미노, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리알킬실릴은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 피페리디노, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬(C6-C60)아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

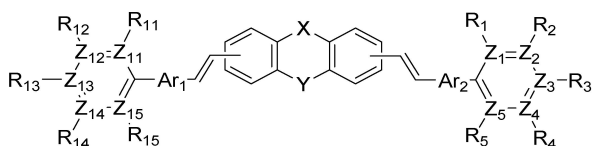
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]

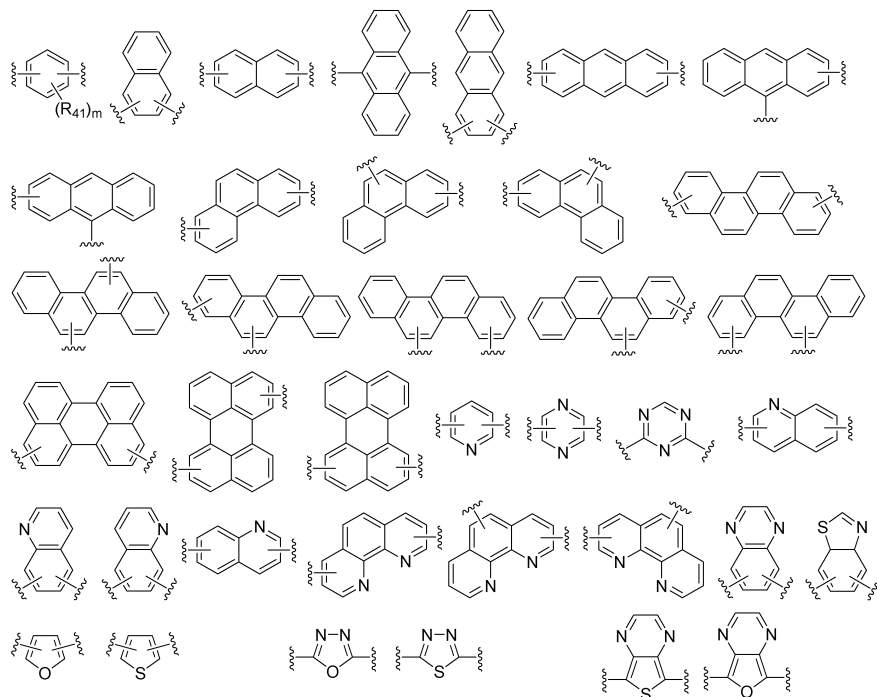


[상기 화학식 2 및 3에서, X, Y, Ar₁, Ar₂, Z₁ 내지 Z₅, Z₁₁ 내지 Z₁₅, R₁ 내지 R₁₅ 및 R₁₁ 내지 R₁₅는 상기 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

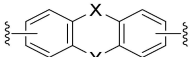
상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나 하기 구조에서 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

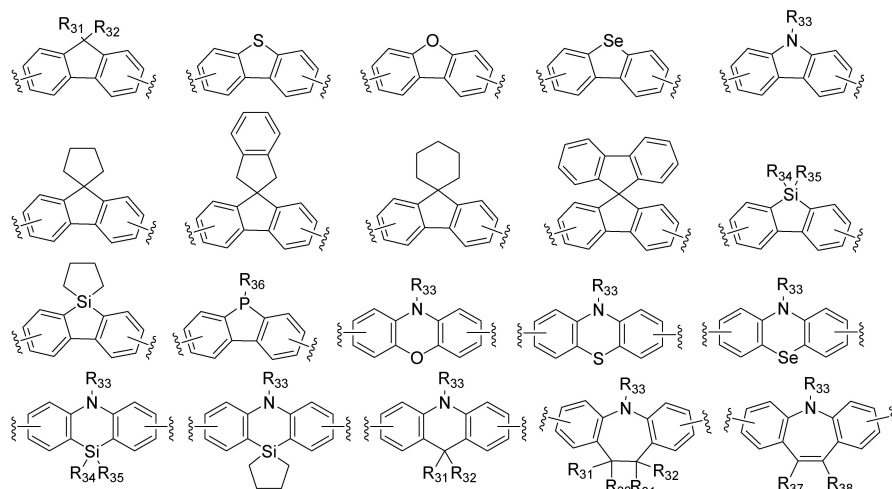


[R₄₁은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 피페리디노, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬(C6-C60)아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴이고, m은 0 내지 4의 정수이다.]

청구항 4

제 2항에 있어서,

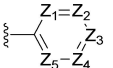
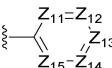
상기  는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

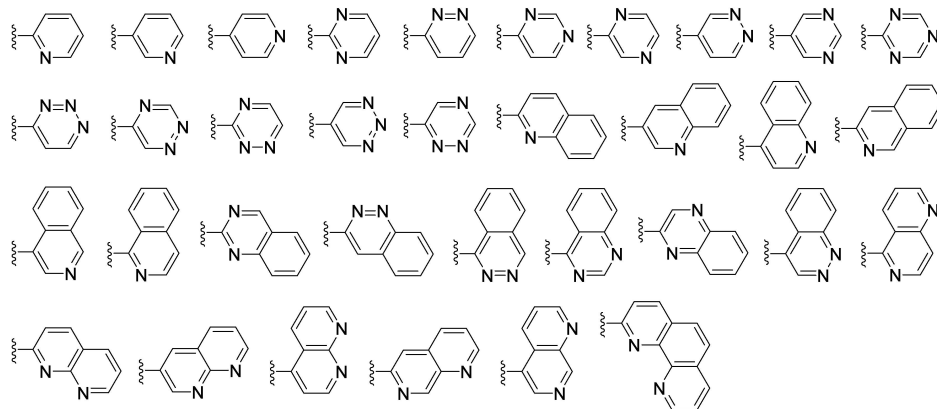


[R₃₁ 내지 R₃₈은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 모폴리노, 티오모폴리노, 피페리디노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 아다만틸, 할로겐, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴고; 상기 R₂₁ 내지 R₂₈의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리아릴실릴은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 피페리디노, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 할로겐, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬(C6-C60)아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기  및  는 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.



청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발

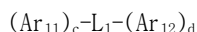
광 소자.

청구항 7

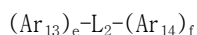
제 6항에 있어서,

상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물을 하나 이상과 하기 화학식 4 또는 화학식 5에서 선택되는 호스트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

[화학식 4]



[화학식 5]



[상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

L_1 는 (C6-C60)아릴렌 또는 (C4-C60)헤테로아릴렌이고;

L_2 는 안트라세닐렌이며;

Ar_{11} 내지 Ar_{14} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 할로젠, (C4-C60)헤테로아릴, (C5-C60)시클로알킬 또는 (C6-C60)아릴이고, 상기 Ar_{11} 내지 Ar_{14} 의 시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, (C3-C60)시클로알킬, 할로젠, 시아노, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C60)아릴 또는 (C4-C60)헤테로아릴, 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, (C3-C60)시클로알킬, 할로젠, 시아노, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있고;

c, d, e 및 f는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물 또는 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타네열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 청색 발광 재료로서 사용되는 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 도판트로서 채용하고 있는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

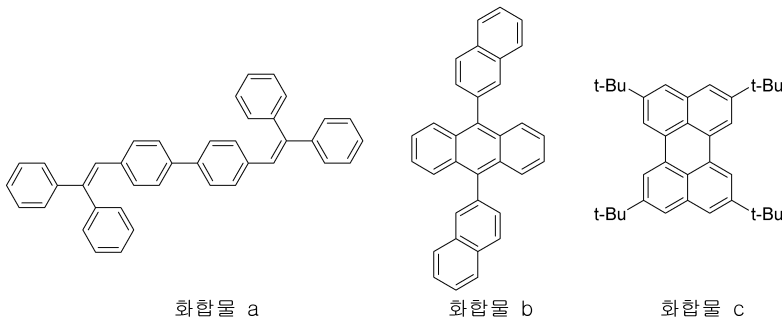
배경 기술

[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야 한다.

[0004] 유기 발광 재료는 크게 고분자 재료와 저분자 재료로 나눌 수 있는데, 저분자 계열의 재료는 분자 구조 면에서 금속 착화합물과 금속을 포함하지 않는 순수 유기 발광 재료가 있다. 이러한 발광 재료로는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착제 등의 킬레이트 착제, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다리아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역 발광을 얻을 수 있다고 보고되었고 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다.

[0005] 한편, 청색 재료의 경우, 이데미쓰-고산의 DPVBi(화합물 a) 이후로 많은 재료들이 개발되어 상업화되어 있으며, 이데미쓰-고산의 청색 재료 시스템과 코닥의 디나프틸안트라센(dinaphthylanthracen, 화합물 b), 테트라(t-부틸)페릴렌(tetra(t-butyl)perylene, 화합물 c) 시스템 등이 알려져 있으나, 아직도 많은 연구 개발이 이루어져야 할 것으로 판단된다. 현재까지 가장 효율이 좋다고 알려진 이데미쓰-고산의 디스트릴(distyryl)화합물의 시스템은 파워 효율의 경우, 6 lm/W이고, 소자 수명이 30,000 시간 이상으로 좋기는 하나, 구동 시간에 따른 색순도의 저하로 인하여 풀컬러 디스플레이에 적용했을 때, 수명이 불과 수천시간에 불과하다. 청색 발광은 발광 파장이 장파장 쪽으로 조금만 이동해도 발광 효율 측면에서는 유리해지나, 순청색을 만족시키지 못해 고품위의 디스플레이에는 적용이 쉽지 않은 문제점을 갖고 있으며, 색순도, 효율 및 열안정성에 문제가 있어 연구 개발이 시급한 부분이라고 하겠다.



[0006]

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 따라서, 본 발명자들은 상기의 종래의 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 발광 효율이 뛰어나고 수명이 획기적으로 개선된 유기 발광 소자를 실현하기 위한 새로운 발광 화합물을 발명하게 되었다.

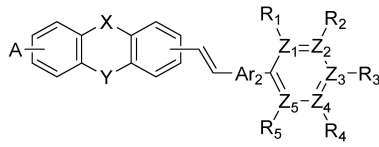
[0008] 본 발명의 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 도판트 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 상기 유기 발광 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

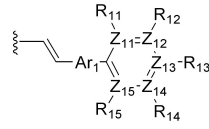
[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 색순도 및 수명특성이 뛰어나 구동수명이 매우 우수한

OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, A는 수소 또는



이며;

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나 (C6-C60)아틸렌 또는 N, O 또는 S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 (C2-C60)헤테로아틸렌이고, 상기 헤테로아틸렌의 탄소원자는 Se로 더 치환될 수 있으며;

Z₁ 내지 Z₅ 중 적어도 하나 및 Z₁₁ 내지 Z₁₅ 중 적어도 하나는 질소 원자이고, 나머지는 탄소 원자이며, 상기 질소 원자의 경우에는 치환기가 존재하지 않고;

R₁ 내지 R₅ 및 R₁₁ 내지 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C3-C60)사이클로알킬, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C1-C60)알콕시, (C6-C60)아릴옥시, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬아미노, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴이고, 상기 R₁ 내지 R₅ 또는 R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬렌의 탄소원자는 O, S 또는 NR₂₁로 더 치환될 수 있고, 상기 알케닐렌의 CH는 N으로 더 치환될 수 있고;

R₂₁은 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 모폴리노, 티오모폴리노, 피페리디노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 아다만틸, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C1-C60)트리알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴이고;

X 및 Y는 서로 독립적으로 화학결합이거나, -(CR₃₁R₃₂)_n-, -N(R₃₃)-, -Si(R₃₄)(R₃₅)-, -O-, -S-, -Se-, -P(R₃₆)-, 또는 -(R₃₇)C=C(R₃₈)-이며, n은 1 내지 4의 정수이고;

R₃₁ 내지 R₃₈은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 모폴리노, 티오모폴리노, 피페리디노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 아다만틸, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴이거나, R₃₁과 R₃₂, R₃₄와 R₃₅ 또는 R₃₇과 R₃₈은 서로 독립적으로 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 스피로고리 또는 융합고리를 형성할 수 있고;

Ar₁ 및 Ar₂의 아틸렌 또는 헤테로아틸렌, R₁ 내지 R₅, R₁₁ 내지 R₁₅, R₂₁ 및 R₃₁ 내지 R₃₈의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬아미노, 아릴아미노, 아르알킬아미노, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리알킬실릴은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 피페리디노, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬(C6-C60)아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C60)알킬” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 1 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 1 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 1 내지 10개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C6-C60)아릴” 부분

이 포함되어 있는 치환체들은 6 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 6 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 6 내지 12개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C3-C60)헤테로아릴” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 3 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 4 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 4 내지 12개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C3-C60)시클로알킬” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 3 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 3 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 3 내지 7개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C2-C60)알케닐 또는 알킬닐” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 2 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 2 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 2 내지 10개의 탄소수를 가질 수도 있다.

[0021] 본 발명에 기재된 「알킬」은 탄소 원자 및 수소 원자만으로 구성된 직쇄 또는 분지쇄의 포화된 1가 탄화수소 라디칼 또는 그의 조합물을 포함하며, 또한, 「알콕시」는 -O-알킬기로, 여기서 알킬은 상기 정의한 바와 같다.

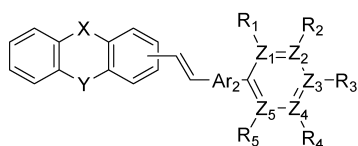
[0022] 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함한다. 또한, 하나 이상의 아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인덴닐(indenyl), 플루오렌닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0023] 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 하나 이상의 헤테로아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함된다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아지닐, 테트라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라자닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨릴, 벤조티에닐, 이소벤조퓨릴, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리디닐, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0024] 본 발명에 기재된 「스피로고리」은 2개의 고리가 오로지 1개의 원자(sp³ 혼성탄소)를 공유하고 있는 탄화수소 기로, 두 개의 고리에 공유되어 있는 원자를 스파이로 원자(나선모양을 의미하는 그리스어 spiro에 유래한다)라고 하며 탄소 규소의 예가 알려져 있다.

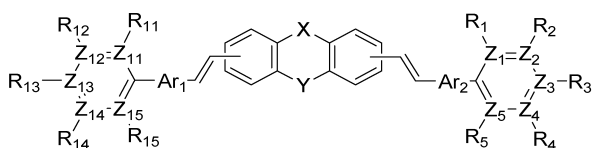
[0025] 또한, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] [화학식 3]

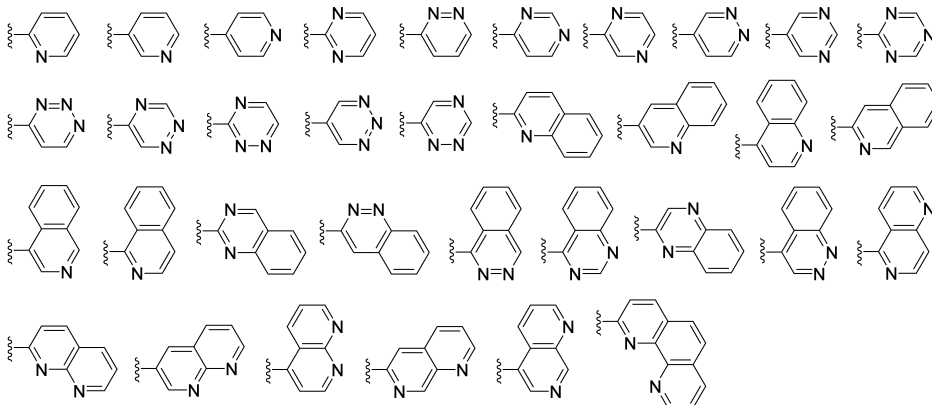


[0029]

[0030] [상기 화학식 2 및 3에서, X, Y, Ar₁, Ar₂, Z₁ 내지 Z₅, Z₁₁ 내지 Z₁₅, R₁ 내지 R₁₅ 및 R₁₁ 내지 R₁₅는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

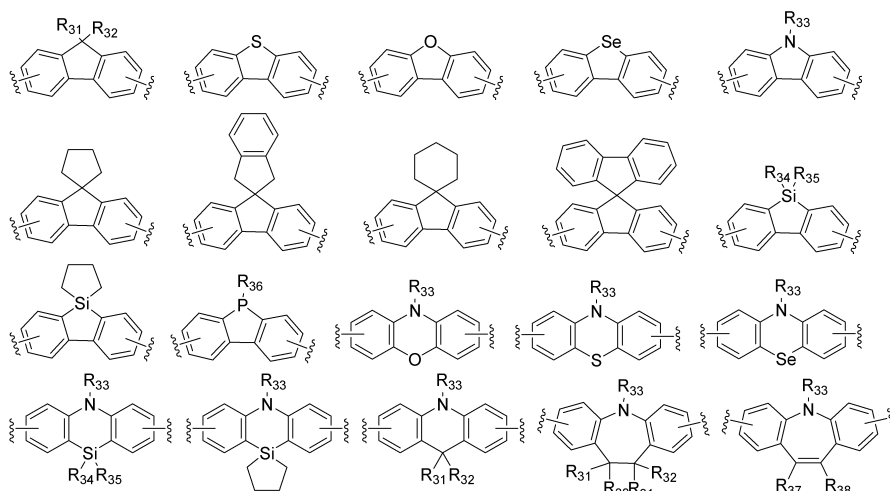
[0031] 상기 R_1 내지 R_5 및 R_{11} 내지 R_{15} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, CD_3 , 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 벤질, 트리플루오르메틸, 퍼플루오르에틸, 트리플루오르에틸, 퍼플루오르프로필, 퍼플루오르부틸, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, i-펜톡시, n-헥실옥시, n-헵톡시, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, C_6D_5 , 페닐, 톨릴, 부틸페닐, 나프틸, 비페닐, 플루오레닐, 페난트릴, 안트릴, 플루오란텐일, 트리페닐렌일, 피렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 페릴렌일, 피리디, 피롤릴, 퓨란일, 티오펜일, 이미다졸릴, 벤조이미다졸릴, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일, 퀴놀릴, 트리아진일, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 피라졸릴, 인돌릴, 카바졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조옥사졸릴, 페난트롤린일, 페녹시, 디메틸아미노, 모노메틸아미노, 벤질아미노, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸디메틸실릴, 디메틸페닐실릴 또는 트리페닐실릴이거나, R_1 내지 R_5 또는 R_{11} 내지 R_{15} 는 각각 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있으며, 상기 알케닐렌의 CH는 N으로 더 치환될 수 있다.

[0032] 또한 상기 $Z_1=Z_2$ 및 $Z_{11}=Z_{12}$ 는 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0033]

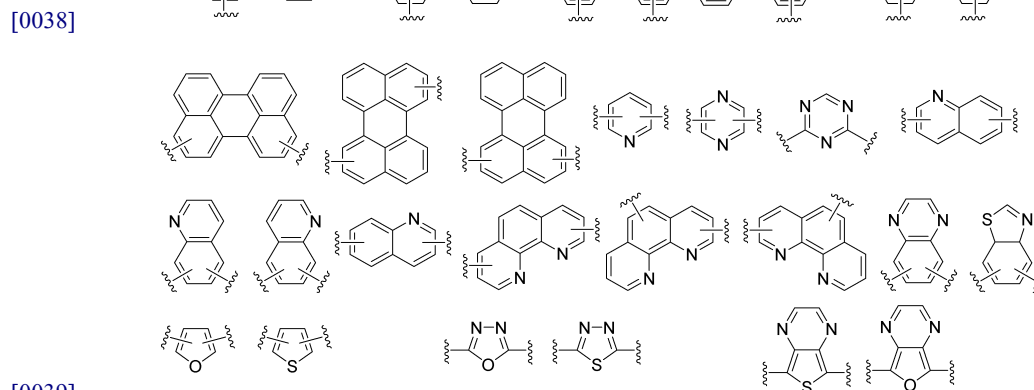
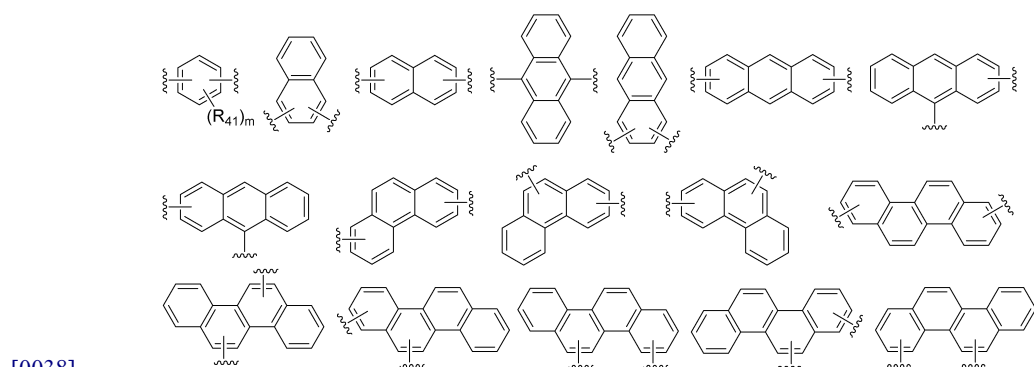
[0034] 상기 X 및 Y 는 하기 구조에서 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0035]

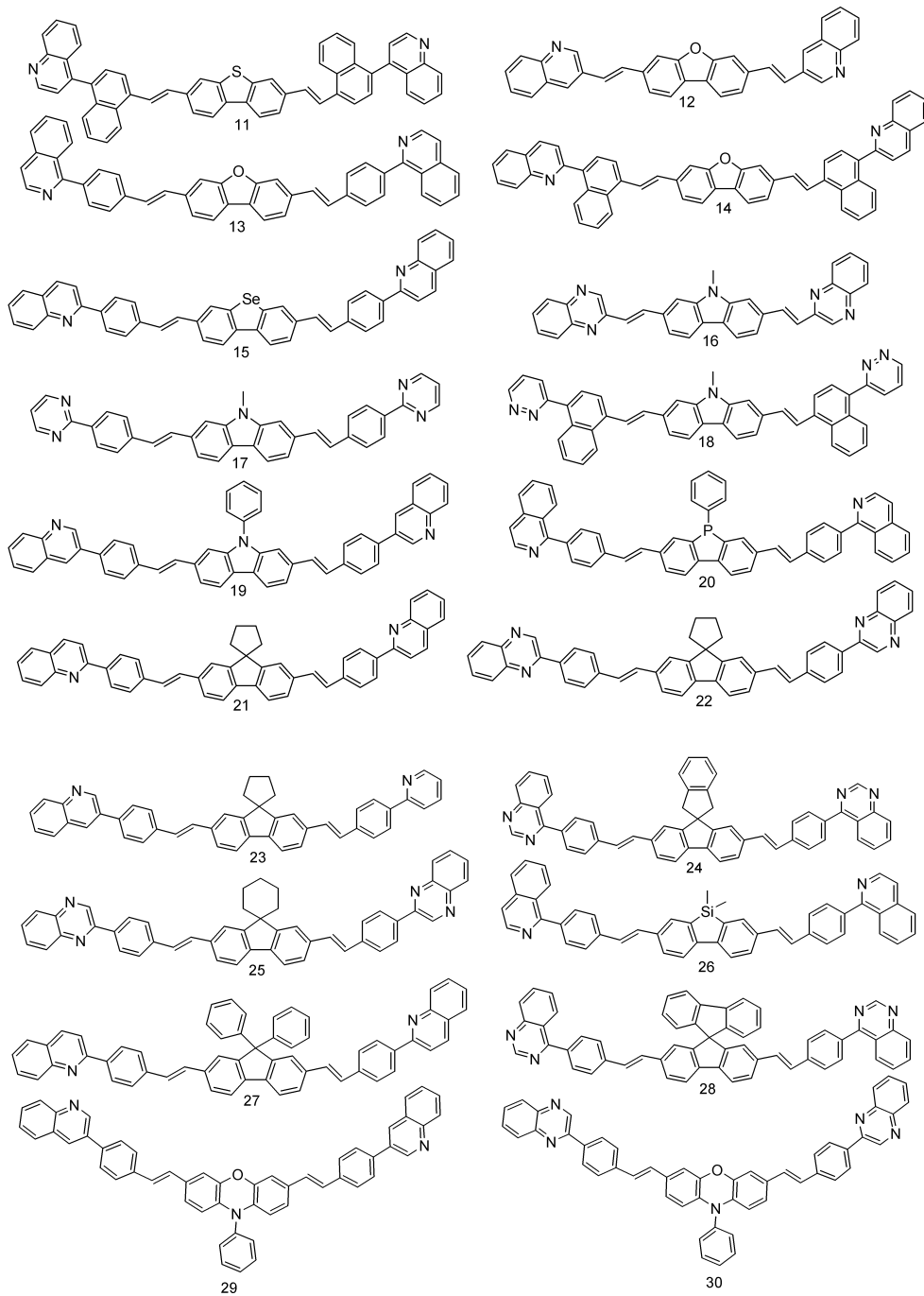
[0036] $[R_{31}$ 내지 R_{38} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 모폴리노, 티오모폴리노, 피페리디노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 아다만틸, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴고; 상기 R_{21} 내지 R_{28} 의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리아릴실릴은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 피페리디노, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬(C6-C60)아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

[0037] 또한, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 화학결합이거나, 하기 구조에서 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이나, 이에 한정되는 것은 아니다.



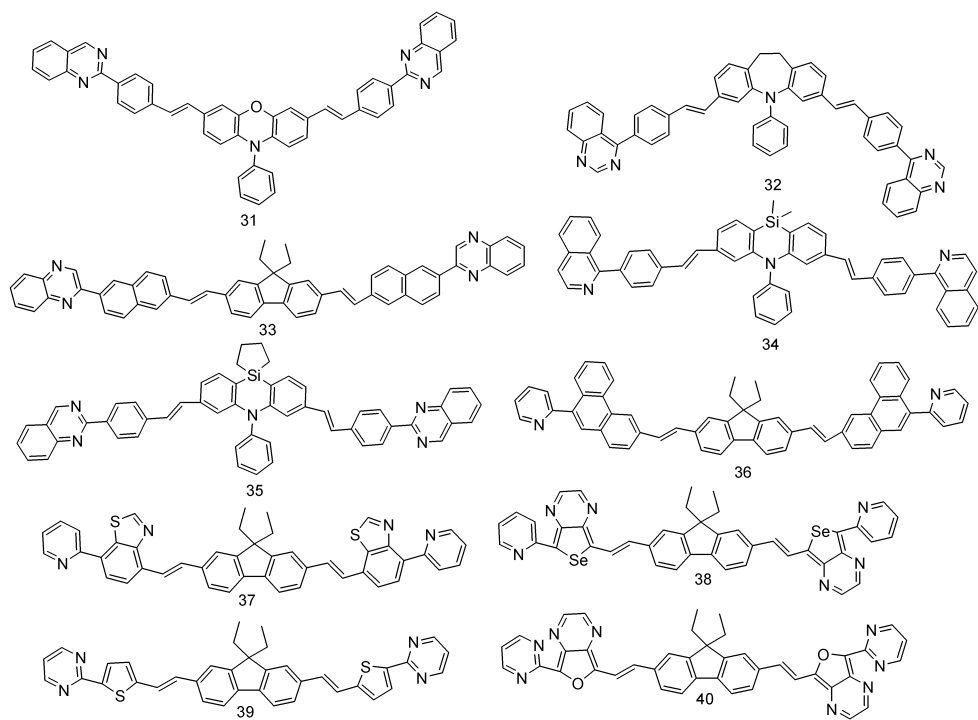
[0039] $[R_{41}$ 은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 피페리디노, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C60)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, (C6-C60)아릴, (C2-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬(C6-C60)아릴, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴이고, m은 0 내지 4의 정수이다.]

[0041] 더욱 구체적으로, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 화학결합이거나, 하기 구조에서 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이나, 이에 한정되지는 않는다.

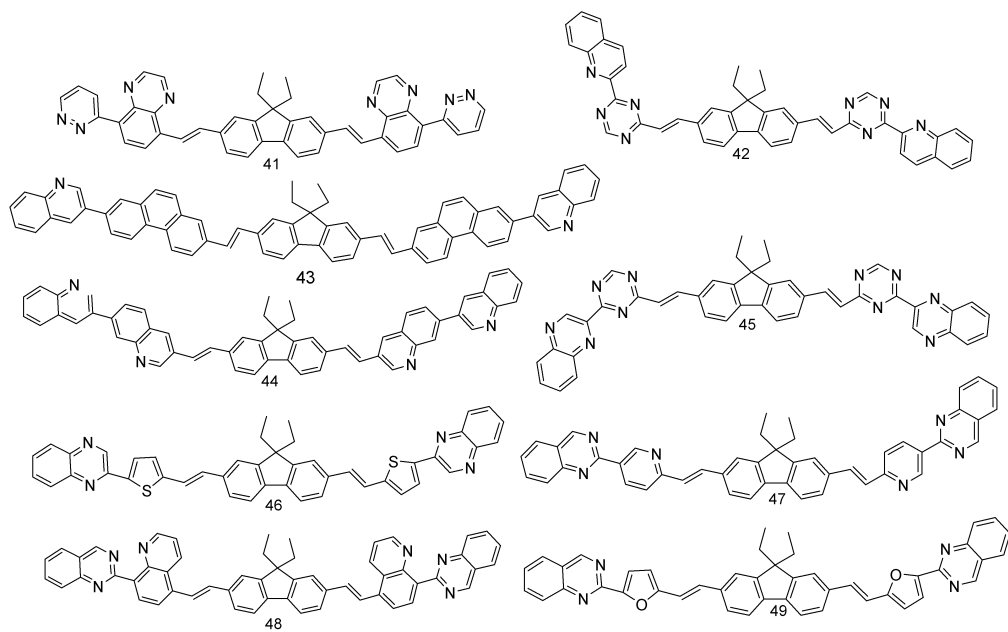


[0045]

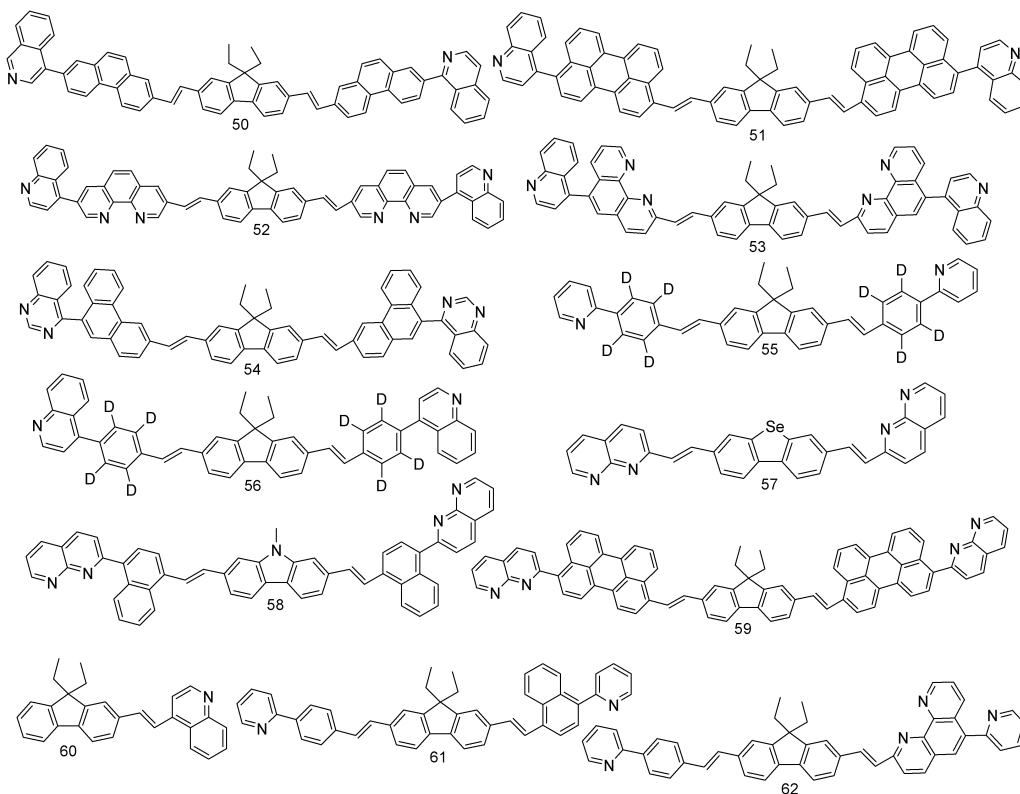
[0046]



[0047]



[0048]



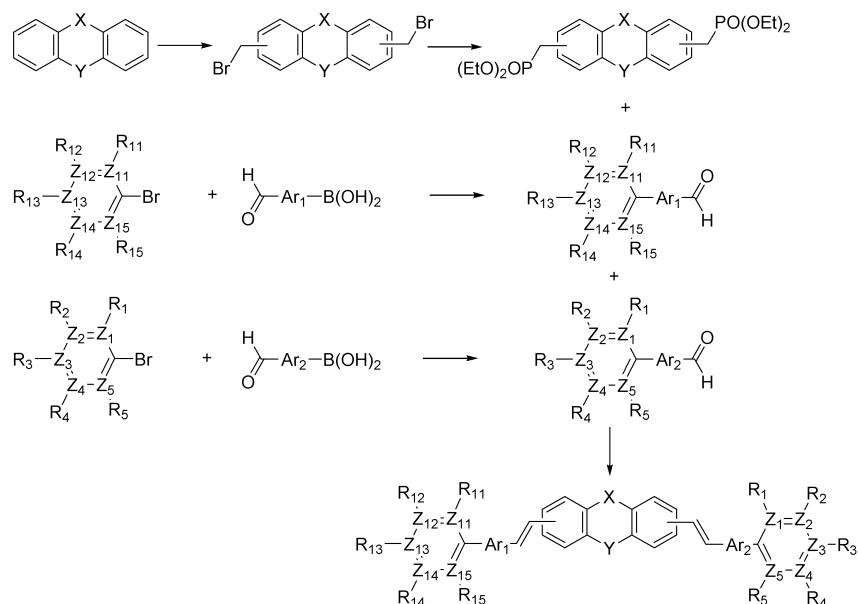
[0049]

[0050]

발명에 따른 유기 발광 화합물은 예를 들어 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있으며, 하기 반응식 1로만 한정되는 것은 아니다.

[0051]

[반응식 1]



[0052]

[0053]

[상기 반응식에서, X, Y, Ar₁, Ar₂, Z₁ 내지 Z₅, Z₁₁ 내지 Z₁₅, R₁ 내지 R₁₅ 및 R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.]

[0054]

또한 본 발명은 유기 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층

은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0055] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 상기 유기물층이 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 상기 화학식 1의 하나 이상의 유기 발광 화합물을 발광 도판트로 하여 하나 이상의 호스트를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 유기 발광 소자에 적용되는 호스트는 특별히 제한되지 않으나, 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다. 하기 화학식 3 또는 화학식 4의 호스트 화합물의 구체적인 구조는 특허출원 제 10-2008-0060393호의 식별번호<162> 내지 <210>에 예시되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] [화학식 4]
- [0057] $(Ar_{11})_c-L_1-(Ar_{12})_d$
- [0058] [화학식 5]
- [0059] $(Ar_{13})_e-L_2-(Ar_{14})_f$
- [0060] [상기 화학식 4 및 화학식 5에서,
- [0061] L_1 는 (C6-C60)아릴렌 또는 (C4-C60)헤테로아릴렌이고;
- [0062] L_2 는 안트라세닐렌이며;
- [0063] Ar_{11} 내지 Ar_{14} 은 서로 독립적으로 수소이거나, 중수소, (C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, 할로젠, (C4-C60)헤테로아릴, (C5-C60)시클로알킬 또는 (C6-C60)아릴로부터 선택되고, 상기 Ar_{11} 내지 Ar_{14} 의 시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 중수소, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, (C3-C60)시클로알킬, 할로젠, 시아노, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C60)아릴 또는 (C4-C60)헤테로아릴, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, (C3-C60)시클로알킬, 할로젠, 시아노, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴 또는 트리(C6-C60)아릴실릴로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있고;
- [0064] c, d, e 및 f는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]
- [0065] 상기 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일 층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 본 발명의 구성에서의 호스트-도판트를 혼합하여 사용하는 경우, 본 발명의 발광 호스트에 의한 발광 효율의 현저한 개선을 확인할 수 있었다. 이는 0.5 내지 10중량%의 도핑 농도로 구성할 수 있는데, 기존의 다른 호스트 재료에 비하여 정공, 전자에 대한 전도성이 매우 뛰어나며, 물질 안정성을 매우 우수하여 발광효율 뿐만 아니라, 수명도 현저히 개선시키는 특성을 보여 주고 있다. 따라서, 상기 화학식 3 또는 화학식 4로부터 선택되는 화합물을 발광 호스트로 채택하는 경우, 본 발명의 화학식 1의 유기 발광 화합물의 전기적 단점을 상당히 보완해 주는 역할을 하고 있다고 설명할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물의 구체적인 예는 특허출원 제10-2008-0060393호의 식별번호<212> 내지 <224>에 예시되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 또한, 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 서브픽셀로 하고, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au 및 Ag로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속화합물을 포함하는 서브픽셀 하나 이상을 동시에 병렬로 패터닝한 독립발광방식의 픽셀구조를 가진 유기 발광 소자를 구현할 수도 있다.

[0069] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있으며, 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0070] 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON , SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로젠화 금속으로서는 예컨대 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

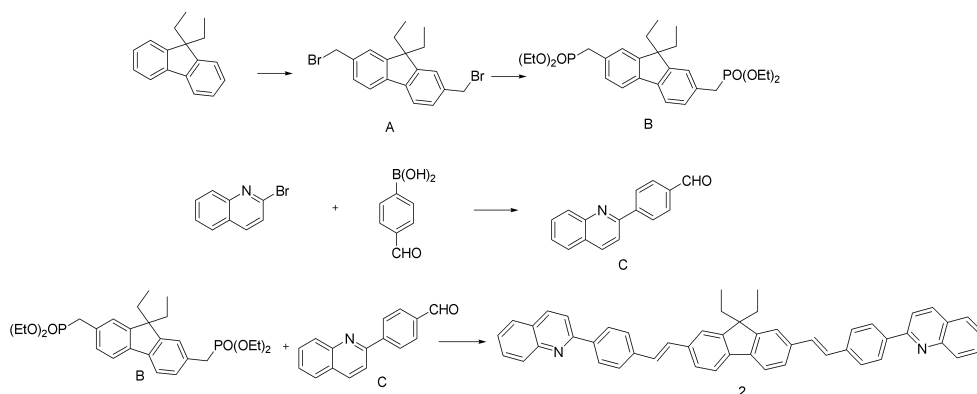
효 과

[0072] 본 발명에 따른 유기 발광화합물은 청색의 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0073] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[제조예 1] 화합물 2의 제조



[0075]

화합물 A 의 제조

[0077] 100ml 둥근 바닥 플라스크 에 9,9-다이에틸-9H-플루오렌 7g(32.11mmol) 과 파라포름알데하이드 9.4g(32.11mmol) 을 넣고 진공건조 시킨 후 질소가스를 주입한다. 상기 플라스크에 30% HBr 50ml 을 첨가한 뒤 60℃로 가열하여 24시간 교반 시킨다. 반응이 끝나면 CHCl_3 로 추출한 뒤 NaHCO_3 로 3번 씻어준다. 상기 반응물은 브린(brine)으로 3회 세척하여 화합물 A 13g (31.8mmol, 99%) 을 얻었다.

[0078] 화합물 B의 제조

[0079] 50ml 둥근 바닥 플라스크에 화합물 A 5.00g (12.24mmol) 을 넣고 진공 건조시킨 후 질소가스를 주입한다. 트리에틸포스파이트(Triethylphospite) 8.1ml (48.96mmol) 을 넣고 185℃에서 6시간동안 환류교반한다. 반응이 종결되면 진공증류장치로 남아있는 트리에틸포스파이트를 제거하고 증류수로 세척하고에틸아세테이트로 추출한다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 B 4.9g(9,37mmol, 76%)를 얻었다.

[0080] 화합물 C의 제조

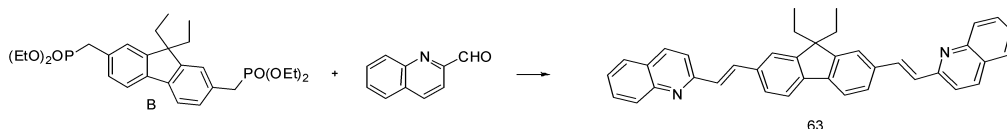
[0081] 1000ml 둥근 바닥 플라스크에 2-브로모퀴놀린 (5g, 24mmol), 4-포밀페닐보로산 (3.59g, 24mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (1.11g, 0.96mmol)을 넣고 톨루엔 168ml로 용해시킨다. 상기 플라스크에 2.0M 탄산나트륨 수용액 84ml(168.2mmol)와 에탄올 84ml를 첨가하고 120℃에서 2시간 동안 환류교반시킨다. 반응이 종결되면 에틸아세테이트로 추출하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 C 5g (21.4mmol, 89%) 을 얻었다.

[0082] 화합물 2의 제조

[0083] 250ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 B (5g, 9.56mmol)와 화합물 C (4.46g, 19.13mmol)를 넣고 진공 건조시킨 뒤 질소가스를 채운다. THF 50ml를 첨가한 후 0℃에서 포타슘 tert-부톡사이드 (1.0M in THF) 19ml(19.13 mmol)를 천천히 첨가하고 10분간 교반한다. 온도를 실온으로 올린 뒤 1시간동안 교반한다. 반응이 종결되면 과량의 증류수를 넣고 형성되는 침전물을 거른다. 걸러진 고체를 에탄올로 세척하여 정제하여 화합물 2 3.25g (4.78mmol, 50%)을 얻었다.

[0084] ¹H NMR(CDCl₃, 200MHz) δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.35(2H, m), 7.54~7.6(8H, m), 7.71(2H, m), 7.78(2H, m), 7.87(2H, m), 7.98(2H, m), 8.06~8.1(4H, m), 8.3(4H, m)

[0085] [제조예 2] 화합물 63의 제조



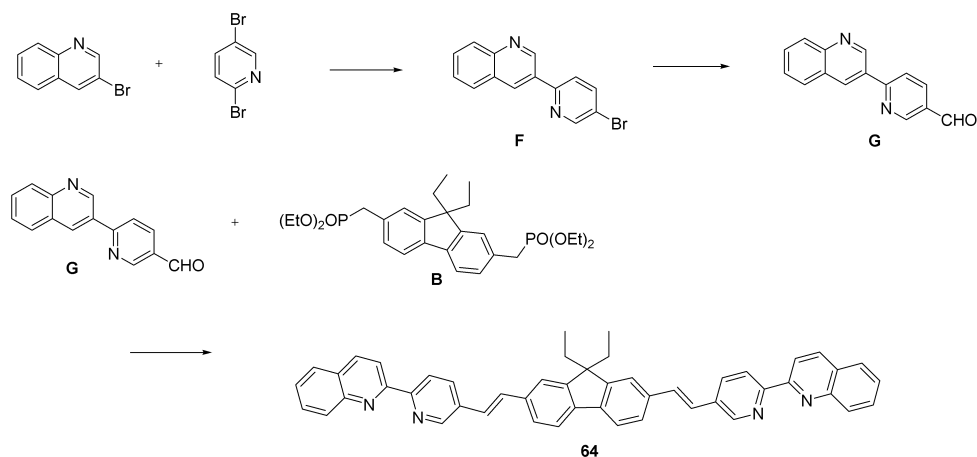
[0086]

[0087] 화합물 63의 제조

[0088] 250ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 B (5g, 9.56mmol)와 퀴놀린-2-카르발데하이드(quinoline-2-carbaldehyde) (3g, 19.13mmol)을 넣고 진공 건조시킨 뒤 질소가스를 채운다. THF 50ml를 첨가한 후 0℃에서 포타슘 tert-부톡사이드 (1.0M in THF) 19ml(19.13mmol)를 천천히 첨가하고 10분간 교반한다. 온도를 실온으로 올린 뒤 1시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 과량의 증류수를 넣고 형성되는 침전물을 거른다. 걸러진 고체를 에탄올로 씻어 정제하여 화합물 63 4.5g (8.51mmol, 90%)을 얻었다.

[0089] ¹H NMR(CDCl₃, 200MHz) δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 7.2(2H, m), 7.37~7.42(4H, m), 7.56~7.6(6H, m), 7.78~7.82(4H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.24(2H, m)

[0090] [제조예 3] 화합물 64의 제조



[0091]

[0092] 화합물 F의 제조

[0093] 250ml 플라스크에 부틸마그네슘클로라이드 (730mg, 6.3mmol)를 넣고 THF 40ml로 녹인 후 -10°C 로 냉각시킨다. n-부틸리튬 5.1ml을 첨가한 후 1시간 동안 -10°C 를 유지하며 교반시킨다. 3-브로모퀴놀린 (3.5g, 17mmol)을 THF 20ml에 녹여 -30°C 에서 상기 플라스크에 첨가한 후, -10°C 로 온도를 올려 2시간 동안 교반시킨다. THF 30ml에 2,5-다이브로모피리딘 (4g, 17mmol)을 녹여, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (480mg, 830 μmol)와 dppf (470mg, 830 μmol)를 함께 첨가한다. 1시간 동안 -10°C 에서 교반시킨 후 실온으로 올려 18시간 동안 교반시킨 후 포화 NH_4Cl 수용액을 첨가하여 반응을 종결시킨다. 에틸아세테이트로 추출한 후 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 F 2.5g (8.76mmol, 53%)를 얻었다.

[0094] 화합물 G의 제조

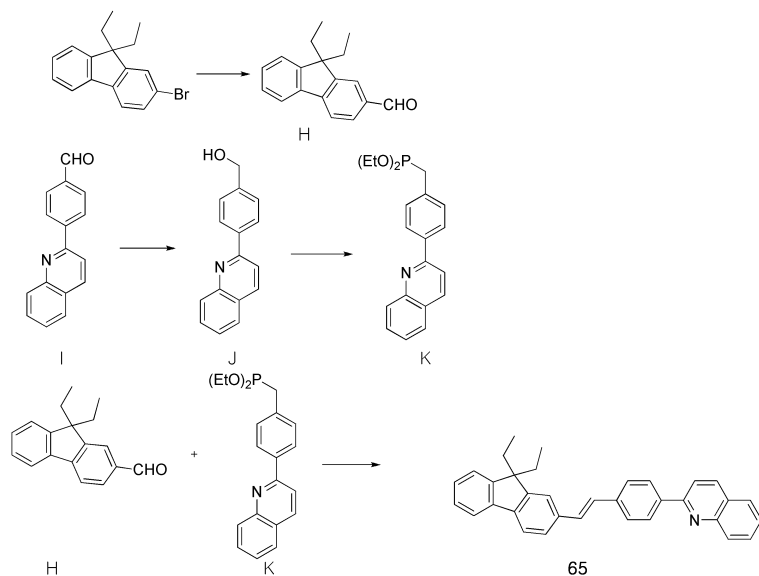
[0095] 100 ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 F 2.5g (10.7mmol)을 넣고 진공 건조 시킨 뒤 아르곤 가스를 채운다. THF 25ml를 첨가한 후 -78°C 로 냉각시킨다. n-부틸리튬 (5ml, 12.84mmol)을 천천히 첨가한 뒤 1시간 동안 저온을 유지하며 교반한다. -78°C 에서 DMF 1ml (12.84mmol)을 첨가한 뒤 1시간 교반한다. 반응이 끝나면 0°C 에서 1M HCl을 첨가한 뒤 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 G 1.68g (7.17mmol, 82%)를 얻었다.

[0096] 화합물 64의 제조

[0097] 250ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 G (1.68g, 7.17mmol)와 화합물 B (1.7g, 3.25mmol)을 넣고 진공 건조시킨 뒤 질소가스를 채운다. THF 20ml를 첨가한 후 0°C 에서 포타슘 tert-부톡사이드 (1.0M in THF) 3.25ml (3.25mmol)를 천천히 첨가하고 10분간 교반한다. 온도를 실온으로 올린 뒤 1시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 64 1.55g (2.26mmol, 70%)를 얻었다.

[0098] ^1H NMR(CDCl_3 , 200MHz) δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.42(2H, m), 7.59~7.6(4H, m), 7.68(2H, m), 7.78~7.82(4H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.29~8.36(6H, m), 8.93(2H, m)

[0099] [제조예 4] 화합물 65의 제조



[0100]

[0101] 화합물 H의 제조

[0102] 500 ml 둥근바닥 플라스크에 2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌 10g (33.19mmol)을 넣고 진공 건조 시킨 뒤 아르곤 가스를 채운다. THF 250ml를 첨가한 후 -78°C 로 냉각시킨다. n-부틸리튬 (19.9ml, 49.79mmol)을 천천히 첨가한 뒤 1시간 동안 저온을 유지하며 교반한다. -78°C 에서 DMF 3.8ml (49.79mmol)을 첨가한 뒤 1시간 교반한다. 반응이 끝나면 0°C 에서 1M HCl을 첨가한 뒤 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 H 6g (72%)를 얻었다.

[0103] 화합물 J의 제조

[0104] 100 ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 I 6.7g (28.72mmol)을 넣고 THF 50ml를 첨가한 후 0°C 로 냉각시킨다. NaBH_4 1.4g(37.34mmol)과 MeOH 6ml 첨가한 뒤 실온에서 2시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 J 6g (89%)을 얻었다.

[0105] 화합물 K의 제조

[0106] 50 ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 J 6g (25.50mmol)을 넣고 $\text{P}(\text{OEt})_3$ 8.5ml(51.0mmol)를 첨가한 후 0°C 로 냉각시킨다. I_2 6.4g(25.50mmol)천천히 첨가한 뒤 0°C 에서 10분간 교반한다. 이 후 120°C 로 밤새 환류시킨다. 반응이 끝나면 디스틸레이션으로 $\text{P}(\text{OEt})_3$ 를 제거하고, 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 K 5.1g (59%)를 얻었다.

[0107] 화합물 65의 제조

[0108] 250 ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 H 3g (11.98mmol)과 화합물 K 4.8g(14.38mmol)를 넣은 후 진공 건조 시킨 뒤 아르곤 가스를 채운다. THF 100ml를 첨가한 후 0°C 로 냉각시킨다. 1M $\text{K}(\text{O}t\text{-Bu})$ 14.3ml(14.38mmol)를 천천히 넣은 후 실온에서 3시간동안 교반시킨다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 65 3.3g (61%)를 얻었다.

[0109] ^1H NMR(CDCl_3 , 200MHz) δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(2H, m), 7.28(1H, m), 7.35~7.38(2H, m), 7.54~7.6(5H, m), 7.71(1H, m), 7.78(1H, m), 7.87(2H, m), 7.98(1H, m), 8.06~8.1(2H, m), 8.3(2H, m)

[0110] 상기 제조예 1 내지 4의 방법을 이용하여 유기 발광 화합물 1 내지 화합물 62을 제조하였으며, 표 1에 제조된 유기 발광 화합물들의 ^1H NMR 및 MS/FAB를 나타내었다.

[0111] [표 1]

화합물	¹ H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz)	MS/FAB	
		found	calculated
1	δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 7.2(2H, m), 7.29(2H, m), 7.41~7.43(6H, m), 7.56~7.59(4H, m), 7.82(2H, m), 8.45(2H, m)	428.57	428.23
3	δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.54~7.56(6H, m), 7.67~7.71(6H, m), 7.79~7.8(8H, m), 7.87(2H, m), 8.7(2H, s)	682.85	682.31
4	δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95~6.99(4H, m), 7.42(1H, m), 7.54~7.59(6H, m), 7.71(1H, m), 7.79~7.87(8H, m), 8.16(2H, m), 9.71(1H, m), 9.78(1H, m)	606.76	606.28
5	δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95~6.99(2H, m), 7.2(1H, m), 7.37~7.42(4H, m), 7.56~7.6(5H, m), 7.78~7.82(4H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.24(1H, m), 8.44(1H, m), 8.79(1H, s), 9.34(1H, s)	606.76	606.28
6	δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95~7(3H, m), 7.2~7.29(3H, m), 7.41~7.45(8H, m), 7.71(1H, m), 7.82~7.87(2H, m), 8.28(1H, m), 8.45~8.5(2H, m), 9.23(1H, s)	561.74	561.22
7	δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.1(2H, m), 7.42(2H, m), 7.49~7.55(8H, m), 7.63(2H, m), 7.71(2H, m), 7.87~7.93(6H, m), 7.99(2H, m), 8.42~8.46(4H, m), 8.55(2H, m)	780.99	780.35
8	δ = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.31(2H, m), 7.39(8H, m), 7.54(2H, m), 7.71(2H, m), 7.87~7.91(10H, m), 8.86(4H, m)	782.97	782.34
9	δ = 6.95~6.99(4H, m), 7.33(2H, m), 7.58(2H, m), 7.83~7.84(4H, m), 7.9(2H, m), 8(2H, m), 8.16(2H, m), 9.78(2H, m)	462.59	492.14
10	δ = 6.95~7(6H, m), 7.26(2H, m), 7.45~7.51(4H, m), 7.59(4H, m), 8.02~8.05(4H, m), 8.3(4H, m), 8.5(2H, m)	542.69	542.18
11	δ = 6.95(4H, m), 7.45~7.48(4H, m), 7.55~7.6(6H, m), 7.78(2H, m), 7.93~8.06(14H, m), 8.55(2H, m), 8.89(2H, m)	742.93	742.24
12	δ = 6.95(4H, m), 7.46~7.52(4H, m), 7.6(2H, m), 7.78~7.84(4H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.5(2H, m), 8.97(2H, m)	474.55	474.17
13	δ = 6.95(4H, m), 7.1(2H, m), 7.42(2H, m), 7.49(2H, m), 7.58~7.64(10H, m), 7.89~7.92(4H, m), 8.3(4H, m), 8.42(2H, m)	626.74	626.24
14	δ = 6.95(4H, m), 7.35(2H, m), 7.55~7.64(10H, m), 7.78(2H, m), 7.89~7.99(8H, m), 8.06~8.1(4H, m), 8.46(2H, m), 8.55(2H, m)	726.86	726.27
15	δ = 6.95(4H, m), 7.35(2H, m), 7.56~7.6(8H, m), 7.66(2H, m), 7.78~7.79(4H, m), 7.98(2H, m), 8.06~8.1(4H, m), 8.3(4H, m)	689.70	690.16
16	δ = 3.82(3H, s), 6.95~6.99(5H, m), 7.32(2H, m), 7.58(1H, m), 7.67(4H, m), 7.8(4H, m), 7.88(1H, m), 8.19(1H, m), 8.7(2H, s)	489.57	489.20
17	δ = 3.82(3H, s), 6.95(4H, m), 7.08(1H, m), 7.31(2H, m), 7.44(2H, m), 7.56(4H, m), 7.7(1H, m), 7.79(4H, m), 7.93(1H, m), 8.24(1H, m), 8.86(4H, m)	541.64	541.23
18	δ = 3.82(3H, s), 6.95(4H, m), 7.08(1H, m), 7.27(2H, m), 7.44(2H, m), 7.55(4H, m), 7.7(1H, m), 7.93~7.96(7H, m), 8.03(2H, m), 8.24(1H, m), 8.55(2H, m), 8.98(2H, m)	641.76	641.26
19	δ = 6.95~7(5H, m), 7.45~7.64(18H, m), 7.78(2H, m), 7.98(2H, m), 8.06~8.12(3H, m), 8.22(2H, m), 8.43(1H, m), 8.57(2H, m)	701.85	701.28
20	δ = 6.95(4H, m), 7.1(2H, m), 7.36~7.49(8H, m), 7.59~7.63(6H, m), 7.78(3H, m), 7.89~7.92(4H, m), 8.12(2H, m), 8.3(4H, m), 8.42(2H, m)	718.82	718.25
21	δ = 1.51(4H, m), 2.09(4H, m), 6.95(4H, m), 7.35(2H, m), 7.54~7.6(8H, m), 7.71(2H, m), 7.78(2H, m), 7.87(2H, m), 7.98(2H, m), 8.06~8.1(4H, m), 8.3(4H, m)	678.86	678.30
22	δ = 1.51(4H, m), 2.09(4H, m), 6.95(4H, m), 7.54~7.56(6H, m), 7.67~7.71(6H, m), 7.79~7.8(8H, m), 7.87(2H, m), 8.7(2H, s)	680.84	680.29
23	δ = 1.51(4H, m), 2.09(4H, m), 6.95~7(5H, m), 7.26(1H, m), 7.51~7.64(10H, m), 7.71(2H, m), 7.78(1H, m), 7.87(2H, m), 7.98(1H, m), 8.06(1H, m), 8.22(1H, m), 8.3(2H, m), 8.5(1H, m), 8.57(1H, m)	628.80	628.29
24	δ = 3.49(4H, s), 6.95(4H, m), 7.2(4H, m), 7.54~7.58(8H, m), 7.71(2H, m), 7.79~7.87(10H, m), 8.16(2H, m), 9.33(2H, s)	728.88	728.29
25	δ = 1.44(6H, m), 2.02(4H, m), 6.95(4H, m), 7.54~7.56(6H, m), 7.67~7.71(6H, m), 7.79~7.8(8H, m), 7.87(2H, m), 8.7(2H, s)	694.86	694.31
26	δ = 0.66(6H, s), 6.95(4H, m), 7.1(2H, m), 7.42(2H, m), 7.49(2H, m), 7.59~7.66(8H, m), 7.76(2H, m), 7.89~7.92(4H, m), 8.3(4H, m), 8.42(2H, m)	668.90	668.26

[0112]

27	$\delta = 6.95(4H, m), 7.11(4H, m), 7.26(2H, m), 7.33\sim 7.35(6H, m), 7.54\sim 7.6(8H, m), 7.71(2H, m), 7.78(2H, m), 7.87(2H, m), 7.98(2H, m), 8.06\sim 8.1(4H, m), 8.3(4H, m)$	776.96	776.32
28	$\delta = 6.95(4H, m), 7.28(2H, m), 7.35\sim 7.38(4H, m), 7.51\sim 7.58(10H, m), 7.75\sim 7.87(12H, m), 8.16(2H, m), 9.33(2H, s)$	776.92	776.29
29	$\delta = 6.59\sim 6.63(4H, m), 6.81(1H, m), 6.95(6H, m), 7.2(2H, m), 7.49(2H, m), 7.56\sim 7.64(10H, m), 7.78(2H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.22(2H, m), 8.57(2H, m)$	717.85	717.28
30	$\delta = 6.59\sim 6.63(4H, m), 6.81(1H, m), 6.95(6H, m), 7.2(2H, m), 7.49(2H, m), 7.56(4H, m), 7.67(4H, m), 7.79\sim 7.8(8H, m), 8.7(2H, s)$	719.83	719.27
31	$\delta = 6.59\sim 6.63(4H, m), 6.81(1H, m), 6.95(6H, m), 7.2(2H, m), 7.49(2H, m), 7.56\sim 7.58(6H, m), 7.79\sim 7.84(8H, m), 8.16(2H, m), 9.71(2H, m)$	719.83	719.27
32	$\delta = 2.88(4H, m), 6.51(2H, m), 6.63(2H, m), 6.81(1H, m), 6.95(4H, m), 7.04(2H, m), 7.14(2H, m), 7.2(2H, m), 7.56\sim 7.58(6H, m), 7.79\sim 7.84(8H, m), 8.16(2H, m), 9.33(2H, s)$	731.88	731.30
33	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.54\sim 7.6(4H, m), 7.67\sim 7.71(6H, m), 7.8(6H, m), 7.87\sim 7.95(8H, m), 8.34(2H, m), 8.7(2H, s)$	782.97	782.34
34	$\delta = 0.66(6H, s), 6.63\sim 6.66(4H, m), 6.81(1H, m), 6.95\sim 6.96(6H, m), 7.1(2H, m), 7.2\sim 7.21(4H, m), 7.42(2H, m), 7.49(2H, m), 7.59\sim 7.63(6H, m), 7.92(2H, m), 8.3(4H, m), 8.42(2H, m)$	760.01	759.31
35	$\delta = 1.3(4H, m), 1.45(4H, m), 6.63\sim 6.66(4H, m), 6.81(1H, m), 6.95\sim 6.96(6H, m), 7.2\sim 7.21(4H, m), 7.56\sim 7.58(6H, m), 7.79\sim 7.84(8H, m), 8.16(2H, m), 9.71(2H, m)$	788.02	787.31
36	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 7(6H, m), 7.26(2H, m), 7.51\sim 7.54(4H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.88(6H, m), 7.98(2H, m), 8.12(4H, m), 8.44(2H, m), 8.5(2H, m), 8.93(2H, m), 9.09(2H, m)$	780.99	780.35
37	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 7(6H, m), 7.26(2H, m), 7.45\sim 7.54(6H, m), 7.71(2H, m), 7.87(2H, m), 8.28(2H, m), 8.5(2H, m), 9.23(2H, s)$	694.91	694.22
38	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.81\sim 6.85(4H, m), 7.29(2H, m), 7.41\sim 7.43(6H, m), 7.5(1H, m), 7.59(2H, m), 7.82(2H, m), 8.45(2H, m), 8.68(3H, m)$	790.67	792.10
39	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 6.99(4H, m), 7.35(2H, m), 7.42(2H, m), 7.59(2H, m), 7.67(2H, m), 7.73(2H, m), 7.82(2H, m), 9.08(4H, m)$	594.79	594.19
40	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 6.99(4H, m), 7.42(2H, m), 7.59(2H, m), 7.67(2H, m), 7.82(2H, m), 8.63(4H, m), 9.08(4H, m)$	666.73	666.25
41	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.27(2H, m), 7.54(2H, m), 7.71(2H, m), 7.87\sim 7.9(6H, m), 8.03(2H, m), 8.74(4H, m), 8.98(2H, m)$	686.81	686.29
42	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 6.99(4H, m), 7.41\sim 7.42(4H, m), 7.59\sim 7.6(4H, m), 7.78\sim 7.82(4H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.44(2H, m), 8.68(2H, s)$	686.81	686.29
43	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.54\sim 7.6(4H, m), 7.71(2H, m), 7.78\sim 7.98(14H, m), 8.06\sim 8.12(6H, m), 8.22(2H, m), 8.57(2H, m), 8.93(2H, m), 9.09(2H, m)$	881.11	880.38
44	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.42(2H, m), 7.59\sim 7.6(4H, m), 7.78\sim 7.82(4H, m), 7.98\sim 8.12(8H, m), 8.22\sim 8.27(4H, m), 8.5(2H, m), 8.57(2H, m), 8.97(2H, m)$	782.97	782.34
45	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 6.99(4H, m), 7.42(2H, m), 7.59(2H, m), 7.67(4H, m), 7.8\sim 7.82(6H, m), 8.7(2H, s), 8.79(2H, s)$	688.78	688.28
46	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 6.99(4H, m), 7.35(2H, m), 7.42(2H, m), 7.59(2H, m), 7.67(4H, m), 7.73(2H, m), 7.8\sim 7.82(6H, m), 8.7(2H, s)$	694.91	694.22
47	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 7.2(2H, m), 7.42(2H, m), 7.49(2H, m), 7.56\sim 7.59(6H, m), 7.82\sim 7.84(8H, m), 8.16(2H, m), 8.85(2H, m), 9.8(2H, m)$	684.83	684.30
48	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.54\sim 7.58(6H, m), 7.66\sim 7.71(4H, m), 7.83\sim 7.87(6H, m), 8.16\sim 8.21(4H, m), 8.38(2H, m), 8.83(2H, m), 9.71(2H, m)$	784.95	784.33
49	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.82(2H, m), 6.95\sim 6.99(4H, m), 7.07(2H, m), 7.42(2H, m), 7.58\sim 7.59(4H, m), 7.82\sim 7.84(6H, m), 8.16(2H, m), 9.8(2H, m)$	662.78	662.27

[0113]

50	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.1(2H, m), 7.42(2H, m), 7.49\sim 7.54(4H, m), 7.63(2H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.92(8H, m), 7.98(2H, m), 8.12(4H, m), 8.42\sim 8.44(4H, m), 8.93(2H, m), 9.09(2H, m)$	881.11	880.38
51	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.39(8H, m), 7.48\sim 7.61(10H, m), 7.71(2H, m), 7.78(2H, m), 7.87\sim 7.98(12H, m), 8.06(2H, m), 8.89(2H, m)$	1029.27	1028.41
52	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.42(2H, m), 7.48(2H, m), 7.59\sim 7.6(4H, m), 7.78\sim 7.82(4H, m), 7.93\sim 7.98(6H, m), 8.06(2H, m), 8.22(2H, m), 8.5(2H, m), 8.57(2H, m), 8.89(2H, m), 8.97(2H, m)$	885.06	884.36
53	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 7.2(2H, m), 7.37\sim 7.42(4H, m), 7.48(2H, m), 7.56\sim 7.6(8H, m), 7.78\sim 7.82(4H, m), 7.9(2H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.24(2H, m), 8.38(2H, m), 8.83(2H, m), 8.89(2H, m)$	885.06	884.36
54	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.54\sim 7.58(4H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.98(14H, m), 8.12\sim 8.16(6H, m), 8.93(2H, m), 9.09(2H, m), 9.33(2H, s)$	883.09	882.37
55	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.78(2H, m), 7(2H, m), 7.22\sim 7.26(4H, m), 7.51\sim 7.54(4H, m), 7.71(2H, m), 7.87(2H, m), 8.5(2H, m)$	588.81	588.34
56	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.78(2H, m), 7.22(2H, m), 7.48\sim 7.6(6H, m), 7.71(2H, m), 7.78(2H, m), 7.87(2H, m), 7.98(2H, m), 8.06(2H, m), 8.89(2H, m)$	688.93	688.37
57	$\delta = 7.2(2H, m), 7.41\sim 7.44(4H, m), 7.54\sim 7.56(6H, m), 7.74(2H, m), 8.25(2H, m), 8.39(2H, m), 8.7(2H, m)$	539.49	540.09
58	$\delta = 3.82(3H, s), 6.95(4H, m), 7.08(1H, m), 7.41\sim 7.44(4H, m), 7.55(4H, m), 7.61(2H, m), 7.7(1H, m), 7.93(3H, m), 7.99(2H, m), 8.11(2H, m), 8.24(1H, m), 8.39(2H, m), 8.46(2H, m), 8.55(2H, m), 8.7(2H, m)$	741.88	741.29
59	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95(4H, m), 7.39\sim 7.41(10H, m), 7.54\sim 7.55(4H, m), 7.61(2H, m), 7.71(2H, m), 7.87\sim 7.91(8H, m), 8(2H, m), 8.11\sim 8.12(4H, m), 8.39(2H, m), 8.7(2H, m)$	1031.25	1030.40
60	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.57(1H, m), 6.93(1H, m), 7.17(1H, m), 7.25\sim 7.28(2H, m), 7.38\sim 7.42(2H, m), 7.55\sim 7.6(3H, m), 7.78\sim 7.87(3H, m), 7.98(1H, m), 8.79(1H, m)$	375.50	375.20
61	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 7(6H, m), 7.26(2H, m), 7.51\sim 7.59(8H, m), 7.71(2H, m), 7.87\sim 7.93(3H, m), 7.99(1H, m), 8.3(2H, m), 8.46\sim 8.55(4H, m)$	630.82	630.30
62	$\delta = 0.9(6H, m), 1.91(4H, m), 6.95\sim 7(4H, m), 7.2\sim 7.26(3H, m), 7.37\sim 7.42(2H, m), 7.51\sim 7.59(8H, m), 7.71(1H, m), 7.82\sim 7.87(2H, m), 8.24(1H, m), 8.3(2H, m), 8.38\sim 8.41(2H, m), 8.5(2H, m), 8.83(1H, m)$	682.85	682.31

[0114]

[0115]

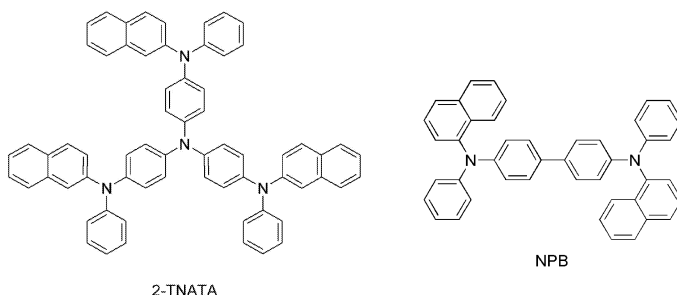
[실시예 1~7] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0116]

본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 $\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 4,4',4''-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.

[0117]

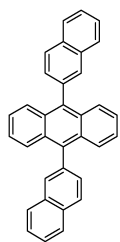
이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 N,N'-bis(α -naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



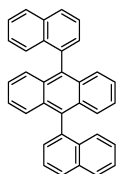
[0118]

[0119]

정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 하기 구조의 DNA(실시예 1 내지 4) 또는 H-33(실시예 5 내지 7)를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 본 발명에 따른 화합물을 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1 로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



DNA

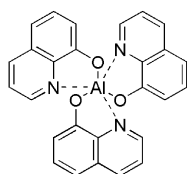


H-33

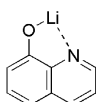
[0120]

[0121]

이어서 전자전달층으로써 하기 구조의 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



Alq



Liq

[0122]

[0123]

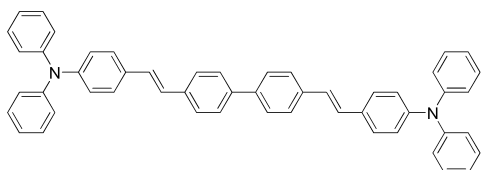
재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.

[0124]

[비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0125]

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 청색 발광 재료인 DNA를 넣고, 또 다른 셀에는 청색 발광 재료인 하기 구조의 화합물 A를 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



화합물 A

[0126]

[0127]

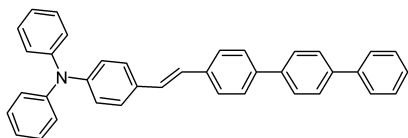
이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0128]

[비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0129]

실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 청색 발광 재료인 DNA를 넣고, 또 다른 셀에는 다른 청색 발광 재료인 하기 구조의 화합물 B를 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



화합물 B

[0130]

[0131]

이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0132]

상기 실시예 1-7과 비교예 1-2에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 에서 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0133] [표 2]

NO.		발광재료1	발광재료2	발광효율(cd/A)	색
실 시 예	1	DNA	화합물 2	6.9	청색
	2	DNA	화합물 10	6.7	청색
	3	DNA	화합물 13	6.5	청색
	4	DNA	화합물 25	6.8	청색
	5	H-33	화합물 43	6.7	청색
	6	H-33	화합물 47	6.1	청색
	7	H-33	화합물 56	5.7	청색
비교예 1		DNA	화합물 A	9.0	옥색
비교예 2		DNA	화합물 B	5.0	청색

[0134]

[0135] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 유기 발광 화합물들은 종래의 발광 화합물보다 진한 청색 및 높은 효율을 구현할 수 있음을 알 수 있었다. 특히, 화합물 2의 경우에는 종래의 발광재료(화합물B)에 대하여 효율이 38%이상 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이상에서와 같이 본 발명의 유기 발광 화합물은 진한 청색 및 고효율의 청색 발광 재료로 사용될 수 있고, 기존의 풀컬러 OLED의 휘도 및 소비전력 면에서 커다란 장점을 가지고 있다.

专利名称(译)	新型机电致发光化合物和含有它们的机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020100130068A	公开(公告)日	2010-12-10
申请号	KR1020090048729	申请日	2009-06-02
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	YOON SEUNG SOO 윤승수 KIM SUNG MIN 김성민 KIM BONG OK 김봉옥 KWON HYUCK JOO 권혁주 EUM SUNG JIN 음성진 CHO YOUNG JUN 조영준 KIM YOUNG GIL 김영길		
发明人	윤승수 김성민 김봉옥 권혁주 음성진 조영준 김영길		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C07F7/0816 C07D213/06 C07D215/04 C07D239/26 C07D239/74 C07D241/42 C07D401/14 C07D403/14 C07D405/14 C07D409/14 C07D413/14 C07D417/14 C07D421/14 C07D491/048 C07D517/04 C07F9/65683 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/104 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/1096 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0072 H05B33/14		
代理人(译)	张本勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供机电致发光化合物，以确保良好的蓝光发光效率，材料的寿命特性，以及制备具有高效率 and 耐久性的机电致发光二极管。组成：机电致发光化合物由化学式1表示。在化学式1中A是氢或化学式1-a的官能团；Ar1和Ar2独立地为化学键，(C6-C60)亚芳基或(C2-C60)亚杂芳基；Z1-Z5中的至少一个和Z11-Z15中的至少一个是氮原子和碳原子的其余部分。COPYRIGHT KIPO 2011

